

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة  
Année 2019

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Option : Chimie analytique et environnement

## *Variations anioniques autour de complexes cationiques de Fe (II) à conversion de spin*

Présenté par: **Mr. Abdelhak DJEMEL**

Devant le jury composé de :

Mr. GHORAB M. Fouzi	Président	Professeur	Université d'Annaba
Mr. DELIMI Rachid	Rapporteur	Professeur	Université d'Annaba
Mr. BOUHADJA A. Yacine	Co-Rapporteur	Professeur	Université d'Annaba
Mr. SATHA Hamid	Examineur	Professeur	Université de Guelma
Mr. HAZOURLI Sabir	Examineur	Professeur	Université d'Annaba
Mr. CHASTANET Guillaume	Invité	Chargé de Recherche	Université de Bordeaux

# DÉDICACE

Je dédie cet humble travail à

**L'esprit de ma mère**, qui je souhaitais vraiment qu'elle vivrait ces moments avec moi. Maman tu resteras toujours dans la mémoire de mon esprit et de mon cœur. Je t'aime beaucoup.

**Mon cher père**, je ne l'oublierai jamais ton soutien pour moi et mes frères et tous les sacrifices que vous avez faits pour nous. Merci papa

**Ma belle-mère**, tu as toujours essayé de me soutenir et de m'encourager. Merci beaucoup.

**Tous mes frères et sœurs** : **Abd el-Nour**, je te souhaite la réussite dans ton parcours professionnel. **Abd el-aali** et **Manel**, je vous souhaite de finir vos études universitaires et un avenir radieux inch'allah. **Amel**, je te souhaite la réussite dans ton baccalauréat pour compléter la joie de la famille. Les petits **Abd el-Baki**, **Abd el-Aziz** et **Abd el-Halim**, je prie pour qu'Allah vous protège et je vous souhaite tout le meilleur.

# REMERCIEMENTS

Ce travail de cette thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDDI), Université Badji Mokhtar Annaba (Algérie) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) en France.

Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **Rachid DELIMI**, Professeur à l'Université d'Annaba et à mon co-directeur de thèse, Monsieur **A. Yacine BOUHADJA**, Professeur à l'Université d'Annaba, pour le temps accordé, les conseils, leur disponibilité ainsi que pour leur aide lors de la réalisation de cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur **Mohamed Fouzi GHORAB**, Professeur à l'Université d'Annaba, pour m'avoir honoré en acceptant de présider ce jury de soutenance.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Sabir HAZOURLI**, Professeur à l'Université d'Annaba et à Monsieur **Hamid SATHA**, Professeur à l'Université de Guelma, d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur **Guillaume CHASTANET**, Chargé de recherche au CNRS et responsable du groupe molécules et matériaux commutables à l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant mes stages de longue et courte durée. Mes remerciements vont également à monsieur **Cédric DESPLANCHES** pour avoir co-encadré ce travail pendant mon séjour à l'ICMCB. Je les remercie vivement pour leur disponibilité, leur assistance professionnelle et pour leurs nombreux conseils très précieux qu'ils m'ont prodigués.

Un énorme merci à **Nathalie DARO** pour sa joie de vivre, ses qualités humaines et pour avoir toujours su trouver les bons mots pour me soutenir, m'encourager et me faire sourire et également pour sa disponibilité.

Je remercie tous ceux qui ont participé aux manipulations, m'ont aidé, formé et conseillé quant aux différentes caractérisations durant ma présence à l'ICMCB. Merci en particulier à **Olaf Stefanczyk, Ahmad NAIM et Mathieu MARCHIVIE.**

Je tiens à remercier tous les autres membres du groupe VI : **Philippe GUIONNEAU, Patrick ROSA, Olivier NGUYEN, Samir MATAR, Corine MATHONIERE, Juan H. MEZCAL, Xinghui QI, Elodie TAILLEUR, Mathieu GONIDEC** pour leur accueil chaleureux, leur gentillesse et pour tous les moments passés ensemble.

Je souhaiterais également remercier **Eric COLLET et Elzbieta TRZOP** de l'institut de physique de l'université de Renne pour leur collaboration et leur contribution à ce travail.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LTEVDI en particulier **Karima BARBARI, Hanene CHOUIKHI** et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Merci à mes proches amis : **Hamza GHAOUARI, Mohammed HALOUI, Mourad LAASSIS, Mohammed DROUCHE, Amer HANNACHI, Ramzi LAMRAOUI,** le professeur **Samir KARFALI, Youssouf DRIUCHE, Youcef MESSAI, Jalal MAHMOUDI, Mohammad YAAKOUBI, Sheikh Samir SAIGHI, Mourad DRARDJA, Salah BOUHARKET, Abd el-djalil MERAH, Walid BARKA** et tous mes autres amis.

Mes remerciements particuliers vont également à mon père, mes frères et sœurs et toute ma famille, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

*Merci du fond du cœur*

*Abdelhak DJEMEL*



# **RESUME**

## ملخص

تم تخصيص العديد من الأعمال في السنوات الأخيرة حول المواد ذات الانتقال الدوراني للإلكترون والتي تحوز على إمكانات لنقل وتخزين المعلومات نظراً لخصائصها الفيزيائية القابلة للتحويل: الحرارية والضوئية. أحد التحديات التي يواجهها الباحثون العاملون في هذا المجال هي الحصول على مواد تمتاز بالقدرة على البقاء في حالة ممغنطة (تأثير الذاكرة) في درجة الحرارة النظامية. الهدف الرئيسي من عملنا هو فهم تأثير العوامل الجزيئية بشكل أفضل، خاصةً طبيعة الأنيون، على الخصائص المغناطيسية لعائلة من المواد ذات الانتقال الدوراني للإلكترون  $[Fe(3-bpp)_2](anion)_2$ . لهذا، تم استخدام تقنيات مختلفة لتحديد خصائص هاته المواد (انكسار الأشعة على الكريستال الواحد، قياس المغناطيسية، قياس امتصاص وانعكاس الأشعة، التحليل الحراري، قياس امتصاص الأشعة المستقطبة دائرياً).

في المرحلة الأولى، ولأول مرة، تمت دراسة الشكل الهندسي وشحنة الأنيون للمركبات الجزيئية ذات الانتقال الدوراني للإلكترون. لقد أظهرنا، من ناحية، أن استخدام أنيونات ذو شكل هندسي خطي متباين الخواص يعزز التفاعلات بين الجزيئات داخل الشبكة البلورية مما يزيد من التعاونية وبالتالي السلوكيات المغناطيسية القادرة على البقاء في حالة ممغنطة. من ناحية أخرى، أدى استخدام أنيونات ذات شحنة محمولة أعلى إلى تصنيع مواد جديدة أكثر تعاوناً. في الواقع، تظهر هذه المركبات انتقال دوراني للإلكترون مباشر.

ثانياً، قمنا بتركيب أنيون جديد لم يتم التطرق إليه مسبقاً في الأعمال والأبحاث السابقة. باستعمال هذا الأخير وأنيون آخر قمنا بتصنيع اثنين من المواد الجديدة متعددة الوظائف. تضاف هاتان المادتان إلى قائمة المواد الثلاثة فقط الموجودة لحد الان ذات الخواص المغناطيسية الضوئية والكيراليتي. تؤسس هذه النتائج لأرضية حقيقية وانطلاقة لمزيد من البحث في سياق البصرييات غير الخطية القابلة للتحويل. علاوة على ذلك، بالنسبة لهاتين المادتين، أظهرنا للمرة الأولى وجود علاقة بين التباين الحراري للمعايير الهيكلية المرتبطة بشكل أساسي بعملية انتقال الدوراني للإلكترون والتغيرات الهيكلية للأنيونات.

**الكلمات المفتاحية:** تخزين المعلومات، الانتقال الدوراني للإلكترون، معقدات الحديد الثنائي، المغناطيسية الضوئية، الكيراليتي، البصرييات غير الخطية.

## Abstract

Many works have been dedicated in recent years to spin crossover materials that have potential for the transfer and storage of information due to their switchable physical properties: thermal and optical metastability. One of the challenges encountered by researchers working in the field of spin crossover compounds is to obtain materials with a large hysteresis (memory effect) around room temperature. The main objective of our work is to better understand the effect of molecular parameters, in particular the nature of the counter-anion on the magnetic properties of the family of spin transition materials  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{anion})_2$ . For this, different characterization techniques (single crystal diffraction, magnetism, reflectivity, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and circular dichroism) were used.

In the first part, and for the first time, the geometry and charge of the anion were studied for spin-crossover molecular compounds. We have shown, on the one hand, that the use of anisotropic linear geometry anions strengthens intermolecular interactions within the crystal lattice which increases cooperativity and consequently magnetic behaviors with hysteresis. On the other hand, the use of counter anions with a higher load carried led to the synthesis of new more cooperative materials. Indeed, these compounds exhibit an abrupt spin transition.

Secondly, we synthesized a new anion that has never been reported in the literature. The latter and another anion allowed getting two new multifunctional materials. These two materials are added to the list of the only three materials endowed with photomagnetic properties and chirality. This result offers great potential in research in the context of switchable non-linear optics. Furthermore, for these two materials, we have shown for the first time, the existence of a correlation between the thermal variation of the structural parameters associated mainly with the spin transition process and the structural variations of the anions.

**Keywords:** information storage, spin crossover, Fe (II) complex, chirality, photomagnetism, non-linear optics.

## Résumé

De nombreux travaux ont été dédiés ces dernières années aux matériaux à transition de spin qui présentent des potentialités pour le transfert et le stockage de l'information en raison de leurs propriétés physiques commutables : métastabilité thermique et optique. L'un des défis rencontrés par les chercheurs travaillant dans le domaine des composés à transition de spin est d'obtenir des matériaux présentant une large hystérèse (effet mémoire) autour de la température ambiante. L'objectif principal de notre travail est de mieux comprendre l'effet des paramètres moléculaires, en particulier de la nature du contre-anion sur les propriétés magnétiques de la famille de matériaux à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{anion})_2$ . Pour cela, des différentes techniques de caractérisations (diffraction sur monocristal, magnétisme, réflectivité, analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle à balayage et dichroïsme circulaire) ont été utilisées.

Dans un premier temps et pour la première fois, la géométrie et la charge de l'anion, ont été étudiées pour les composés moléculaires à conversion de spin. On a montré, d'une part que l'utilisation des anions de géométrie linéaires anisotropes renforce les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin ce qui augmente la coopérativité et par conséquent des comportements magnétiques avec des hystérèses. D'autre part, l'utilisation des contre anions avec une charge portée plus élevée a conduit à la synthèse de nouveaux matériaux plus coopératifs. En effet, ces composés présentent une transition de spin abrupte.

Dans un deuxième temps, on a synthétisé un nouvel anion qui n'a été jamais rapporté dans la littérature. Ce dernier ainsi qu'un autre anion ont permis d'obtenir deux nouveaux matériaux multifonctions. Ces deux matériaux s'ajoutent à la liste des trois seuls matériaux doués de propriétés magnétiques, photomagnétique et de chiralité. Ce résultat offre une grande potentialité dans la recherche dans le cadre de l'optique non-linéaire commutable. Par ailleurs, pour ces deux matériaux, on a montré pour la première l'existence d'une corrélation entre la variation thermique des paramètres structuraux associés principalement au processus de transition de spin et les variations structurales des anions

**Mots-clés :** stockage d'information, conversion de spin, complexe de Fe(II), chiralité, photomagnétisme, optique non-linéaire.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>PARTIE I : PHENOMENE DE CONVERSION DE SPIN</b>	
<b>I.1. Généralités sur la conversion de spin.....</b>	<b>4</b>
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Mécanismes du phénomène de conversion de spin.....	4
I.1.3. Les différents types de conversion de spin.....	7
I.1.3.1. Conversion de spin induite par la température.....	7
I.1.3.2. Conversion de spin induite par la pression.....	12
I.1.3.3. Conversion de spin induite par un champ magnétique.....	13
I.1.3.4. Conversion de spin induite par irradiation lumineuse.....	14
I.1.3.4.1. L'effet LD-LISC (Ligand Driven - Light Induced Spin Change)...	14
I.1.3.4.2. L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping).....	15
I.1.3.4.3. Cinétiques de relaxation HS → BS.....	16
I.1.3.4.3.1. Cas des systèmes peu coopératifs.....	17
I.1.3.4.3.2. Cas des systèmes coopératifs.....	18
I.1.3.4.4. Comparaison entre les différents matériaux.....	20
I.1.4. Approche thermodynamique de la conversion de spin.....	23
I.1.4.1. Système sans interactions.....	23
I.1.4.2. L'influence des interactions intermoléculaires.....	24
I.1.4.3. Origines de la coopérativité.....	26
I.1.5. Conversion de spin et ingénierie moléculaire.....	27
I.1.5.1. L'approche polymérique.....	27
I.1.5.2. Approche supramoléculaire.....	30
I.1.6. Facteurs chimiques influençant la conversion de spin .....	31
I.1.6.1. Effet des ligands.....	31
I.1.6.2. Effet des contre-ions.....	34
I.1.6.3. Effet des solvants.....	35
I.1.6.4. Effet des substituants .....	35
I.1.7. Objectifs du travail de thèse.....	36

<b>I.2. Etat de l'art sur les composés à base <math>[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}</math> .....</b>	37
I.2.1. Introduction.....	37
I.2.2. Synthèse des complexes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ .....	37
I.2.3. Propriétés magnétiques des systèmes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ .....	38
I.2.4. Effet LIESST des systèmes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ .....	40
I.2.5. Aspects structuraux des systèmes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ .....	42
I.2.5.1. Réseau « idéal » de type terpyridine.....	42
I.2.5.2. Déviations par rapport à l'empilement de type terpyridine.....	43
I.2.5.3. Corrélations magnéto-structurales .....	45
<b>I.3. Stratégie de recherche .....</b>	47
<b>Bibliographie.....</b>	49

## PARTIE II : COMPLEXES DE Fe(II) A BASE DE MONOANIONS

<b>II.1. Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl) pyridine (3-bpp).....</b>	55
<b>II.2. Complexes de Fe(II) à base anions oxygénés <math>\text{ReO}_4^-</math>, <math>\text{ClO}_4^-</math>.....</b>	56
II.2.1. Synthèse de complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	56
II.2.2 Analyses centésimales des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	56
II.2.3. Etude structurale .....	57
II.2.3.1. Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .....	57
II.2.3.2. Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	61
II.2.4 Analyses thermogravimétriques du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .....	66
II.2.5. Propriétés magnétiques .....	67
II.2.5.1. Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .....	67
II.2.5.2. Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	68
II.2.6. Propriétés photomagnétiques.....	69
II.2.6.1. Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .....	69
II.2.6.2. Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	71
<b>II.3. Complexes de Fe(II) à base anions cyanurés <math>\text{Ag}(\text{CN})_2^-</math>, <math>\text{Au}(\text{CN})_2^-</math>.....</b>	72
II.3.1. Synthèse de complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ .....	72

II.3.2. Analyse centésimales de complexes [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> et [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	72
II.3.3. Etude structurale.....	73
II.3.3.1. Composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	73
II.3.3.2. Composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	77
II.3.4. Propriétés magnétiques.....	80
II.3.4.1. Composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	80
II.3.4.2. Composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	81
II.3.5. Caractérisation par réflectivité optique de complexes [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> et [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	83
II.3.6. Propriétés photomagnétiques.....	84
II.3.6.1. Composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	84
II.3.6.2. Composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	85
<b>II.4. Complexes de Fe(II) à base d'autre anions BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>.....</b>	<b>86</b>
II.4.1 Synthèse de complexes [Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •0,5H <sub>2</sub> O•0,5MeOH.....	86
II.4.2. Etude structurale de complexes [Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •0,5H <sub>2</sub> O•0,5MeOH.....	87
II.4.3. Caractérisation par réflectivité optique de complexe [Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •0,5H <sub>2</sub> O•0,5MeOH.....	91
II.4.4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques du composé [Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •0,5H <sub>2</sub> O•0,5MeOH.....	92
<b>II.5. Discussions.....</b>	<b>94</b>
<b>II.6. Conclusion.....</b>	<b>96</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>97</b>
<b>PARTIE III : COMPLEXES DE Fe(II) A BASE DE POLYANIONS</b>	
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>98</b>
<b>III.2. Incorporation d'anions [Hg(XCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> dans la synthèse de nouveaux composés.....</b>	<b>98</b>
III.2.1. Synthèse des précurseurs.....	98
III.2.1.1. Synthèse et caractérisation de K <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ].....	98
III.2.1.2 Synthèse et caractérisation de K <sub>2</sub> [Hg(SeCN) <sub>4</sub> ]•0.5H <sub>2</sub> O.....	99
III.2.2. Propriétés structurales des précurseurs.....	99
III.2.2.1 Description structurale de K <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ].....	99

III.2.2.2 Description structurale de $K_2[Hg(SeCN)_4] \cdot 0.5H_2O$ .....	101
<b>III.3. Synthèse de composés <math>[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]</math>, X: S, Se.....</b>	104
<b>III.4. Propriétés structurales de composés <math>[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]</math>, X: S, Se.....</b>	104
III.4.1 Description structurale.....	104
III.4.2 Origine de la chiralité.....	119
III.4.3 Analyse structurale à différentes températures.....	122
<b>III.5. Propriétés optiques de composés <math>[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]</math>, X: S, Se.....</b>	125
III.8.1 Spectroscopie d'absorption NIR UV-visible-NIR.....	125
III.8.2 Études d'activité optique naturelle (NOA).....	126
<b>III.6. Propriétés de transition de spin de composés <math>[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]</math>, X: S, Se.....</b>	128
III.6.1 Mesures magnétiques.....	128
III.6.2 Mesures de la calorimétrie différentielle à balayage .....	129
<b>III.7. Propriétés photomagnétiques de composés <math>[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]</math>, X: S, Se.....</b>	130
III.7.1 Photocommutation .....	130
III.7.2 Propriétés de relaxation.....	132
III.7.3 LITH.....	134
<b>III.9. Conclusion.....</b>	136
<b>Bibliographie.....</b>	138
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	140
<b>ANNEXES.....</b>	142
<b>PUBLICATIONS.....</b>	154



**INTRODUCTION**

**GENERALE**

## **Introduction générale**

Les machines ont pris une place prépondérante dans notre quotidien en nous suppléant dans bon nombre d'activités (calculs, enregistrement de données, communication, fabrication, ...). Depuis quelques dizaines d'années, le développement technologique a poussé les industriels à développer ces machines à des tailles de plus en plus petites. Cette miniaturisation a permis l'essor de nouvelles technologies de l'information et de la communication, comme la téléphonie mobile, permettant ainsi le développement de véritables mini-ordinateurs. Les capacités de stockage de l'information ont également profité de ces avancées technologiques. Par exemple, un disque dur standard d'ordinateur en 2008 mesurait quelques centimètres pour une capacité de stockage pouvant aller jusqu'à 750 Gbits, ce qui correspond à un dispositif 100 fois plus petit et une capacité de stockage 3 000 000 fois plus importante que pendant les années 70 (250 Kbits pour un disque dur d'environ 1 mètre de haut). La principale raison de cette amélioration est la diminution de la taille des bits d'information, permettant d'augmenter considérablement leur densité par unité de surface. L'objectif est de stocker de plus en plus d'informations dans un volume de plus en plus réduit et le plus rapidement possible.

La nouvelle technologie actuelle est basée sur la microélectronique du silicium. La thermodynamique de ces systèmes sub-micrométriques diffère de celle des systèmes mésoscopiques ou macroscopiques. Dès lors, des problèmes de dissipation de chaleur, d'interfaces, d'interférences, ... limitent cette expansion réductrice. C'est dans ce contexte que l'électronique moléculaire s'est posée comme thématique aux riches potentialités. De nos jours, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules puisse servir comme élément actif dans un dispositif électronique est fascinante. De nombreuses équipes scientifiques, chimistes, physiciens et biologistes, contribuent à ce défi en travaillant à cette alternative à la technologie du silicium, en concevant des édifices moléculaires possédant des fonctions électroniques (diodes, transistors, ...).

L'électronique moléculaire n'est pas seulement la communication des informations *via* des "microdispositifs" ou microcomposants, mais également le stockage de cette information. La stratégie la plus prometteuse dans ce contexte implique la bistabilité moléculaire, définie comme la propriété d'un système moléculaire de basculer entre deux états électroniques, à l'identique d'un interrupteur binaire. Il est ainsi possible de passer de façon réversible et détectable d'un état (off / 0) à un autre état (on / 1) lors de l'application d'une perturbation appropriée et contrôlée.

Parmi les systèmes moléculaires qui permettraient une réduction de taille contrôlée, les composés de coordination à transition de spin (TS) sont les exemples les plus représentatifs de la bistabilité moléculaire. L'avantage de tels composés réside dans le fait qu'ils possèdent deux états électroniques distincts, l'un appelé bas spin (BS), l'autre appelé haut spin (HS). La commutation entre ces deux états peut se faire par l'intermédiaire d'un stimulus extérieur, comme la température, la lumière, ou encore la pression. Ce changement de configuration électronique entraîne des changements de propriétés physiques, comme les propriétés magnétiques qui confèrent à ces systèmes le pouvoir d'enregistrement et de stockage de l'information ou un changement de couleur qui offre des potentialités dans la réalisation de dispositifs d'affichage. Parmi la gamme d'ions métalliques présentant une transition de spin, les composés à bases de Fe(II) restent les plus étudiés. La commutation induite par un phénomène purement électronique s'effectue entre un état paramagnétique, haut spin (HS,  $S = 2$ ) et un état diamagnétique, bas spin (BS,  $S = 0$ ).

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

Ce manuscrit est organisé en trois parties.

La première partie fera quelques rappels sur le phénomène de transition de spin. Nous présenterons ensuite brièvement les diverses stratégies développées afin d'obtenir des matériaux à large hystérèse et les principaux facteurs chimiques influençant la conversion de spin. Enfin, l'état de l'art de sur les composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{A})_2$ , vers lesquels ce travail est dirigé, sera présenté.

La deuxième partie sera consacrée à la synthèse et l'étude des propriétés structurales, magnétiques et photomagnétiques d'une nouvelle série de complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{A})_2$  en

utilisant des contre anions monoanioniques de différente géométrie, tout en voulant d'augmenter la coopérativité afin d'obtenir des systèmes avec une large hystérèse.

Dans la troisième partie, on utilisera des polyanions à base de métallocyanate. Ces polyanions sont caractérisés par leur charge importante par rapport à celles du monoanions ce qui peut entraîner de plus fortes interactions entre complexes de fer et ainsi une plus forte coopérativité. De plus, ces polyanions métallocyanate peuvent présenter des propriétés de fluorescence ce qui peut mener à la multifonctionnalité (magnétisme, photomagnétisme et la fluorescence). Donc, toutes les caractérisations nécessaires à la pleine compréhension de propriétés de ces matériaux seront présentées.

**PARTIE I**

**PHENOMENE DE CONVERSION**

**DE SPIN**

*I.1. Généralités sur la conversion de spin*

*I.2. Etat de l'art sur les composés à base  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$*

*I.3. Stratégie de recherche*

*Bibliographie*

## **I.1 Généralités sur la conversion de spin**

### **I.1.1 Introduction**

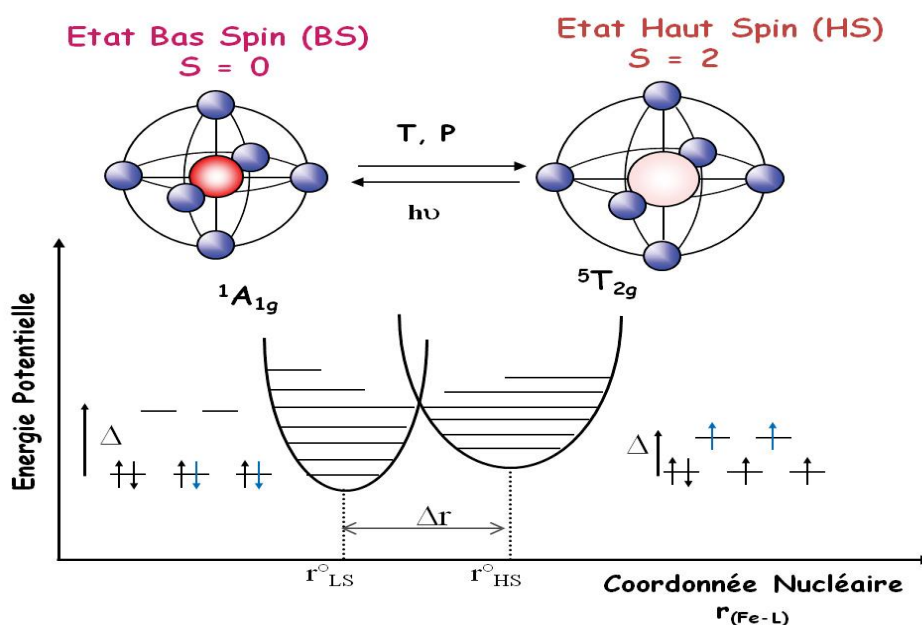
Le phénomène de conversion de spin (CS) est relativement récent. Il a été rapporté pour la première fois par Cambi et Szegö en 1931 [1]. Ces auteurs ont constaté un comportement magnétique anormal dans une série de complexes du Fer(III) à base de ligand thiocarbamate. Toutefois, ce n'est réellement qu'en 1956 que la notion « d'équilibre de spin » fut évoquée par Griffith [2]. Dans la même période, Balhausen et Liehr ont expliqué cette notion par le faible écart énergétique existant entre les niveaux triplet et singulet dans des complexes tétracoordinés du nickel(II) [3]. Ils pressentirent alors que cette conversion de spin pouvait être provoquée par une variation de la température qui entraînerait un peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. Cette hypothèse a été vérifiée en 1961 sur le composé  $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2] \cdot \text{I}_2$  (PdAdH = 2,6-pyridindialdihydrazone) par le suivi de son moment magnétique en fonction de la température [4]. Le premier composé à conversion de spin pour l'ion Fer(II) à l'état solide,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen = 1,10-phénanthroline), a été synthétisé en 1964 par Baker et Bobonich [5]. La notion de conversion de spin (Spin Crossover en anglais) fut également introduite au cours de cette même année [6] sur la base d'une compétition entre la force du champ de ligands et l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales *d*.

La recherche sur le phénomène de conversion de spin s'est fortement développée depuis. Il est connu pour un certain nombre d'ions métalliques appartenant à la première série des métaux de transition et ayant une configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^8$  comme le montrent les exemples étudiés de complexes métalliques de Fer(III)[1,6], de Nickel(II)[3,7], de Fer(II)[5,8,9], de Cobalt(II)[10], de Manganèse(II)[11], de Cobalt(III)[12], de Manganèse(III)[13] et de Chrome(II)[14]. Les complexes de Fer(II) sont à ce jour les plus nombreux et par conséquent les plus étudiés puisqu'ils présentent des propriétés et des comportements d'une grande diversité.

### **I.1.2 Mécanismes du phénomène de conversion de spin**

La théorie du champ de ligands permet d'expliquer le phénomène de conversion de spin. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique  $d^6$ . Placé dans un environnement de symétrie octaédrique ( $O_h$ ), la dégénérescence de ses cinq orbitales *d* est levée pour former

deux niveaux : celui de plus basse énergie ( $t_{2g}$ ) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie ( $e_g$ ) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand ( $\Delta_0$ ). Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (**Figure I.1**). Dans le cas d'un champ fort, les six électrons s'apparient dans les orbitales  $t_{2g}$  et la résultante du spin électronique est alors nulle (état diamagnétique bas spin, BS,  $^1A_{1g}$ ). 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  $e_g$ . La règle de Hund n'est alors pas respectée. Dans une configuration de champ faible, les électrons occupent les orbitales  $d$  suivant la règle de Hund. Il y a donc quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est  $S = 2$  (état paramagnétique haut-spin, HS,  $^5T_{2g}$ ).



**Figure I.1.** Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

L'observation d'une conversion de spin n'est possible que si le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible. Une telle zone intermédiaire est, en réalité, très étroite [15]. Ceci explique le faible nombre de composés à conversion de spin en comparaison de l'ensemble des complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques. Par ailleurs, ce domaine énergétique étroit permet de comprendre qu'une faible modification chimique (du ligand, de l'anion ou du solvant) peut, dans certains cas, entraîner une modification importante du comportement magnétique. De nos jours, toute prédiction d'une TS avant synthèse s'avère encore quasiment impossible. La

chimie des composés à conversion de spin est un domaine délicat et subtil.

Pour passer de l'état BS à l'état HS, il faut apporter de l'énergie pour que deux électrons se renversent et peuplent des orbitales de plus haute énergie. La façon la plus simple d'apporter cette énergie est de chauffer. La *température* est donc un outil essentiel dans l'observation de la conversion de spin. Cela implique que l'état stable à basse température est l'état BS. Lors de la population des orbitales  $e_g$  par deux électrons pour obtenir la configuration HS, le spin augmente. Dès lors, un deuxième outil pour induire la conversion de spin est le *champ magnétique* qui favorise la population de l'état HS le plus magnétique. Dans l'état HS, les deux électrons présents dans les orbitales  $e_g$  sont dans des orbitales à caractère anti-liant. Une des conséquences est que la liaison Fer—ligand s'allonge (diminuant ainsi le champ de ligand). L'état HS est donc de plus gros volume que l'état BS. Ainsi, un troisième outil pour induire la conversion de spin est la *pression* dont l'application favorise l'état de plus petit volume, l'état BS. Enfin, une autre façon de jouer sur la population de ces deux états est d'utiliser la *lumière*, comme nous le verrons dans le chapitre I.3.4.

Les variations de propriétés décrites ci-dessus sont suivies par différentes techniques afin de caractériser la conversion de spin :

Le magnétisme qui mesure les modifications de propriétés magnétiques, la diffraction des rayons X qui permet de mesurer la variation de volume, la spectroscopie optique qui sonde les propriétés d'absorption de chacun des états et donc leur couleur, et les spectroscopies vibrationnelles (infra-rouge et Raman) qui donnent accès aux différences de vibrations des liaisons dans chacun des états HS ou BS. D'autres techniques sont utilisées, comme le Mössbauer qui est sensible au degré d'oxydation mais également à l'environnement des ions Fe(II). En général ces techniques permettent d'extraire la fraction HS ( $\gamma_{HS}$ ) en fonction de la perturbation. Cette fraction représente le taux de molécules dans l'état HS par rapport au nombre global de molécules.

Au cours de la conversion de spin des changements notables surviennent. En dehors des modifications des propriétés magnétiques et optiques, ce phénomène s'accompagne de réarrangements structuraux importants. Comme nous l'avons évoqué, l'état HS est plus volumineux que l'état BS. De plus, cette respiration de la sphère de coordination au cours de la conversion de spin n'est pas symétrique et sa distorsion varie durant la conversion.



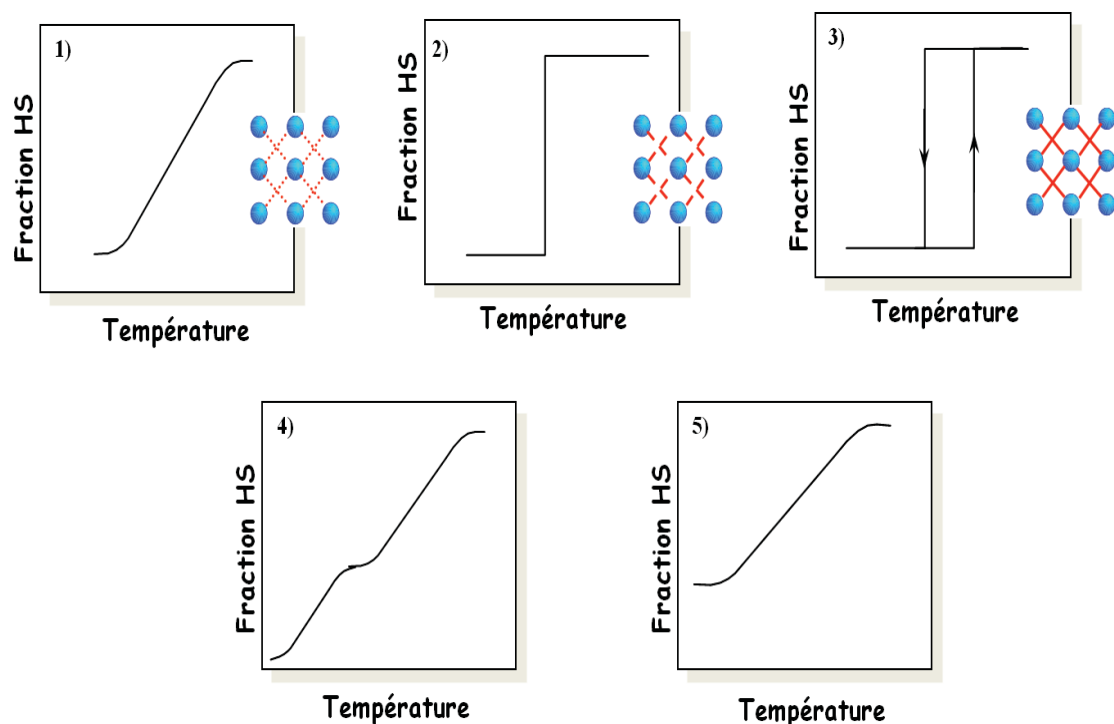
Pour les composés Fe(II), les longueurs des liaisons Fe—N déterminées par cristallographie sont de l'ordre de 1.95—2.00 Å pour un état BS et 2.12—2.20 Å pour un état HS. La variation de la distance moyenne Fe—N d'environ 0.2 Å est un bon moyen de caractérisation de l'état de spin du système par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie vibrationnelle IR et Raman. La variation des longueurs de liaisons Fe—N lors de la conversion entraîne ainsi une variation du volume de la sphère de coordination de près de 25 %. La conversion HS→BS entraîne de plus une diminution de la distorsion importante de l'octaèdre [FeN<sub>6</sub>]. Globalement, l'état BS de plus petit volume présente un octaèdre plus régulier donc moins distordu que l'état HS de plus gros volume. Il apparaît également que la distorsion de l'octaèdre est très dépendante de la nature du ligand impliqué dans la coordination du métal [16,17]. La façon dont les changements se propagent au sein du réseau cristallin induit des différences de comportement. La propagation de ces changements dépend des interactions intermoléculaires qui définissent la coopérativité du système. Cela correspond à un dialogue intermoléculaire [18,19,20,21].

### **I.1.3 Les différents types de conversion de spin**

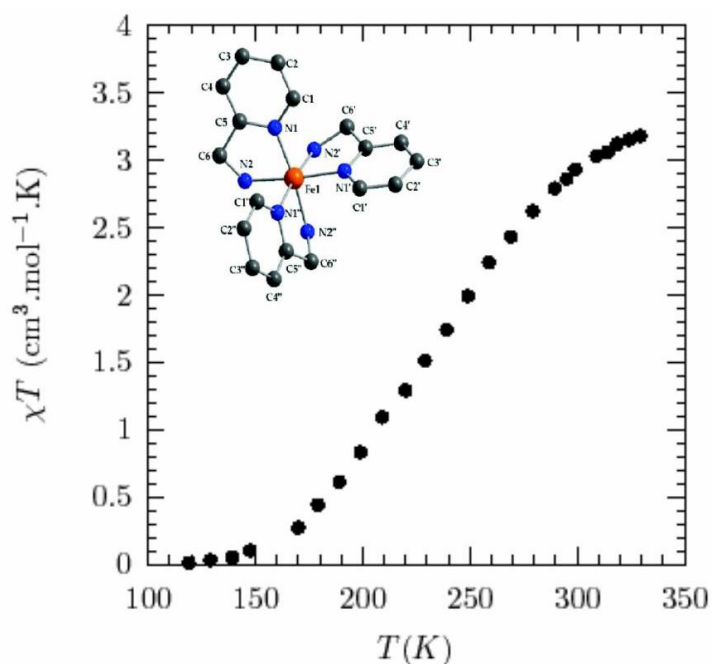
#### **I.1.3.1 Conversion de spin induite par la température**

Les premières conversions de spin observées ont été les conversions thermiques. Le **figure I.2** présente les cinq grandes classes de comportements habituellement rencontrées à l'état solide. Les courbes représentent l'évolution du nombre de molécules dans l'état Haut Spin, appelée la fraction Haut Spin,  $\gamma_{HS}$ , en fonction de la température T. Il existe une forte corrélation entre le comportement observé et la force des interactions intermoléculaires.

Une conversion de spin graduelle (1) correspond à des systèmes présentant de très faibles interactions intermoléculaires. Ceci est généralement rencontré pour les systèmes en solution ou fortement dilués avec un deuxième métal de transition, ou dans le cas de ligands très encombrants induisant un éloignement des ions Fe(II), diminuant ainsi la possibilité du «dialogue» intermoléculaire. Dans ces configurations, chaque centre métallique subit la conversion de spin indépendamment de ses voisins. De tels systèmes sont dits « non coopératifs ». Le **figure I.3** présente les propriétés magnétiques d'un exemple du système [Fe(2-amp)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2-amp = 2-aminométhylpyridine) qui présente une conversion très graduelle à environ 240 K [22].



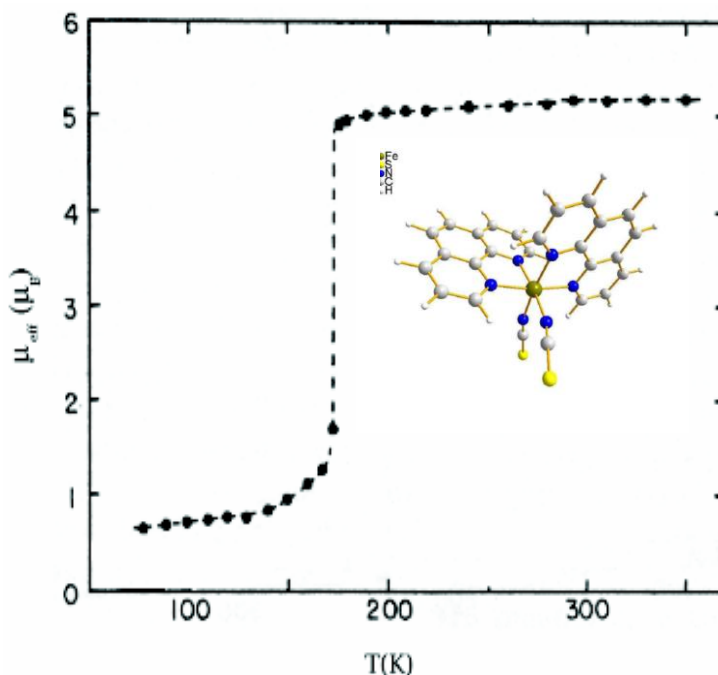
**Figure I.2.** Représentation schématique des différentes conversions de spin en fonction de la température : 1) graduelle, 2) abrupte, 3) avec hystérèse, 4) en plusieurs étapes et, 5) incomplète.



**Figure I.3.** Variation thermique de  $\chi_M T$  en fonction de la température  $T$  pour le composé  $[Fe(2\text{-amp})_3](ClO_4)_2$ .

En revanche, une conversion de spin abrupte (2) correspond à un système plus coopératif possédant de fortes interactions et chaque centre métallique dépend fortement de

ses proches voisins. La modification de l'état de spin entre chaque site métallique dans le matériau est transmise grâce à la présence de ce type d'interactions (intermoléculaires fortes). On parle alors de transition de spin. La première transition de ce type a été observée en 1964 par Baker *et al*, pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [phen = 1,10-phenanthroline] (**Figure I.4**) [5].



**Figure I.4.** Variation du moment magnétique en fonction de Température pour le composé  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ . [5]

Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérèse thermique (3). La réponse du système lors de l'augmentation de température ne suit pas le même chemin qu'au refroidissement. Le polymère  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  avec (Htrz: 4H-1,2,4-triazole et trz 1,2,4 triazolate) a été synthétisé pour la première fois par Haasnoot [9]. Ce composé est un excellent exemple d'un système à transition de spin avec hystérèse (**Figure I.5**). Ce comportement confère au matériau son principal intérêt dans le stockage de l'information puisqu'il induit un effet mémoire. Ces hystérèses peuvent avoir principalement deux origines : une transition de phase cristallographique, et/ou la présence de fortes interactions à longue portée au sein du matériau. Dans ce dernier cas, le système est dit fortement coopératif.

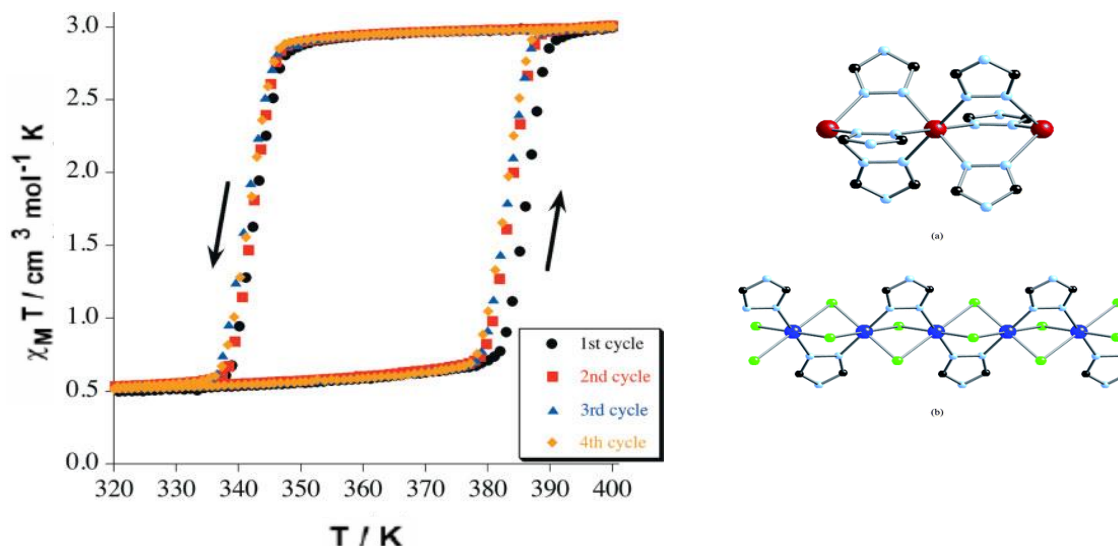


Figure I.5. Propriétés magnétiques du composé  $Fe(Htrz)_2(trz)(BF_4).H_2O$ . [9]

Le quatrième comportement est une conversion de spin en deux ou plusieurs étapes (4). Elle est caractérisée par un plateau séparant les étapes et plusieurs températures de conversion. Le complexe tétranucléaire  $[Fe(tpa)\{N(CN)_2\}]_4 \cdot (BF_4)_4(H_2O)_2$  illustré dans la figure I.6 présente une conversion de spin en deux étapes [23]. L'origine de ce phénomène est généralement liée à l'existence de plusieurs sites cristallographiques différents dans le système. La présence d'une brisure de symétrie lors de la transition peut également provoquer l'apparition d'étapes dans la transition. Cela provient alors de transitions structurales, réversibles ou non, au cours de la transition.

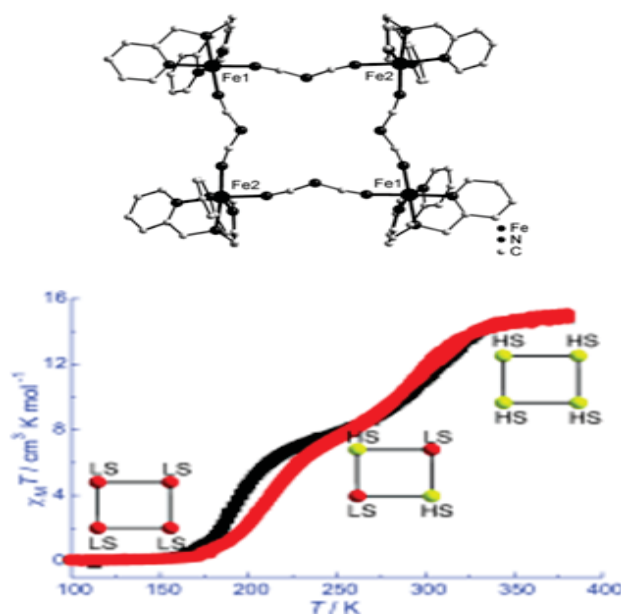
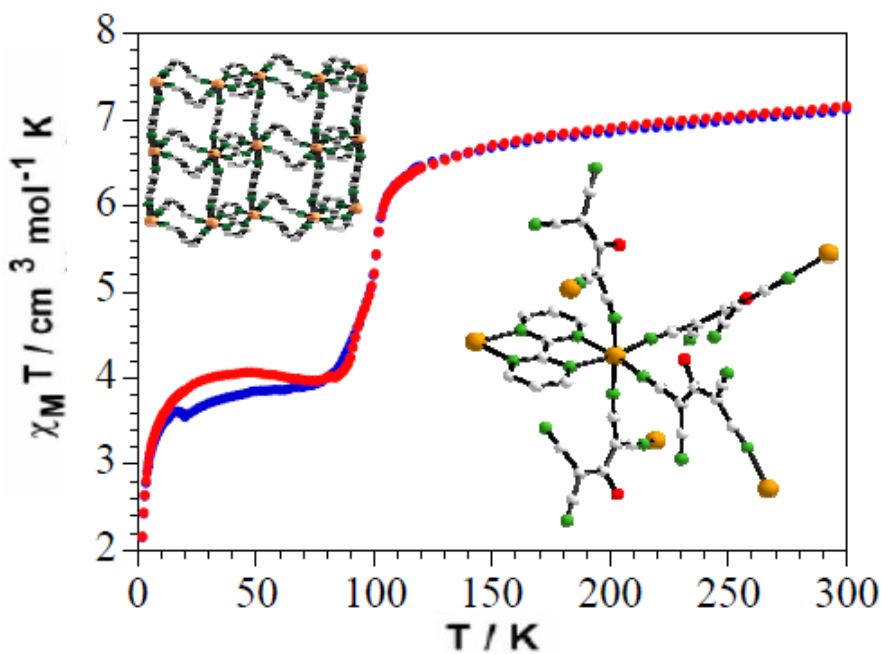


Figure I.6. Comportement magnétique du composé  $[Fe(tpa)\{N(CN)_2\}]_4 \cdot (BF_4)_4(H_2O)_2$ . [23]

La dernière classe est celle de conversion de spin incomplète (5). Une conversion de ce type peut avoir différentes origines. Lorsque le système possède des sites métalliques non équivalents il se peut que seuls certains sites présentent une conversion de spin. Les autres centres resteront alors BS ou HS. Une conversion incomplète peut être également associée à la dynamique de conversion. A basse température les cinétiques de relaxation HS vers BS peuvent devenir si lentes que le phénomène de conversion est gelé : on a un « spin freezing » [24]. Autrement dit, il y a un blocage de l'état HS par un effet de trempe. Par exemple, ceci a été observé pour certains composés  $[\text{Fe}(\text{L}_2)](\text{BF}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = 2,6\text{-bis}\{3\text{-méthylpyrazol-1-yl}\}\text{pyridine}$ ) pour lesquels la CS thermique à basse température dépend fortement de la vitesse de refroidissement du matériau [25]. Dans certains cas, il est possible de passer d'une CS incomplète à une CS complète en appliquant une pression externe au système [26]. Le complexe de la **figure I.7** présente un exemple d'un polymère 3D de formule  $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{tcnopr})_4]$ , qui présente d'une conversion de spin incomplète avec  $T_{1/2} = 90 \text{ K}$ .



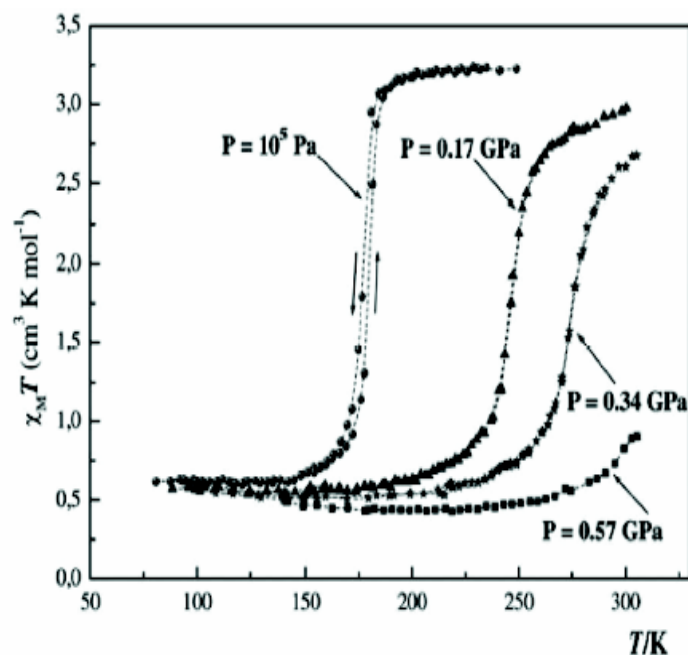
**Figure I.7.** Variation thermique de  $\chi_M T$  en fonction de Température pour le complexe  $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{tcnopr})_4]$ .

Ces cinq types de conversion ont tous déjà été observés dans des complexes de Fe(II). Le comportement adopté par un complexe donné dépend de la force et de la nature des interactions intermoléculaires. Il est donc évident que les propriétés structurales de ces complexes exercent une influence majeure sur les caractéristiques de conversion de spin.

### I.1.3.2 Conversion de spin induite par la pression

Les premières études concernant l'effet de la pression sur la conversion de spin remontent à 1969 [27]. L'application d'une pression hydrostatique sur un système moléculaire induit une diminution de volume de la maille cristalline. Cet effet favorise la stabilisation de l'état BS de plus petit volume [28-30]. Ceci entraîne donc un déplacement de la température de conversion vers les températures les plus élevées.

Plusieurs situations ont été rapportées depuis dans la littérature [31-34]. Dans le cas où le composé présente une conversion de spin thermique, la situation la plus fréquente consiste à appliquer la pression et à regarder l'évolution de la TS thermique. La **figure I.8** rapporte de telles expériences [35,36]. Plus la pression est importante plus l'état BS est favorisé. La conversion de spin thermique est déplacée vers les hautes températures.



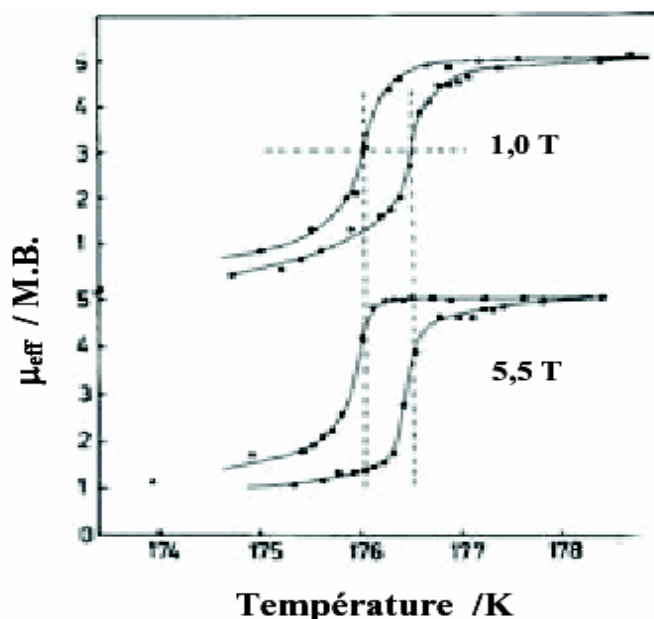
**Figure I.8.** Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, à différentes pressions, du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . [35,36]

La plupart de ces comportements sont réversibles. Après application de la pression, le retour à la pression ambiante permet de retrouver les propriétés de CS initiales. Toutefois, certains composés, et pour des raisons encore mal comprises, présentent des comportements irréversibles [32]. Il faut en plus noter que la pression influence aussi la boucle d'hystérèse présente dans des complexes à forte coopérativité. La plupart du temps, la largeur d'hystérèse diminue avec l'augmentation de la pression jusqu'à être nulle [37].

### I.1.3.3 Conversion de spin induite par un champ magnétique

De même que la pression, le champ magnétique a lui aussi une influence sur la conversion de spin, car il favorise l'état le plus magnétique de la molécule par effet Zeeman. Dans le cas du Fe(II), l'application d'un champ magnétique favorise donc l'état HS. L'application d'un champ magnétique provoque donc un déplacement de la température de conversion  $T_{1/2}$  vers les basses températures.

Historiquement cet effet a été constaté pour la première fois en 1983 par Qi *et al.*, qui réalisèrent des expériences en champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [38]. Ils observèrent un déplacement de la température de conversion de 0,10 K (**Figure I.9**). Plus récemment, Cette étude a été approfondie par l'équipe d'A. Bousseksou sur le même système par l'application d'un champ magnétique pulsé intense de 32 Tesla. Le déplacement de la température de conversion fut de 2 K ( $\Delta T_{1/2} = 2$  K) conformément à la valeur prédite [39].



**Figure I.9.** Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . [38]

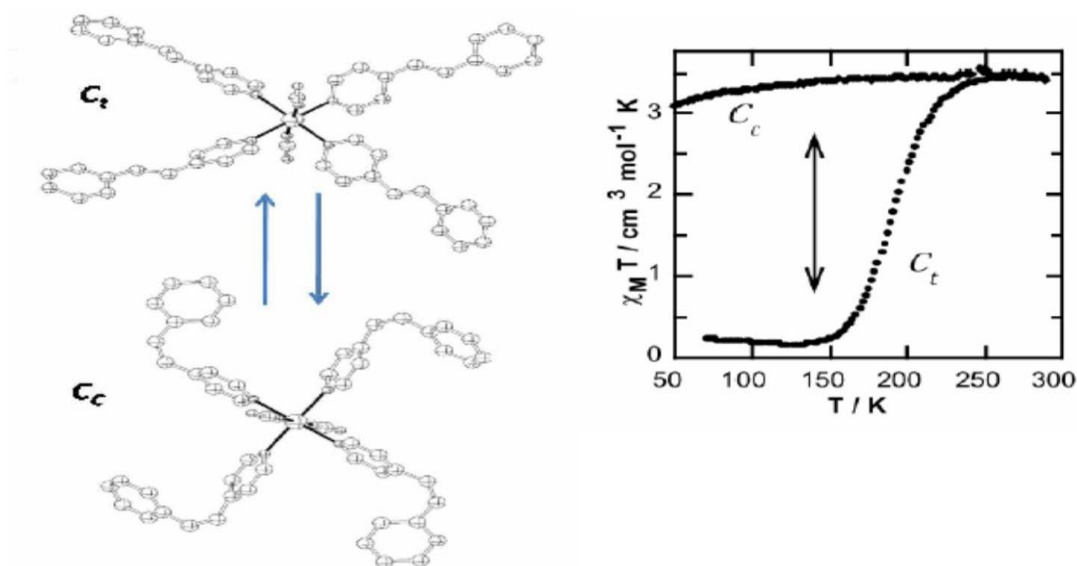
### I.1.3.4 Conversion de spin induite par irradiation lumineuse

La commutation moléculaire d'un état de spin vers un autre état sous l'action d'une perturbation lumineuse est un domaine en pleine expansion en raison notamment des

applications potentielles en électronique moléculaire (stockage de l'information, affichage, capteurs, etc.). A ce jour, deux phénomènes « optiques » principaux permettent un changement d'état de spin du Fer(II) : l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) [40] et l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) [41].

#### I.1.3.4.1 L'effet LD-LISC (Ligand Driven - Light Induced Spin Change)

L'effet LD-LISC (Ligand Driven - Light Induced Spin Change) a été introduit par Zarembowitch en 1992 [41] et il est basé sur la photochimie des ligands. L'irradiation d'un composé à la longueur d'onde correspondant à la réaction d'isomérisation chimique du ligand permet de modifier le champ du ligand et donc le comportement magnétique du complexe [42]. Ces études utilisent la photo-isomérisation *cis-trans* de l'entité C=C incorporée à un ligand coordonné à un centre Fe(II), comme le ligand 4-styrylpyridine (**Figure I.10**) [43].



**Figure I.10.** a) Structure cristallographique des complexes  $[Fe(trans-stpy)_4(NCS)_2]$  et  $[Fe(cis-stpy)_4(NCS)_2]$ . b) Propriétés magnétiques associées à ces deux complexes. [43].

Le complexe  $[Fe(trans-stpy)_4(NCS)_2]$  présente une CS centrée autour de 108 K alors que le complexe  $[Fe(cis-stpy)_4(NCS)_2]$  reste à HS de 10 à 300 K. Cette différence de propriété magnétique est attribuée au changement des propriétés structurales du ligand qui influent directement sur le champ des ligands. Le champ du ligand *trans* 4-styrylpyridine est ainsi plus fort que celui de l'isomère *cis*.



### I.1.3.4.2 L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)

Ce phénomène de commutation photo-induite a été observé tout d'abord en phase liquide par McGarvey et Lawthers en 1982 [44]. La première étude en phase solide remonte aux travaux de Decurtins en 1984 [40]. Il a montré que l'irradiation du composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz =1-propyltétraazole) par une lumière verte ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) à basse température (20 K) provoque une conversion de spin  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ , avec une durée de vie très élevée pour l'état HS, supérieure à  $10^6 \text{ s}$ , soit supérieure à 11 jours. Comme le complexe reste bloqué dans l'état HS après l'irradiation, cet effet est appelé «Light-Induced Excited Spin State Trapping» ou LIESST. Une explication a été proposée, qui fait intervenir deux passages intersystèmes successifs. Le mécanisme est illustré par la **figure I.11**.

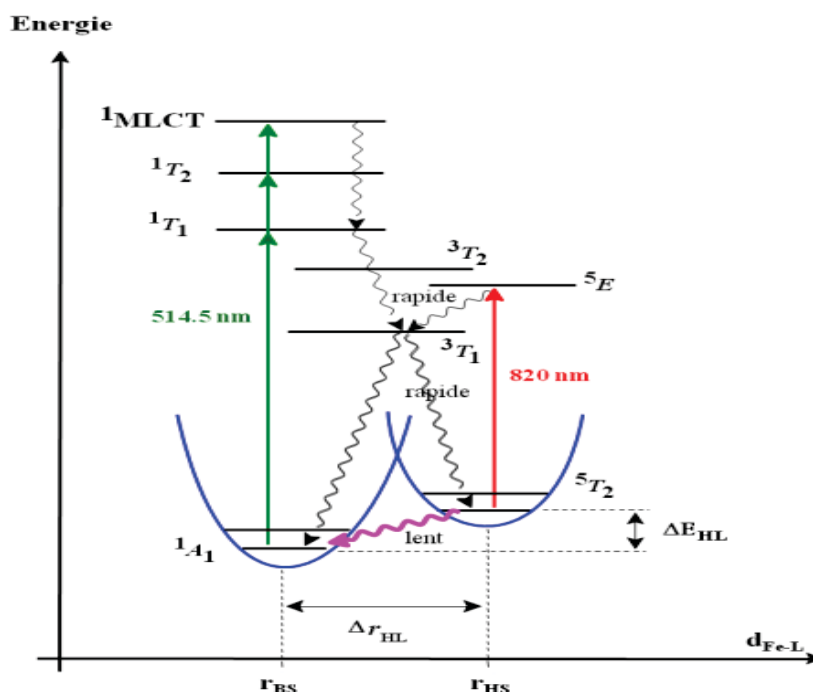


Figure I.11. Diagramme de Jablonski pour les effets LIESST et Reverse-LIESST

L'irradiation provoque une transition autorisée de spin de l'état  $^1A_1$  vers l'état  $^1T_1$ . Ce dernier a une durée de vie de quelques nanosecondes. Cependant il peut subir une double conversion intersystème qui lui permet de se désexciter vers un état intermédiaire  $^3T_1$  puis vers l'état  $^5T_2$ . À basse température, la relaxation  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  est bloquée, le complexe est piégé dans l'état HS à cause des variations importantes des distances métal-ligand. Ce mécanisme proposé s'appuie sur le fait que la conversion directe d'un état singulet en un état quintuplet, interdite, doit passer par des états intermédiaires (triplets).

Le complexe peut ensuite repasser à l'état BS si la température croît au-delà de 50 K (relaxation non radiative  ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ ) ou s'il est irradié par une lumière rouge ( $\lambda = 820$  nm), auquel cas on parle d'effet Reverse-LIESST ( ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ ) [45].

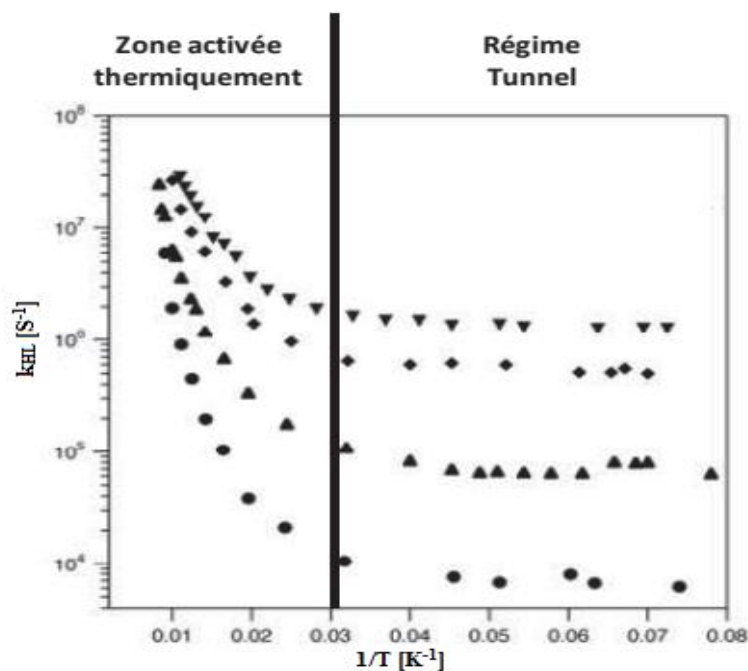
#### **I.1.3.4.3 Cinétiques de relaxation HS $\rightarrow$ BS**

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des processus de relaxation de l'état HS photo-induit vers l'état BS. Ce phénomène a été largement discuté dans des revues publiées en 2004 [46,47]. Ces processus de relaxation sont gouvernés par les interactions à courte et longue portée au sein des matériaux. Il convient donc de distinguer les relaxations des systèmes coopératifs de celles des systèmes faiblement coopératifs.

Quelque soit le système, le mécanisme expliquant le processus de relaxation fait intervenir la théorie multiphonons non adiabatique entre les deux états de spin [51]. Chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique. Ces puits sont séparés horizontalement en distance  $\Delta Q_{HL}$  liée à la variation de longueur de liaison métal-ligand lors de la transition, et sont décalés verticalement en énergie  $\Delta E^\circ_{HL}$  correspond à l'énergie séparant les niveaux vibrationnels les plus bas en énergie de chacun des états BS et HS (**figure I.1**). Les auteurs prédisent l'existence deux régions de relaxation en fonction de la température (**Figure I.12**) [48, 49].

- Une région régie par effet tunnel, à basse température, où le processus de relaxation est indépendant de la température.
- Une région où la relaxation dépend de la température. Cette région correspond à une activation thermique de la relaxation et au franchissement de la barrière d'énergie séparant les niveaux HS et BS.

Une étude cinétique complète consiste donc à enregistrer l'évolution de la fraction HS en fonction du temps à différentes températures. La modélisation des comportements expérimentaux obtenus permet alors de déterminer la constante de vitesse de la relaxation,  $k_{HL}$ , à chaque température. La dépendance thermique de cette constante de vitesse est ensuite reportée dans un graphe dit d'Arrhenius,  $\ln(k_{HL})$  vs  $1/T$ , afin de déterminer l'énergie d'activation,  $E_a$ , et le facteur pré-exponentiel  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  dans la région activée thermiquement, et  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  dans la région tunnel. Les courbes de la **figure I.12** rapportent la zone tunnel où  $\ln k_{HL}$  est constant, alors qu'il augmente dans la partie activée thermiquement.



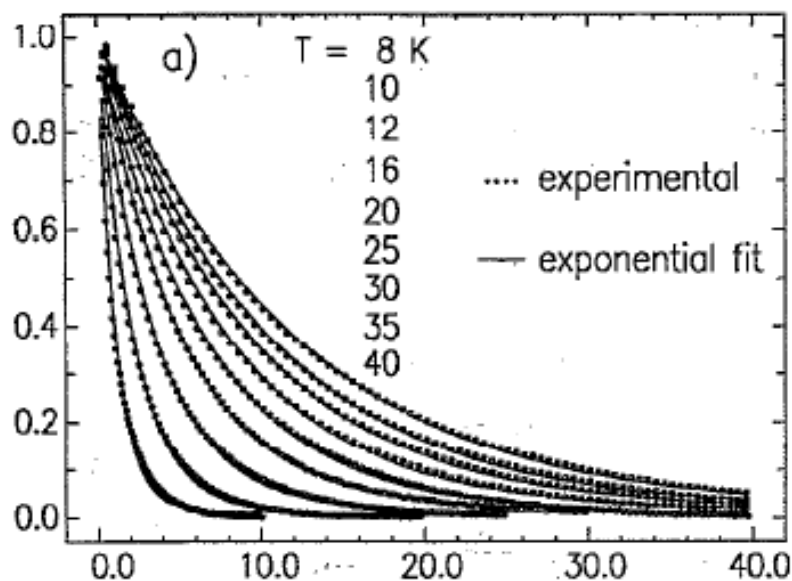
**Figure I.12.** Evolution de la constante de relaxation  $k_{HL}(T)$  en fonction de la température pour différents matériaux

#### I.1.3.4.3.1 Cas des systèmes peu coopératifs

Un système est généralement qualifié de faiblement coopératif, lorsque les interactions intermoléculaires au sein du matériau sont faibles. Pour ces systèmes non coopératifs, les cinétiques de relaxation en fonction du temps, à température constante, suivent en général une loi exponentielle ou loi du premier ordre (**équation I.1**) [50]. Hauser a observé ce comportement en étudiant des systèmes dilués, notamment les composés mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (**Figure I.13**).

$$\gamma_{HS} = \exp[-k_{HL}(T) \cdot t] \text{ avec } k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \quad (\text{Eq I.1})$$

Où  $k_{HL}$  est la constante de vitesse pour la conversion  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ ,  $\gamma_{HS}$  est la fraction HS,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $k_0$  est la constante de relaxation par effet tunnel et  $E_a$ , l'énergie d'activation du système.



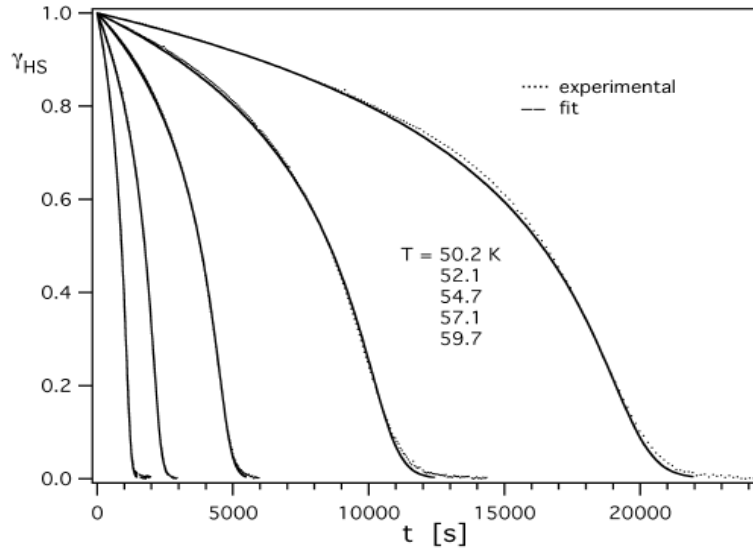
**Figure I.13.** Exemple de relaxations mono exponentielles obtenues pour le composé dilué  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  ( $x = 0,0005$ ) [51].

Il arrive cependant fréquemment que le comportement expérimental ne puisse être décrit par une simple exponentielle, mais plutôt par une distribution de lois exponentielles. C'est le cas par exemple des systèmes dilués pour lesquels la présence de défauts dus à la dilution entraîne un étirement de la courbe de relaxation. Cette déviation peut aussi provenir d'inhomogénéités locales de la sphère de coordination. Pour traiter ce type de comportement en « exponentielle étirée », en 1988, Hausser a introduit une distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation  $E_a$ . [52-54]

#### I.1.3.4.3.2 Cas des systèmes coopératifs

Nous avons noté précédemment l'influence des interactions intermoléculaires, au sein du réseau cristallin, sur la conversion de spin thermique. La coopérativité joue également un rôle primordial dans le processus de relaxation HS→BS. Aux temps courts, la relaxation est très lente puis s'accélère aux temps longs donnant aux cinétiques une allure sigmoïdale (**Figure I.14**). L'explication avancée pour ce comportement sigmoïdal des courbes de relaxation est qu'aux début les centres fer (II) HS sont gênés dans leur conversion vers l'état BS par la difficulté à faire croître des germes BS dans le réseau HS. Au fur et à mesure que ces germes apparaissent, l'effet des interactions moléculaires fortes se met en place comme un reflet de la pression interne exercée par le sous réseau BS sur le réseau HS [52]. La relaxation

et auto accélérée. De manière générale, plus la pression interne augmente, plus la relaxation HS→BS s'accélère.



**Figure I.14.** Courbes de relaxation HS → BS obtenues pour un composé coopératif  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  [55].

Le traitement de cette relaxation auto-accélérée s'exprime suivant les **équations I.2, I.3 et I.4**.  $k_{HL}$  est la constante de vitesse pour la conversion HS→BS et dépend de la fraction haut spin  $\gamma_{HS}$  et de la température  $T$ .  $E_a^*$  représente l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité et est reliée au facteur d'auto-accélération  $\alpha(T)$ .

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS} \quad \text{(Eq I.2)}$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{HS})] \quad \text{(Eq I.3)}$$

$$\alpha(T) = \left[ \frac{E_a^*}{k_B T} \right] \quad \text{et} \quad k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp \left[ \frac{E_a}{k_B T} \right] \quad \text{(Eq I.4)}$$

Contrairement à un comportement exponentiel simple, la constante de relaxation dépend non seulement de la température, mais aussi de la fraction BS présente au sein du matériau à l'instant  $t$ . Le paramètre caractérisant la coopérativité dans ce type d'équation est l'énergie d'activation additionnelle  $E_a^*$ , reliée au terme d'auto-accélération  $\alpha(T)$ . L'énergie d'activation  $E_a$  va donc diminuer au fur et à mesure que la fraction BS augmente. La dépendance de  $E_a$  avec  $\gamma_{BS}$  ou  $\gamma_{HS}$  varie suivant les **équations I.5 et I.6** :

$$E_a(\gamma_{BS}) = E_a(\gamma_{BS} = 0) - E_a^* \cdot \gamma_{BS} \quad (\text{Eq I.5})$$

$$E_a(\gamma_{HS}) = E_a(\gamma_{HS} = 1) - E_a^* \cdot (1 - \gamma_{HS}) \quad (\text{Eq I.6})$$

#### I.1.3.4.4 Comparaison entre les différents matériaux

Parallèlement à l'effort synthétique pour optimiser l'existence d'une hystérèse thermique, de nombreux travaux ont également été consacrés à la caractérisation de l'état HS photo-induit. L'un des enjeux a notamment été d'identifier le (ou les) paramètre (s) capable(s) de stabiliser la durée de vie de l'état photo-induit.

##### a. Loi en « énergie inverse »

La première tentative de corrélation des propriétés photo-induites des composés à conversion de spin a été proposée par *Herber et coll en 1986* à partir d'un suivi de la variation de la vibration  $\nu_{CN}$  de composés de type  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$  par la technique de la spectroscopie infrarouge [56]. La corrélation entre la température limite de relaxation, et la température de transition de spin proposée par Herber découle d'une étude restreinte de quelques composés ayant nécessairement des liaisons  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . De plus, son étude est fondée sur une technique infrarouge (IR) qui par ailleurs biaise la détermination exacte de la température  $T_2$  puisque le faisceau laser sonde, nécessaire à l'acquisition du signal, engendre simultanément la photo-excitation du matériau. Ces divers points expliquent très certainement pourquoi ce travail est resté sans réelle suite.

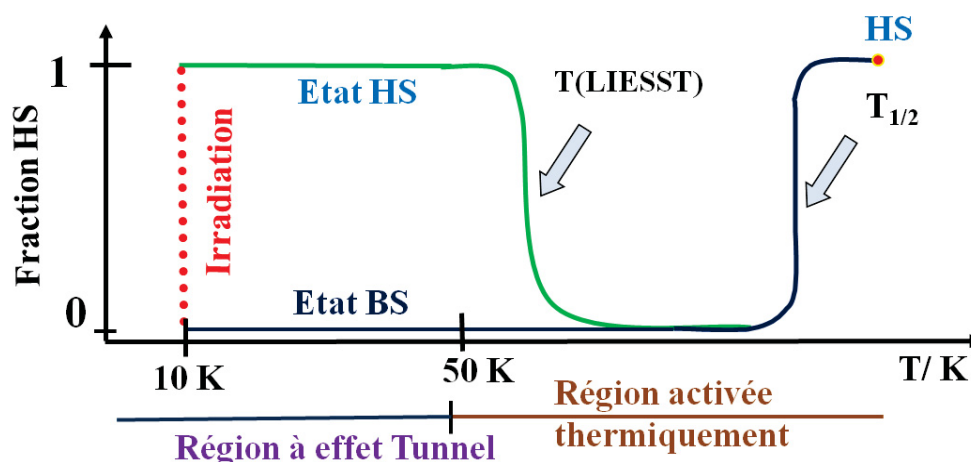
Cependant, ce fut réellement Hauser et coll. qui mirent en évidence la première relation entre structure et propriétés. En 1991, sur la base d'un ensemble de mesures expérimentales de constantes de relaxation dans la zone à effet tunnel  $k_{HL}(T \rightarrow 0 \text{ K})$ , Hauser observe une corrélation directe de la relaxation à  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  avec la différence d'énergie  $\Delta E_{HL}^0$  entre les deux états de spin [51]. Cette différence d'énergie étant directement liée à la température d'équilibre  $T_{1/2}$ , nous retiendrons que la relaxation s'accélère avec l'augmentation de la température de transition  $T_{1/2}$ . Cette relation, est connue sous le nom de « loi inverse en énergie ». De plus, cette différence d'énergie  $\Delta E_{HL}^0$  a été liée à la variation de la longueur de liaison Fe-N au cours de la transition. Plus la liaison s'allonge lors du passage  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ , plus  $\Delta E_{HL}^0$  augmente et la relaxation ralentit. La limite de cette étude est que les effets de coopérativité n'ont pas été pris en compte. De plus, seules les constantes de

relaxation de la zone tunnel ont été déterminées. C'est pourquoi en 1998, Létard et coll. [57] introduisirent l'expérience du T(LIESST) que nous allons décrire.

**b. T(LIESST)**

Depuis 1998, le groupe des Sciences Moléculaires à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, propose d'introduire une procédure de comparaison des matériaux, basée sur la détermination d'une température « limite » de photo-inscription, notée T(LIESST) [57]. Il est évident que la maîtrise et surtout l'optimisation de cette valeur « limite » de stockage de l'information photo-inscrite, T(LIESST), est un défi pour les chercheurs. En effet, la durée de vie de l'état excité apparaît aujourd'hui comme le premier verrou technologique.

La **figure I.15** illustre schématiquement une expérience type réalisée au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID. Le composé, généralement dans son état HS, est placé dans le SQUID à température ambiante. La température est ensuite lentement abaissée pour éviter tout piégeage de fraction HS. Le composé passe de son état HS à son état BS à une température  $T_{1/2}$ . Il est ensuite irradié dans son état BS à 10 K en choisissant, à partir de son spectre d'absorption UV-Vis, la longueur d'onde appropriée. Une fois l'état photostationnaire atteint (généralement au bout d'une heure), l'irradiation lumineuse est stoppée. La température est alors augmentée à une vitesse constante fixée à 0,3 K/min afin d'obtenir une comparaison directe et rigoureuse entre les matériaux. Le point d'inflexion de la relaxation HS→BS donne la valeur du T(LIESST). Cette valeur représente, en quelque sorte, la « limite » d'observation de l'état photo-induit avec cette technique de mesure.



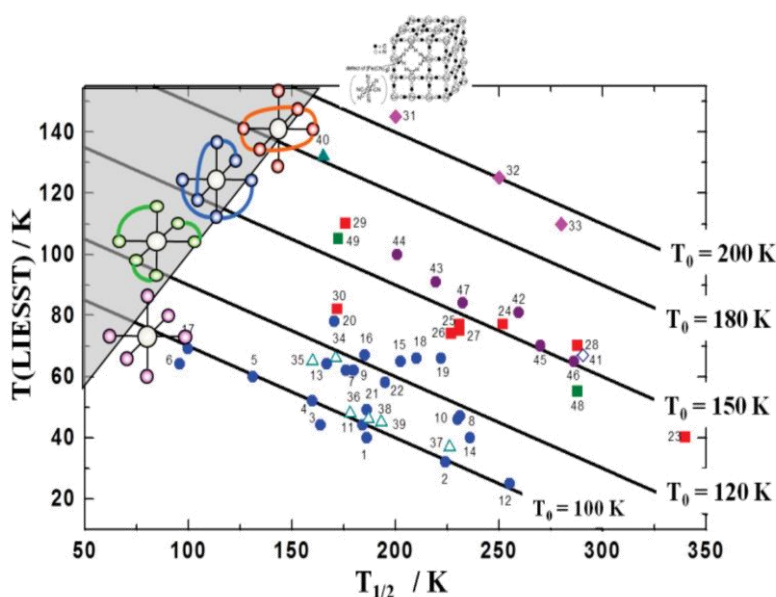
**Figure I.15.** Illustration schématique du protocole expérimental de la mesure du T(LIESST)[59].

C'est une approche alternative à celle de Hauser précédemment décrite. L'un de ses principaux atouts est sa simplicité. Grâce à cette détermination systématique du T(LIESST) de différentes familles de composés à conversion de spin, il a été constaté une corrélation entre T(LIESST) et  $T_{1/2}$ , exprimée par la relation :  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 \cdot T_{1/2}$  [54,58];  $T_0$  étant une constante qui varie d'une famille de complexe à l'autre, en liaison avec la denticité des ligands impliqués dans la sphère de coordination. Le rôle majeur de la sphère de coordination sur la durée de vie de l'état photo-induit se confirme d'investigations en investigations. En effet, on observe sur la **figure I.16** [59], que les T(LIESST) les plus élevées sont obtenues pour des composés à base de ligands de denticité élevée.

Cette approche nous inspire également deux observations majeures :

- elle révèle que pour optimiser T(LIESST) dans une famille de ligands donnée, il faut vraisemblablement baisser  $T_{1/2}$  en accord avec la théorie de loi en inverse d'énergie d'Hauser.
- elle pointe également l'influence majeure de la rigidité et de la distorsion de la sphère de coordination dans la stabilisation de l'état photo-induit métastable HS.

La détermination de la température de relaxation T(LIESST) ne fait aucune discrimination entre les systèmes coopératifs et les systèmes non coopératifs. L'expérience de T(LIESST) est, en fait, régie par le domaine activé thermiquement. La nature des cinétiques de relaxations HS→BS dans la zone activée thermiquement tout comme dans la zone tunnel, est faiblement dépendante de la coopérativité.



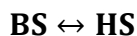
**Figure I.16.** Base de données  $T(\text{LIESST}) / T_{1/2}$ . Influence de la sphère de coordination sur la température T(LIESST) [59].



## I.1.4 Approche thermodynamique de la conversion de spin

### I.1.4.1 Système sans interactions

Le phénomène de conversion de spin peut être décrit thermodynamiquement comme un équilibre physique entre deux espèces BS et HS.



Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ ,

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq I.7})$$

où  $\Delta H$  ( $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$ ) est la variation d'enthalpie et  $\Delta S$  ( $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$ ) est la variation d'entropie.

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  peut être, en première approximation, directement reliée à la contribution électronique  $\Delta H_{\text{el}}$  [60,39,61] estimée à 1000 cm<sup>-1</sup>. La variation d'entropie  $\Delta S$ , quant à elle, généralement compris entre 48 et 90 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> [62], est liée à la contribution vibrationnelle intramoléculaire (élongation fer-ligand, déformation N-Fe-N) [60, 61].

A l'équilibre  $\Delta G$  s'annule, on définit alors une température d'équilibre à laquelle 50% des centres de fer (II) sont BS et 50% sont HS.

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{Eq I.8})$$

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. Donc, au-dessus de  $T_{1/2}$ , ( $\Delta G < 0$ ),  $\Delta H$  est inférieur à  $T.\Delta S$ , le facteur entropique domine et la forme HS est stable. Par contre, en dessous de  $T_{1/2}$ , ( $\Delta G > 0$ ),  $\Delta H$  est supérieur à  $T.\Delta S$ , le facteur enthalpique domine et la forme BS est stable (**Figure I.17**). Il en découle que la conversion de spin thermo-induite est un processus moléculaire piloté par l'entropie [62], à l'image de toutes les conversions thermiques.

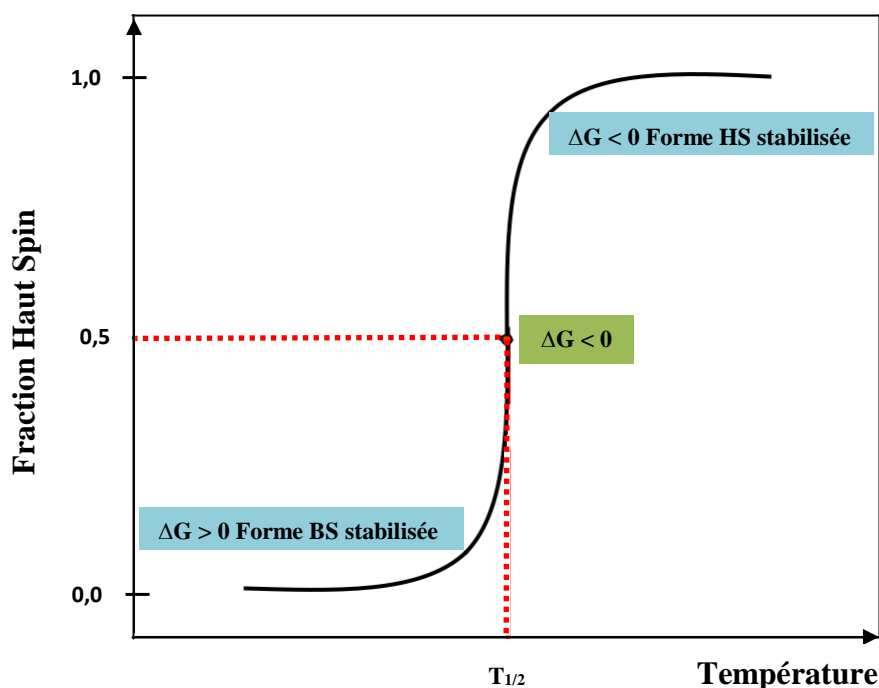


Figure I. 17. Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

#### I.1.4.2 L'influence des interactions intermoléculaires

Le modèle que nous venons de voir correspond à un modèle dit de Gibbs-Boltzman, décrivant le phénomène de conversion de spin en solution et dans les solides fortement dilués, dans lesquels les centres Fe(II) sont éloignés les uns des autres [63]. A l'état solide, cette approche ne suffit pas à décrire correctement les différents comportements observés. En effet, deux aspects doivent être pris en compte pour décrire au mieux le système. Le premier est l'entropie de mélange. Le second point important à l'état solide concerne les interactions intermoléculaires provenant de l'arrangement cristallin, qui vont influencer cette conversion de spin. *Slichter et Drickamer* [28,63] ont donc introduit dans leur modèle un terme de coopérativité, noté  $\Gamma$ , afin de rendre compte de ces interactions. L'enthalpie libre du système constitué d'ions Fe(II) en interaction s'exprime alors suivant l'équation I.9 :

$$G = (1 - \gamma)G_{BS} + \gamma \cdot G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma \cdot \gamma(1 - \gamma) \quad (\text{Eq I.9})$$

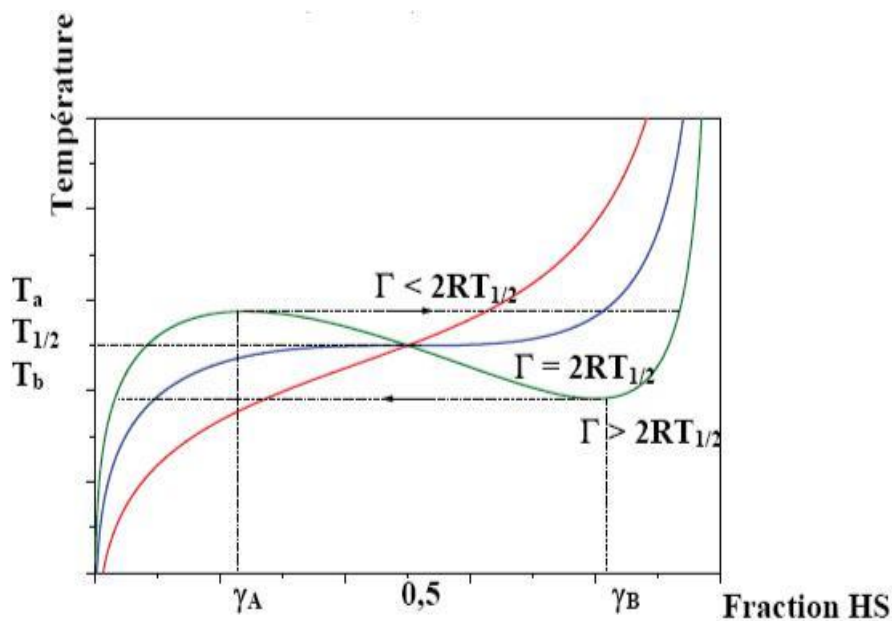
Où  $\gamma$  et  $(1-\gamma)$  définit les fractions molaires associées, respectivement, aux états HS et BS et  $S_{mix}$  correspond à l'entropie de mélange, égale à  $-R[(1-\gamma)\ln(1-\gamma)+\gamma\ln(\gamma)]$ .

A l'équilibre  $(\partial G/\partial \gamma)_{T,P} = 0$ , la température peut alors être exprimée en fonction de  $\gamma$  (**équation I.10**). Cette équation permet par construction graphique d'obtenir l'évolution de  $\gamma$  en fonction de T.

$$T = \Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma)/R \ln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S \quad (\text{Eq I.10})$$

Selon la valeur de  $\Gamma$  plusieurs cas peuvent être envisagés (**Figure I.18**) :

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



**Figure I.18.** Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de  $\Gamma$ .  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1} (< 2RT_{1/2})$ ,  $\Gamma = 208.5 \text{ cm}^{-1} (= 2RT_{1/2})$  et  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1} (> 2RT_{1/2})$  [64].

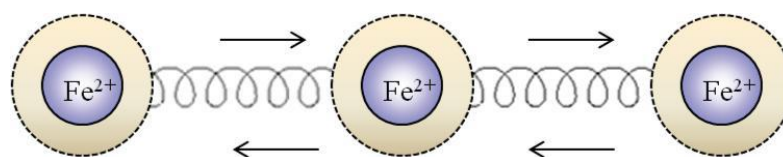
Aujourd'hui sur la base de l'ensemble des travaux décrits dans la littérature, il est bien connu qu'une transition de spin abrupte ou la présence d'hystérèse reflète une certaine coopérativité au sein du solide, entre les centres métalliques, qui est véhiculée à travers les différentes interactions intermoléculaires comme : van der Waals, liaisons hydrogène,

interactions de type  $\pi$ - $\pi$ , liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires). A l'état solide, ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvants, des contre-anions utilisés. Autrement dit, chaque type d'interaction présent dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement de la conversion de spin. Le contrôle complet de ces variables est encore une problématique ouverte et leurs effets sur les corrélations structurales et la nature de la CS sont encore imprévisibles. Ceci fait qu'aujourd'hui des chimistes et de physiciens déploient beaucoup d'efforts pour apporter une contribution dans la compréhension de cette problématique.

### **I.1.4.3 Origines de la coopérativité**

Depuis la découverte de la CS, la nature de la coopérativité a toujours été un sujet de débat et de nombreuses explications sur le sujet ont été avancées [65-72]. En particulier, des effets stériques ont été proposés par Spiering en 1982 au travers du modèle élastique, pour expliquer l'origine des interactions coopératives dans un solide.

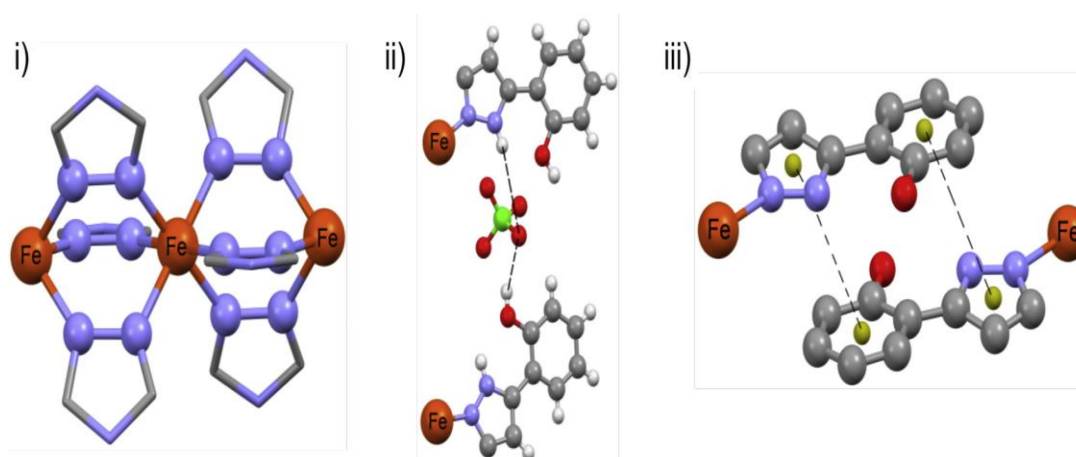
Ce modèle élastique [71,72], il rend compte des changements de volume associés à la conversion. Les différents centres métalliques de Fe(II), non isolés, sont assimilés à des sphères rigides dont le volume dépend de l'état de spin. Ces dernières sont reliées entre elles par des ressorts, schématisant ainsi un réseau moléculaire homogène, isotrope et élastique (**Figure I.19**). Durant la conversion thermique, le changement de volume de la sphère de coordination induit des pressions internes au système qui se propagent à l'ensemble du réseau *via* les ressorts. Ce comportement traduit la coopérativité au sein du réseau *via* la valeur de la constante de force des ressorts pris en compte. Ce modèle est souvent utilisé puisqu'il permet d'expliquer de nombreux comportements, comme par exemple, l'effet de dilution (solution solide) des ions Fe(II) dans le cristal. En effet, la mise en place des interactions intermoléculaires (ressort = liaison hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ ...) va déterminer la rigidité du réseau et influencer la propagation de l'onde élastique associée à la conversion.



*Figure I.19. Représentation schématique des effets stériques*

### I.1.5 Conversion de spin et ingénierie moléculaire

Aujourd'hui, le phénomène de CS a été observé et expliqué dans un grand nombre de composés. Toutefois, il est bien souvent hasardeux de prédire si un composé va présenter, d'une part, une conversion de spin et, d'autre part, de fortes interactions intermoléculaires. Dans la littérature, il existe deux approches à ce jour pour synthétiser des systèmes coopératifs : l'approche dite « polymérique » et l'approche dite « supramoléculaire » (**Figure I.20**). La première consiste à créer des systèmes coopératifs à travers des liaisons covalentes entre les sites Fe(II). Il s'agit ainsi de composés polynucléaires et de polymères de coordination. L'approche supramoléculaire consiste, quant à elle, à créer une forte coopérativité dans un réseau cristallin, sur la base d'une multitude de liaisons dite « faibles » de type hydrogène et/ou  $\pi$ - $\pi$ .



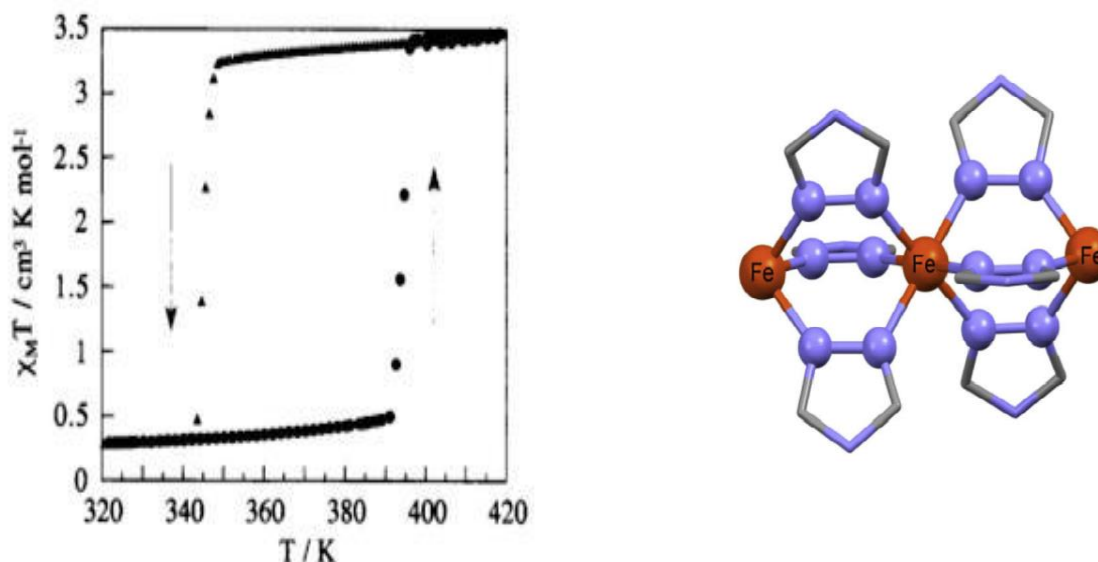
**Figure I.20.** Stratégies pour accroître la coopérativité d'une conversion spin: (i) relier les centres Fe(II) aux polymères (figure préparée à partir de la structure de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ; (ii) augmenter le niveau de liaison H; (iii) l'augmentation du niveau des interactions  $\pi$ - $\pi$

#### I.1.5.1 L'approche polymérique : Création de liaisons covalentes

Comme nous avons dit, cette approche consiste à relier les atomes métalliques entre eux en utilisant des ligands pontants. Aujourd'hui, Il existe une large gamme de polymères de coordination à conversion de spin *1D*, *2D* et *3D*.

Parmi les polymères de coordination unidimensionnelles, une classe importante regroupe les polymères impliquant les groupements 1,2,4-triazole. Ces composés sont peu cristallins, ce qui a longtemps empêché toute étude par rayons X sur monocristal. Les ligands

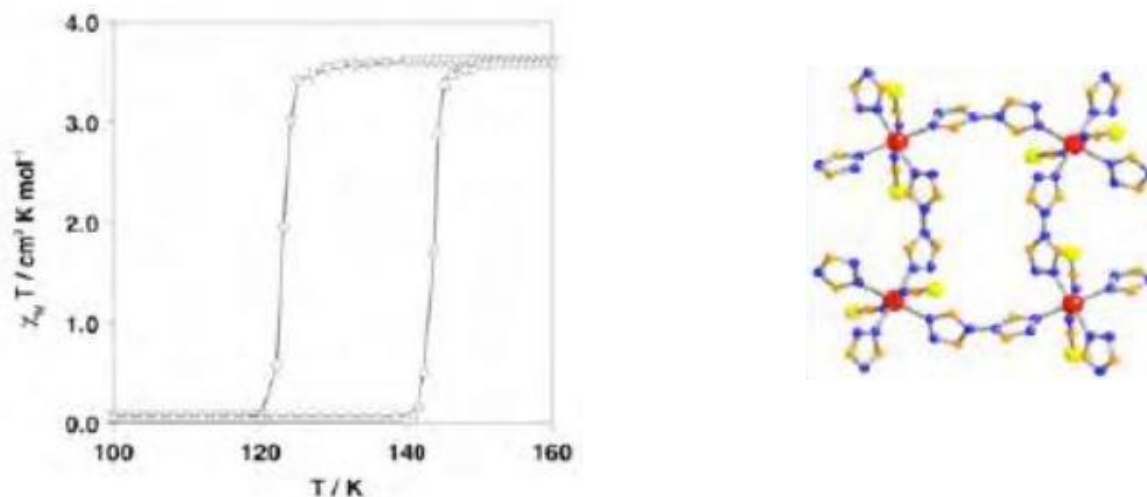
1,2,4-triazoles forment avec les Fe(II) des chaînes linéaires, et les atomes de fer(II) voisins sont triplement pontés par l'intermédiaire des atomes d'azote du triazole en position 1 et 2. L'arrangement linéaire a été confirmé par la structure résolue à partir des cristaux d'un composé similaire à base de cuivre,  $[\text{Cu}^{2+}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , dans lequel les contre-ions et les molécules d'eau non coordonnées ont été localisées entre les chaînes polymériques [73-75]. En fait, ce n'est qu'en 2011 que la structure du polymère  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{NH}_2\text{trz} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$ ) a été résolue sur monocristal [76] confirmant l'arrangement linéaire des chaînes dans le cristal, ce matériau présente une large hystérèse proche de la température ambiante avec  $T_{1/2\uparrow} = 313 \text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 348 \text{ K}$ ,  $\Delta T_{1/2} = 35 \text{ K}$  [77]. Un autre exemple de polymère 1D très intéressant en terme de propriétés magnétiques est le composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Htrz} = 4H\text{-1,2,4-triazole}$ ), a été rapporté pour la première fois par Haasnoot et coll en 1977 [78]. La dépendance en température du produit  $\chi_M T$  représentée sur la **figure I.21** révèle une conversion très abrupte au-delà de la température ambiante ( $T_{1/2\uparrow} = 345 \text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 385 \text{ K}$ ) avec une hystérèse de 40 K [9,79]. Dans un premier temps, l'hystérèse assez large a été associée à un changement de phase cristallographique [80,81]. Cependant, une étude réalisée à partir des diffractogrammes de poudre sur synchrotron pour les états HS et BS a infirmé cette hypothèse de conversion de phase cristallographique [82]. L'idée avancée aujourd'hui est que l'hystérèse thermique est associée aux fortes interactions élastiques présentes dans ce matériau [83].



**Figure I.21.** Propriétés magnétiques du composé polymérique  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  [78].

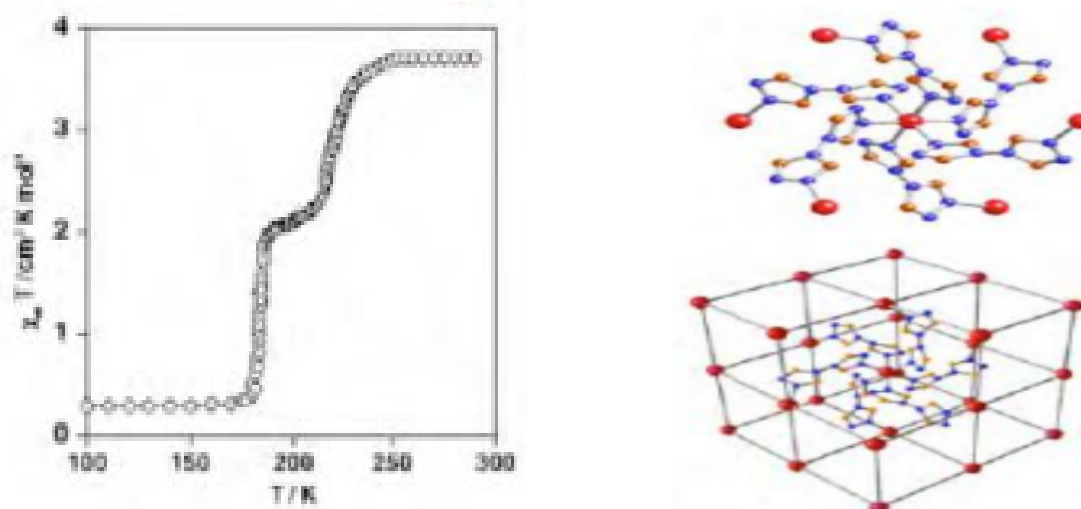
Pour les réseaux bidimensionnels, on peut citer à titre d'exemple, le polymère de coordination  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{btr} = 4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole}$ ) qui présente une conversion

de spin extrêmement abrupte avec une hystérèse de 21 K ( $T_{1/2p} = 123.5$  K et  $T_{1/2n} = 144.5$  K) [84]. Chaque ion Fe(II) est entouré par quatre ligands btr dans un réseau bidimensionnel (**figure I.22**). Un autre exemple de composé bidimensionnel est le composé  $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (tvp = 1,2-bis-(4-pyridyl)-éthylène) [85] qui présente une conversion de spin très abrupte.



**Figure I.22.** Propriétés magnétiques du composé polymérique  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [84].

Un exemple de polymère de coordination 3D est le  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ , la structure de ce composé présente des centres métalliques interconnectés par le ligand btr dans les trois directions de l'espace (**figure I.23**) et les interstices sont comblés par l'ion  $\text{ClO}_4^-$ . [86] Les ions fer (II) sont dans deux sites cristallographiques différents et la transition de spin se produit en deux étapes. L'origine de l'apparition de deux températures critiques est la conséquence d'un champ de ligands légèrement différents pour chaque type de centre fer (II).



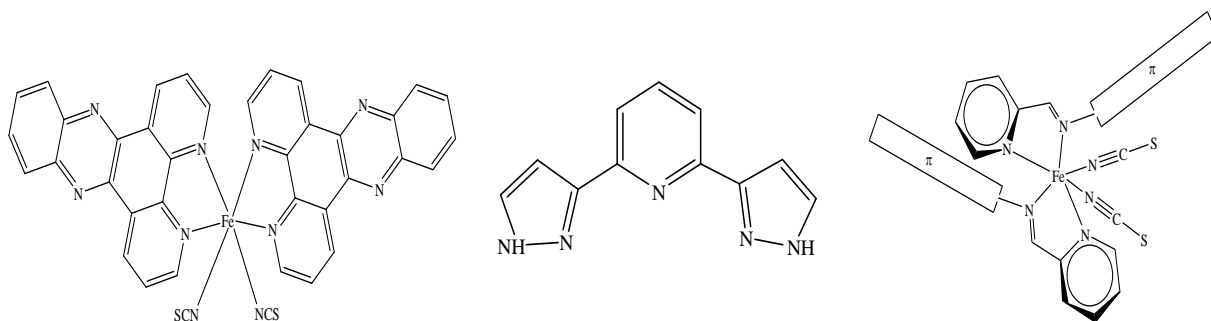
**Figure I.23.** Propriétés magnétiques du composé polymérique  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$  [86].



### I.1.5.2 Approche supramoléculaires : composé mononucléaire

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

Au début des années 90, il existait une certaine polémique sur l'obtention d'un composé mononucléaire coopératif à large hystérèse. A cette époque, aucun composé mononucléaire à CS ne présentait des interactions intermoléculaires (et/ou liaison hydrogène) suffisantes pour obtenir un matériau à large hystérèse. Plusieurs familles ont été développées pour favoriser les interactions  $\pi$ - $\pi$  et/ou liaisons hydrogène (**Figure I.24**).



**Figure I.24.** Représentation schématique des complexes mononucléaires  $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$  à gauche,  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  au milieu et  $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$  à droite.

Un premier exemple basé sur un réseau de liaisons hydrogène, le complexe  $[Fe(3-bpp)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot H_2O$  (3-bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine), a été rapporté en 1996 par Buchen et coll. avec une hystérèse apparente de 140 K [87]. En 1997, Létard et coll. [88] ont décrit le composé mononucléaire  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  présentant un large réseau de liaisons  $\pi$ - $\pi$  avec une hystérèse de 37 K. L'idée était d'utiliser un long plateau aromatique pour favoriser ces interactions  $\pi$ - $\pi$  et donc la coopérativité. Un an plus tard, cette approche a



été confortée par l'étude réalisée sur le  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  [89], décrit avec un hystérèse de 40 K. Depuis 1997, des efforts importants ont été effectués dans le groupe de Molécules et Matériaux Commutables (ICMCB) autour de la famille des composés  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$  (PM = N-(2'-pyridylméthylène) et L = unité aromatique) (**Figure I.24**) afin d'établir des corrélations entre la température de conversion, le degré de coopérativité et les interactions intra- et/ou intermoléculaires [90]. Les études cristallographiques réalisées sur cette famille de composés ont notamment fait l'objet d'un chapitre d'un ouvrage dédié au phénomène de la conversion de spin [21]. Les différents ligands de type PM-L possèdent des systèmes conjugués avec une longueur modulable. L'objectif a été d'utiliser ce type de ligands à long plateau aromatique pour tenter d'accroître les interactions intermoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  afin d'obtenir des systèmes avec une hystérèse plus large.

### **I.1.6 Facteurs chimiques influençant la conversion de spin**

Le phénomène de conversion de spin peut être sensible à des influences physiques comme décrit précédemment. Elle peut être aussi grandement influencée par des facteurs chimiques comme :

- La nature du ligand,
- La présence de contre-ions,
- La présence de molécules de solvant,
- Les substitutions sur le ligand.

#### **I.1.6.1 Effet des ligands**

Le ligand lié au métal tient un rôle prépondérant dans le contrôle de la conversion de spin. L'étude des composés à CS à base de Fe(II) montre clairement que les six atomes de la sphère de coordination sont préférentiellement des atomes d'azote. Lors de la synthèse, il est bien souvent hasardeux de prévoir si un composé va présenter ou non une CS. Par conséquent, diverses stratégies ont été proposées afin de mieux comprendre ce phénomène au niveau des modifications chimiques des complexes formés de co-ligands neutres et de ligands anioniques. Associer des ligands neutres et anioniques permet d'obtenir des complexes neutres, et de s'affranchir de la présence de contre-anions.

La première stratégie consiste à jouer sur la nature du co-ligand neutre. En effet, le choix du co-ligand est crucial car il influe sur le champ de ligands et permet d'obtenir un

champ intermédiaire favorisant l'existence d'une conversion de spin. A titre d'exemple, en 2014, Tatiana NEPOTU PALAMARCIUC a étudié l'effet de la longueur du plateau aromatique d'un ligand à base de bipyridine sur la CS [91]. La **figure I.25** résume cette étude et montre clairement l'effet des interactions  $\pi$ - $\pi$  sur les propriétés de conversion de spin. Il apparaît clairement que la nature des ligands aromatiques influence fortement les propriétés magnétiques des composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ . L'augmentation de la longueur du ligand de type bipyridine étendue semble entraîner un déplacement de la température  $T_{1/2}$  vers les hautes températures et la présence de transitions de plus en plus graduelles.

Il est aussi intéressant de jouer sur la denticité du co-ligand. La distorsion de l'octaèdre est très dépendante de la nature du ligand impliqué dans la coordination au métal. En effet, la denticité du ligand est un paramètre qui influence énormément la déformation de l'octaèdre ; un ligand bidenté, possédant un angle chélate, entraîne une déformation plus importante qu'un ligand monodenté. De plus, modifier la denticité du co-ligand permet de modifier les températures  $T_{1/2}$  et  $T(\text{LIESST})$  [59]. Il a été montré aussi que la capacité de réorganisation, ou la souplesse du ligand, joue également un rôle important dans cette déformation [92].

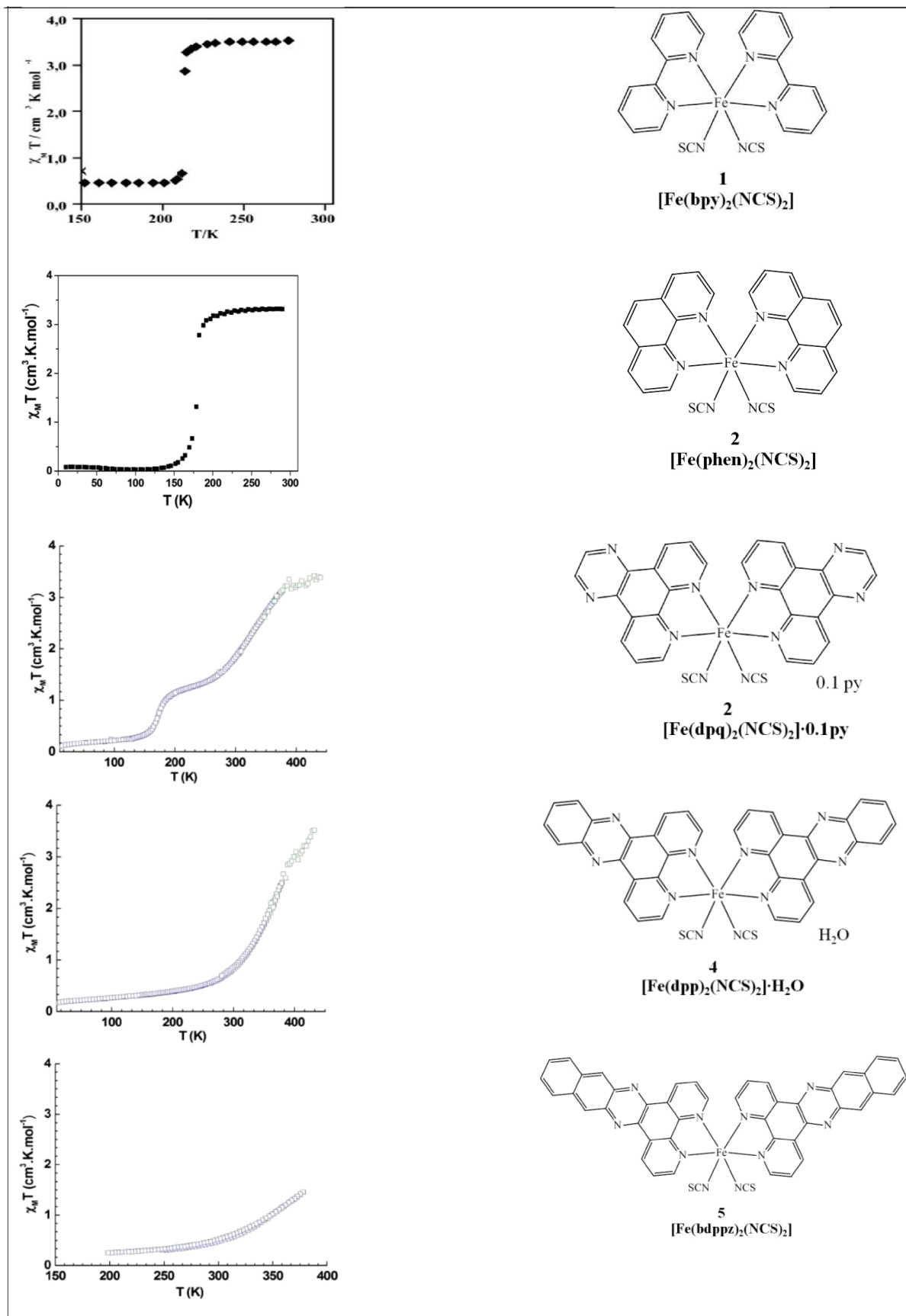
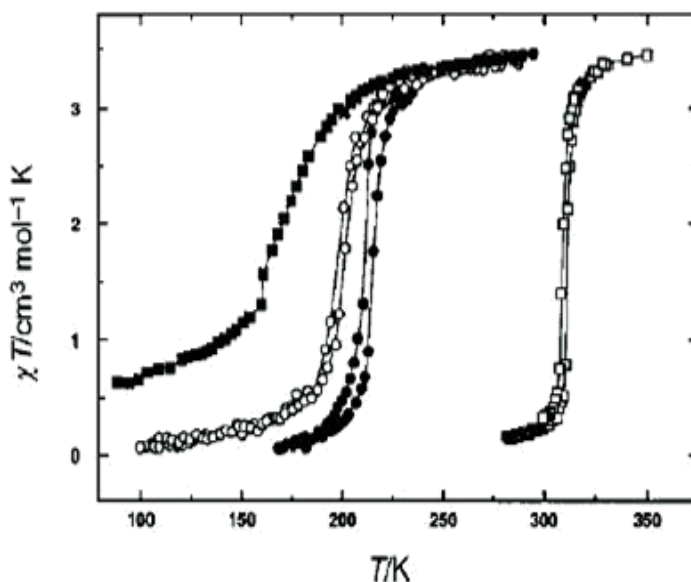


Figure I.25. Propriétés magnétiques des composés [Fe(L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]. [91]

Modifier la nature du co-ligand peut permettre la création de réseaux étendus. Ainsi, il est intéressant de jouer sur les interactions intermoléculaires dans les composés *via* les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre cycles aromatiques et/ou celles de type hydrogène ou électrostatique. Aujourd'hui, l'utilisation de ligands à fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires a permis d'obtenir des édifices mononucléaires avec des hystérèses thermiques de plus de 40 K [21,34,26,87].

### I.1.6.2 Effet des contre-ions

Les complexes du Fer(II) non chargés possèdent des ligands anioniques directement coordonnés au métal. Bien entendu, la nature de ceux-ci modifie les propriétés magnétiques du composé. Mais pour les composés chargés, les contre-ions, non directement coordonnés, jouent aussi un rôle important. En effet ils modifient l'empilement cristallin en fonction de leur taille et de leur capacité à former des liaisons intermoléculaires, ce qui influence grandement les propriétés magnétiques du composé. La modification du contre-ion peut entraîner un déplacement de  $T_{1/2}$ , comme l'illustre l'étude de la série de complexes  $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$  avec  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , triflate ou *p*-toluènesulfonate [93]. Les courbes de susceptibilité magnétique de ces composés sont représentées dans la **figure I.26**.



**Figure I.26.** Courbes de susceptibilité magnétique pour les composés  $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$   $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (■),  $\text{BF}_4^-$  (○), triflate (●), *p*-toluènesulfonate (□). [93]

Le passage du perchlorate au paratoluènesulfonate entraîne une augmentation de  $T_{1/2}$  de près de 150 K. La conversion est également plus graduelle dans cette famille avec l'ion  $\text{ClO}_4^-$  qu'avec les autres ions. Une corrélation entre rayon du contre anion et  $T_{1/2}$  a également été mise en évidence dans la famille de complexes polynucléaires triazoliques  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole,  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) [94].

Cet exemple, que l'on pourrait accompagner de nombreux autres, montre que la connaissance du rôle des contre-ions est nécessaire à la compréhension globale du phénomène de conversion de spin.

### **I.1.6.3 Effet des solvants**

Le choix du solvant de synthèse est aussi un paramètre à prendre en compte lors de la synthèse de complexes. Il a un rôle bien entendu pour les complexes que l'on veut utiliser en solution, mais aussi pour les composés cristallisés. En effet les molécules de solvant de cristallisation sont souvent partie intégrante de l'empilement cristallin. Elles influencent directement les propriétés magnétiques du composé *via* les interactions intermoléculaires même si elles ne sont pas directement coordonnées. Du reste, elles aussi modifient l'empilement cristallin en fonction de leur encombrement stérique. Une illustration de ce fait est fournie par le composé polymérique  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})]$  (cddt = 2-chloro-4,6-bis(dipyrid-2-ylamino)-1,3,5-triazine), dont les solvates ont des propriétés différentes :  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})] \cdot 2\text{EtOH}$  a deux polymorphes, qui restent à haut spin pour toute température, alors que  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})] \cdot 1/2(\text{CHCl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  présente une conversion de spin incomplète entre 225 et 125 K [95].

Étant donné l'importance du solvant de cristallisation, il faut être attentif au choix du solvant de synthèse si l'on veut construire de nouveaux complexes à conversion de spin.

### **I.1.6.4 Effet des substituants**

Les substitutions sur le ligand peuvent être déterminantes pour la conversion de spin. Des changements mineurs peuvent produire des complexes dans l'état BS ou HS ou bien présentant une CS qui, elle-même, peut différer de par le type de conversion, la température de conversion... Plusieurs substitutions sont par exemple possibles pour le complexe

[Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] à conversion de spin. Cependant le [Fe(mephen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (me pour méthyle) est toujours dans un état HS [96]. Par contre les complexes [Fe(4-mephen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] et [Fe(4,7-dimephen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] pour lesquels les substituants ne présentent pas de barrière stérique pour la coordination, le phénomène de conversion de spin existe [9,97]. De plus si les ligands NCS<sup>-</sup> sont remplacés par des ligands à fort champ tels que les ions cyanures CN<sup>-</sup>, le complexe [Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] sera toujours dans l'état BS, et s'ils sont remplacés par des ligands à faible champ comme les ions chlorures Cl<sup>-</sup>, le complexe [Fe(phen)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] sera toujours dans l'état HS [98]. Pour une substitution des ligands NCS<sup>-</sup> par des ligands NCSe<sup>-</sup>, le complexe [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] aura une température de conversion plus haute que celle du complexe [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].

En conclusion, Les propriétés magnétiques des complexes dépendent bien entendu du champ créé par les ligands, comme nous venons de le voir. Cependant l'écart énergétique entre les états fondamentaux HS et BS n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Les rapports entre force du champ des ligands et énergie d'appariement des spins sont très sensibles à de faibles perturbations dans l'environnement du métal. Pour cette raison, toutes les molécules qui interviennent dans l'empilement cristallin peuvent avoir une influence cruciale sur la conversion de spin. C'est le cas entre autres du contre-ion, et des molécules de solvant de cristallisation.

### **I.1.7 Objectifs du travail de thèse.**

Le travail de thèse se positionne dans ce contexte de variations du contre-ion afin de modifier l'empilement cristallin et les propriétés de conversion de spin résultantes. Nous étudierons les propriétés magnétiques et photomagnétiques de la famille [Fe(bpp)<sub>2</sub>](A)<sub>2</sub> en utilisant des contre-ions inusités jusqu'à présent à base de métallocyanate. Nous allons détailler l'état sur cette famille et la stratégie dans le chapitre suivant.

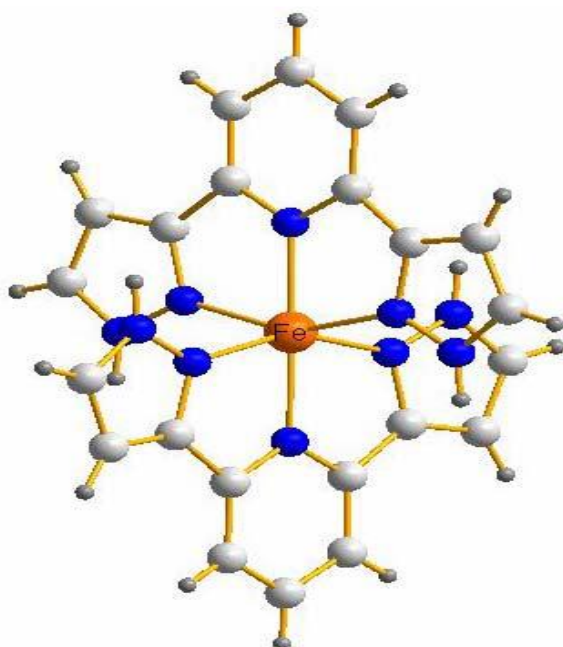
## I.2 Etat de l'art sur les composés $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$

### I.2.1 Introduction

La famille de complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ , formée à partir d'un système cationique à base du ligand tridenté 2,6-bis (pyrazol-3-yl) pyridine (3-bpp), présente une large variété de comportements magnétiques et photomagnétiques selon la nature de l'anion, le type de solvant incorporé et/ou le degré de solvation. C'est cette famille que nous allons maintenant décrire car elle constitue le cœur de ce travail de thèse.

### I.2.2 Synthèse des complexes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$

De nombreux matériaux ont été synthétisés à l'aide du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp). Cette molécule est un ligand neutre tridenté qui forme un complexe cationique avec le fer sous la forme  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ . Les deux ligands se positionnent de part et d'autre du fer à  $90^\circ$  l'un de l'autre (**Figure I.27**). Pour assurer la neutralité du composé, divers contre-anions ont été utilisés donnant lieu à une grande famille de matériaux de formule générale  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$  (X : contre anion ; solv : solvant de la synthèse).



**Figure I.27.** Structure cristalline de la partie cationique du  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ .

Les premières études de ces composés remontent à la fin des années 80 avec les travaux de Goodwin sur le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  [99] et le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  [100]. Ils

ont mis en avant l'importance du degré de hydratation du matériau sur les propriétés magnétiques. Depuis, de nombreux dérivés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$  ont été synthétisés avec différents contre-anions, comme par exemple  $\text{I}^-$  [101, 58],  $\text{Br}^-$  [58],  $\text{NO}_3^-$  [102],  $\text{BF}_4^-$  [101],  $\text{ClO}_4^-$  [102] ou encore  $\text{PF}_6^-$  [58].

Ces systèmes ont également été utilisés pour obtenir des matériaux multifonctionnels. Le groupe de Coronado a intégré les propriétés de CS du cation  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  dans un aimant lamellaire en utilisant des sels à base d'oxalate comme  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  avec (ox = Oxalate) pour donner  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]_2[\text{Cr}(\text{ox})_3]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [103]. Des systèmes hybrides ont été obtenus avec un complexe diselénolate de cuivre pour donner le système  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Cu}(\text{pds})_2]_2 \cdot x\text{S}$  (où pds = pyrazine-2,3-diselénolate et  $x\text{S} = 3\text{CH}_3\text{CN}$  ou 2,5 MeOH), dans le but d'obtenir un réseau à CS et une conductivité électrique élevée [104]. Des anions du type  $[\text{Cr}(\text{Q})(\text{ox})_2]^-$  (où Q = 1, 10-phénanthroline (phen) ou 2,2-bipyridine (bpy)) ont été aussi utilisés pour construire des réseaux 3D robustes à la déshydratation / réhydratation en vue d'obtenir des systèmes à CS pour la détection de solvant [105,106]. Dans une approche récente de Halcrow, des sels de cyanométallate et de thiocyanométallate ont été utilisés car possiblement porteurs de propriétés de fluorescence qui puissent être contrôlées en commutant l'état de spin [107]. Les systèmes  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{M}(\text{CN})_2]_2$  (M=Ag, Au) et  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Au}(\text{SCN})_2]_2 \cdot \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ont été synthétisés par addition de  $\text{K}[\text{M}(\text{CN})_2]$  (M=Ag, Au) ou  $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$  à une solution aqueuse de  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]\text{Cl}_2$ .

Murray et ses collègues ont combiné la chimie hôte / invité avec la CS, en utilisant N,N-bis(4-pyridylméthyl)diaza-18-crown-6 (bpmdc) dans une réaction avec le  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{KSeCN}$  et le 3-bpp [108]. L'idée initiale était que l'éther-couronne relierait deux centres Fe (II), pour donner un système dinucléaire analogue à  $[(\text{Fe}(\text{3-bpp})(\text{NCS})_2)_2(4,4\text{-bipy})]_2 \cdot \text{MeOH}$ , avec échange de cations à l'intérieur de l'éther-couronne, fournissant un moyen de variation des propriétés invitées et magnétiques du système. Cette combinaison de composants réactionnels a conduit à un système inhabituel  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{K}\text{bpmdc}](\text{SeCN})_{1.7}(\text{ClO}_4)_{1.3} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  possédait un réseau cristallin original qui montre une très forte coopérativité.

### **I.2.3 Propriétés magnétiques des systèmes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$**

Dans les systèmes à base de  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  qui présentent une transition ou conversion de spin, il existe une grande variété de types de transition allant des conversions graduelles



comme pour le composé  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2][\text{BPh}_4]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [107], les transitions incomplètes, comme dans le cas de  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,75\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1,5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  [109] et les plus intéressantes sont les transitions qui se produisent avec une hystérèse, en particulier dans le cas de  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (140 K) [87].

Dans cette famille de composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$  il est important de distinguer la variation de propriétés provenant de la conversion de spin en elle-même et celles provenant de la variation de composition issue de la désolvatation induite par la température. En effet, les propriétés de ces composés dépendent fortement de leur degré d'hydratation / solvatation. Le **tableau I.1** présente les composés à base  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]^{2+}$  en fonction de leur teneur en solvant.

*Tableau I.1. Résumé des températures de transition des complexes  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ .*

Composé	T (K)			
	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$	$\Delta T$	T(LIESST)
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$	250	254	4	77
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	340	340	0	40
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2$	203	205	2	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	256	256	0	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	330	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	227	227	0	74
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	230	232	2	75
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$	168	184	16	110
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>300	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	288	288	0	70
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$	220	220	0	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	280	280	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	330	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$	170	172	2	82
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~177	~177	0	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~243	~243	0	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	355	0	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	~230	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	147	170, 285	~140	~85, ~118
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	~355	-	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	181	184	3	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	355	375	20	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Pt}(\text{ox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	275, 195	205, 280	~5, ~10	73
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{ox})_2]_2$	353	369	16	-
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{phen})(\text{ox})_2]_2$	343	348	5	-

On constate que certains dérivés solvatés présentent un état BS à température ambiante, comme par exemple dans les systèmes hydratés à base de  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  [101,58],  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [100],  $\text{PF}_6^-$  [58],  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [87] et  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-/\text{ClO}_4^-$  [103]. Cependant, la plupart de ces systèmes présentent une transition ou conversion de spin après leur déshydratation/désolvatation partielle ou complète en des formes anhydres par chauffage [110]. Par exemple, le composé à base de  $\text{CF}_3\text{SO}_3^{2-}$  est obtenu à partir d'une réaction qui donne initialement le sel de trihydrate BS  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [87]. Le chauffage de ce composé à 355 K provoque la libération de deux molécules d'eau, avec apparition d'une transition vers l'état haut spin. La boucle d'hystérèse de ce composé partiellement déshydraté est large de 140 K, la plus grande observée pour tout système moléculaire à CS (Figure I.28).

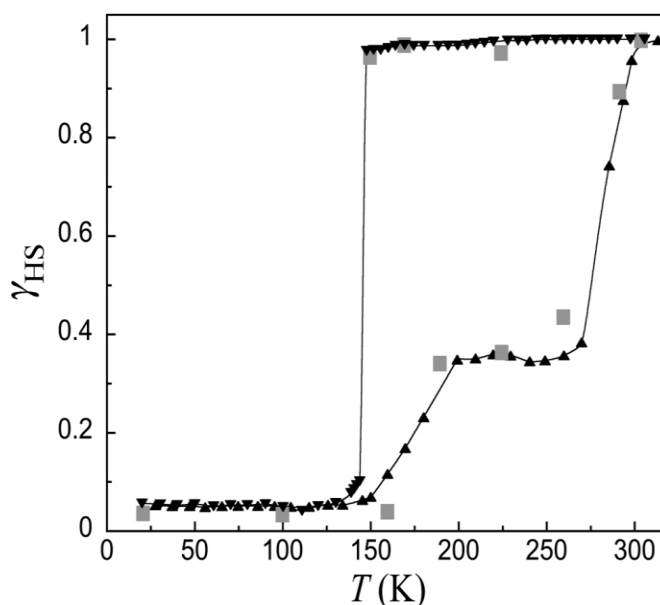


Figure I.28. Propriétés magnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [87]

Cet exemple spectaculaire traduit l'effet du degré de solvation sur les propriétés de conversion de spin, comme sur le composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , pour lequel la transition thermique passe de 330 K pour sa forme trihydratée à 220 K pour la forme déshydratée.

#### I.2.4 Effet LIESST des systèmes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$

Le travail le plus essentiel sur les propriétés photo-induites de la série de composés à transition de spin à base de ligand 3-bpp a été réalisé par Marcén et al. en 2002 [111]. Les objectifs du travail étaient de déterminer rigoureusement les propriétés de transition de spin

thermo et photo-induites d'une série de sels de  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  et d'analyser l'effet du degré d'hydratation et la charge de l'anion sur les valeurs de  $T(\text{LIESST})$  dans cette famille. Cela peut être illustré par l'exemple du composé  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , où  $x = 3$  ou  $0$  [101]. Le complexe trihydraté subit une transition de spin thermique complète avec une valeur de  $T_{1/2}$  de 288 K (Figure I.29) alors que le sel anhydre présente une transition de spin très coopérative avec une boucle d'hystérèse de 16 K centrée à 176 K. L'effet de la déshydratation sur les propriétés photomagnétiques du système est tout aussi drastique. Les deux formes peuvent être presque entièrement excitées dans leur état HS par effet LIESST. Le composé trihydraté affiche une relaxation graduelle vers l'état fondamental BS associée à une valeur de  $T(\text{LIESST})$  de 70 K tandis que le sel anhydre présente une valeur  $T(\text{LIESST})$  de 110 K et une relaxation plus abrupte. Par conséquent, non seulement le degré d'hydratation de  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  détermine ses propriétés de transition de spin, allant d'une conversion graduelle à une transition de spin hautement coopérative avec hystérèse mais affecte également la gamme de températures sur laquelle un état HS métastable induit par la lumière peut être maintenu.

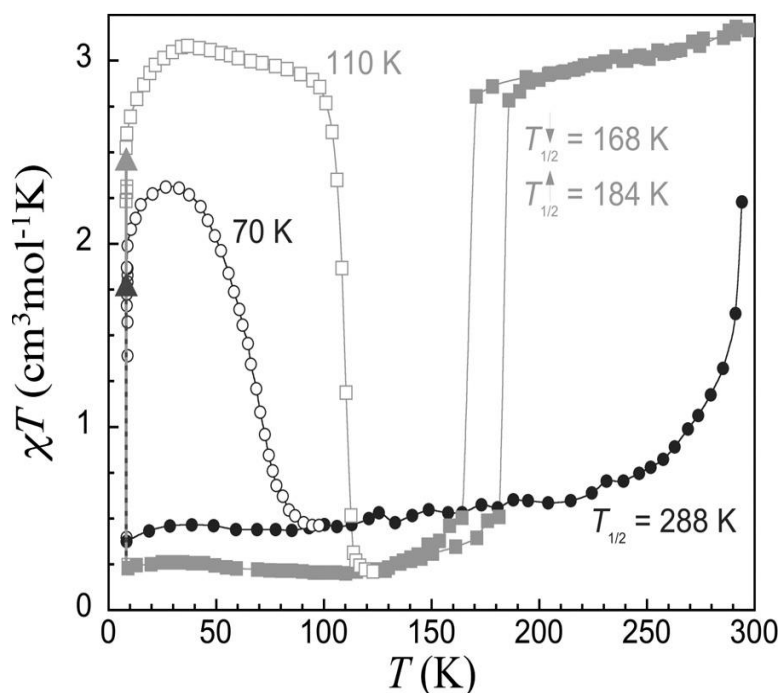


Figure I.29. Propriétés magnétique et photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (cercle :  $x=3$  ; carré :  $x=0$ ) [58]

L'étude de la famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) était très intéressante car elle a permis de comparer un ensemble de composés possédant la même sphère de coordination.

Seul l'anion ou le degré de solvatation change. Sur la **figure I.16**, nous avons déjà souligné dans la partie précédente que les familles de composés avaient tendances à s'aligner sur une même droite d'équation  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3.T_{1/2}$ . Concernant les composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ , ils sont tous placés sur la même droite  $T_0 = 150\text{K}$ . L'obtention de cette droite liée essentiellement à une famille a conduit à l'hypothèse que la denticité et la rigidité de la sphère de coordination jouaient un rôle prépondérant dans la durée de vie de l'état photo-induit. Les propriétés photomagnétiques des composés sont régies par certaines tendances structurales intramoléculaires (rigidité, distorsion) et intermoléculaires (empilement, interactions intermoléculaires...).

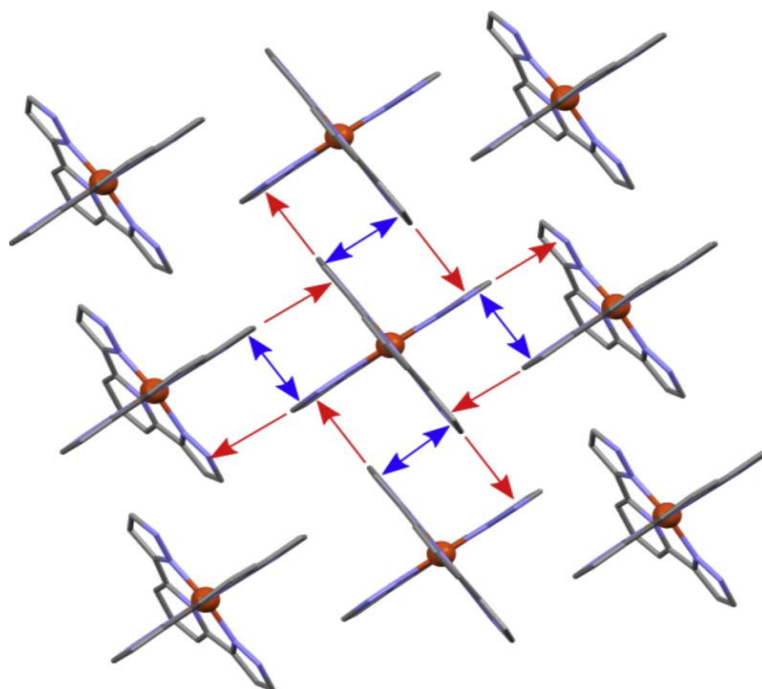
### **I.2.5 Aspects structuraux des systèmes à base $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$**

Une description de la structure de ces sels peut être effectuée en mettant l'accent sur les deux caractéristiques les plus saillantes qui la caractérisent. La première caractéristique est l'empilement de type terpyridine, qui organise les cations  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  sous forme de feuilles à travers un réseau d'interactions intermoléculaires  $\pi$ - $\pi$  et C H... $\pi$  (**Figure I.30**). Les systèmes peuvent cependant s'écarter de ce motif d'empilement, situation qui peut être provoquée accidentellement par des interactions avec des solvants dans le réseau ou délibérément par l'utilisation d'anions "exotiques", tels que  $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{L})(\text{ox})_2]^-$ , entre autres. L'autre caractéristique qui peut être utilisée pour analyser la structure se concentre sur la forme et les distorsions qui peuvent se produire dans les cations  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  eux-mêmes, et leur incidence sur l'état de spin et les propriétés magnétiques.

#### **I.2.5.1 Réseau « idéal » de type terpyridine**

L'empilement préféré de ces systèmes est de type « terpyridine ». Scudder et ses collaborateurs ont démontré que ce motif était prédominant dans les composés de formule générale  $[\text{M}(\text{L})_2]$  où le complexe présente une stéréochimie octaédrique induite par deux ligands tridentes aromatiques L [**103,104**]. Ils ont détaillé cet empilement dans le complexe modèle  $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$  (terpy = terpyridine). Il se compose d'interactions intermoléculaires entre les cations  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  en forme de croix conduisant à la formation de réseaux coplanaires (**Figure I.30**). Chaque cation interagit avec quatre voisins par des interactions  $\pi$ - $\pi$  face à face (flèches bleues à double tête sur la figure); Et par les interactions C H... $\pi$ , soit comme donneur ou accepteur (flèches rouges sur la figure) [**103, 105,106,110**].

Comme résultat de cette organisation, les participants potentiels à la liaison hydrogène pointent vers l'extérieur sans influencer la formation des feuillets. L'interaction entre ceux-ci est alors médiée par des interactions hydrogène entre les cations entre eux et les anions ou molécules de solvant qui se trouvent dans le réseau. Il peut également y avoir des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridyls des ligands de couches voisines, bien que la présence de molécules de solvant et d'anions provoque souvent un déplacement mutuel des cations, empêchant l'établissement d'un tel contact.



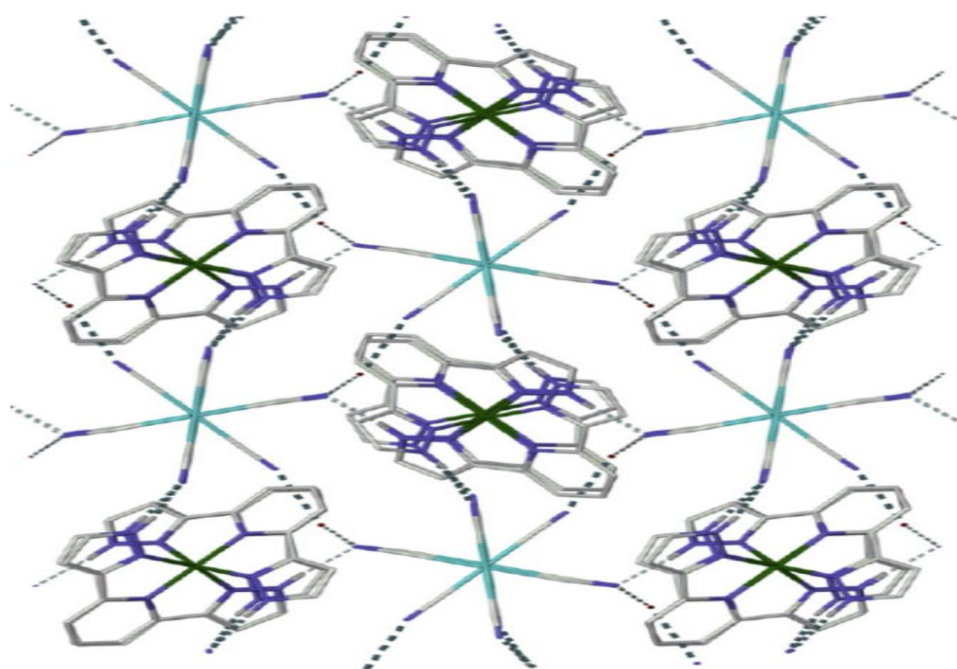
**Figure I.30.** Illustration de l'empilement de type terpyridine du composé  $Fe(3-bpp)]Cl_2 \cdot 6.5H_2O$  [106]. Les flèches bleues à double tête correspondent aux interactions  $\pi$ - $\pi$ , tandis que les flèches rouges à une tête correspondent aux interactions  $C-H \dots \pi$ .

### I.2.5.2 Déviations par rapport à l'empilement de type terpyridine

L'empilement cristallin dans les sels de  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$  peut dévier de celui de type terpyridine lorsque des anions volumineux sont insérés, stratégie souvent utilisée pour rechercher des systèmes à transition de spin multifonctionnels.

Par exemple, les anions cyanométallate ou thiocyanométallate ont été combinés avec les cations  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$ , pour tenter d'observer simultanément la fluorescence des anions avec les propriétés de transition de spin des cations [107]. L'empilement cristallin de l'un des sels

obtenus, du type  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]_2[\text{M}(\text{CN})_2][\text{M}_3(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ) est présenté dans la **figure I.31** (pour  $\text{M} = \text{Ag}$ ) [107]. On constate un réseau de liaisons hydrogène étendu qui relie les cations aux anions et aux molécules d'eau en chaînes (3 chaînes allant chacune du haut vers le bas sur la figure) et ces chaînes sont liées par des sites anioniques désordonnés liés par des liaisons hydrogène soit directement au cation, soit au réseau des molécules de l'eau (4 chaînes allant de gauche à droite sur la figure). Malgré ce réseau d'interactions intermoléculaires, la longue distance séparant les sites cationiques implique que ce réseau est relativement faible. Ceci peut expliquer les conversions de spin graduelles qui ont été observées dans chaque cas.

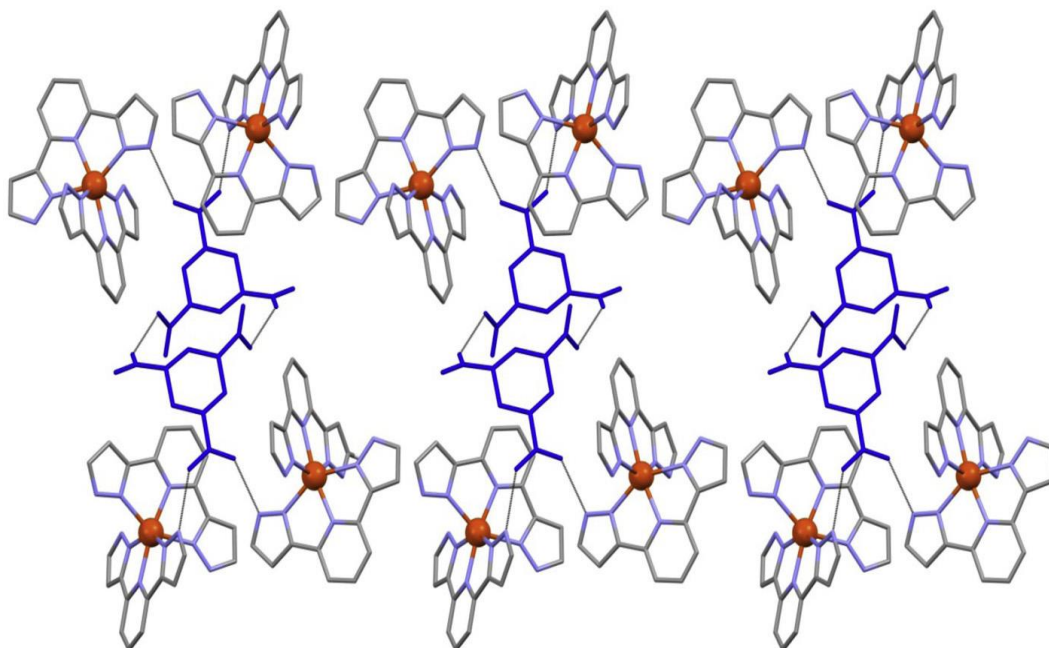


**Figure I.31.** (haut) réseau de liaisons hydrogène 2D observé dans  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}_3(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; [107].

Dans un autre exemple, Coronado et ses collaborateurs ont cherché à utiliser un anion polycarboxylate, le cyclohexanetricarboxylate (chtc), pour construire une structure nanoporeuse afin d'exploiter la réversibilité de l'hydratation / déshydratation qu'ils avaient observée dans les composés  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2][\text{Cr}(\text{phen})(\text{ox})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$ . Dans le composé  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2](\text{chtc}) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , les anions chtc sont protonés, conduisant à la formation de liaisons hydrogène entre deux anions 'chtc' [112]. Ces paires d'anions 'chtc' interagissent ensuite avec des cations  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]^{2+}$  chacun par liaison hydrogène aux anneaux pyrazolyle (**Figure I.32**). Le système pentahydraté



était HS, mais pouvait être déshydraté à 324 K, conduisant à un sel anhydre qui présentait une transition de spin avec une boucle d'hystérèse de 17 K centrée autour de 321K.



**Figure I.32.** Les liaisons H observées dans le composé  $[Fe(3-bpp)_2](chtc) \cdot 5,5H_2O$ . [112] Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau ont été omis pour la clarté, et les anions chtc sont de couleur bleu foncé. Figure faite en utilisant le fichier cif obtenu par le biais de la CSD.

### I.2.5.3 Corrélations magnéto-structurales

La combinaison de la structure du ligand et les forces d'empilement déterminent la géométrie locale autour du centre Fe (II) dans les systèmes à conversion de spin [21]. La déformation de l'octaèdre se manifeste principalement par une compression tétraédrique. Cette compression est typique des complexes  $[Fe(L_{NNN})_2]^{2+}$  contenant deux ligands de type triimine en position méridionale. La déformation de l'octaèdre peut être quantifiée par l'estimation du paramètre de distorsion  $\Sigma$  qui quantifie l'écart à l'octaèdre parfait [113, 114]. La valeur idéale de ce paramètre par rapport à l'octaèdre parfait est ( $\Sigma = 0^\circ$ ). Lorsque cette valeur est autour de  $90^\circ$  suggère que l'ion Fe(II) se trouve dans l'état BS, contre  $140^\circ$  pour l'état HS.

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\Phi_i - 90|) \quad (\text{Eq I. 11})$$

Où  $\Phi_i$  représente l'ensemble des angles N-Fe-N

Une évaluation préliminaire de ce paramètre pour la famille des complexes à base de 3-bpp a été réalisée [12]. Le **tableau I.2** rassemble les valeurs du paramètre de distorsion  $\Sigma$  de certains composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  et leurs états de spin.

*Tableau I.2. Paramètre de distorsion des composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$*

Composé	$\Sigma(^{\circ})$	Spin (T/K)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}</math></b>	96.17	BS (294)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{phen})(\text{ox})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}</math></b>	90.75	BS(180)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{phen})(\text{ox})_2]_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{MeOH}</math></b>	157.76	HS(180)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	149.17	HS(180)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	146.99	HS(294)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{SeCN})_2</math></b>	147.17	HS(294)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></b>	94.19	BS(294)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})</math></b>	131.27	MIXE(150)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]</math></b>	102.41	BS(100)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	98.85	BS(150)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	99.58	BS(100)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}</math></b>	130.94	MIXE(150)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	95.6	BS(294)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></b>	94.43	BS(294)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{ox})_2] (\text{ClO}_4) \cdot \text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	143.68	HS(180)
<b><math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Cr}(\text{phen})(\text{ox})_2] (\text{ClO}_4) \cdot 1.5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	149.64	HS(180)

Il est bien clair que les composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  ne forment pas des octaèdres parfaits ( $\Sigma=0^{\circ}$ ). Globalement, dans l'état BS, ces composés présentent un paramètre  $\Sigma$  proche de  $90^{\circ}$ , tandis que dans l'état HS,  $\Sigma$  est proche de la valeur  $140^{\circ}$ .



### **I.3 Stratégie de recherche**

L'un des défis rencontrés par les chercheurs travaillant dans le domaine des composés à CS est d'obtenir des matériaux présentant une large hystérèse autour de la température ambiante. Dans le chapitre I, il a été montré que l'hystérèse était liée à la coopérativité entre les complexes à CS : plus la coopérativité est forte, plus il est possible d'espérer obtenir une large hystérèse. Dans le chapitre II, certaines propriétés des complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  ont été discutées. En particulier, le rôle des hydrogènes liés aux atomes d'azote des groupements pyrazole a été mis en évidence. Ces hydrogènes sont en effet à même de former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules, telles que des molécules de solvant ou des contre-anions, renforçant la coopérativité au sein du système.

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser à l'influence du contre-anion sur la coopérativité. Afin de pouvoir comparer les différents anions utilisés, tous les systèmes à CS utilisés seront basés sur le même complexe de Fe(II), à savoir le complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ . Des anions de différentes charges et géométrie seront utilisés.

Plusieurs mono-anions seront utilisés tels que :

- Les anions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{ReO}_4^-$  : ces deux anions possédant une géométrie tétraédrique, ils pourront former des liaisons hydrogènes dans les trois directions de l'espace, avec l'espoir de renforcer la coopérativité.
- Les anions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  : ces deux anions de géométrie linaires pourront eux aussi former des liaisons hydrogènes *via* les azotes des cyanures. Ces mono-anions pourront former des liaisons  $\text{N}(\text{pyrazole})-\text{H}\cdots\text{N}(\text{cyanure})$  particulièrement fortes (les énergies de liaisons sont typiquement de 8 kJ/mol pour les liaisons hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et 13 kJ/mol pour les liaisons hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ ).
- L'anion  $\text{BPh}_4^-$  : cet anion ne pouvant former de liaison hydrogène (absence d'un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif ou d'une paire libre), l'influence des interactions  $\pi-\pi$  pourra ainsi être étudiée.

Ces mono-anions possèdent des distributions de densité électronique différentes et donc une polarité différente. Cela permettra d'appréhender la contribution électrostatique de la coopérativité.

Deux di-anions seront utilisés :  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  et  $\text{Hg}(\text{SeCN})_4^{2-}$ . Les propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés obtenus à partir de ces deux anions seront comparées avec les propriétés obtenues avec les mono-anions. En effet, la charge de l'anion peut avoir une forte influence sur les propriétés des composés étudiés. Par exemple, l'électroneutralité des solides impose la présence de deux mono-anions par complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  dans la structure, un seul di-anion par complexe de  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  étant suffisant pour compenser la charge. Dans ce dernier cas, le plus faible rapport entre le nombre de complexes cationiques et le nombre d'anion permet de supposer que les cations présenteront une concentration volumique plus importante dans le solide que dans le cas des mono-anions. Cette plus forte concentration pourra entraîner de plus fortes interactions entre complexes de fer et ainsi une plus forte coopérativité.

Il est à noter que ces deux di-anions peuvent présenter des propriétés de fluorescence. Les composés obtenus à partir de ces di-anions et de complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  pourront donc être des composés multifonctionnels (CS et fluorescence).

Dans la partie II de ce manuscrit, nous décrirons dans un premier chapitre les composés comportant des mono-anions dans la structure et dans un second chapitre les composés à base de di-anions.

## Bibliographie

- [1] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 259; L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei.*, **1931**, 13, 809; L. Cambi, L. Szego, A. Cagnasso., *Atti. Accad. Naz. Lincei.*, **1932**, 15, 266; L. Cambi, L. Szegö, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei.*, **1932**, 15, 329; L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1937**, 70B, 2067.
- [2] J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc.*, **1956**, 235A, 23.
- [3] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 538.
- [4] R. C. Stoufer, D. H. Bush, W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732.
- [5] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [6] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc.*, **1964**, 280A, 235.
- [7] H. Werner, B. Ulrich, U. J. Schubert, *Organomet. Chem.*, **1985**, 27, 27.
- [8] E. König, K. Madeja, K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1146.
- [9] J.G. Haasnoot, G. Vos, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.*, **1977**, 32b, 1421.
- [10] R. C. Stoufer, D. W Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1167; D. Gatteschi, C. A. Ghilardi, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3023; J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 589; J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 255; J. Faus, M. Julve,; F. Lloret, J. A. Real, Sletten, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5535; K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schrober, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5457.
- [11] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7833; M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669; D. Cozack, F. Gauvin, *Organomet.*, **1987**, 6, 1912.
- [12] W. Kläui, *Chem. Comm.*, **1979**, 700; P. Gütllich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3704; W. Eberspach, E. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 915; G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2722; W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütllich, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3977.
- [13] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241; L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503.
- [14] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey,; G. W. Smith, *Chem. Comm.*, **1989**, 1322; M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1993**, 54, 421.
- [15] H. L. Schäfer, G. Gliemann, Basic principles of ligand field theory, *Wiley-Interscience.*, **1969**, 60; C. K. Jørgensen, *Thèse de l'université de Copenhague.*, **1957**; E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.

- [16] P. Guionneau, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 382
- [17] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119
- [18] P. Gülich, H. Köppen, G. Steinhäuser, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 74, 475; P. Guionneau, J. F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard,; O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985.
- [19] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121.
- [20] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst.*, **2003**, B59, 479.
- [21] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 97.
- [22] G. Caroline, *thèse de doctorat, Université Lyon 1*, **2007**.
- [23] R. J. Wei, Q. Huo, J. Tao, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 8940.
- [24] A. Bousseksou, H. C. Machado, F. Varret, *J. Phys. I France.*, **1995**, 5, 747.
- [25] V. A. Money, C. Carbonera, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, J. F. Létard, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5503.
- [26] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, n°6, 545-553.
- [27] A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1837.
- [28] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.
- [29] D. C. Fisher, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825.
- [30] C. B. Barger, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 1624.
- [31] G. J. Long, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 608.
- [32] Y. Garcia, P. J. Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2426.
- [33] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gutlich, *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104 B, 5046.
- [34] S. Usha, R. Srinivasan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys.*, **1985**, 100, 447; M. Konno, M. Mikami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 339; E. König, G. Ritter, H. Grunsteudel, J. Dengler, J. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 837; P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J. F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. C. R. Chasseau, *Acad. Sci. Paris.*, **2001**, 4, 161.
- [35] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gutlich, *J. Phys. Chem.*, **2004**, 108 B, 77203.

- [36] G. Molnar, T. Guillon, N. Ould Moussa, L. Rechinat, T. Kitazawa, M. Nardone, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 423, 152.
- [37] R. Hinek, H. Spiering, P. Guetlich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1435.
- [38] Y. Qi, E. W. Muller, H. Spiering, P. Gutlich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 101, 503.
- [39] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J.*, **2000**, 13 B, 451.
- [40] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1; S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174; S. Decurtins, P. Guetlich, C. P. Koehler, H. Spiering, *Chem. Comm.*, **1985**, 430.
- [41] J. Zarembowitch, C. Roux, *Brevet Français.*, 9205928 : **1992**.
- [42] J. Zarembowitch, C. Roux, M. L. Boillot, R. Claude, J. P. Itie,; A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 247; M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaes, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 47.
- [43] C. Roux, *Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay.*, **1992**; C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273.
- [44] J.J. McGarvey, I., J. Lawthers, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 906.
- [45] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543.
- [46] F. Varret, K. Boukheddadan, E. Codjovi, C. Enachescu, J. Linares, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 199.
- [47] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 155.
- [48] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2918.
- [49] C. L. Xie, N. D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6981.
- [50] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4245.
- [51] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 8710.
- [52] A. Hauser, J. P. Adler, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 152, 468.
- [53] T. Buchen, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 220, 262.
- [54] J. F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115.
- [55] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 65.
- [56] R. H. Herber, L. M. Casson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 847.
- [57] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4432.

- [58] S. Marcén, *thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2002**.
- [59] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. Sanchez Costa, S. Marcen, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Capes, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4582.
- [60] M. Sorai, S. J. Seki, *Phys. Chem. Solids.*, **1974**, 35, 555.
- [61] J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey, F. Varret, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 85.
- [62] E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 1985, 85, 219.
- [63] O. Kahn, *Molecular Magnetism, VCH, New York.*, **1993**.
- [64] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
- [65] M. Sorai, J. Enslin, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 18, 199.
- [66] P. Gülich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhäuser, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2509.
- [67] P. Gülich, R. Link, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3977.
- [68] H. Bolvin, O. Hkan, *Mol. Cryst. Liq. Crust.*, **1993**, 234, 275.
- [69] M. Kepenkian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B.*, **2009**, 79, 094428 (a)  
M. Kepenkian, B. Le Guennic, V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11498 (b)
- [70] V. Legrand, S. Pillet, M. Souhassou, N. Lugan, C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13921.
- [71] P. Ganguli, P. Gülich, E.W. Müller, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3429.
- [72] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Mater.*, **1989**, 1, 1089.
- [73] Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, P. Gülich, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4992.
- [74] Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6357.
- [75] K. Drabent, Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, **2001**, 1254.
- [76] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12382.
- [77] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, 12, 207.
- [78] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch, Teil B.* 1977, 32, 1421.
- [79] J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Coddjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolrière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404.

- [80] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1833.
- [81] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 980.
- [82] J. Moscovici, A. Michalowicz, *Fourth TMR-TOSS-Meeting. Bordeaux, France*, **2001**.
- [83] P. Gülich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 419.
- [84] W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2971.
- [85] J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, 268, 265.
- [86] G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3149
- [87] T. Büchen, P. Gülich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1134.
- [88] J. F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10861-10862.
- [89] Z. J. Zhong, J. Q. Tao, Z. Yu, C. Y. Dun, Y. J. Liu, X. Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 327.
- [90] M. Marchivie, Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, h  $\nu$ ), *Thèse Université Bordeaux I*, **2003**.
- [91] N. P. Tatianna, *thèse de doctorat, Université Bordeaux I*, **2002**.
- [92] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Letard, D. Chasseau, *Acta Cryst.*, **2005**, B61, 25.
- [93] O. Roubeau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 144.
- [94] Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wieczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. L. C. R. Rudolf, *Acad. Sci. Paris. Série Iic.*, **1998**, 523.
- [95] S. M. Neville, B. A. Leita, D. A. Offermann, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. W. Chapman, G. J. Halder, K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1073.
- [96] E. König, G. Ritter, K. Madeja, A. J. Rosenkranz, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 2877.
- [97] E. König, G. Ritter, W. Irler, B. J. Kanellakopoulos, *Phys. Solid State Phys.*, **1977**, 10C, 603.
- [98] K. Madeja, E. J. König, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, 25, 377.
- [99] H. A. Goodwin, K. H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 139, 470.
- [100] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1988**, 41, 1645.



- [101] K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 869.
- [102] K. H. Sugiyarto, K. Weitzner, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1997**, *50*, 869.
- [103] E. Coronado, M.C. Giménez-López, C. Giménez-Saiz, J.M. Martínez-Agudo, F.M. Romero, *Polyhedron.*, **2003**, *22*, 2375.
- [104] E. Coronado, J. C. Dias, M. C. Giménez-López, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez- Garcia, *J. Mol. Struct.*, **2008**, *890*, 215.
- [105] M. Clemente-León, E. Coronado, M. Carmen Giménez-López, F.M. Romero, S. Asthana, C. Desplanches, J.-F. Létard, *Dalton Trans.*, **2009**, 8087.
- [106] M.C. Giménez-López, M. Clemente-León, E. Coronado, F.M. Romero, S. Shova, J.-P. Tuchagues, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2783.
- [107] P. King, J.J. Henkelis, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *Polyhedron*, **2013**, *52*, 1449.
- [108] I.A. Gass, S.R. Batten, C.M. Forsyth, B. Moubaraki, C.J. Schneider, K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2058.
- [109] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S.J. Teat, G. Aromi, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 11703.
- [110] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2880.
- [111] S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H.A. Goodwin, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *358*, 87.
- [112] E. Coronado, M. Carmen Giménez-López, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, *11*, 2198.
- [113] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. Goeta, J-F. Létard, J. A-K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Series II. C.*, **2001**, *4*, 161.
- [114] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2493.



## **PARTIE II**

# **COMPLEXES DE Fe(II) A BASE DE MONOANIONS**

*II.1. Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl) pyridine (3-bpp)*

*II.2. Complexes de Fe(II) à base d'anions oxygénés  $ReO_4^-$ ,  $ClO_4^-$*

*II.3. Complexes de Fe(II) à base d'anions cyanurés  $Ag(CN)_2^-$ ,  $Au(CN)_2^-$*

*II.4. Complexes de Fe(II) à base d'autres anions  $BPh_4^-$*

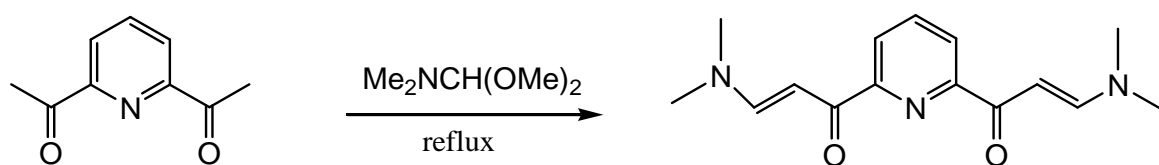
*II.5. Discussions*

*II.6. Conclusion*

*Bibliographie*

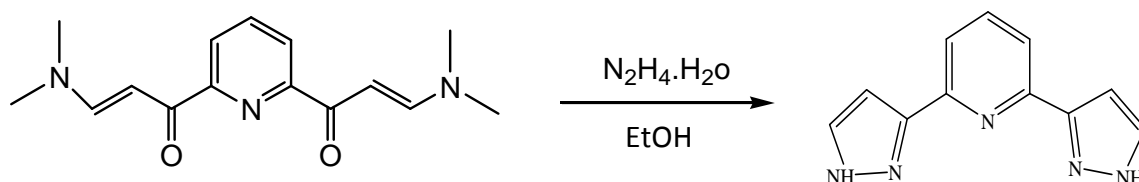
## II.1 Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp)

La synthèse du bpp est réalisée en deux étapes suivant le mode opératoire décrit par Lin et Lang [1]. La première étape concerne la synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one] (**Schéma II.1**). 5 g ( $3,06 \cdot 10^{-2}$  mol) d'une suspension de 2,6-diacétylpyridine dans 10 ml ( $7,7 \cdot 10^{-2}$  mol) de diméthyl acétal N,N-diméthylformamide est portée au reflux pendant 10 h. Le milieu réactionnel est alors refroidi. Le solide jaune pâle obtenu est filtré et lavé trois fois avec l'éther di-éthylique. Rendement : 77 %. Analyse centésimale : Calculé (%) C 65,91 ; H 7,01 ; N 15,37 ; Trouvé (%) C 65,55 ; H 7,11 ; N 15,07.



**Schéma II.1.** Synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one]

La deuxième étape correspond à une addition nucléophile avec cyclisation par déshydratation. Elle consiste en l'obtention de la 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp) à partir du produit précédent et de l'hydrazine (**Schéma II.2**). 3 mL ( $6 \cdot 10^{-2}$  mol) d'hydrate d'hydrazine sont ajoutés à une suspension de 3 g ( $10^{-2}$  mol) de 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propène-1-one] dans 10 mL d'éthanol. L'ensemble est agité pendant 3 h à température ambiante. L'ajout de 50 mL d'eau glacée provoque l'apparition d'un précipité blanc qui est filtré et lavé trois fois à l'eau froide, puis recristallisé dans un minimum de méthanol à chaud. Rendement : 70 %. Analyse centésimale : Calculé (%) C 62,55 ; H 4,29 ; N 33,16 ; Trouvé (%) C 62,53 ; H 4,45 ; N 33,53.



**Schéma II.2.** Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp).

## II.2 Complexes de Fe(II) à base d'anions oxygénés $\text{ReO}_4^-$ , $\text{ClO}_4^-$

Les dérivés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{S}$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot x\text{S}$  ( $\text{S}$  = solvant de cristallisation) sont deux nouveaux composés. Leurs synthèses et les analyses centésimales sont décrites dans la suite. La perte de molécules de solvation a été suivie par analyse thermogravimétrique et la teneur en eau calculée. La structure a été élucidée. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques ont été déterminées avant et après désolvation.

### II.2.1 Synthèse des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{S}$ (1), et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot x\text{S}$ (2)

Les complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{S}$  (1), et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot x\text{S}$  (2) ont été obtenus en suivant la même procédure : dans un ballon bicol placé sous atmosphère d'azote, 20 mg ( $10^{-4}$  mol) de chlorure de fer(II) tétrahydraté sont ajoutés à 42,2 mg de ligand bpp ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol) solubilisé dans 6 ml du méthanol préalablement distillé. La solution devient alors rouge-marron. Après quelque minutes d'agitation, nous ajoutons alors 6 ml d'une solution aqueuse de  $\text{NaClO}_4$  (24,49 mg,  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) ou  $\text{KReO}_4$  (57,86 mg,  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) au mélange réactionnel. Aucun précipité n'est observé et la solution résultante est mise à évaporer lentement à température ambiante. Au bout de deux semaines, des cristaux rouges-marrons apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air. Rendement : 50,2 mg (74,15%) pour 1 et 90 mg (91,95%) pour 2.

### II.2.2 Analyse centésimale des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{S}$ (1), et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot x\text{S}$ (2)

Pour obtenir des informations concernant la composition des monocristaux obtenus, des analyses élémentaires des deux composés (1 et 2) ont été réalisées et sont reportées dans le **tableau II.1**. Les analyses élémentaires révèlent la présence de molécules de solvant dans la structure.

*Tableau II.1. Analyses élémentaires expérimentales pour les complexes 1 et 2.*

<i>composé</i>	Calculé %			Théorique %		
	C	H	N	C	H	N
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1)	37,38	3,74	18,91	37,41	3,69	18,97
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)	25,83	2,47	13,64	25,58	2,34	13,56

### II.2.3 Etude structurale des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1), et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

#### II.2.3.1 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1)

Les cristaux du composé **1** sont de couleur rouge foncé et ont la forme de prismes. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X à 120 K. A cette température, le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1. Les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le **tableau II.2**.

*Tableau II.2. Données cristallographiques du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$  à 120 K*

<b>Formule</b>	$\text{FeC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$	<b><math>V/\text{Å}^3</math></b>	3009.3(3)
<b>Masse moléculaire g /mole</b>	754,26	<b>Z</b>	1
<b>Système cristallin</b>	triclinique	<b>T/ K</b>	120(2)
<b>Groupe d'espace</b>	P -1	<b><math>\rho_c</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.644
<b><math>a/\text{Å}</math></b>	8.2913(5)	<b>Domaine angulaire <math>\theta^\circ</math></b>	2.595-26.247
<b><math>b/\text{Å}</math></b>	8.3844(5)	<b>Nb Réflexions total</b>	42716
<b><math>c/\text{Å}</math></b>	43.345(2)	<b>Gof</b>	1.049
<b><math>\alpha^\circ</math></b>	90.680(3)	<b>Contraintes / paramètres</b>	0/801
<b><math>\beta^\circ</math></b>	92.748(3)	<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}</math></b>	2.241 /-1.447
<b><math>\gamma^\circ</math></b>	90.799(3)	<b><math>R_1/wR_2(I&gt;2\sigma(I))^a</math></b>	0.2021/0.4373
		<b><math>R1/wR2</math> (toutes données)<sup>a</sup></b>	0.2468/0.4586

L'unité asymétrique de ce complexe fait intervenir deux cations métalliques Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants qui forment deux molécules différentes A et B possédant des structures moléculaires très proches, ainsi que cinq molécules d'eau et deux molécules de méthanol co-cristallisées. Quatre anions  $\text{ClO}_4^-$  jouent le rôle de contre-ion (**Figure II.1**). L'environnement des cations métalliques présente ainsi des pseudo-octaèdres de type  $[\text{FeN}_6]$  dans lesquels l'ion Fe(II) est coordonné à six atomes d'azote appartenant à deux groupes pyridine et quatre groupes pyrazol. Les deux ligands bpp sont en position méridionales d'un octaèdre distordu. Globalement la structure moléculaire est proche de celles préalablement décrites pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2],  $\text{Fe}(\text{bpp})_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2],  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3],  $\text{Fe}(\text{bpp})_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4],  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ [4] et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5].

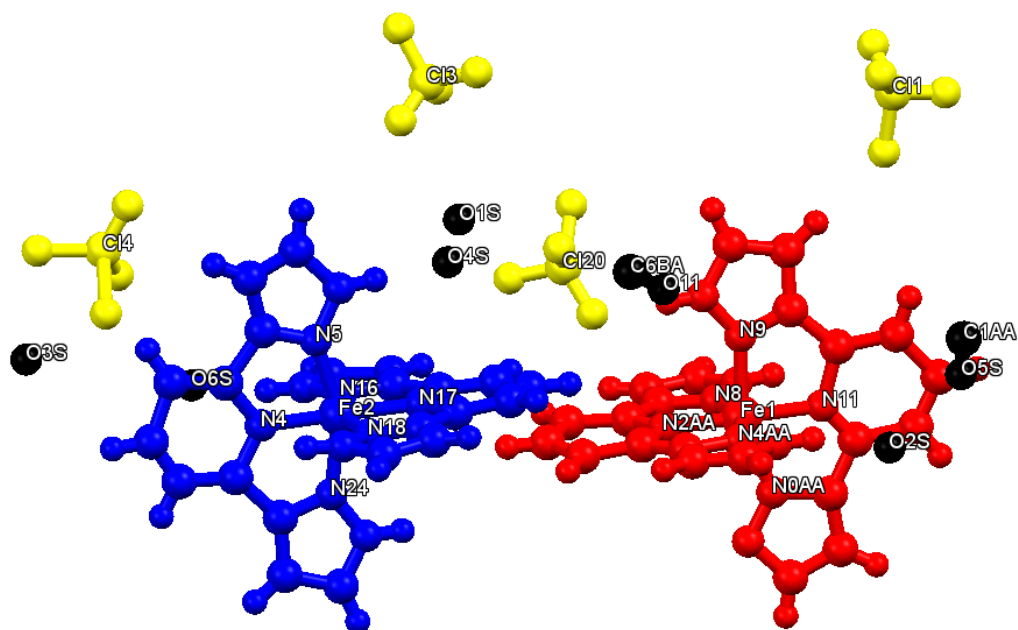


Figure II.1. Unité asymétrique du composé  $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$  à 120 K.

Tableau II.3. Angles de liaison principaux dans le complexe  
 $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$

Liaison	Angle (°)	Liaison	Angle (°)
N8 Fe1 N0AA	89.8(5)	N4 Fe2 N5	78.4(6)
N8 Fe1 N4AA	159.2(4)	N4 Fe2 N16	102.0(5)
N8 Fe1 N9	91.8(5)	N4 Fe2 N17	178.8(6)
N2AA Fe1 N8	80.4(4)	N4 Fe2 N18	100.1(5)
N2AA Fe1 N0AA	104.9(6)	N4 Fe2 N24	79.3(6)
N2AA Fe1 N11	177.9(5)	N5 Fe2 N16	93.6(5)
N2AA Fe1 N4AA	78.9(5)	N5 Fe2 N17	101.6(5)
N2AA Fe1 N9	95.6(7)	N5 Fe2 N18	93.3(5)
N11 Fe1 N8	97.9(5)	N5 Fe2 N24	157.6(6)
N11 Fe1 N0AA	73.7(7)	N16 Fe2 N18	157.8(5)
N11 Fe1 N4AA	102.8(5)	N17 Fe2 N16	79.2(6)
N11 Fe1 N9	85.7(7)	N17 Fe2 N18	78.8(6)
N4AA Fe1 N0AA	93.7(5)	N17 Fe2 N24	100.8(6)
N4AA Fe1 N9	92.1(5)	N24 Fe2 N16	89.9(5)
N9 Fe1 N0AA	159.4(8)	N24 Fe2 N18	91.8(5)

Le tableau II.3, récapitulant les principaux angles de liaisons, révèle un environnement octaédrique déformé pour les deux cations métalliques (Fe1 et Fe2). Cette distorsion est essentiellement due à la faible valeur des angles N11-Fe1-N0AA (73,7°) et N4-Fe2-N5 (78,4°) imposée par la coordination du ligand bpp. Cette distorsion est également illustrée par la différence de distance qui est observée pour le Fe-N<sub>py</sub> par rapport à Fe-N<sub>prz</sub>.

Les longueurs de liaison Fe-N<sub>py</sub>, comprises entre 1,884(12) et 1,947(13) Å pour le Fe1 et entre 1,890(13) et 1,953(14) Å pour le Fe2, sont significativement plus courtes que celles des liaisons Fe-N<sub>prz</sub> pour les deux cations métalliques entre 1,952(10) et 2,033(16) Å pour le Fe1 et entre 1,921(13) et 1,977(11) Å pour le Fe2 (**tableau II.4**). La moyenne de l'ensemble des longueurs de liaisons <Fe—N> (1.957 et 1.945 Å), pour chacun des deux centres métalliques, est en accord avec un état bas spin du Fe (II).

**Tableau II.4.** Longueurs des liaisons principales dans le complexe  
[Fe(bpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•2,5H<sub>2</sub>O•MeOH

<b>Liaison</b>	<b>Longueur (Å)</b>
Fe1 N8	1.952(10)
Fe1 N2AA	1.884(12)
Fe1 N0AA	2.033(16)
Fe1 N11	1.947(13)
Fe1 N4AA	1.957(11)
Fe1 N9	1.969(15)
<b>&lt;Fe1-N&gt;</b>	<b>1.957</b>
Fe2 N4	1.890(13)
Fe2 N5	1.921(13)
Fe2 N16	1.974(11)
Fe2 N17	1.953(14)
Fe2 N18	1.977(11)
Fe2 N24	1.954(13)
<b>&lt;Fe2-N&gt;</b>	<b>1.945</b>

La distorsion de l'octaèdre peut être quantifiée par l'estimation du paramètre  $\Sigma$  (**formule II.1**). Par rapport à l'octaèdre parfait ( $\Sigma=0^\circ$ ), la valeur  $\Sigma$  des complexes [Fe(bpp)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>•solv dans l'état BS est en général autour de 90°, contre 140° pour l'état HS. La valeur trouvée dans le complexe **1** ( $\Sigma = 90.3^\circ$  pour le Fe1 et 97.6° pour le Fe2) est en accord avec un état BS de l'ion Fe(II) dans le composé hydraté. Il est à noter que le Fe2 est plus distordu que le Fe1.

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\phi_i - 90^\circ|) \quad \text{Formule II.1}$$

La **figure II.2** représente l'empilement cristallin du composé **1** selon le plan (ab). chaque complexe [Fe(bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> interagit *via* des interactions  $\pi$ - $\pi$  avec quatre complexes de Fe(II) voisins, donnant lieu au motif pseudo-tétragonal de la terpyridine. Les sites de Fe (II) forment des piles le long de l'axe b, la distance entre les plans moyens de pyrazol adjacents est

égale à 3,745 (11) Å. Ces piles alternent le long de la direction a, en établissant des contacts  $\pi$ - $\pi$  plus faibles (3,773 Å). L'ensemble de ces interactions conduit à la formation un réseau 2D.

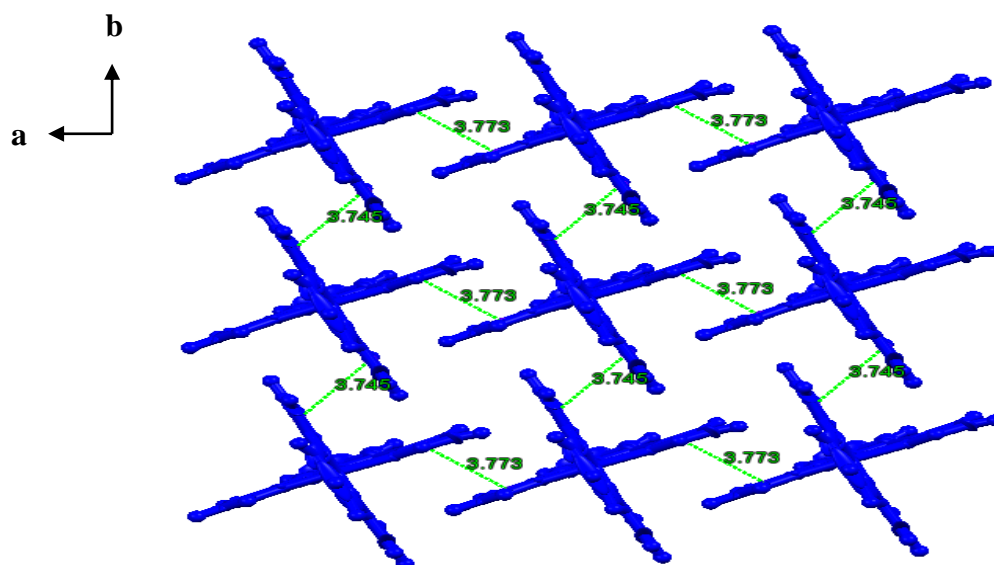


Figure II.2. l'empilement cristallin du composé  $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$  dans le plan (ab).

Les plans (ab) alternent le long de l'axe c par un centre d'inversion et par une translation suivant l'axe b et l'axe a (figure II.3). Les molécules d'anions perchlorate et les molécules du solvant (méthanol et eau) sont placées dans l'espace entre les plans (ab).

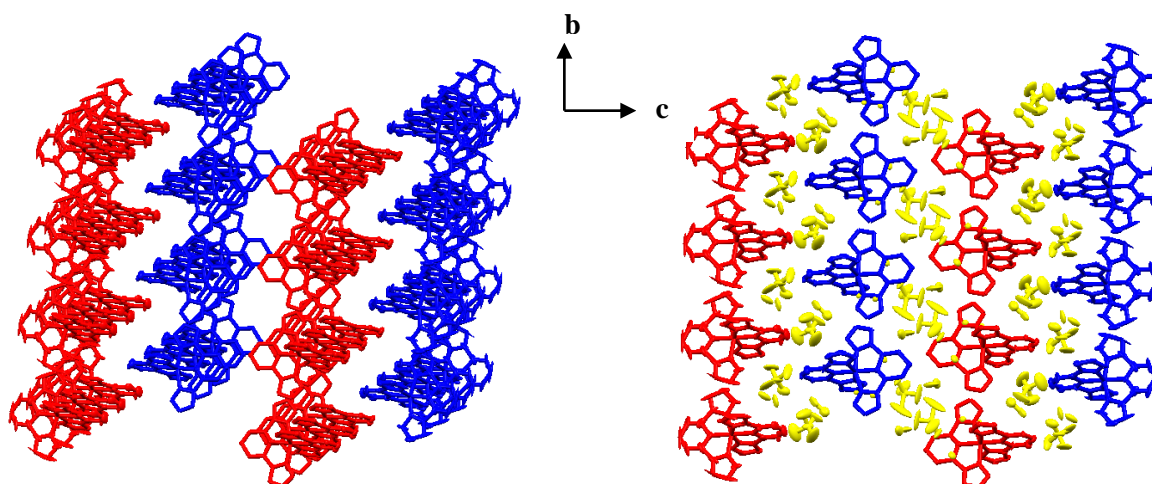
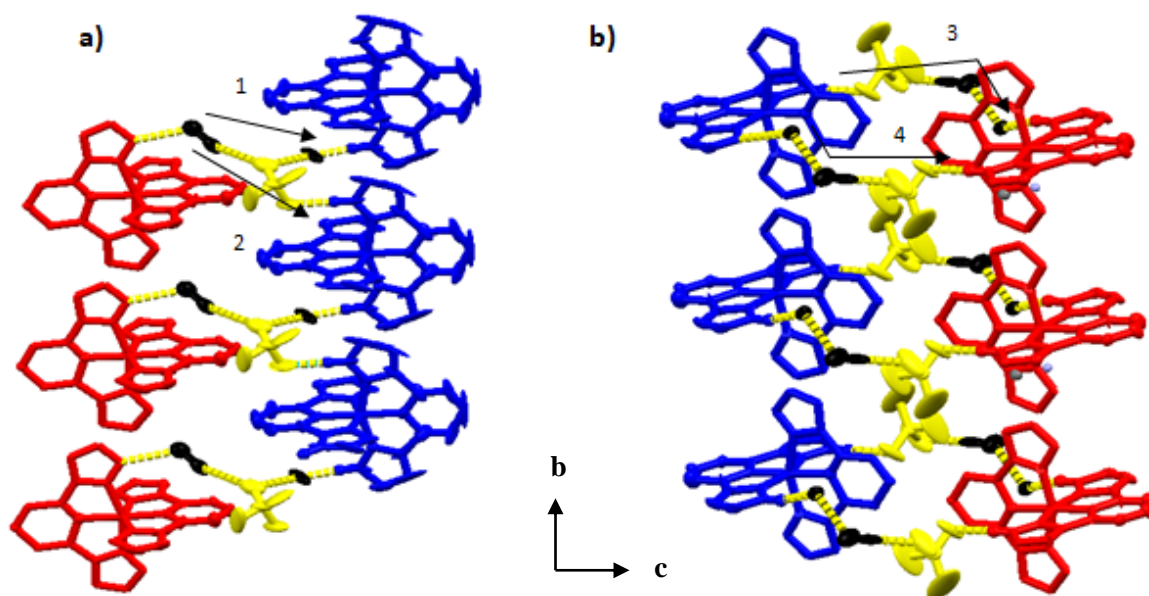


Figure II.3. vue de l'empilement cristallin du composé  $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$  dans le plan (bc).

Les interactions intermoléculaires entre ces plans (ab) sont présentées dans la figure II.4. Entre les deux premiers plans (ab), les complexes  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  interagissent par des liaisons hydrogènes : chaque complexe  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  est lié à deux complexes  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  du



deuxième plan (ab) *via* une molécule de méthanol, un anion de perchlorate et une molécule d'eau (chemin 1) et *via* une molécule de méthanol et un anion de perchlorate (chemin 2). Entre le deuxième et le troisième plan (ab), les complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  interagissent aussi par des liaisons hydrogènes. Chaque complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  est relié à un seul complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  du troisième plan (ab) *via* un anion de perchlorate, une molécule de méthanol, et une molécule d'eau (chemin 3) et *via* une molécule d'eau, une molécule de méthanol et un anion de perchlorate (chemin 4).



**Figure II.4.** Présentations des interactions intermoléculaires a) entre le premier et le deuxième plan (ab). b) entre le deuxième et le troisième plan (ab) suivant l'axe c.

### II.2.3.2 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

Le dérivé **2** cristallise dans un groupe d'espace P-1. Les principaux paramètres cristallographiques issus de la résolution de la structure enregistrée à 250 K sont rassemblés dans le **tableau II.5**. L'unité asymétrique de ce complexe comprend un cation métallique Fe(II), deux ligands bpp, trois molécules d'eau et deux anions  $\text{ReO}_4^-$  non-coordinés. La **figure II.5** montre une vue en perspective de la molécule. L'atome de Fe(II) est entouré par six atomes d'azote appartenant à deux groupes pyridine et quatre groupes pyrazol. Les deux ligands bpp occupent les positions méridionales d'un octaèdre distordu. Contrairement au composé **1**, il n'y a ici qu'un seul site de fer indépendant.



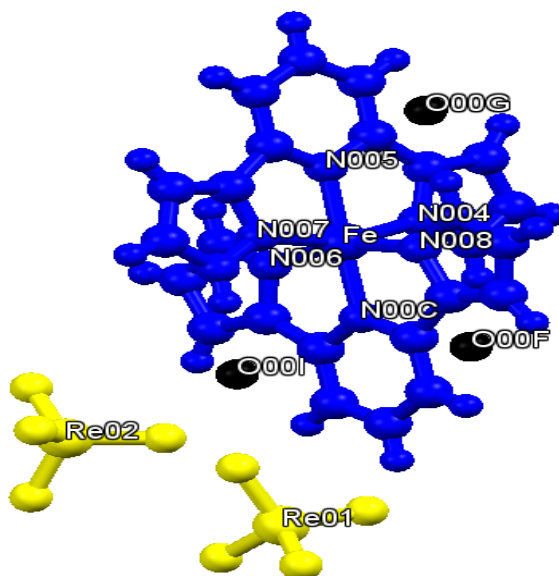

 Figure II.5. Unité asymétrique du composé  $[Fe(bpp)_2](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$  à 250 K

 Tableau II.5. Données cristallographiques du composé  $[Fe(bpp)_2](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$  à 250 K

<b>Formule</b>	FeC <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Re <sub>2</sub>	<b>V/Å<sup>3</sup></b>	1540.83(9)
<b>Masse moléculaire g/mole</b>	1032,74	<b>Z</b>	2
<b>Système cristallin</b>	triclinique	<b>T/ K</b>	250(2)
<b>Groupe d'espace</b>	P -1	<b><math>\rho_c</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,226
<b>a/Å</b>	11.6404(4)	<b>Domaine angulaire <math>\theta^\circ</math></b>	2.446-27.500
<b>b/Å</b>	11.8143(4)	<b>Nb Réflexions total</b>	38737
<b>c/Å</b>	11.9919(4)	<b>Gof</b>	1.079
<b><math>\alpha^\circ</math></b>	107.9610(10)	<b>Contraintes / paramètres</b>	0/421
<b><math>\beta^\circ</math></b>	99.9260(10)	<b><math>\Delta\rho_{max}</math></b>	2.142/-2.675
<b><math>\gamma^\circ</math></b>	91.0420(10)	<b><math>R_1/wR_2(I &gt; 2\sigma(I))^a</math></b>	0.0359/0.0928
		<b><math>R1/wR2</math> (toutes données)<sup>a</sup></b>	0.0505/0.1008

Pareillement au composé **1**, la déformation du polyèdre de coordination du cation métallique se caractérise notamment par les faibles valeurs des angles N5-Fe-N4 (79,7°) et N5-Fe-N7 (79,4°) imposées par la coordination du ligand bpp (**Tableau II.6**). Les distances équatoriales Fe-N<sub>py</sub> comprises entre 1,920(5) et 1,927(5) Å, sont comparables à celles observées dans le complexe **1** et à leurs homologues dans les autres complexes mononucléaires à base du bpp.[**2,3,4,5**]. Cependant, elles sont significativement plus courtes que les liaisons Fe-N<sub>prz</sub> (écart ~ 0,05 Å). La valeur de  $\Sigma$  trouvée est égale à 92,0°. De plus, la distance moyenne  $\langle Fe-N \rangle$  de l'ordre de 1,949 Å est en accord avec un état bas spin du Fe (II) (**Tableau II.7**) comme observé dans le complexe **1**.

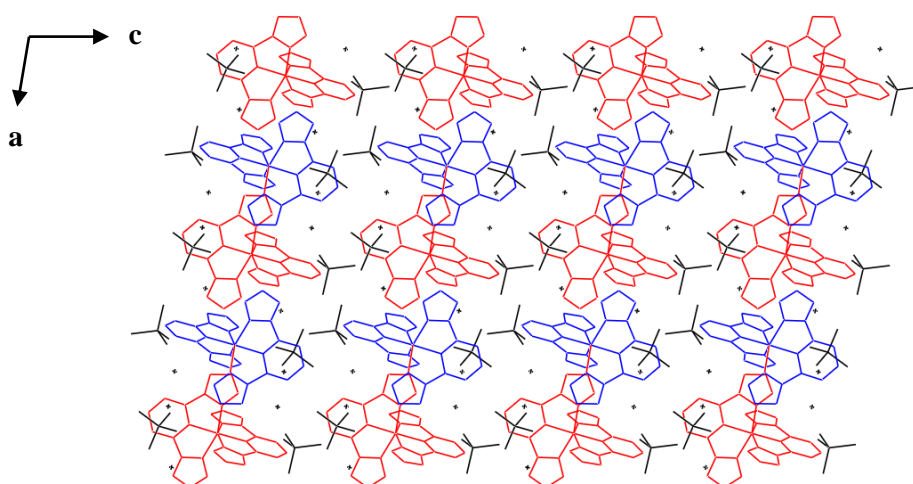
**Tableau II.6.** Angles de liaison principaux dans le complexe  $[Fe(bpp)_2](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Liaison	Angle (°)	Liaison	Angle (°)
N4 Fe N8	92.8(2)	N7 Fe N4	159.2(2)
N5 Fe N4	79.7(2)	N7 Fe N6	91.6(2)
N5 Fe N6	101.3(2)	N7 Fe N8	91.3(2)
N5 Fe N7	79.4(2)	N0C Fe N4	99.1(2)
N5 Fe N8	100.0(2)	N0C Fe N6	79.3(2)
N5 Fe N0C	178.7(2)	N0C Fe N7	101.7(2)
N6 Fe N4	92.0(2)	N0C Fe N8	79.4(2)
N6 Fe N8	158.7(2)		

**Tableau II.7.** Longueurs de liaison principales dans le complexe  $[Fe(bpp)_2](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$

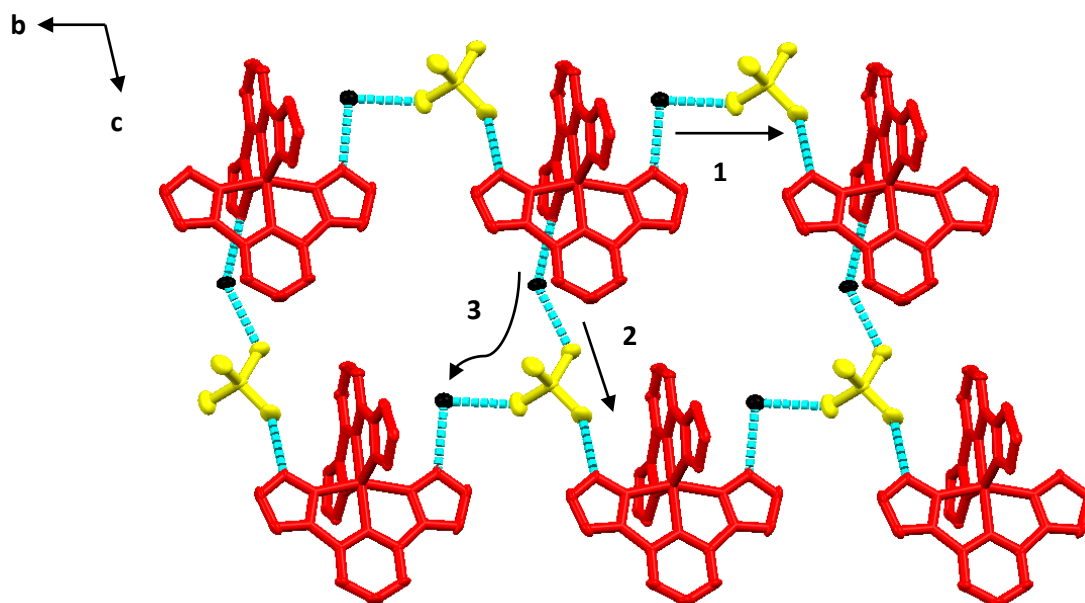
Liaison	Longueur (Å)
Fe N4	1.962(5)
Fe N5	1.920(5)
Fe N6	1.960(5)
Fe N7	1.959(5)
Fe N8	1.965(5)
Fe N0C	1.927(5)
<Fe-N>	<b>1.949</b>

La **figure II.6** représente l'empilement cristallin du composé **2** dans le plan (ac). Sur cette représentation, nous observons clairement que les molécules du complexe forment des chaînes selon les axes a et c. L'espace entre les complexes de Fe(II) est occupé par des anions perrhéate et des molécules d'eau.



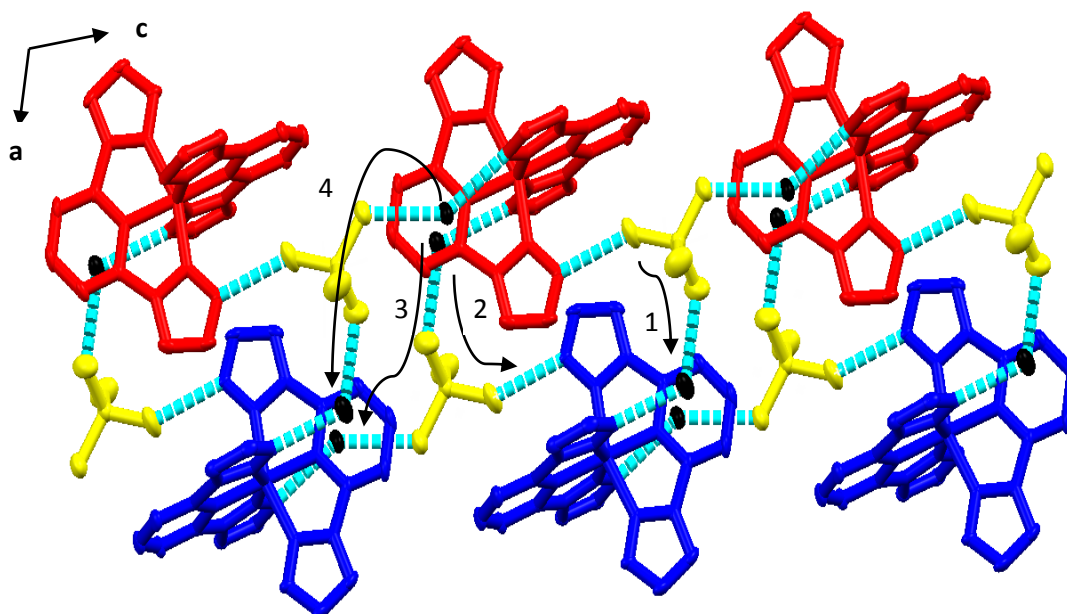
**Figure II.6.** Empilement cristallin du composé  $[Fe(3-bpp)](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$  (vue selon l'axe b)

La **figure II.7** représente les interactions intermoléculaires au sein de l'empilement cristallin du composé **2**. Selon l'axe b, deux complexes de Fe(II) plus proches voisins sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène *via* une molécule d'eau et une molécule de perrhénate (chemin d'interaction 1 de la **figure II.7**) conduisant à la formation d'une chaîne parallèle à cet axe b. Parallèlement à l'axe c, deux complexes de fer proches voisins sont reliés de manière similaire, à savoir par des liaisons hydrogène *via* une molécule d'eau et une molécule de perrhénate (chemin d'interaction 2 de la **figure II.7**), conduisant à la formation d'un réseau bidimensionnel dans le plan bc. En plus des chemins d'interaction précédemment cités, deux complexes proches voisins parallèlement à l'axe c sont aussi reliés par un chemin d'interaction plus long que les deux précédemment décrits (chemin d'interaction 3 de la **figure II.7**). Le long de ce chemin, deux complexes sont reliés *via* des liaisons hydrogène par une molécule de perrhénate et deux molécules d'eau.



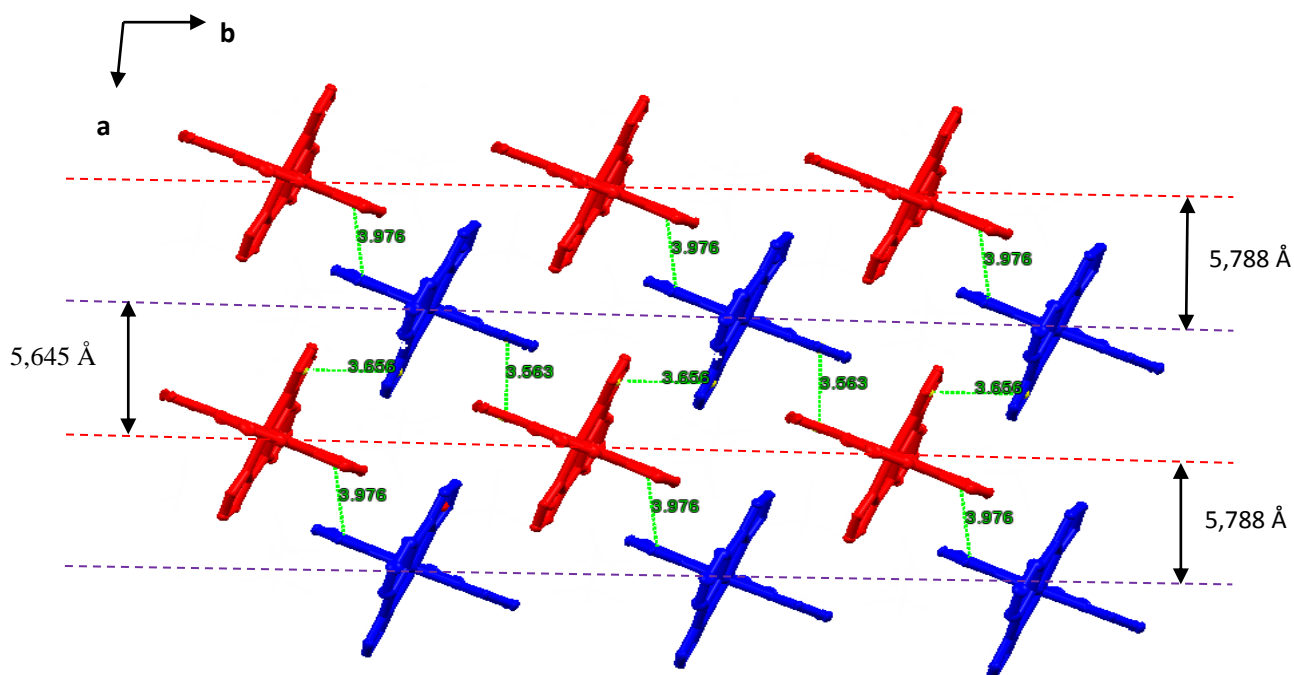
**Figure II.7.** Liaisons hydrogène au sein du composé  $[Fe(3-bpp)](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$  (vue selon l'axe a). Les liaisons hydrogène sont indiquées en traits pointillés bleus. Trois chemins d'interaction entre complexes  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  sont numérotés de 1 à 3.

Comme pour les interactions au sein des plans (bc), les interactions entre complexes  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  entre plans (bc) peuvent se faire par des liaisons hydrogène *via* une molécule de perrhénate et une molécule d'eau (chemins d'interaction 1 et 2 de la **figure II.8**) ou une molécule de perrhénate et deux molécules d'eau (chemins d'interaction 3 et 4 de la **figure II.8**).



**Figure II.8.** Liaisons hydrogène au sein du composé  $[Fe(3-bpp)](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$  (vue selon l'axe  $b$ ). Les liaisons hydrogène sont indiquées en traits pointillés bleus. Quatre chemins d'interaction entre complexes  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  sont numérotés de 1 à 4.

Les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont décrites sur la **figure II.9** sur laquelle 4 plans (bc) parallèles sont représentés, alternativement en rouge et en bleu. Les distances interplanaires sont alternativement de 5,788 et 5,645 Å. Les distances entre centroïdes de deux cycles pyrazoles sont de 3,976 et 3,565 Å, caractéristiques d'interactions faibles.

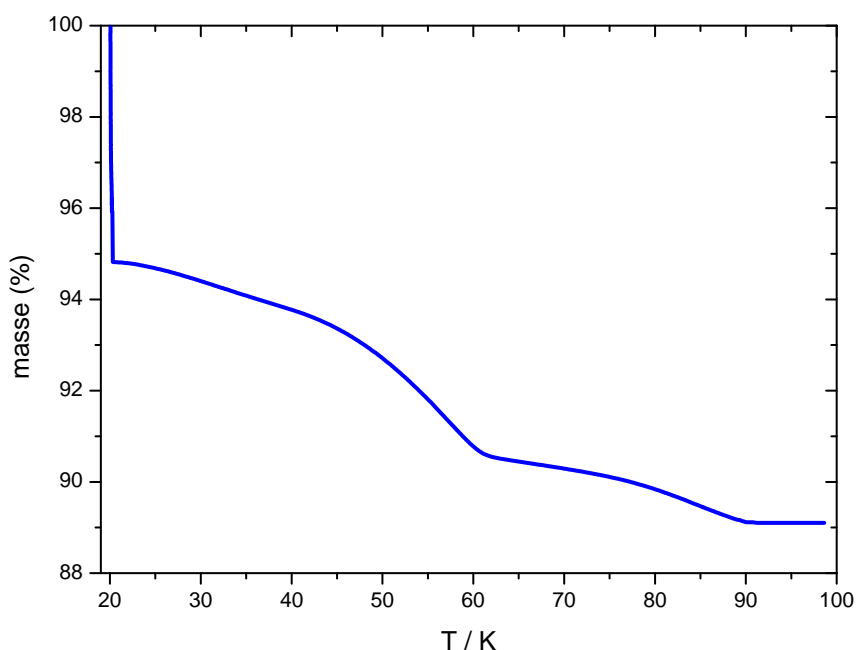


**Figure II.9.** Interactions  $\pi$ - $\pi$  entre complexes  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ .

#### II.2.4 Analyses thermogravimétriques des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1), et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

Les analyses thermogravimétriques des monocristaux du composé **1** fraîchement synthétisés ont été réalisées entre 20°C et 100°C sur une assemblée de cristaux, afin d'estimer la quantité de molécules de solvant insérées dans le réseau au moment de la cristallisation et la température de leur départ. La **figure II.10** présente la perte de masse en fonction de la température.

L'échantillon a été introduit à 20°C sous azote pendant une heure, on constate une première perte de masse d'environ 5%. Cette perte correspond à une molécule de méthanol et d'environ une demi-molécule d'eau. Il apparaît donc que les monocristaux du composé **1** ne sont pas stables sous flux d'azote à la température ambiante, ils perdent leurs molécules de méthanol et une portion de molécules d'eau qui se trouve sûrement en surface des grains. Une deuxième perte de masse graduelle a été observée, débutant à 25°C jusqu'au 60°C et correspondant au départ d'environ deux molécules d'eau. La troisième perte de masse se situe entre 60°C et 100°C, suggère un départ d'une demi-molécule d'eau. La perte de masse totale est estimée à ~ 10% correspond à 2,5 H<sub>2</sub>O et une molécule de MeOH. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les données cristallographiques. Enfin, notons que le phénomène de désolvatation s'accompagne d'un changement de couleur du rouge foncé à l'orange.

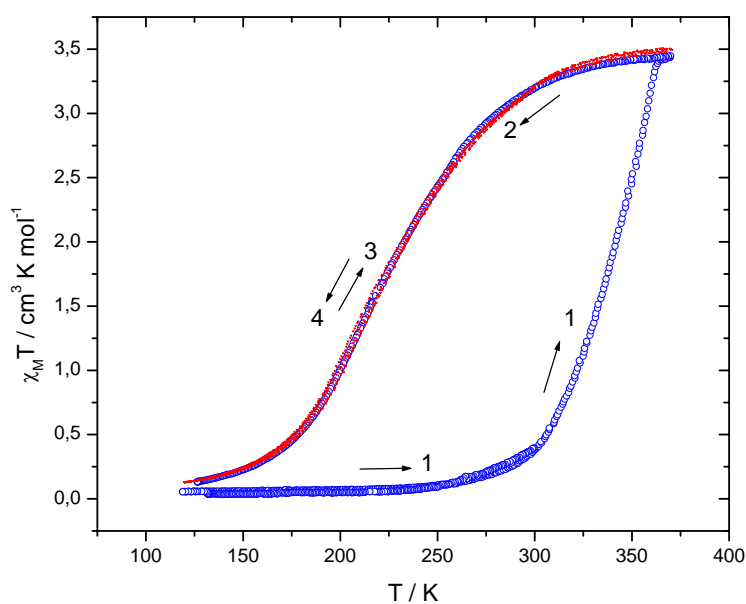


**Figure II.10.** Analyses thermogravimétriques du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

## II.2.5 Propriétés magnétiques des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1), et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

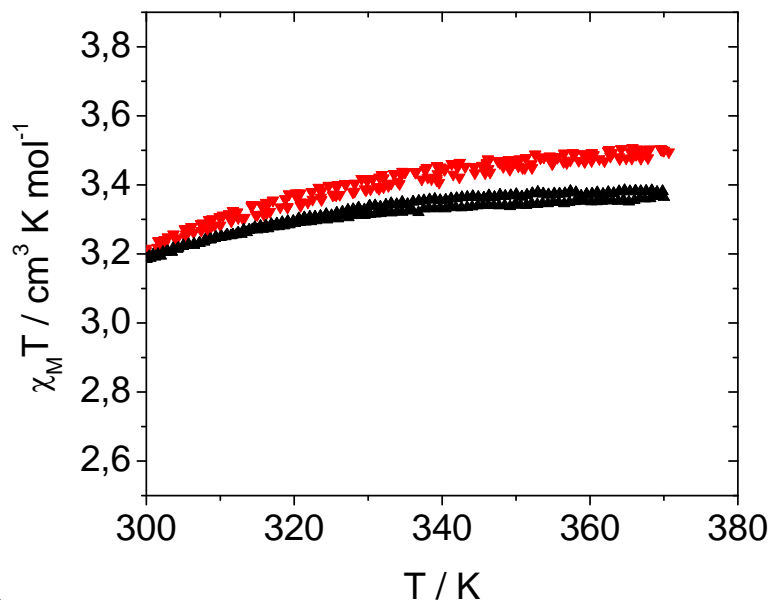
### II.2.5.1 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1)

Cette expérience a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) sous flux d'azote avec une vitesse de mesure de 2 K/min sur une assemblée de monocristaux. Le comportement magnétique du complexe **1** dans l'intervalle de température (120-370 K) est présenté sur la **figure II.11**. Initialement le produit  $\chi_M T$  à basse température 120 K ( $0.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) est caractéristique d'un état BS. Lorsque la température augmente, la réponse magnétique croît autour de 300 K jusqu'au 363 K pour atteindre la valeur de  $\chi_M T$   $3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , ce qui signifie que les centres de Fe(II) sont tous à l'état HS. Lors du refroidissement, le signal magnétique commence à décroître graduellement jusqu'à atteindre la valeur de  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 120 K signe que le Fe(II) se retrouve dans l'état BS. Les cycles thermiques suivants se superposent à cette seconde courbe. La première transition à 340 K peut donc être attribuée à la désolvatation observée par analyse thermogravimétrique (**figure II.10**). Le composé présente après désolvatation une conversion de spin graduelle avec  $T_{1/2}$  proche de 223 K. De tels résultats démontrent, d'une part, le phénomène de conversion de spin associé au processus de déshydratation du complexe hydraté et d'une autre part, une CS thermique pour le composé anhydre  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ .



**Figure II.11.** Propriétés magnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$   
 (○ avant déshydratation ; ▲ après déshydratation)

Afin de vérifier la stabilité de la forme anhydre  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ , nous avons réétudié les propriétés magnétiques du même échantillon issu du traitement en VSM et conservé dans un récipient fermé pendant 5 jours. Les résultats sont illustrés dans la **figure II.12**.



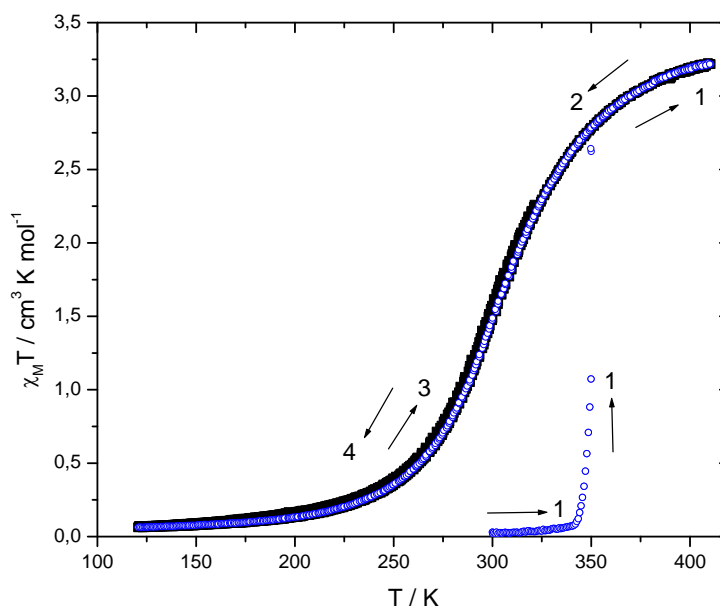
**Figure II.12.** Propriétés magnétiques composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$   
(▲ première mesure ; ▲ après 5 jours en récipient fermé)

Un faible changement de la réponse magnétique a été observé dans l'intervalle de température (300-370 K) et la figure montre que les propriétés magnétiques pour les deux échantillons sont presque identiques ce qui confirme la stabilité de la forme anhydre, lorsqu'elle est conservée à l'abri de l'air.

### II.2.5.2 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

Des mesures du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température ont été réalisées pour le composé **2** avec une vitesse de mesure de 2 K/min (**Figure II.13**). A température ambiante, le produit  $\chi_M T$  ( $0,05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) est caractéristique d'un état BS. L'augmentation de la température au-delà de 350 K entraîne une brusque modification de la réponse magnétique. Le produit  $\chi_M T$  atteint  $3,3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 410 K. lorsqu'on abaisse la température,  $\chi_M T$  diminue progressivement jusqu'à 150 K pour atteindre  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Le cycle suivant présente une transition graduelle avec une température de transition  $T_{1/2} = 310 \text{ K}$ . De façon équivalente au composé **1**, le premier chauffage (courbe bleu) produit une désolvatation qui change les propriétés magnétiques du composé (courbe noir).





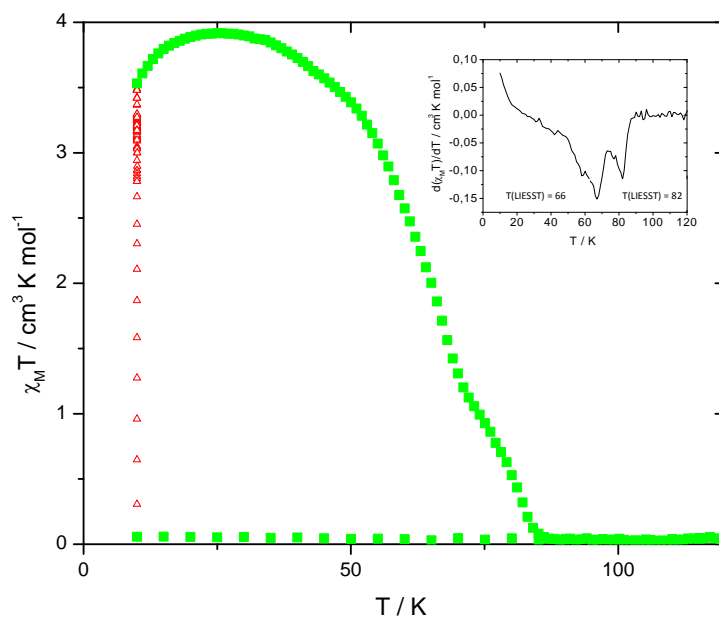
**Figure II.13.** Propriétés magnétiques composé  $[Fe(bpp)_2](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$   
 (○ avant déshydratation ; ▲ après déshydratation)

## II.2.6. Propriétés photomagnétiques des complexes $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$ (1), et $[Fe(bpp)_2](ReO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (2)

### II.2.6.1 Composé $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$ (1)

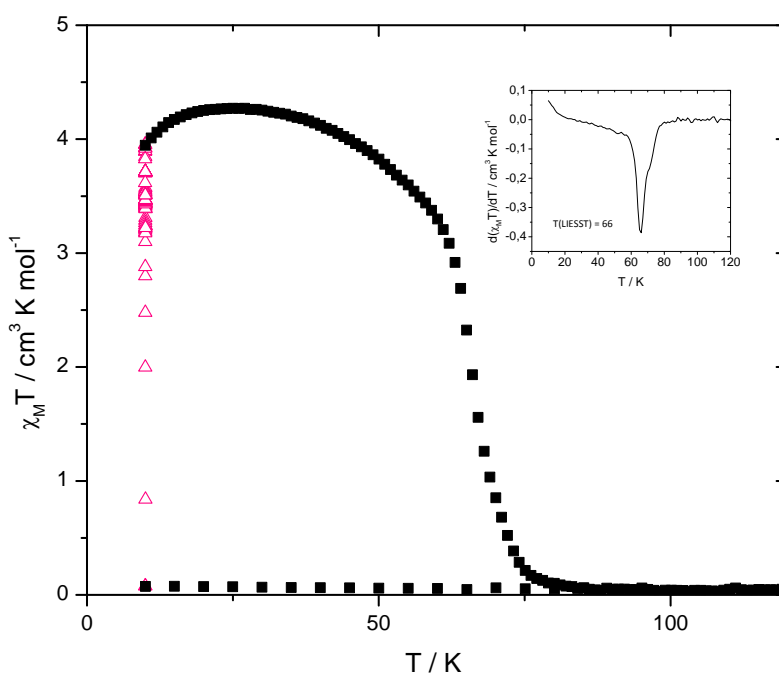
L'expérience a été réalisée à 10 K dans la cavité d'un magnétomètre SQUID couplé par fibre optique à une diode laser émettant à 650 nm. La **figure II.14**, présente l'étude des propriétés photomagnétiques réalisées sur le composé solvaté **1**. L'échantillon à 10 K est initialement BS. Sous l'effet de l'irradiation, la réponse magnétique augmente fortement, ce qui s'interprète par la population d'un état HS métastable. Dans l'état photostationnaire, le produit  $\chi_M T$  obtenu est  $3,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Au cours de la mesure du T(LIESST), la réponse magnétique du composé **1** reste quasiment inchangée puis chute graduellement pour rejoindre la valeur initiale avant photoexcitation. La courbe montre un épaulement conduisant à l'estimation de deux valeurs de T(LIESST) de 66 K et 82 K. De plus amples études seront nécessaires afin d'identifier l'origine de cet épaulement. Il est en effet suspecté qu'une déshydratation partielle ou totale se produise au cours des étapes de ventilation de SQUID nécessaires pour ôter l'oxygène atmosphérique et s'affranchir de sa réponse magnétique autour de 50 K (purge de 20 minutes à température ambiante).





**Figure II.14.** Propriétés photomagnétiques composé  $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$ . Figure insérée : la dérivée de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$

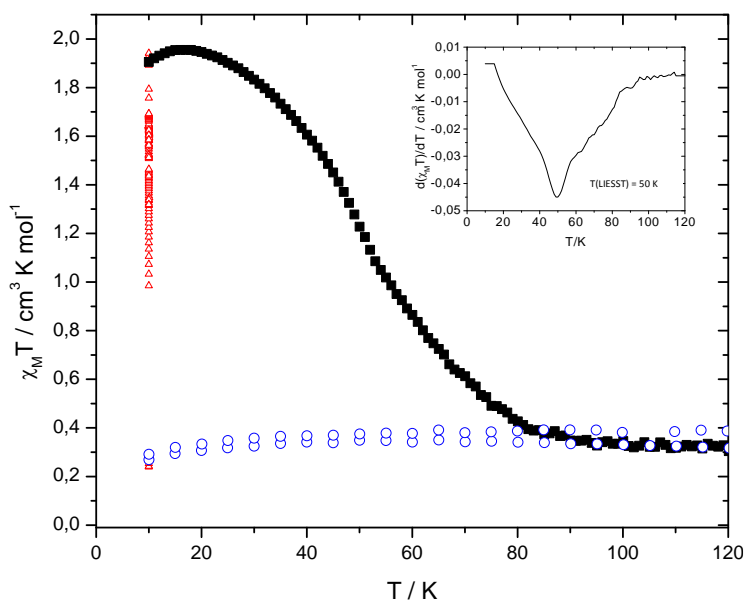
Une tentative d'étudier les propriétés photomagnétiques sur la phase désolvatée (échantillon issu de l'analyse magnétique en VSM) a été effectuée. Un effet LIESST a été observé dont le  $T(LIESST) = 66$  K (**Figure II.15**). La principale différence entre les deux expériences concerne la forme de la courbe du  $T(LIESST)$ , plus graduelle pour le dérivé solvaté que pour le dérivé désolvaté.



**Figure II.15.** Propriétés photomagnétiques composé  $[Fe(bpp)_2](ClO_4)_2$ . Figure insérée : la dérivée de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$

### II.2.6.2 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

L'étude a été menée par excitation du complexe à 10 K à une longueur d'onde dans le rouge (650 nm). Aucun effet LIESST n'a été observé sur le composé solvaté. Une tentative de déshydratation du matériau a été effectuée à 380 K, ensuite on a réalisé une autre expérience de T(LIESST) (**Figure II.16**). Après l'irradiation, environ 60% de ces molécules sont convertis dans l'état HS. Cette irradiation est ensuite coupée et le T(LIESST) est enregistré. Une valeur de T(LIESST) de 50 K est obtenue. Il est possible que la conversion partielle soit liée à une déshydratation incomplète. En effet, l'absence de mesures ATG n'a pas permis de connaître le degré de désolvatation à température ambiante.



**Figure II.16.** Propriétés photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2$ .  
Figure insérée : la dérivée de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$

La plus faible valeur de T(LIESST) comparée au composé **1** peut provenir du fait que la température de transition  $T_{1/2}$  est plus haute pour **2** que pour **1**. En accord avec la loi en énergie inverse de Hauser et la base de données T(LIESST) vs  $T_{1/2}$  de Létard [6,7], un plus haut  $T_{1/2}$  favorise les faibles T(LIESST), pour une même famille de composés.

## II.3 Complexes de Fe(II) à base d'anions cyanurés $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

### II.3.1 Synthèse des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (3) et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (4)

Dans le cas de la synthèse de composés **3** et **4**, nous avons tenté directement une cristallisation par diffusion lente en couches dans un tube droit. 3 ml d'une solution aqueuse de  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  (40 mg,  $2.10^{-4}$  mol) ou de  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (28,8 mg,  $10^{-4}$  mol) est recouverte précautionneusement par 3ml d'un mélange tampon méthanol/eau. Ce dernier est recouvert par 3ml de solution méthanoïque contenant 42,2 mg ( $2.10^{-4}$  mol) de ligand bpp et 20 mg ( $10^{-4}$  mol) de  $\text{FeSO}_4.4\text{H}_2\text{O}$  pour la synthèse du composé **3** et 21,1 mg ( $10^{-4}$  mol) de ligand bpp et 10 mg ( $5.10^{-5}$  mol) de  $\text{FeSO}_4.4\text{H}_2\text{O}$  pour la synthèse du composé **4**. Le tube fermé est laissé à température ambiante pendant deux semaines. Des cristaux rouge-foncé apparaissent après dix jours. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bpp est de 38,97% (31.1 mg) pour **3** et 86,05% (42 mg) pour **4**.

### II.3.2 Analyses centésimales des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (3) et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (4)

Pour obtenir des informations concernant la composition des monocristaux obtenus, des analyses élémentaires des deux composés (**3** et **4**) de monocristaux ont été réalisées (tableau II.8). Les analyses élémentaires montrent que les pourcentages théoriques et calculés sont très proches ce qui est en faveur des compositions attendues.

Tableau II.8. Analyses élémentaires de  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

composé	Calculé %			Théorique %		
	C	H	N	C	H	N
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (3)	38,45	2,85	23,15	39,12	2,27	24,57
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (4)	31,60	2,03	19,72	31,98	1,86	20,09

### II.3.3 Etudes structurales des complexes [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) et [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4**)

#### II.3.3.1 Composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**)

La structure du composé **3** a été déterminée à 200 K. A cette température, le système cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace C2/c. Le **tableau II.9** résume les données cristallographiques relatives aux paramètres de maille à 200 K.

*Tableau II.9. Données cristallographiques du composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> à 200 K*

<i>Formule</i>	FeC <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> Ag <sub>2</sub>	<i>V/ Å<sup>3</sup></i>	6195.9(7)
<i>Masse moléculaire g /mole</i>	798,096	<i>Z</i>	8
<i>Système cristallin</i>	monoclinique	<i>T/ K</i>	200.0 (2)
<i>Groupe d'espace</i>	C2/c	<i>ρ<sub>c</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.234
<i>a/ Å</i>	20.4115(9)	<i>Domaine angulaire θ/°</i>	3.192-52.042
<i>b/ Å</i>	20.2504(9)	<i>Nb Réflexions total</i>	59649
<i>c/ Å</i>	15.6882(12)	<i>Gof</i>	1.081
<i>α/°</i>	90	<i>Contraintes / paramètres</i>	0/388
<i>β/°</i>	107.160(7)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	0.75/-0.72
<i>γ/°</i>	90	<i>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>(I&gt;2σ(I))<sup>a</sup></i>	0.0317/0.0618
		<i>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub> (toutes données)<sup>a</sup></i>	0.0568/0.0699

Le composé **3** est constitué de deux cations métalliques Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants qui forment deux molécules différentes A et B possédant des structures moléculaires très proches (**Figure II.17**). Compte tenu des éléments de symétrie (des axes de symétrie 2 passent par les ions Fe1 et Fe2) l'unité asymétrique est constituée d'une demie molécule A, d'une demie molécule B et d'un dimère {[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>. Comme pour les structures précédentes, l'environnement des cations métalliques forme des pseudo-octaèdres de type [FeN<sub>6</sub>] dans lesquels l'ion Fe(II) est coordiné à six atomes d'azote appartenant à deux groupes pyridine et quatre groupes pyrazol et les deux ligands bpp sont en positions méridionales d'un octaèdre distordu. Concernant les anions [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, ils forment des dimères avec des liaisons Ag...Ag de 3.044 Å et un angle formé par les anions entre eux de 171.92°.

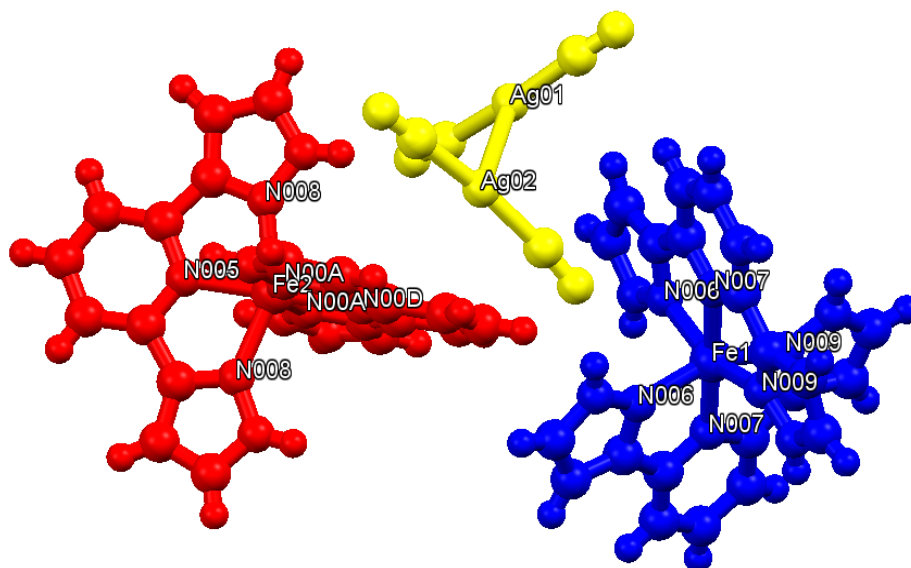


Figure II.17. Molécules A et B du composé  $[Fe(bpp)_2][Ag(CN)_2]_2$  à 200 K

Le **tableau II.10** rapporte les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre  $FeN_6$ . La distorsion est essentiellement due à la faible valeur des angles  $N7-Fe1-N6$  ( $77,12^\circ$ ) et  $N5-Fe2-N6$  ( $75,73^\circ$ ) imposée par la coordination du ligand bpp ce qui montre que les angles de liaisons N-Fe-N s'écartent de  $90^\circ$ , donnant un octaèdre  $FeN_6$  distordu avec  $\Sigma = 114,13(4)^\circ$  et  $127,86(4)^\circ$  pour Fe1 et Fe2 respectivement.

Tableau II.10. Angles de liaison principaux dans le complexe  $[Fe(bpp)_2][Ag(CN)_2]_2$

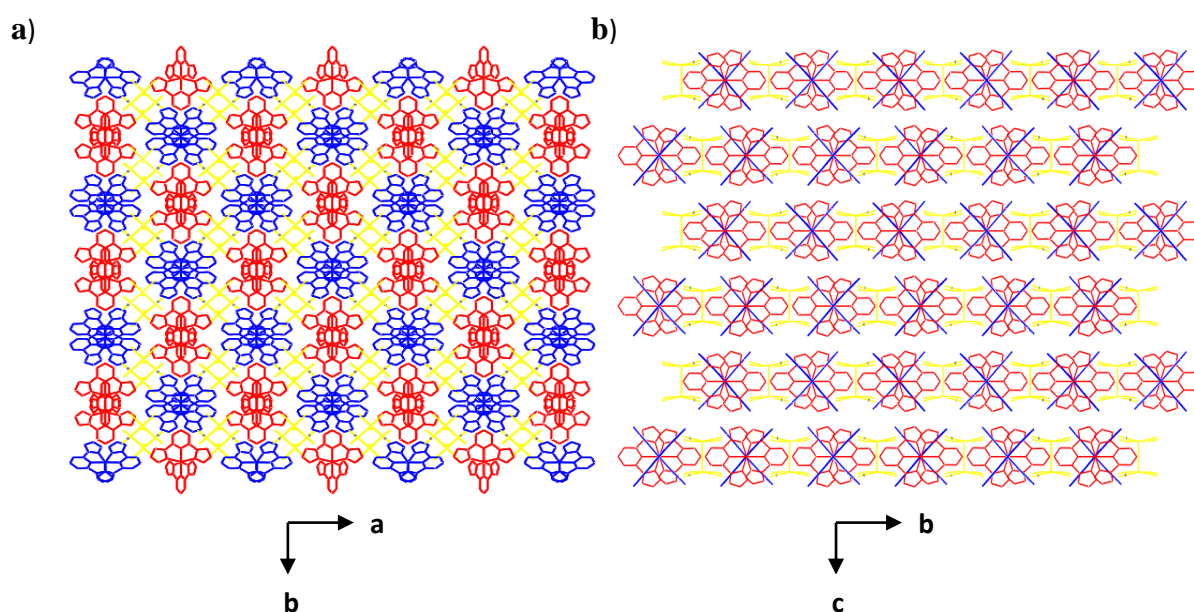
Liaison	Angle ( $^\circ$ )	Liaison	Angle ( $^\circ$ )
N7 Fe1 N6	77,12(11)	N5 Fe2 N6	75,73(6)
N7 Fe1 N9	77,20(8)	N5 Fe2 N8	75,73(6)
N6 Fe1 N9	154,27(9)	N8 Fe2 N6	151,45(7)
N11 Fe1 N12	77,12(9)	N0D Fe2 N0A	75,78(7)
N11 Fe1 N10	77,20(8)	N0D Fe2 N0B	75,78(12)
N10 Fe1 N12	154,27(8)	N0D Fe2 N0B	151,56(12)
N9 Fe1 N10	90,51(8)	N8 Fe2 N0A	96,02(8)
N9 Fe1 N11	103,96(8)	N8 Fe2 N0D	104,27(8)
N9 Fe1 N12	94,25(8)	N8 Fe2 N0B	90,93(8)
N6 Fe1 N10	94,25(12)	N6 Fe2 N0A	90,93(8)
N6 Fe1 N11	101,75(9)	N6 Fe2 N0D	104,27(14)
N6 Fe1 N12	92,34(9)	N6 Fe2 N0B	96,02(6)
N7 Fe1 N10	103,96(9)	N5 Fe2 N8A	104,22(6)
N7 Fe1 N11	101,75(9)	N5 Fe2 N0B	104,22(7)
N7 Fe1 N12	178,40(12)	N5 Fe2 N0D	180(7)

Les longueurs de liaison Fe-N<sub>py</sub> de 1.998(2) Å pour le Fe1 et entre 2,046(3) et 2,053(3) Å pour le Fe2, sont significativement plus courtes que celles des liaisons Fe-N<sub>prz</sub> pour les deux cations métalliques : entre 2,016(2) et 2,022(2) Å pour le Fe1 et entre 2,067(2) et 2,073(2) Å pour le Fe(II). La moyenne de l'ensemble des longueurs de liaisons <Fe—N> (2,012 et 2,063 Å), pour chacun des deux centres métalliques, suggère que les deux centres de Fer(II) sont dans un état intermédiaire entre le BS et le HS (**Tableau II.11**).

**Tableau II.11.** Longueurs de liaison principales dans le complexe [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Liaison	Longueur (Å)
Fe1 N6 / Fe1 N12	2.016(2)
Fe1 N11 / Fe1 N7	1.998(2)
Fe1 N10 / Fe1 N9	2.022(2)
<Fe1-N>	<b>2.012</b>
Fe2 N5	2.046(3)
Fe2 N8 / Fe2 N6	2.067(2)
Fe2 N0A / Fe2 N0B	2.073(2)
Fe2 N0D	2.053(3)
<Fe2-N>	<b>2.063</b>

La **figure II.18** présente l'empilement cristallin du composé **3** avec la molécule A en rouge et la molécule B en bleu. Sur la **figure II.18a**, les anions de [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sont placés dans l'espace entre les chaînes suivant l'axe a et suivant l'axe b formant un plan (ab). Dans la **figure II.18b**, les complexes de Fe forment des chaînes linaires suivant l'axe b.



**Figure II.18.** L'empilement cristallin du composé **3** (vues selon : a) l'axe c. b) l'axe a)

Au sein de l'empilement cristallin, les complexes de Fe forment des plans (ab) *via* des interactions hydrogène. Chaque anion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  est relié à quatre complexes de Fe dont deux placés sur l'axe a et les deux autres placés sur l'axe b. Ces interactions permettent la création d'un réseau bidimensionnel 2D (**Figure II.19**). La distance Fe-Fe suivant l'axe a et b est comprise entre 10,062Å et 10,206Å ce qui empêche la présence des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

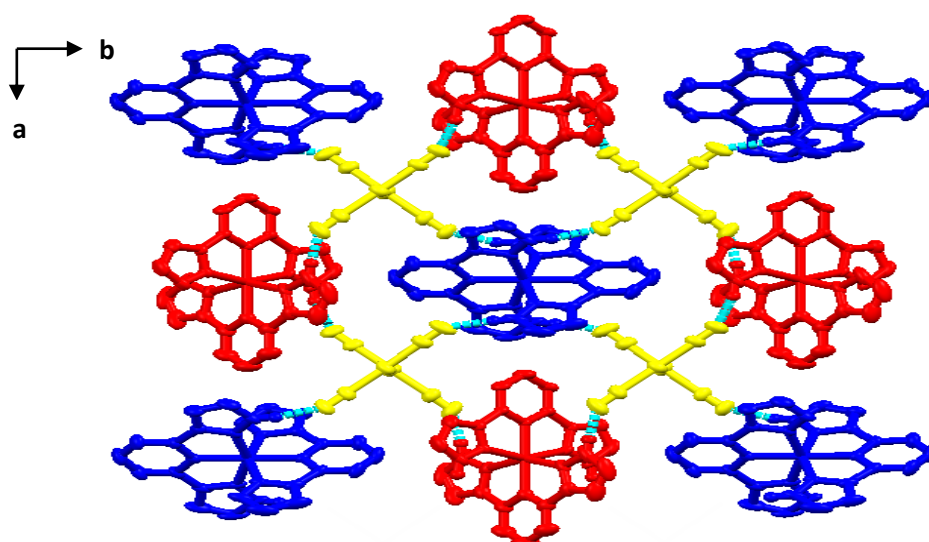


Figure II.19. Interactions intermoléculaires dans le plan (ab)

L'étude structurale du composé **3** suivant l'axe c (**Figure II.20**) montre que les plans (ab) sont reliés entre eux *via* des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les complexes de Fe de même type (3,715 Å), ce qui génère un réseau trois dimensionnel (3D). La distance entre les plans (ab) est égale à 7,495 Å.

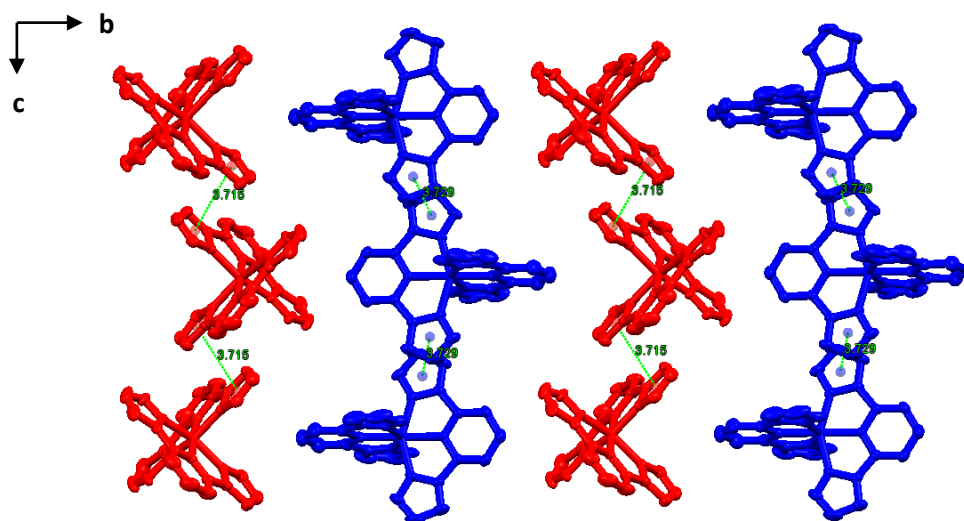


Figure II.20. Interactions intermoléculaires entre les plans (bc)



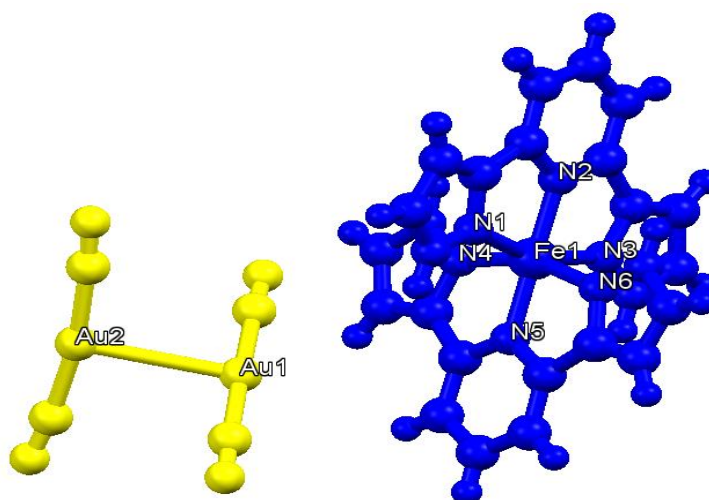
### II.3.3.2 Composé $[Fe(bpp)_2][Au(CN)_2]_2$ (4)

Les cristaux du composé **4** sont de couleur rouge foncé et ont la forme de prismes. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X à 120 K. A cette température, le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c. Les principaux paramètres cristallographiques sont assemblés dans le **tableau II.12**.

**Tableau II.12.** Données cristallographiques du composé  $[Fe(bpp)_2][Au(CN)_2]_2$  à 120 K

<b>Formule</b>	FeC <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> Au <sub>2</sub>	<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	5781.1(3)
<b>Masse moléculaire g /mole</b>	976,2931	<b>Z</b>	8
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	<b>T/ K</b>	120.0 (2)
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c	<b><math>\rho_c</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.234
<b>a/ Å</b>	29.5107(9)	<b>Domaine angulaire <math>\theta^\circ</math></b>	3.192-52.042
<b>b/ Å</b>	14.2875(4)	<b>Nb Réflexions total</b>	59649
<b>c/ Å</b>	14.2705(5)	<b>Gof</b>	1.081
<b><math>\alpha^\circ</math></b>	90	<b>Contraintes / paramètres</b>	0/388
<b><math>\beta^\circ</math></b>	106.0930(10)	<b><math>\Delta\rho_{max}</math></b>	0.75/-0.72
<b><math>\gamma^\circ</math></b>	90	<b><math>R_1/wR_2(I&gt;2\sigma(I))^a</math></b>	0.0141/0.0341
		<b><math>R1/wR2</math> (toutes données)<sup>a</sup></b>	0.0166/0.0354

La **Figure II.21** représente l'unité asymétrique du composé **4**. L'unité asymétrique contient une molécule de complexe  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  et un dimère  $\{[Au(CN)_2]_2\}^{2-}$ . L'ion Fe(II) est en géométrie octaédrique et est entouré de six atomes d'azote appartenant à quatre groupes pyrazole et deux groupes pyridine. Les anions  $[Au(CN)_2]^{2-}$ , ils forment des dimères avec des liaisons Au...Au de 3.216 Å et un angle formé par les anions entre eux de 175.06°.



**Figure II.21.** Unité asymétrique du composé  $[Fe(bpp)_2][Au(CN)_2]_2$ .



Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN<sub>6</sub> sont regroupés dans le **Tableau II.13**. Les longueurs de liaisons Fe-N impliquant les azotes du groupe pyridine sont comprises entre 1.932(18) Å et 1.933(19)Å, alors que les longueurs de liaisons Fe-N impliquant les azotes des groupes pyrazole sont plus longues et sont comprises entre 1.962(19)Å et 1.968(19)Å. La distance <Fe-N>moyenne à 120 K est de 1,954 Å, classique pour un ion Fe(II) dans l'état BS. La géométrie du ligand bpp impose une réduction significative pour l'angle de torsion N5-Fe-N6 = 78,91(8)° (**Tableau II.14**). Cette valeur est proche des valeurs trouvées pour les autres composés précédemment décrites dans ce chapitre. L'octaèdre FeN<sub>6</sub> est distordu, avec Σ = 104,97(1)°.

**Tableau II.13.** Longueurs de liaison principales dans le complexe [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Liaison	Longueur (Å)
FeN5	1.933(19)
FeN2	1.932(18)
FeN6	1.966(19)
FeN4	1.963(19)
FeN3	1.962(19)
FeN1	1.968(19)
<Fe-N>	<b>1.954</b>

**Tableau II.14.** Angles de liaison principaux dans le complexe [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Liaison	Angle (°)
N5 Fe N6	78.91(8)
N5 Fe N4	78.99(8)
N5 Fe N3	99.81(8)
N5 Fe N1	102.16(8)
N2 Fe N5	178.69(8)
N2 Fe N6	101.54(8)
N2 Fe N4	100.58(8)
N2 Fe N3	78.94(8)

Liaison	Angle (°)
N2 Fe N1	79.10(8)
N6 Fe N1	88.81(8)
N4 Fe N6	157.87(8)
N4 Fe N1	94.70(8)
N3 Fe N6	79.3(2)
N3 Fe N4	89.77(8)
N3 Fe N1	158.03(8)

La **figure II.22** représente l'empilement cristallin du composé **4**. On constate que les complexes de Fe s'arrangent en chaînes et que, selon le plan (ab) et le plan (ac), ces chaînes se regroupent deux par deux. Ces chaînes « dimérisées » alternent suivant l'axe a, liées par un centre d'inversion. Les anions [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sont placés entre deux complexes de Fe de la même chaîne.

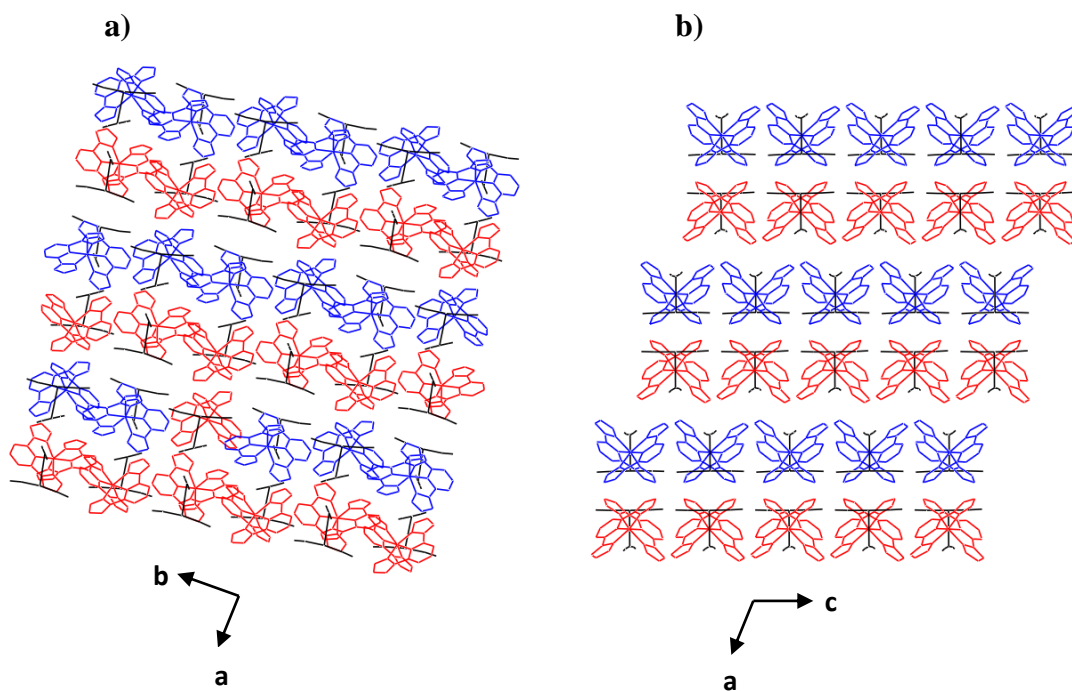


Figure II.22. L'empilement cristallin du composé 4 (vues selon : a) l'axe c. b) l'axe b)

Au sein de l'empilement cristallin, les complexes de Fe forment des plans (bc) *via* des interactions hydrogène (Figure II.23). Chaque anion  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  est relié à quatre complexes de Fe dont deux placés sur l'axe b et les deux placés sur l'axe c. Cela donne naissance à un réseau bidimensionnel (2D).

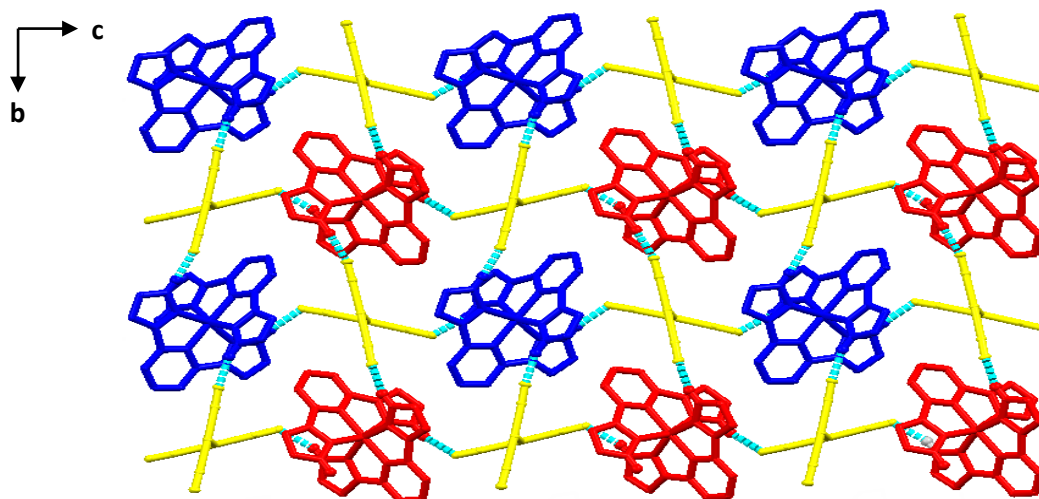
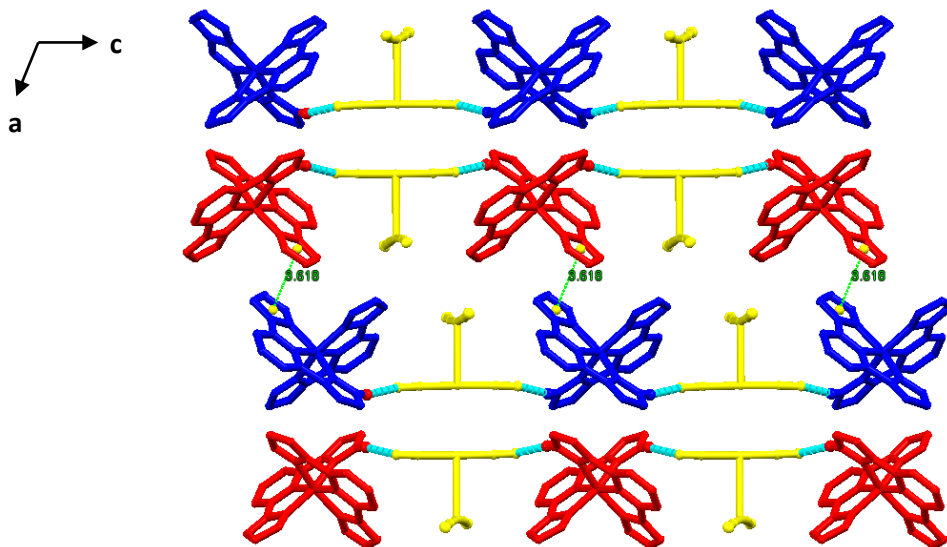


Figure II.23. Interactions intermoléculaire dans le plan (bc)

Selon l'axe a, la cohésion de deux chaînes « dimérisées » dans le plan (bc) est assurée par des interactions  $\pi$ - $\pi$  (3,618 Å) (**Figure II.24**). La distance entre ces deux chaînes est égale à 7,316 Å.

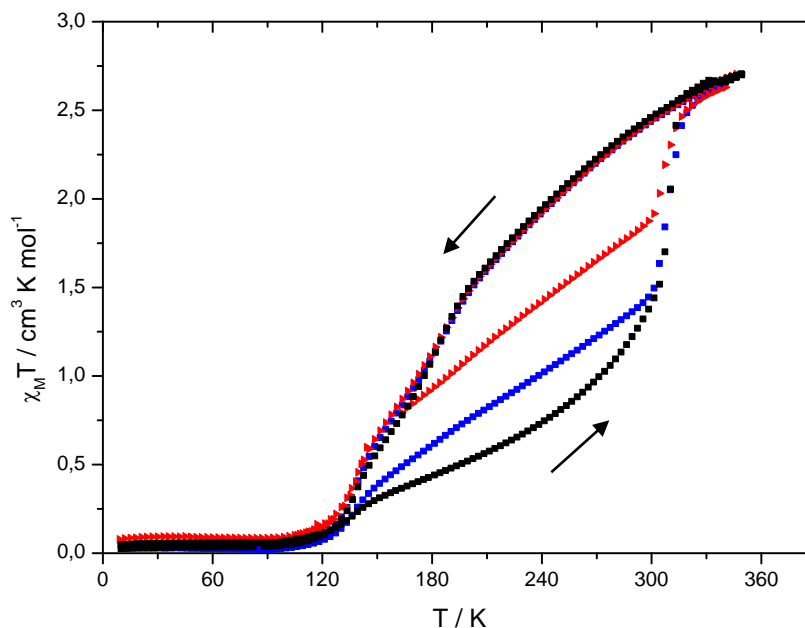


**Figure II.24.** Présentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les plans (bc)

### II.3.4 Propriétés magnétiques des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (3) et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (4)

#### II.3.4.1 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (3)

La dépendance thermique du produit  $\chi_{MT}$  lors de trois cycles consécutifs de refroidissement et de chauffage ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ) du composé **3** est représentée sur la **Figure II.25**. Pour les trois cycles la valeur du produit  $\chi_{MT}$  à basse température est de  $0,05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  en dessous de 100K. Lors du premier cycle,  $\chi_{MT}$  reste constant de 10 K jusqu'à 100 K, puis augmente graduellement pour atteindre la valeur  $1.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 310 K. Au-dessus de cette température, le produit  $\chi_{MT}$  croît abruptement vers 320 K (où  $\chi_{MT} = 2.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 350 K). Lorsqu'on diminue la température, le comportement magnétique du composé est quasi réversible entre 350 et 320 K, puis le composé présente une boucle d'hystérésis (large de 120 K entre 320 et 200 K). Lors des deuxième et troisième cycles en température, les caractéristiques de la transition sont visiblement modifiées. Notamment, la première température de demi-transition  $T_{1/2\uparrow}$  qui est décalée vers les plus basses températures (240, 234 et 226 K au premier, deuxième et troisième cycle, respectivement), la température de transition  $T_{1/2\downarrow}$  se maintient vers 200 K pour les 3 cycles thermiques.



**Figure II.25.** Propriétés magnétiques du composé  $[Fe(bpp)_2][Ag(CN)_2]_2$  (■ 1<sup>er</sup> cycle ; ■ 2<sup>ème</sup> cycle ; ▲ 3<sup>ème</sup> cycle).

Les différents comportements magnétiques mesurés lors de ces cycles indiquent que le composé peut être le siège de modifications structurales provoquées par la transition de spin. Il est important de distinguer la partie irréversible qui évolue au cours des cycles (la montée en température entre 100 K et 300 K) et la partie qui est reproductible qui concerne la montée abrupte autour de 320 K et la descente en température. Ces deux régimes peuvent correspondre aux deux sites cristallographiques de Fe(II) présents dans la structure.

L'hypothèse que l'on peut avancer est que seule une partie du matériau est concernée par la transition structurale, conduisant à la présence de l'hystérèse. Un certain pourcentage ne possède alors plus cette transition structurale. Cette transition structurale peut disparaître au fur et à mesure des cycles thermiques, conduisant à la disparition de l'hystérèse, laissant la place à une conversion de spin graduelle. La diminution de la largeur d'hystérèse après chaque cycle peut alors résulter de la rupture des interactions coopératives dans la nouvelle phase du matériau.

#### II.3.4.2 Composé $[Fe(bpp)_2][Au(CN)_2]_2$ (4)

La **figure II.26** présente l'évolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température pour le composé **4**. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique de ce composé a été mesurée à 10 kOe de 10 à 450 K.

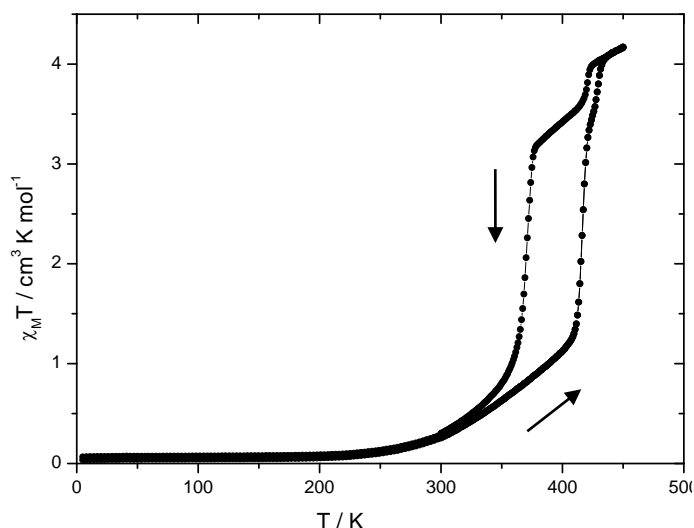


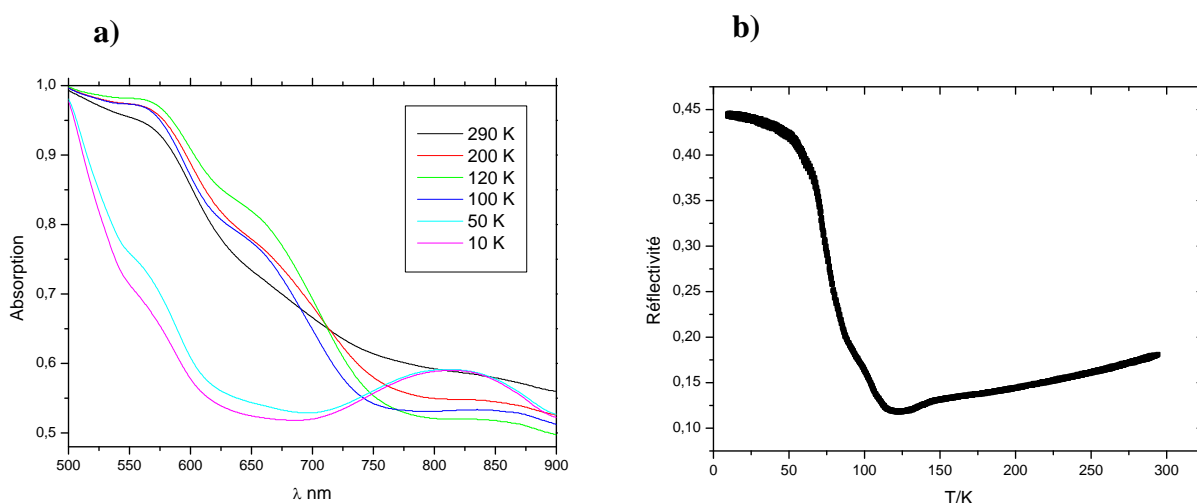
Figure II.26. Propriétés magnétiques du composé  $[Fe(bpp)_2][Au(CN)_2]_2$

A température ambiante, le produit  $\chi_M T$  est de  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ce qui correspond au Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on chauffe le matériau, le produit  $\chi_M T$  augmente graduellement jusqu'à 410 K puis augmente brutalement. Une inflexion apparaît dans la courbe de montée en température autour de 430 K. A 450 K, la valeur du produit  $\chi_M T$  est d'environ  $4.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , ce qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on abaisse la température, le produit  $\chi_M T$  reste constant puis chute brutalement en-dessous de 413 K. A 407 K, la réponse magnétique est proche de la valeur  $3,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Cette valeur reste quasi constante jusqu'à 370 K, et au-dessous de cette température, nous observons une deuxième chute brutale plus significative ( $\chi_M T$  décroît pour atteindre une valeur proche  $0,05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 10 K, correspond à un ion Fe(II) dans l'état BS).

La dépendance en température du produit  $\chi_M T$  révèle une TS abrupte avec  $T_{1/2\uparrow} = 410 \text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 370 \text{ K}$  soit une première hystérèse de 50 K et  $T_{1/2\uparrow} = 420 \text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 410 \text{ K}$  soit une deuxième hystérèse de 10 K. D'une part cette hystérèse en deux étapes est parfaitement reproductible, d'autre part elle est surprenante compte tenu de la présence d'un seul site de Fe(II) dans la structure de ce composé. Il est fort possible qu'une brisure de symétrie apparaisse lors de la transition de spin qui fait apparaître une phase intermédiaire avec plusieurs sites de Fer présentant des propriétés de transition différentes.

### II.3.5 Caractérisation par réflectivité optique de complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (3) et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (4)

La **figure II.27** présente les variations en température des propriétés optiques du composé **3**. Ces propriétés ont été obtenues par réflectivité optique. Cette mesure consiste à irradier l'échantillon avec une lumière blanche et à enregistrer le signal réfléchi en même temps que les spectres d'absorption. Dans l'état BS, ce sont généralement des absorptions dans le visible qui sont observées alors que dans l'état HS ces absorptions ont lieu dans le proche infrarouge. L'enregistrement en fonction de la température de l'absorption et du signal réfléchi permet de suivre la transition de spin.



**Figure II.27.** a) Variation du spectre d'absorption du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  à 290, 200, 120, 100, 50 et 10 K. b) Evolution du signal réfléchi à 612 nm en fonction de la température pour le composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ .

A 290 K, le composé présente une absorption essentiellement en dessous de 800 nm (**Figure II.27.a**) en accord avec la couleur rouge du composé. Lorsque la température décroît de 280 à 120 K, nous observons une faible augmentation d'une bande d'absorption à 650 nm caractéristique de la transition d-d de l'ion Fe(II) dans l'état BS. Quand la température décroît de 120 à 10 K, la bande d'absorption à 650 nm décroît fortement (réflectivité augmente) au profit d'une bande large centrée à 820 nm. Ceci est la signature d'un effet photo-induit à basse température associé à l'effet LIESST qui induit la population de l'état HS [8]. Le même effet est observé quand on suit le signal de réflectivité diffuse à 612 nm tel que présenté sur la **Figure II.27.b**. Suivant l'allure du signal réfléchi, on peut observer la transition de spin thermique extrêmement graduelle entre 300 K et 100 K comme les mesures magnétiques le

montraient et la transition de spin photo-induite à la surface de l'échantillon en dessous de 100 K.

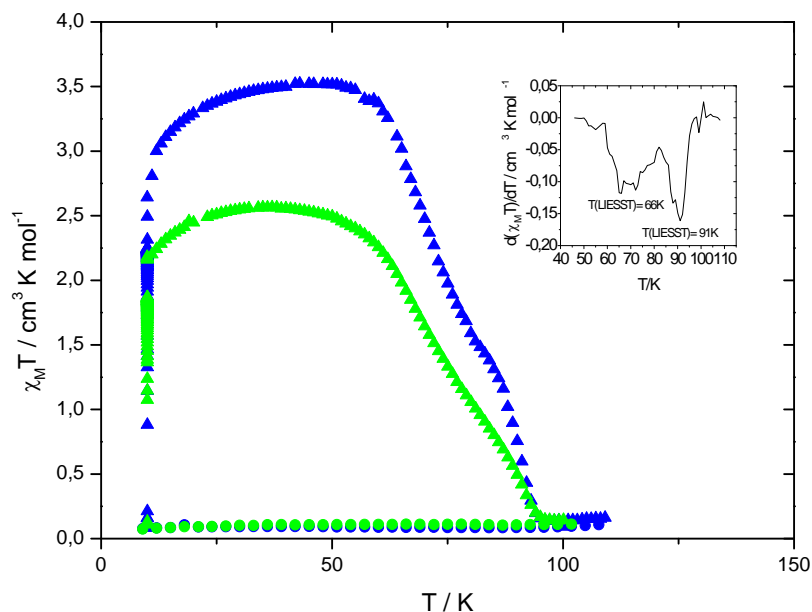
Pour le composé **4**, aucun changement du signal de réflectivité n'a été observé dans l'intervalle de température 280-10 K, ce qui signifie que le composé **4** est BS sur cet intervalle de température, en accord avec les mesures magnétiques. Cela montre également qu'aucune photocommutation n'est observée à basse température.

### **II.3.6 Propriétés photomagnétiques des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (**3**) et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**4**)**

#### **II.3.6.1 Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (**3**)**

Une étude photomagnétique a été menée sur le composé **3** (**Figure II.28**). L'état haut spin métastable photo-induit a été obtenu en irradiant l'échantillon dans son état bas spin à 10 K avec une longueur d'onde de 650 nm durant 30 minutes jusqu'à l'obtention de l'état photo-stationnaire. Le produit  $\chi_M T$  croît alors de  $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $3.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'irradiation est ensuite stoppée et la courbe T(LIESST) est ensuite enregistrée. Lors du réchauffement du système, le produit  $\chi_M T$  augmente tout d'abord légèrement pour atteindre  $3.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 43 K puis reste constante entre 43 K et 60 K pour décroître lentement jusqu'à 84 K puis diminuer fortement entre 85 et 95 K. Le calcul de la température T(LIESST) est estimé à partir de la position du minimum de la dérivé de  $\chi_M T$  par rapport à T (insert de la **figure II.28**). Ce calcul montre la présence de deux minima : un premier minimum mal défini aux environs de 66 K et un deuxième beaucoup mieux défini à 91 K. Ces deux minima sont en accord avec la courbe de transition en température qui montre deux régimes (**Figure II.25**), ainsi qu'avec la présence de 2 sites de Fe(II) différents.

Après un réchauffement thermique de l'échantillon jusqu'à 350 K, une deuxième expérience de T(LIESST) a été effectuée. La photocommutation est moins efficace ce qui peut provenir des changements structuraux dans le matériau après le traitement thermique.

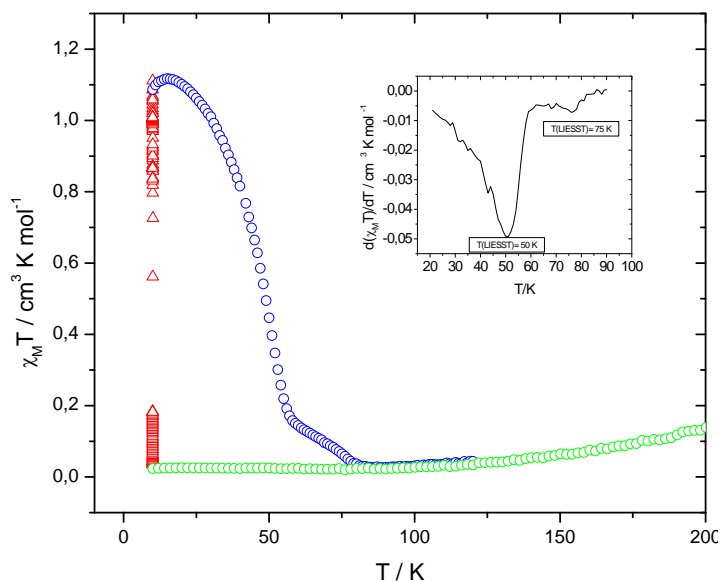


**Figure II.28.** Propriétés photomagnétiques du composé  $[Fe(bpp)_2][Ag(CN)_2]_2$   
 (▲ avant réchauffement ; ▲ après réchauffement)  
 Figure insérée : la dérivée de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$

### II.3.6.2 Composé $[Fe(bpp)_2]Au(CN)_2$ (4)

La **figure II.29** présente les propriétés photomagnétiques du composé **4**. L'étude a été menée par excitation du complexe à 10 K à une longueur d'onde dans le rouge (650 nm). A cette température, toutes les molécules sont à l'état BS, après l'irradiation, environ 35% de ces molécules sont converties dans l'état HS. Cette irradiation est ensuite coupée et le T(LIESST) est enregistré. Deux valeurs de T(LIESST) de 50 K et 75 K sont obtenues. Presque 80 % des molécules photo-induites relaxent autour de 50 K tandis qu'une très petite portion relaxe vers 75K. Cette proportion n'est pas sans rappeler celle observée dans la courbe d'hystérèse en 2 étapes. Cependant, ces relaxations vont à l'encontre de la loi en énergie inverse. En effet, plus le  $T_{1/2}$  est élevé plus le T(LIESST) devrait être bas. Or, dans le composé **4**, la portion de composé qui transite à la plus haute température (430 K) relaxe au plus T(LIESST) (75 K). Ce composé, par sa transition en deux étapes, sa large hystérèse et son état photo-induit qui va à l'encontre des lois attendues, présente donc un intérêt particulier et mérite une étude cristallographique en température et sous irradiation pour élucider ces comportements.





**Figure II.29.** Propriétés photomagnétiques du composé  $[Fe(bpp)_2][Au(CN)_2]_2$ .  
Figure insérée : la dérivée de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$

## II.4 Complexes de Fe(II) à base d'anions $BPh_4^-$ (5)

Le complexe  $Fe(bpp)^{2+}$  avec le  $BPh_4^-$  a été déjà synthétisé et rapporté [9]. La structure contient une demi-molécule de solvant co-cristallisée. Les propriétés magnétiques sur la poudre montrent une conversion de spin graduelle autour de 320 K. Aucun effet LIESST n'a été étudié. Dans notre cas, nous avons changé les conditions et la technique de synthèse qui nous a permis d'obtenir des monocristaux avec une nouvelle structure, différente de celle décrite [9].

### II.4.1 Synthèse du complexe $[Fe(bpp)_2](BPh_4)_2 \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5MeOH$ (5)

La méthode utilisée en vue d'obtention des monocristaux de composé 5 est la technique dite la diffusion lente d'un non solvant dans une solution du complexe.

Sous une atmosphère d'azote et dans un tube Schlenk, une solution aqueuse de  $NaBPh_4$  (25.6 mg, 0.05 mmol, 3 ml) a été stratifiée avec 3 ml de mélange de solvants (méthanol/eau) dans la proportion (1:1) et une solution méthanolique de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (9,9 mg, 0,05 mmol, 3 ml) avec du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (21,1 mg, 0,1 mmol). La solution commence à prendre une couleur jaune et la formation d'un précipité est observée. Le système triphasique formé est laissé au repos dans un récipient fermé dans l'obscurité à la température ambiante pour la cristallisation. Après un mois un mélange de monocristaux avec

de la poudre ont été obtenus. Il n'est pas possible de calculer le rendement car il est difficile de séparer totalement les cristaux de la poudre. La couleur jaune de la poudre n'est stable qu'en solution. Après la filtration, la poudre jaune a été laissée sous l'air à la température ambiante pour sécher. La poudre est devenue orange après quelques minutes.

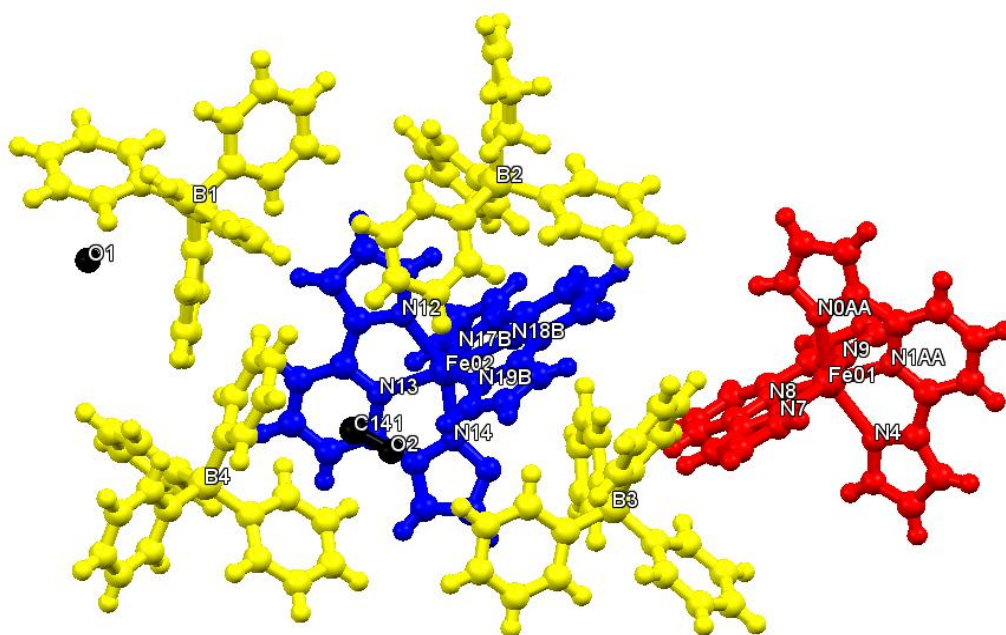
#### II.4.2 Etude structurale du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$ (5)

Les cristaux du composé **5** sont de couleur jaune et ont la forme de prismes. Dans un premier temps, la structure cristalline a été résolue à 120 K. Pour éviter la désolvatation du composé, les cristaux ont été placés dans de l'huile Paratone, puis un cristal sélectionné a été monté sur une cryo-loop. Le composé **5** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $2_1/c$  et les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le **Tableau II.15**.

**Tableau II.15.** Données cristallographiques pour le composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$  à 120 K

<i>Formule</i>	$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_{14}\text{FeB}_2$	$V/\text{Å}^3$	11832.7(10)
<i>Masse moléculaire g/mole</i>	972.29	<i>Z</i>	4
<i>Système cristallin</i>	monoclinique	<i>T/K</i>	120.0 (2)
<i>Groupe d'espace</i>	$2_1/c$	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.253
<i>a/Å</i>	22.2254(11)	<i>Domaine angulaire <math>\theta^\circ</math></i>	2.473-22.514
<i>b/Å</i>	24.9146(12)	<i>Nb Réflexions total</i>	4668
<i>c/Å</i>	22.7264(10)	<i>Gof</i>	1.005
$\alpha/^\circ$	90	<i>Contraintes / paramètres</i>	0/1498
$\beta/^\circ$	109.9040(10)	$\Delta\rho_{\text{max}}$	1.516/-0.911
$\gamma/^\circ$	90	$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))^a$	0.1818/0.1635
		<i>RI/wR2 (toutes données)<sup>a</sup></i>	0.0660/0.2330

La **figure 30** représente l'unité asymétrique du composé **5**. La maille est composée de quatre molécules et l'unité asymétrique contient deux ions de Fe(II), quatre ligands bpp, une molécule de méthanol, une molécule d'eau et quatre anions de  $\text{BPh}_4^-$ .



**Figure II.30.** Unité asymétrique du composé  $[Fe(bpp)_2](BPh_4)_2 \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5MeOH$  à 120 K

Pour les deux centres métalliques, l'atome de Fe(II) est en coordination octaédrique  $FeN_6$  (deux atomes d'azote de groupes pyridine et quatre atomes d'azote de groupes pyrazol). Les deux ligands bpp sont placés en conformation méridionales d'un octaèdre distordu. Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre  $FeN_6$  sont rapportés dans les **tableaux II.16** et **17**.

Les longueurs de liaisons impliquant les azotes des groupes pyridine sont comprises entre 2.132(3) et 2.141(3) Å pour le Fe1 et entre 2.070(3) et 2.164(7) Å pour le Fe2. Les longueurs de liaisons impliquant les azotes des groupes pyrazole sont entre 2.189(3) et 2.204(3) Å pour le Fe1 et entre 2.135(2) et 2.204(2) Å pour le Fe2 (**Tableau II.16**). La distance Fe-N moyenne est de 2.176(3) et 2.163(7) Å pour le Fe1 et Fe2 respectivement. Cette valeur nous indique que l'atome de Fe(II) à cette température (120 K) est dans l'état HS. La géométrie du ligand bpp impose une réduction significative pour les angles N8-Fe1-N9 ( $73,84^\circ$ ) et N18B-Fe2-N17B ( $71,7^\circ$ ). Les angles de liaisons N-Fe-N s'écartent de  $90^\circ$  (**Tableau II.17**), donnant un octaèdre  $FeN_6$  distordu avec  $\Sigma = 146,02(4)^\circ$  pour Fe1 et  $\Sigma = 147,37(4)^\circ$  pour Fe2.

**Tableau II.16.** Distances de liaisons Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN<sub>6</sub> du composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•0,5H<sub>2</sub>O•0,5MeOH .

<b>Liaison</b>	<b>Longueur (Å)</b>
Fe1 N1AA	2.141(3)
Fe1 N4	2.202(3)
Fe1 N7	2.189(3)
Fe1 N0AA	2.189(3)
Fe1 N8	2.132(3)
Fe1 N9	2.204(3)
<b>&lt;Fe1-N&gt;</b>	<b>2.176</b>
Fe2 N13	2.070(3)
Fe2 N14	2.135(3)
Fe2 N12	2.138(3)
Fe2 N17B	2.271(7)
Fe2 N18B	2.164(7)
Fe2 N19B	2.204(7)
<b>&lt;Fe2-N&gt;</b>	<b>2.163</b>

**Tableau II.17.** Angles de liaisons N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN<sub>6</sub> du composé **5**

<b>Liaison</b>	<b>Angle (°)</b>	<b>Liaison</b>	<b>Angle (°)</b>
N1AA Fe1 N4	74.16(11)	N13 Fe2 N14	75.44(12)
N1AA Fe1 N7	111.66(11)	N13 Fe2 N12	75.30(12)
N1AA Fe1 N0AA	73.61(12)	N13 Fe2 N17B	98.5(2)
N1AA Fe1 N9	100.34(11)	N13 Fe2 N18B	169.1(2)
N4 Fe1 N9	92.11(12)	N13 Fe2 N19B	117.2(2)
N7 Fe1 N4	96.24(12)	N14 Fe2 N12	150.62(13)
N7 Fe1 N0AA	93.92(11)	N14 Fe2 N17B	92.80(18)
N7 Fe1 N9	148.00(12)	N14 Fe2 N18B	109.11(17)
N0AA Fe1 N4	147.72(12)	N14 Fe2 N19B	90.07(18)
N0AA Fe1 N9	95.30(11)	N12 Fe2 N17B	94.1(2)
N8 Fe1 N1AA	173.84(11)	N12 Fe2 N18B	100.17(17)
N8 Fe1 N4	103.67(11)	N12 Fe2 N19B	100.86(19)
N8 Fe1 N7	74.17(11)	N18B Fe2 N17B	71.7(3)
N8 Fe1 N0AA	108.58(12)	N18B Fe2 N19B	73.2(3)
N8 Fe1 N9	73.84(11)	N19B Fe2 N17B	143.6(3)

L'empilement cristallin du composé **5** montre que les deux centres de Fe (Fe1 en rouge et Fe2 en bleu) forment des chaînes suivant l'axe b dans le plan (ab) (**Figure II.31.a**) et suivant l'axe c le plan (ac) (**Figure II.31.b**). Les chaînes formées par les centres Fe2 (bleu) sont décalées par rapport aux chaînes formées par les centres Fe1 (rouge).

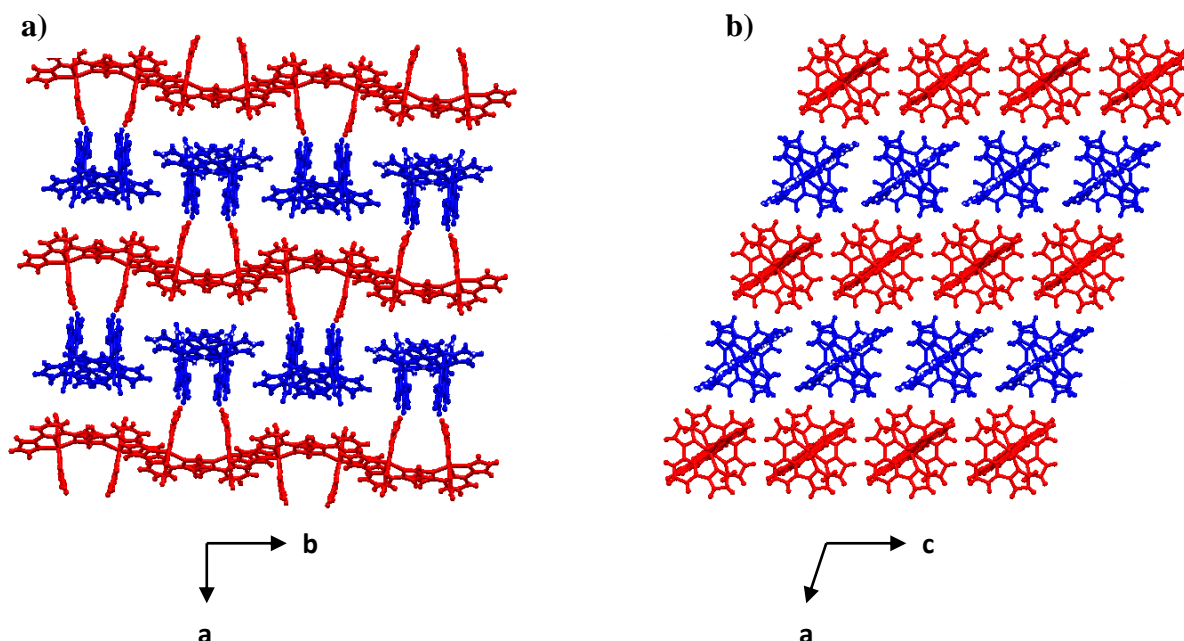


Figure II.31. Empilement cristallin du composé 5 (vues selon : a) l'axe c. b) l'axe b)

Dans le plan (bc) (Figure II.32), les complexes du Fe1 forment des chaînes linéaires suivant l'axe b dont la distance Fe1-Fe1 est égale à 12,458 Å (Figure II.32.a). Selon l'axe c, les complexes de Fe1 forment des chaînes zigzag dont la distance Fe1-Fe1 est égale à 13,348 Å (Figure II.32.b).

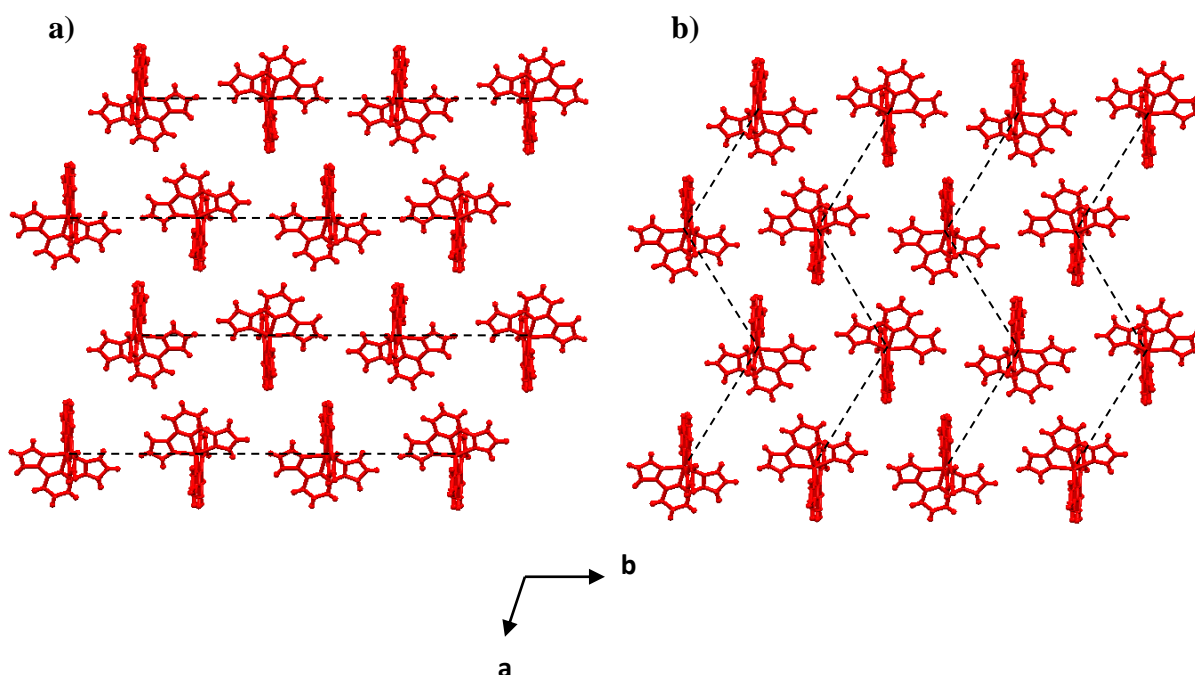
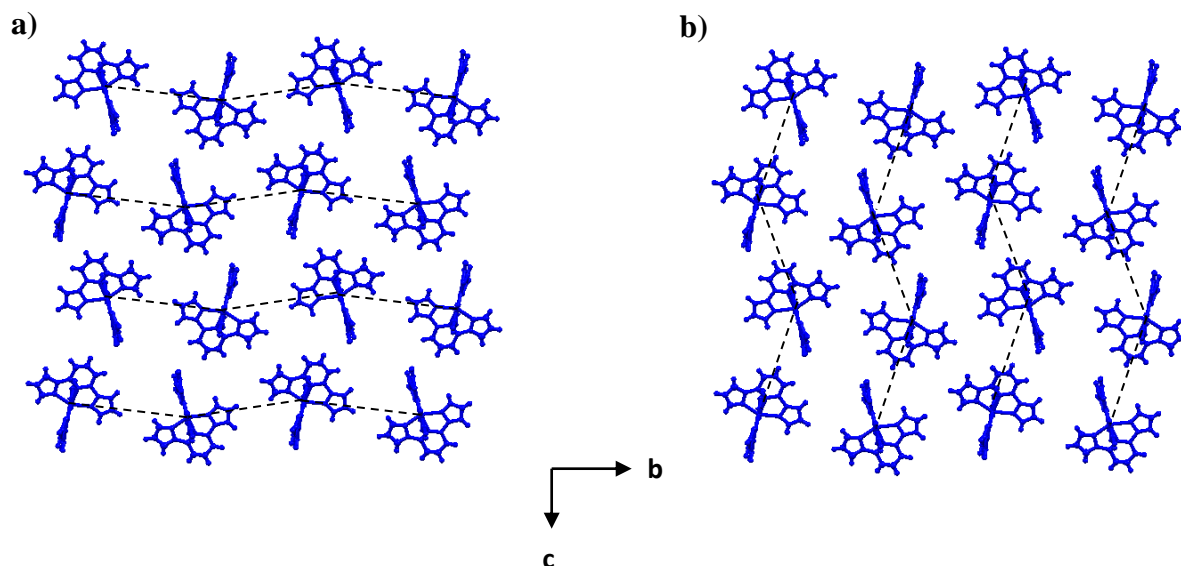


Figure II.32. Enchaînement des centres Fe1 dans le plan (bc)

L'enchaînement des complexes de Fe2 dans le plan (bc) est présenté dans la **figure II.33**. Il est clairement observé que les complexes de Fe2 forment des chaînes zigzag suivant l'axe b et l'axe c dont la distance Fe2-Fe2 est égale à 12,563 Å et 12,048 Å suivant b et c respectivement.



**Figure II.33.** Enchaînement des centres Fe2 dans le plan (bc)

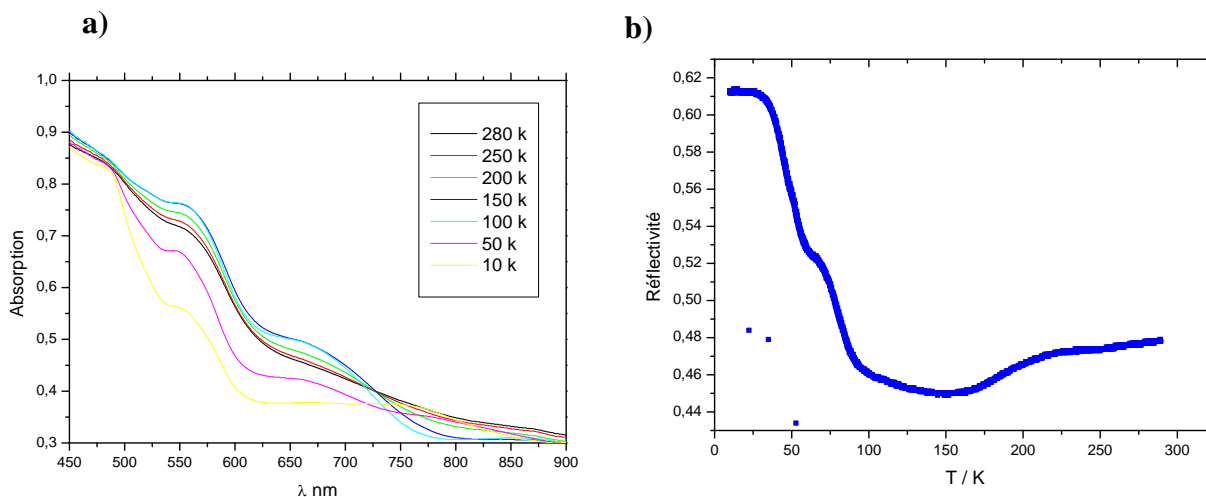
En ce qui concerne les interactions intermoléculaires au sein du composé **5**, l'anion  $\text{BPh}_4^-$  étant très grand, la distance entre les complexes de Fe est très grande  $> 12 \text{ \AA}$  ce qui empêche la présence des interactions  $\pi-\pi$ . Quant aux liaisons hydrogène, elles sont quasiment inexistantes avec l'anion à cause de l'absence d'un atome donneur dans sa composition chimique. De plus, il a été vraiment difficile de trouver un lien de contact entre les complexes de fer *via* des molécules de solvant. Donc le seul contact entre les complexes de Fe est *via* des molécules de solvants par des liaisons hydrogène très faible.

#### II.4.3 Caractérisation par réflectivité optique du composé

##### $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$ (**5**)

La **figure II.34** illustre la variation thermique des propriétés optiques du composé **5** suivant la mesure de réflectivité optique déjà décrite. Le spectre d'absorption à 280 K montre la présence de plusieurs bande d'absorption en dessous de 700 nm, probablement bandes de transfert de charge Métal-Ligand (MLCT) dans l'état BS, responsable de la couleur orange du composé. Lors du refroidissement jusqu'à 100 K ces bandes augmentent en intensité ce qui

est généralement associé à la population de l'état BS. En dessous de 100 K, ces bandes d'absorption diminuent fortement au profit de l'apparition d'une faible bande autour de 820 nm, signature d'un effet photo-induit à basse température et de la population de l'état HS. En suivant l'allure du signal réfléchi à 612 nm (**Figure II.34.b**), la transition de spin thermique et la transition de spin photo-induite sont respectivement détectées à la surface de l'échantillon.



**Figure II.34.** a) Variation du spectre d'absorption du composé  $[Fe(bpp)_2](BPh_4)_2 \cdot nH_2O$  à 280, 200, 150, 100, 50 et 10 K. b) Evolution du signal réfléchi à 612 nm en fonction de la température pour le composé  $[Fe(bpp)_2](BPh_4)_2 \cdot nH_2O$ .

#### II.4.4 Propriétés magnétiques et photomagnétiques du composé

##### $[Fe(bpp)_2](BPh_4)_2 \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5MeOH$ (5)

Afin de mesurer les propriétés magnétiques de cristaux de **5**, une tentative de séparation de ces cristaux de la poudre a été effectuée. Cette tentative a été infructueuse du fait de la faible quantité de cristaux obtenus. Toutes les mesures magnétiques et photomagnétiques ont été réalisées sur poudre.

Les propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID entre 10 K et 380 K, sous un champ magnétique de 10 kOe, la vitesse de balayage en température a été conservée constante en montée, et égale à 0,8 K/min. La dépendance en température de produit  $\chi_M T$  de la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  par la température est rapporté sur la **figure II.35**.



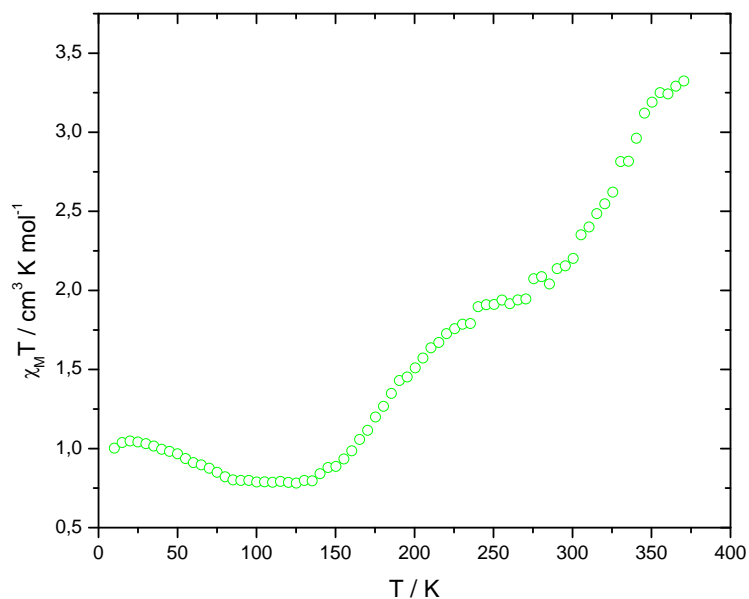


Figure II.35. Propriétés magnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La **figure II.35** indique la présence d'une conversion de spin graduelle et incomplète se produisant en deux étapes et en accord avec la présence de deux sites cristallographiques. Les températures de transitions sont estimées à  $T_{1/2} \approx 180 \text{ K}$  pour la première transition et  $T_{1/2} \approx 330 \text{ K}$  pour la deuxième transition. Cette conversion graduelle démontre la présence d'une faible coopérativité au sein du matériau, en accord avec le faible nombre d'interactions intermoléculaires. De façon intéressante, nous constatons que la valeur de produit  $\chi_M T$  à basse température est égale à  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et quasi constante entre 10 K et 130 K environ. Cette valeur élevée démontre la présence d'une fraction HS résiduelle représentant environ 30% des centres de Fe(II) qui n'ont pas transité et qui correspond à une rupture de la pente de la courbe de conversion de spin en dessous de 130 K. De plus l'allure de la courbe en dessous de 100 K laisse penser à la présence d'une impureté magnétique qui induit une augmentation du signal.

L'étude de l'état photo-induit a été réalisée en excitant le matériau avec une irradiation dans le rouge (650 nm). A 10 K, 100% des centres Fe(II) sont convertis dans leur état HS. Cette irradiation est ensuite coupée et le T(LIESST) est enregistrée (**figure II.36**). Cette courbe présente clairement deux étapes d'intensité similaires et une troisième plus petite. Les valeurs de T(LIESST) sont obtenues : 35 K, 60 K et 75 K. La courbe du T(LIESST) rejoint la ligne de base vers 80 K. Cette température correspond à la température à laquelle nous avons noté une rupture dans la pente de la conversion de spin. En conséquence, il semble que le changement de la courbe de conversion est le résultat de la proximité du T(LIESST) et de la conversion thermique. En d'autres termes, l'augmentation de la durée de vie de l'état HS



métastable en refroidissant entraîne un piégeage d'une certaine fraction HS qui inhibe la conversion de spin. Par contre la présence de trois étapes dans la courbe de T(LIESST) pose question et la présence dans la poudre d'une impureté d'une phase différente n'est pas exclue. Il n'est également pas exclu qu'une déshydratation partielle intervienne au cours de la mesure. En effet, ce composé n'a pas pu être caractérisé par ATG car très sensible à l'air où il a tendance à perdre tout ou partie de son solvant à atmosphère ambiante.

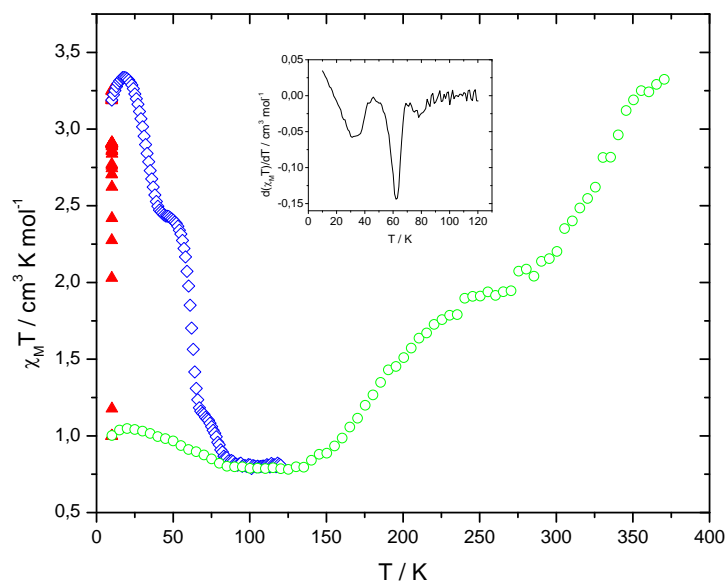


Figure II.36. Expérience du T(LIESST) et conversion de spin thermique du composé 5.  
Figure insérée : la dérivée de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$

## II.5 Discussion

Nous avons obtenu et décrit dans ce chapitre cinq nouveaux composés à base du complexe à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  associé à divers contre-anions. Les structures et propriétés optiques et magnétiques ont été enregistrées et tous présentent une conversion de spin et une photo-commutation à basse température (**tableau II.18**).

De manière générale, la présence de solvant dans les composés **1**, **2** et **5** amène un certain nombre de difficultés. La première est la complexité du réseau d'interactions intermoléculaires générée par la présence de solvant entre les complexes de Fe(II) et les contre-anions. Alors que c'est a priori un atout pour renforcer les interactions élastiques et la coopérativité, les composés solvatés ne semblent pas présenter de transitions très coopératives. Cependant, ce point peut être tempéré par le fait que les propriétés des composés solvatés n'ont pas pu être enregistrées entièrement car les transitions de spins

observées sont associées à la désolvatation. Cette désolvatation modifie drastiquement les propriétés.

**Tableau II.18.** *Résumé des températures caractéristiques des composés 1-5*

<b>composé</b>	<b>commentaire</b>	<b>T<sub>1/2</sub> (K)</b>	<b>T(LIESST) (K)</b>
<b>1.solvaté</b>	Première transition associée à une désolvatation	« 330 »	66/82
<b>1</b>		223	66
<b>2.solvaté</b>	Première transition associée à une désolvatation	« 350 »	-
<b>2</b>		310	50
<b>3</b>	Hystérèse asymétrique en 2 étapes	200/300	91/66
<b>4</b>	Hystérèse en 2 étapes	370/420	75/50
<b>5.solvaté</b>	Transition en 2 étapes sans hystérèse	200 et 340	75/60/35

Si l'on compare les anions utilisés dans la synthèse, il apparaît également que les composés obtenus à partir d'anions à géométrie fortement anisotrope ont donné des hystérèses très larges (**3** et **4**). En effet,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  et  $\text{BPh}_4^-$  ont des géométries plutôt sphériques, notamment au niveau de leur densité électronique. A l'inverse les anions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ont une géométrie linéaire et donc une densité électronique anisotrope. Globalement les composés à base de 3-bpp et de contre-anions de géométrie sphérique (halogénure,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) donnent des transitions graduelles ou abruptes avec des petites hystérèses de moins de 10 K de large. A l'exception du composé  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  qui présente une hystérèse de 120 K de large avec un comportement de transition de phases encore jamais élucidé.

Cette notion de géométrie de la densité électronique des anions et donc de leur polarité dans la structure renvoie à l'approche électrostatique de la coopérativité (voir chapitre I.1). Le changement de polarisation des liaisons Fe-N dans les complexes à conversion de spin au cours de la conversion serait responsable d'une grande partie de la coopérativité. Cette polarisation des liaisons pourrait être accentuée par l'utilisation d'anions polaires dans la structure.

Concernant les propriétés photomagnétiques, globalement les composés présentent une augmentation du T(LIESST) lorsque  $T_{1/2}$  diminue. Cependant, dans les composés **1**, **2** et **5**, ce n'est pas si trivial. La présence de différents sites de fer, l'effet de la désolvatation partielle ou non, la possibilité de brisures de symétrie, compliquent l'interprétation des résultats. Il n'en reste pas moins que ce défrichage de composés soulève des questions intéressantes à approfondir.

## II.6 Conclusion

Dans cette partie nous sommes arrivés à synthétiser une nouvelle série de composés à transition de spin :  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$  (**1**),  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**3**),  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**4**) et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$  (**5**) qui présentent d'une part une variété de comportements magnétiques : graduelle (composés **1** et **2**), hystérèse (composés **3** et **4**), en deux étapes (composé **5**) et d'autre part l'effet LIESST avec des valeurs de  $T(\text{LIESST})$  élevées. Nous nous sommes consacrés à l'étude de l'influence de la solvation, la géométrie d'anion utilisé et les interactions intermoléculaires sur la coopérativité et sur la transition de spin dans ces cinq composés.

D'après le suivi de la susceptibilité magnétique, on peut dire que la transition de spin dans les composés de la famille bpp dépend fortement à la présence de molécules de solvants au sien du réseau cristallin. Le système est très peu coopératif en présence de molécules solvants et c'est ça ce que nous l'avons vu dans **1** et **2**. Les composés solvatés de **1** et **2** sont diamagnétiques tandis que les composés désolvatés de **1** et **2** présentent des transitions graduelles. Les composés **3** et **4** ne présentent pas des molécules de solvants dans leurs structures ce qui a permis d'enregistrer la transition de spin. Le composé **5** quant à lui présente une transition de spin en deux étapes et une  $T(\text{LIESST})$  en trois étapes qu'il serait très important de comprendre.

Nous avons vu aussi que la géométrie de l'anion utilisé joue un rôle essentiel afin d'obtenir des systèmes coopératifs. L'utilisation des anions anisotropes renforce les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin ce qui augmente la coopérativité et par conséquent des comportements magnétiques avec des hystérèses. C'est le cas des anions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  qui possèdent une géométrie linéaire anisotrope. Leurs composés présentent une forte coopérativité à cause de la présence de fortes interactions intermoléculaires donnant des hystérèses très larges. Tandis que les anions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  et  $\text{BPh}_4^-$  sont de géométrie sphérique, leurs composés sont très peu coopératifs à cause de faibles interactions intermoléculaires, donnant des conversions de spin graduelles.

La comparaison entre les valeurs de  $T_{1/2}$  et  $T(\text{LIESST})$  trouvées montre une autre fois la validité de l'équation de Létard :  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$ . La valeur de  $T(\text{LIEEST})$  est élevée lorsque le  $T_{1/2}$  est vers les basses températures. L'ensemble des points  $T(\text{LIESST})/ T_{1/2}$  de la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2.\text{solv}$  s'aligne sur une même droite. La valeur de  $T_0$  de cette famille est 150 K.

## **Bibliographie**

- [1] Y. Lin, S. A- Jr. Lang, *J. Heterocycl. Chem.*; **1977**, 14, 345.
- [2] K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*; **1994**, 47, 869.
- [3] K. H. Sugiyarto, K. Weitzner, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*; **1997**, 50, 869.
- [4] K. H. Sugiyarto, M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **2000**, 53, 755.
- [5] S. Marcén, *thèse de doctorat, Université Bordeaux I*, **2002**.
- [6] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 8710.
- [7] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. Sanchez Costa, S. Marcen, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Capes, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4582.
- [8] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1; S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174; S. Decurtins, P. Guetlich, C. P. Koehler, H. Spiering, *Chem. Comm.*, **1985**, 430.
- [9] P. King, J. J. Henkelis, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Polyhedron.*; **2013**, 52, 1449.

**PARTIE III**

**COMPLEXES DE Fe(II) A BASE DE**

**POLYANIONS**

*III.1. Introduction*

*III.2. Incorporation d'anions  $[Hg(XCN)_4]^{2-}$  dans la synthèse de nouveaux composés*

*III.3. Synthèse de composés  $[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]$ , X: S, Se*

*III.4. Propriétés structurales de composés  $[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]$ , X: S, Se*

*III.5. Propriétés optiques de composés  $[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]$ , X: S, Se*

*III.6. Propriétés de transition de spin de composés  $[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]$ , X: S, Se*

*III.7. Propriétés photomagnétiques de composés  $[Fe(bpp)_2][Hg(XCN)_4]$ , X: S, Se*

*III.8. Conclusion*

*Bibliographie*

### **III.1 Introduction**

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le ligand 3-bpp génère un réseau d'interactions intermoléculaires extrêmement riche avec les mono-anions utilisés. Dans ce chapitre, nous allons utiliser des polyanions afin d'accroître la proportion cation/anion et de favoriser les interactions intermoléculaires. Les polyanions que nous avons étudiés sont basés sur des métallocyanates. Ces anions sont eux-mêmes des complexes de coordination composés d'un cation métallique et de ligands de type  $\text{CN}^-$  ou  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCSe}^-$ ... Dans ce chapitre nous parlerons exclusivement des composés obtenus avec  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ).

### **III.2 Incorporation d'anions $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$ dans la synthèse de nouveaux composés**

D'après la littérature, plus de soixante composés de  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  avec divers contre-ions ont été rapportés jusqu'à aujourd'hui [1–3] toutefois, aucun d'entre eux contient des complexes de métallo-polythiocyanate ou polysélocyanate. Selon les enregistrements de la base de données cristallographiques CSD, version 5.37 [4], il y a exactement 53 complexes uniques de  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  avec les métaux de transition de la couche 3d (seulement 3 matériaux avec le Fe(II) parmi eux) [5] et seulement un seul avec tétrasélocyanate de Hg(II) :  $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$  [6]. Ce dernier a été obtenu après mélange de  $\text{Cd}(\text{SeCN})_2$  avec  $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ .

Dans notre étude, nous avons isolé le sel  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ce qui n'a été jamais rapporté. L'obtention de ce sel nous permet de l'utiliser dans la synthèse de nouveaux matériaux. Ainsi, la combinaison entre le complexe cationique  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  avec les anions  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) entraîne la formation de matériaux  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{3-bpp})_2] [\text{Hg}^{\text{II}}(\text{XCN})_4]$  ( $\text{X} = \text{S}$  6 et  $\text{Se}$ , 7).

#### **III.2.1 Synthèse des précurseurs $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ et $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$**

##### **III.2.1.1 Synthèse et caractérisation de $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$**

Le sel a été préparé selon la procédure de la littérature [7]. 1,20 g de KSCN (12,3 mmol) et 1,90 g de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  (6,0 mmol) ont été ajoutés à (20 ml) d'éthanol absolu. La solution a été portée à ébullition jusqu'à ce que le volume de solution soit d'environ 2 ml. Le solide blanc qui apparaît lors de l'addition d'éther diéthylique (13 ml) a été recueilli, lavé avec

un mélange 3:1 d'éther diéthylique:éthanol absolu (20 ml) puis avec de l'éther diéthylique (8 ml) et séché à l'air. Rendement : 2,58 g (84%).

### III.2.1.2 Synthèse et caractérisation de $K_2[Hg(SeCN)_4] \cdot 0.5H_2O$

Une solution aqueuse de KSeCN (576 mg, 4 mmol, 5 ml) a été ajoutée à une solution aqueuse de  $HgCl_2$  (272 mg, 1 mmol, 5 ml) sous agitation vigoureuse. La solution transparente résultante a été chauffée jusqu'à ce que le volume de la solution soit réduit à 2 ml. Par la suite, l'échantillon a été évaporé à sec sous flux d'argon à température ambiante pour empêcher la décomposition de l'anion  $SeCN^-$ . Le produit incolore a été redissout dans 10 ml d'éthanol absolu et filtré pour éliminer le sel de KCl insoluble. Ensuite, la solution mère a été évaporée à sec sous les mêmes conditions. Des cristaux transparents ont été obtenus. Rendement : 612 mg (87%).

## III.2.2 Propriétés structurales des précurseurs $K_2[Hg(SCN)_4]$ et

### $K_2[Hg(SeCN)_4] \cdot 0.5H_2O$

#### III.2.2.1 Description structurale de $K_2[Hg(SCN)_4]$

Le sel de tétrathiocyanomercurate de potassium cristallise dans un système monoclinique dans le groupe espace  $C2/c$  (**Tableau III.1**). Les longueurs et les angles de liaison pour  $K_2[Hg(SCN)_4]$  mesurés à 120 K sont listés dans le **tableau III.2**.

*Tableau III.1. Données cristallographiques du composé  $K_2[Hg(SCN)_4]$  à 120 K*

<b>Formule</b>	$C_4HgK_2N_4S_4$	<b><math>V/\text{Å}^3</math></b>	1255.26 (10)
<b>Masse moléculaire g/mole</b>	511.11	<b>Z</b>	4
<b>Système cristallin</b>	Monoclinic,	<b>T/ K</b>	120(2)
<b>Groupe d'espace</b>	$C2/c$	<b><math>\rho_c</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.705
<b>a/Å</b>	10.7797(5)	<b>Domaine angulaire <math>\theta^\circ</math></b>	5.918 – 54.964
<b>b/Å</b>	9.2285(4)	<b>Nb Réflexions total</b>	15611
<b>c/Å</b>	13.1543(6)	<b>Gof</b>	1.088
<b><math>\alpha^\circ</math></b>	10.7797(5)	<b>Contraintes / paramètres</b>	0 / 69
<b><math>\beta^\circ</math></b>	9.2285(4)	<b><math>\Delta\rho_{max}</math></b>	0.56 / -1.25
<b><math>\gamma^\circ</math></b>	13.1543(6)	<b><math>R_1/wR_2(I &gt; 2\sigma(I))^a</math></b>	0.0197 / 0.0361
		<b><math>R1/wR2</math> (toutes données)<sup>a</sup></b>	0.0240 / 0.0370

**Tableau III.2.** Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe  $K_2[Hg(SCN)_4]$  à 120 K

$K_2[Hg(SCN)_4]$			
Type de liaison	Longueurs de liaison (Å)	Type d'angles	Angles (°)
K1-N1	2.803(3)	Hg1-S1-C1	96.62(13)
K1-N1	2.837(3)	Hg1-S2-C2	97.97(13)
K1-N2	2.986(4)	<Hg-S-C>	97.30(13)
K1-N2	2.810(3)	S1-Hg1-S1	106.54(4)
<K-N>	2.859(3)	S2-Hg1-S1	105.00(3)
K1-S1	3.4950(13)	S2-Hg1-S1	105.00(3)
K1-S1	3.3992(12)	S2-Hg1-S1	115.21(3)
K1-S2	3.4464(11)	S2-Hg1-S1	115.21(3)
<K-S>	3.4469(12)	S2-Hg1-S2	110.15(5)
Hg1-S1	2.5545(10)	<S-Hg-S>	109.52(4)
Hg1-S2	2.5393(10)		
<Hg-S>	2.5469(10)		

L'unité asymétrique se compose de deux thiocyanates, d'un centre Hg(II) avec une occupation de 50 % et un cation potassium (**Figure III.1a**). Par symétrie, l'ion Hg(II) est coordonné à quatre atomes de soufre de quatre thiocyanates. Le  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  présente une géométrie tétraédrique déformée avec des distances Hg-S moyennes égales à 2.5469(10) Å, et des angles S-Hg-S et Hg-S-C moyens égaux à 109.52(4)° et 97.30(13)°, respectivement. Chaque anion  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  est entouré par huit cations  $K^+$  (**Figure III.1b**), tandis que chaque cation  $K^+$  est entouré par quatre atomes d'azote et de trois atomes de soufre de cinq  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  entités (**Figure III.1c**) avec des distances moyennes K-N et K-S égales à 2.859(3) et 3.4469(12) Å, respectivement. Cela génère un empilement cristallin complexe (**Figure III.2**).



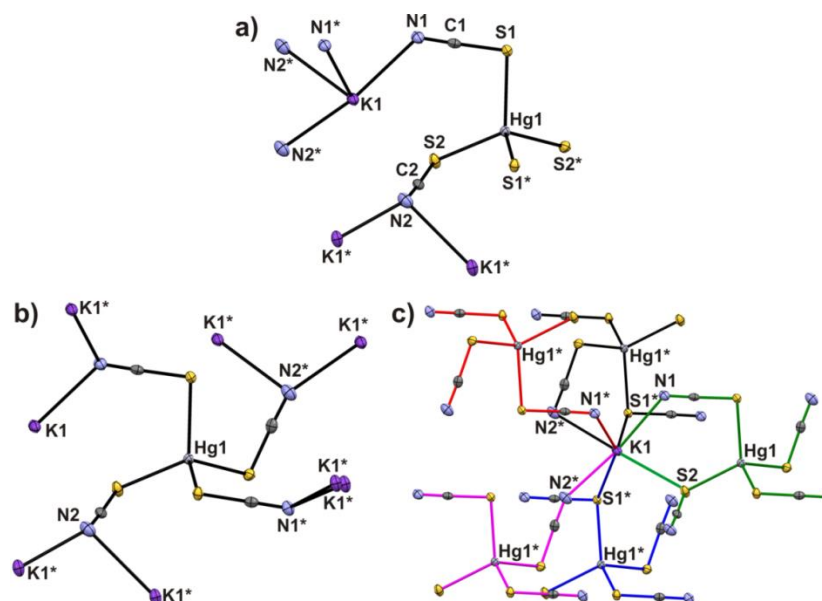


Figure III.1. a) et b) Unité asymétrique du composé  $K_2[Hg(SCN)_4]$  à 120 K et premiers voisins générés par symétrie (\*), c) environnement local du cation de potassium.

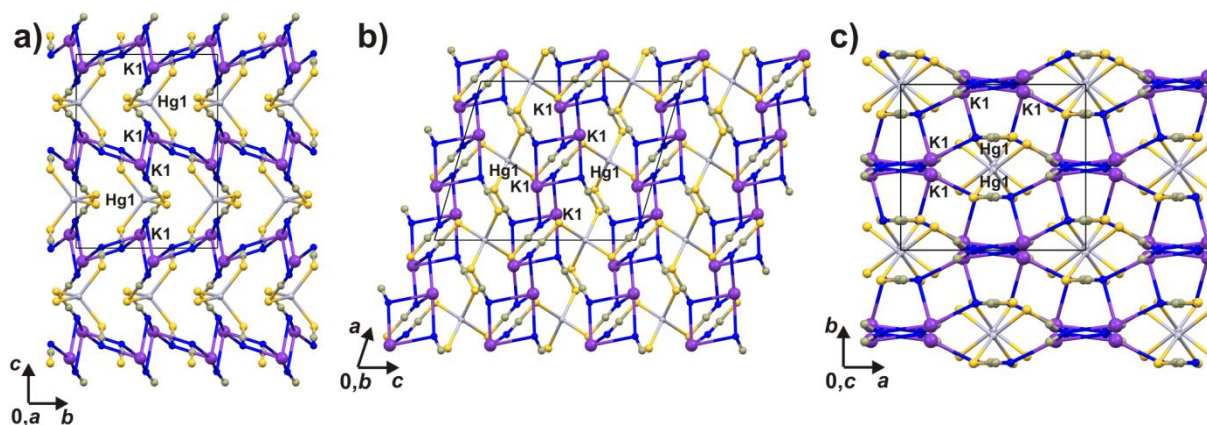


Figure III.2. L'empilement cristallin (3D) du composé  $K_2[Hg(SCN)_4]$  selon : a) l'axe (a), b) l'axe (b), c) l'axe (c)

### III.2.2.2 Description structurale de $K_2 [Hg(SeCN)_4] \cdot 0.5H_2O$

Le sel de tétrasélénocyno-mercure de potassium cristallise dans le groupe d'espace tétragonale  $I4/mmm$  (Tableau III.3). Les longueurs et les angles de liaison sélectionnés pour  $K_2[Hg(SeCN)_4] \cdot 0,5H_2O$  mesurés à 120 K sont présentés dans le tableau III.4.

**Tableau III.3.** Données cristallographiques du composé  $K_2[Hg(SeCN)_4] \cdot 0,5H_2O$  à 120 K

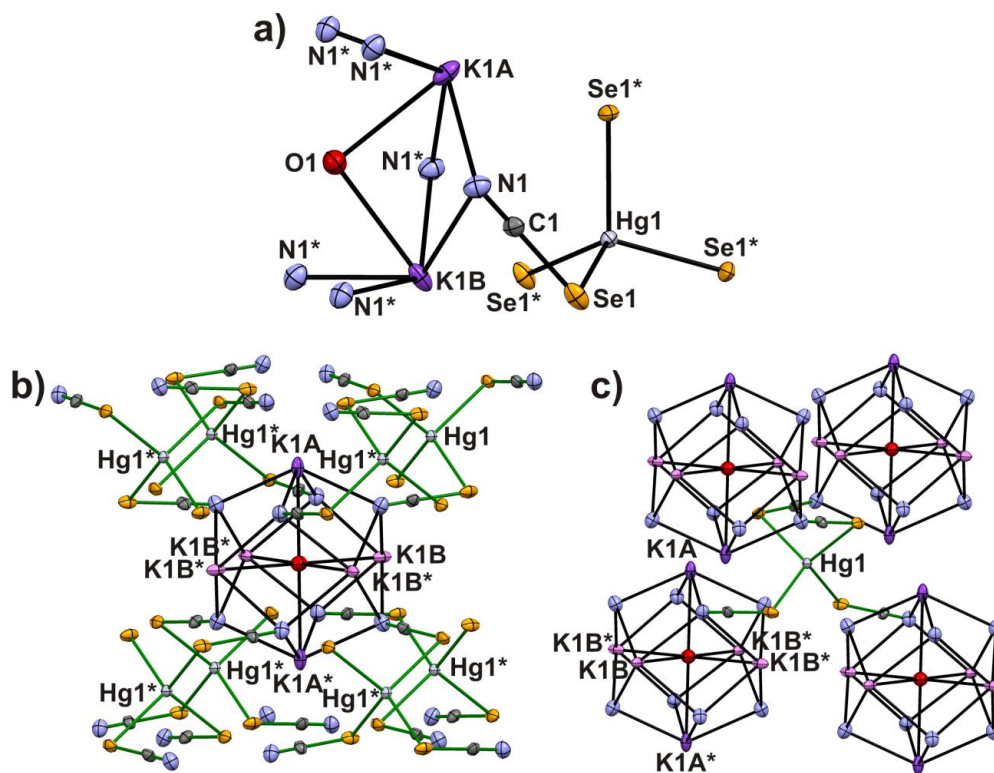
<b>Formule</b>	$C_4HgK_2N_4O_{0.5}Se_4$	<b><math>V/\text{Å}^3</math></b>	1443.37 (7)
<b>Masse moléculaire g /mole</b>	706.71	<b>Z</b>	4
<b>Système cristallin</b>	Tetragonal	<b>T/ K</b>	120(2)
<b>Groupe d'espace</b>	I4/mmm	<b><math>\rho_c</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.252
<b>a/Å</b>	9.9248(2)	<b>Domaine angulaire <math>\theta^\circ</math></b>	4.958 – 72.62
<b>b/Å</b>	9.9248(2)	<b>Nb Réflexions total</b>	57599
<b>c/Å</b>	14.6533(3)	<b>Gof</b>	1.114
<b><math>\alpha^\circ</math></b>	90	<b>Contraintes / paramètres</b>	0 / 33
<b><math>\beta^\circ</math></b>	90	<b><math>\Delta\rho_{max}</math></b>	1.09 / -1.88
<b><math>\gamma^\circ</math></b>	90	<b><math>R_1/wR_2(I&gt;2\sigma(I))^a</math></b>	0.0173 / 0.0373
		<b><math>R1/wR2</math> (toutes données)<sup>a</sup></b>	0.0217 / 0.0390

**Tableau III.4.** Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe  $K_2[Hg(SeCN)_4] \cdot 0.5H_2O$  à 120 K

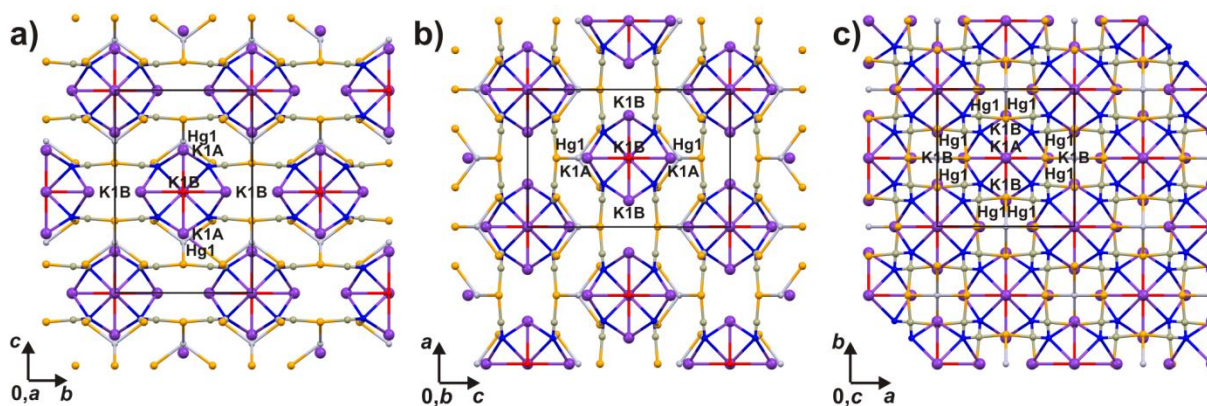
<b><math>K_2[Hg(SeCN)_4]</math></b>			
<b>Type de liaison</b>	<b>Longueurs de liaison (Å)</b>	<b>Type d'angles</b>	<b>Angles (°)</b>
K1A–O1	3.0102 (18)	Hg–Se–C1	88.56 (11)
K1B–O1	3.0763(10)	<Hg–Se–C>	88.56(11)
<K–O>	3.0433(14)	Se1–Hg1–Se1	110.860(7)
K1A–N1	2.887(3)	Se1–Hg1–Se1	110.861(7)
K1B–N1	2.878(2)	Se1–Hg1–Se1	110.860(7)
<K–N>	2.883(3)	Se1–Hg1–Se1	106.728(13)
K1A–Se1	3.6122(12)	Se1–Hg1–Se1	110.861(7)
K1B–Se1	3.5224(13)	Se1–Hg1–Se1	106.727(13)
<K–Se>	3.5673(13)	<Se–Hg–Se>	109.483(9)
Hg1–Se1	2.6432(3)		
<Hg–Se>	2.6432(3)		

L'unité asymétrique se compose d'un sélénocyanate avec occupation 0,5, d'un centre Hg(II) et deux cations de potassium avec occupation de 0,25 et une molécule d'eau avec une occupation de 0,125 (**Figure III.3a**). Le centre du mercure (II) est coordonné par quatre atomes de sélénium de quatre sélénocyanates. Le  $[Hg(SeCN)_4]^{2-}$  révèle une géométrie tétraédrique presque parfaite avec une distance Hg–Se égale à 2.6432 (3) Å, et des angles moyens Se–Hg–Se et Hg–Se–C égaux 109.483° (9) et 88.56° (11) respectivement. Dans la structure, on peut distinguer des hexanucléaires de potassium centrés sur le corps

[K<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)(NCS)<sub>8</sub>]. L'atome central d'oxygène de l'eau est entouré de quatre cations K<sup>+</sup> avec une occupation 0,5 (K1A) et deux cations K<sup>+</sup> complètement occupés (K1B). Chaque hexanucléaire est entouré par huit anions [Hg(SeCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tandis que chaque anion est ponté à quatre clusters [K<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)(NCS)<sub>8</sub>] (**Figure III.3b, III.3c**). L'empilement cristallin se traduit par la formation d'un réseau 3-D hautement symétrique (**Figure III.4**).



**Figure III.3.** a) Unité asymétrique du composé K<sub>2</sub>[Hg(SeCN)<sub>4</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O à 120 K et premiers voisins générés par symétrie (\*), b) environnement local du cluster [K<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)(NCS)<sub>8</sub>], c) environnement local d'anion [Hg(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.



**Figure III.4.** L'empilement cristallin (3D) du composé K<sub>2</sub>[Hg(SeCN)<sub>4</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O selon: a) l'axe (a), b) l'axe (b), c) l'axe (c)

### **III.3 Synthèse des composés [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(XCN)<sub>4</sub>], X: S, Se (6) et (7)**

Une solution aqueuse de K<sub>2</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>] (25,6 mg, 0,05 mmol, 3 ml) ou K<sub>2</sub>[Hg(SeCN)<sub>4</sub>]•0,5H<sub>2</sub>O (35,1 mg, 0,05 mmol) a été stratifiée avec un mélange 1:1 de méthanol et d'eau (3 ml) et une solution méthanolique de FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (9,9 mg, 0,05 mmol, 3 ml) avec 2,6-bis(pyrazol-3yl)pyridine (21,1 mg, 0,1 mmol). Le système triphasique résultant est laissé dans un récipient fermé dans l'obscurité à température ambiante pour la cristallisation. Des cristaux orange ont été formés en un jour, recueillis avec une pipette pasteur pour empêcher la dissolution des cristaux dans la phase riche en méthanol et séchés sur un papier filtre. Rendement pour **(6)**: 33,3 mg (73% par rapport au Fe) et pour **(7)**: 40,0 mg (73% par rapport au Fe).

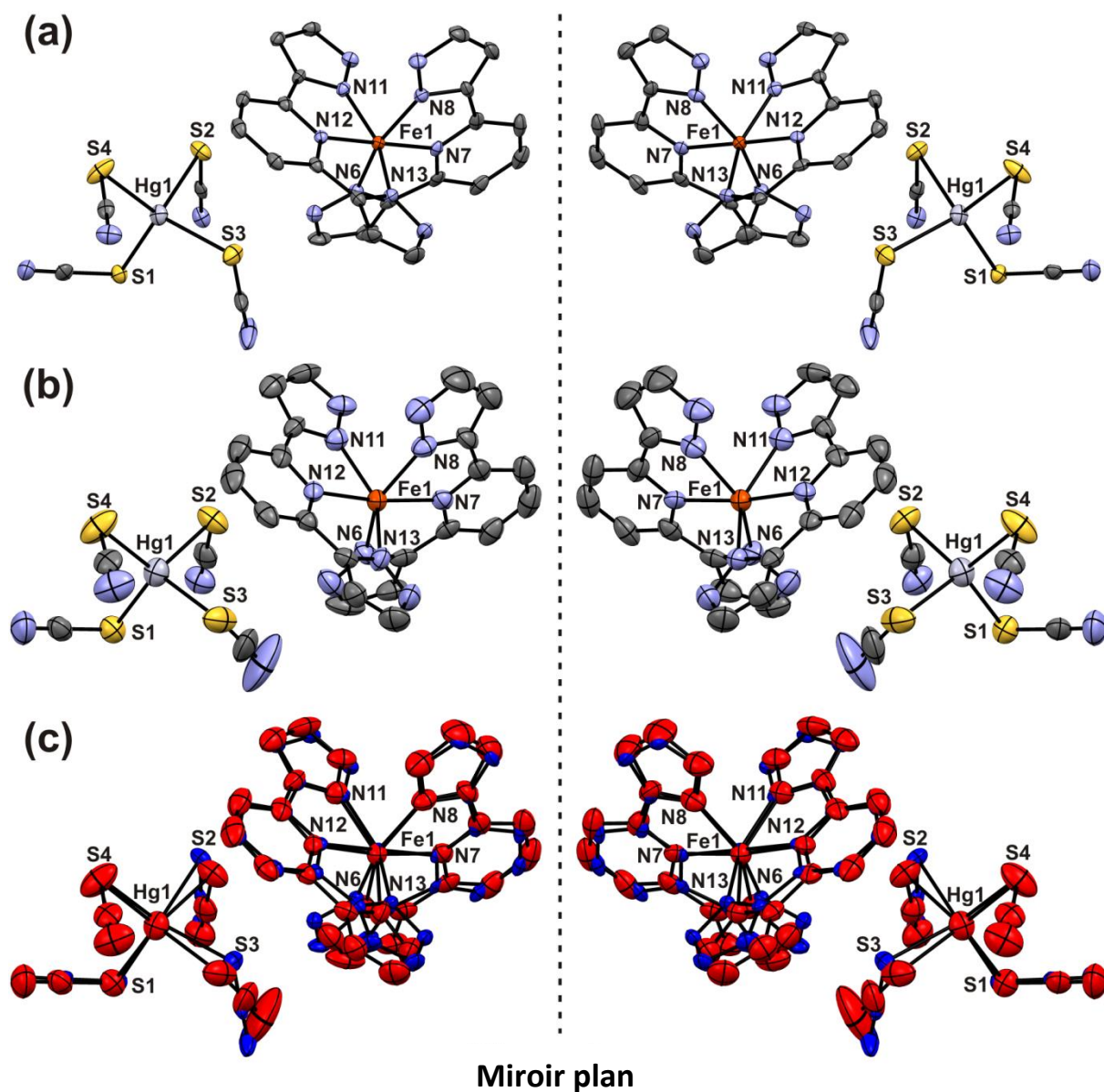
### **III.4 Propriétés structurales des composés [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(XCN)<sub>4</sub>], X: S, Se**

#### **III.4.1 Description structurale de 6 et 7**

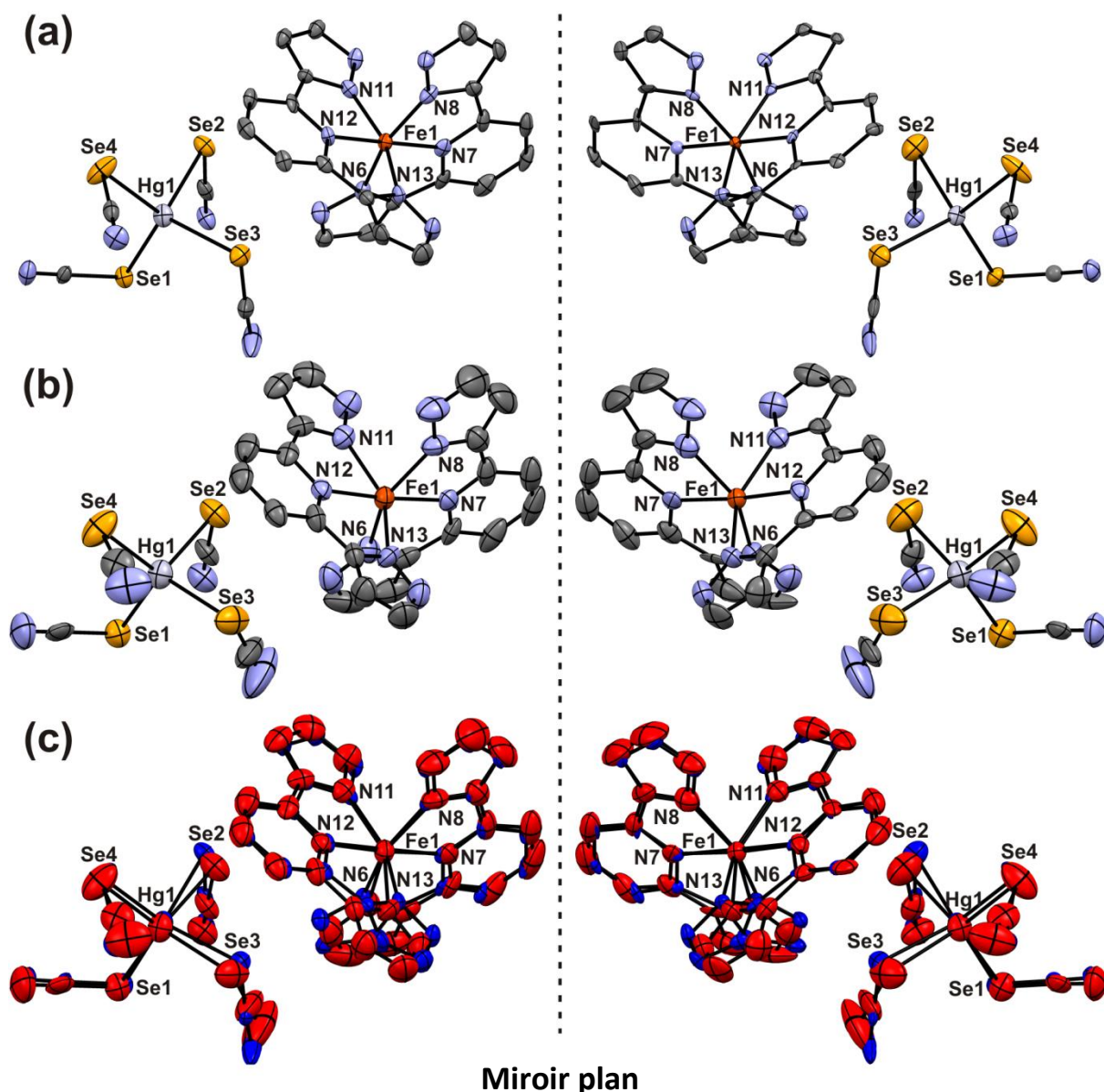
Les deux composés forment des sels ioniques isostructuraux qui cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique de Sohncke P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Les centres de Fe(II) dans **6** et **7** sont coordonnés par six atomes d'azote de deux ligands 3-bpp en position méridionale. Les unités asymétriques pour les deux sont constituées d'un complexe de [Fe(3-bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et un anion [Hg(XCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (X = S, **6** et Se, **7**) (**Figure III.5 et III.6**). Le centre de Hg(II) dans les anions [Hg(XCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> est coordonné par des atomes de soufre de quatre thiocyanates pour **6** ou des atomes de sélénium de quatre sélénoyanates pour **7**.

Le point le plus important est de noter que ces 2 composés cristallisent dans deux formes d'image miroir, avec un paramètre de flack proche de zéro. Pour chaque composé, des cristaux chiraux sont obtenus en raison de la présence de l'atome pseudo-asymétrique de mercure et de l'organisation spatiale spécifique des deux anions qui sera décrite plus en détail dans la partie III.4.2 de ce manuscrit.





**Figure III.5.** Unité asymétrique du composé **6** à : (a) 150 K et (b) 300 K pour les deux formes chirales:  $\Lambda$ -**6** (figure de gauche) et  $\Delta$ -**6** (figure de droite). (c) Superposition des unités asymétriques de **6** à 150 K (ellipsoïdes bleus) et 300 K (ellipsoïdes rouges) pour les 2 formes chirales



**Figure III.6.** Unité asymétrique du composé **7** à : (a) 150 K et (b) 300 K pour les deux formes chirales:  $\Lambda$ -**7** (figure de gauche) et  $\Delta$ -**7** (figure de droite). (c) Superposition des unités asymétriques de **7** à 150 K (ellipsoïdes bleus) et 300 K (ellipsoïdes rouges) pour les 2 formes chirales

Il convient de noter que tous les composés présentent également une variation thermique des paramètres structuraux. Les paramètres cristallographiques choisis pour les deux formes chirales ( $\Lambda$  et  $\Delta$ ) de **6** et **7** mesurées à 150 et 300 K sont listés dans le **tableau III.5** et le **tableau III.6**, tandis que les longueurs et angles de liaison sélectionnés sont listés dans le **tableau III.7**. Compte tenu des paramètres structuraux, ils sont très similaires pour les deux formes chirales, par conséquent, ils ne seront pas être discutés séparément.

Tableau III.5. Paramètres cristallographiques sélectionnés pour les formes  $\Lambda$  et  $\Delta$  de composé **6** recueillis à 150 et 300 K.

	$\Lambda$ -6 150 K	$\Lambda$ -6 300 K	$\Delta$ -6 150 K	$\Delta$ -6 300 K
<b>Formule</b>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> FeHgN <sub>14</sub> S <sub>4</sub>		C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> FeHgN <sub>14</sub> S <sub>4</sub>	
<b><math>M_r</math> (g/mol)</b>	911.22		911.22	
<b><math>T</math> (K)</b>	150.57	300.72	150.71	300.58
<b>système cristallin, groupe d'espace</b>	Orthorhombic, $P2_12_12_1$		Orthorhombic, $P2_12_12_1$	
<b><math>a</math> (Å)</b>	12.5803(4)	12.4129(10)	12.5650(5)	12.418(2)
<b><math>b</math> (Å)</b>	14.8616(4)	14.7577(11)	14.8545(5)	14.770(3)
<b><math>c</math> (Å)</b>	16.9822(6)	17.9127(15)	16.9934(7)	17.935(4)
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math> (°)</b>	90		90	
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	3175.05(17)	3281.4(5)	3171.8(2)	3289.5(11)
<b><math>Z</math></b>	4		4	
<b>paramètre de Flack</b>	-0.018(2)	-0.020(2)	-0.018(2)	-0.025(3)
<b>2<math>\theta</math> range (°)</b>	5.482 – 54.936	4.854 – 54.966	4.876 – 55.078	4.85 – 55.01
<b>Reflections totales</b>	62065		67967	
<b>Reflections uniques</b>	7270		7297	
<b>GOF</b>	0.986		1.079	
<b><math>R_1 / wR_2</math> (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0.0271 / 0.0331	0.0370 / 0.0373	0.0304 / 0.0480	0.0518 / 0.0558
<b><math>R_1 / wR_2</math> (toutes données)</b>	0.0531 / 0.0370	0.1138 / 0.0475	0.0478 / 0.0532	0.1102 / 0.0690

Tableau III.6. Paramètres cristallographiques sélectionnés pour les formes  $\Lambda$  et  $\Delta$  de composé **7** recueillis à 150 et 300 K.

	$\Lambda$ - <b>7</b> 150 K	$\Lambda$ - <b>7</b> 300 K	$\Delta$ - <b>7</b> 150 K	$\Delta$ - <b>7</b> 300 K
<b>Formule</b>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> FeHgN <sub>14</sub> Se <sub>4</sub>		C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> FeHgN <sub>14</sub> Se <sub>4</sub>	
<b>M<sub>r</sub> (g/mol)</b>	1098.82		1098.82	
<b>T (K)</b>	150.57	300.57	150.24	300.42
<b>système cristallin, groupe d'espace</b>	Orthorhombic, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		Orthorhombic, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
<b>a (Å)</b>	12.7122(10)	12.5480(6)	12.6722(6)	12.5087(19)
<b>b (Å)</b>	15.1195(12)	15.1570(7)	15.0420(7)	15.071(2)
<b>c (Å)</b>	17.0743(13)	17.9125(8)	17.0414(8)	17.863(3)
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math> (°)</b>	90		90	
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3281.7(4)	3406.8(3)	3248.4(3)	3367.5(9)
<b>Z</b>	4		4	
<b>paramètre de Flack</b>	-0.014(5)	-0.035(5)	-0.046(4)	-0.046(5)
<b>2<math>\theta</math> range (°)</b>	4.818 – 55.074	4.788 – 55.114	3.612 – 55.068	4.808 – 55.136
<b>Reflections totales</b>	55296	59707	62259	66823
<b>Reflections uniques</b>	7534	7863	7480	7771
<b>GOF</b>	1.016	0.987	1.112	1.165
<b>R<sub>1</sub> / wR<sub>2</sub> (I&gt;2<math>\sigma</math>(I))</b>	0.0438 / 0.0767	0.0505 / 0.0728	0.0608 / 0.1252	0.0822 / 0.1355
<b>R<sub>1</sub> / wR<sub>2</sub> (toutes données)</b>	0.0922 / 0.0888	0.1356 / 0.0898	0.0796 / 0.1329	0.1343 / 0.1525

La première sphère de coordination de Fe(II) mesurée à 150 K adopte une géométrie octaédrique légèrement déformée (**Tableau III.7**) avec raccourcissement tétragonal observé sur les liaisons Fe1-N7 et Fe1-N12. Les distances moyennes de Fe-N pour tous les composés sont égales à 1.951 (8) Å alors que les angles N-Fe-N moyens dans la molécule unique de 3-bpp sont égaux à 79.1 (3) °. Ces valeurs sont caractéristiques de l'état bas spin des ions Fe(II). Les structures de **6** et **7** à 300 K sont caractérisées par une déformation beaucoup plus forte de la géométrie octaédrique des entités [Fe(3-bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**Tableau III.7**) conjuguées à une augmentation significative des distances moyennes de Fe-N jusqu'à 2.156 (9) Å et une diminution des angles N-Fe-N moyens dans la molécule unique de 3-bpp jusqu'à 74,2 (4) °. Un tel comportement provient du changement de l'état de spin dans le centre de Fe(II) du BS à 150 K vers le HS à 300 K.



Tableau III.7. Longueurs et angles de liaison principaux dans les deux formes chirales :  $\Lambda$  et  $\Delta$  des composés **6** et **7** recueillies à 150 et 300 K

	$\Lambda$ -6 150 K	$\Lambda$ -6 300 K	$\Delta$ -6 150 K	$\Delta$ -6 300 K	$\Lambda$ -7 150 K	$\Lambda$ -7 300 K	$\Delta$ -7 150 K	$\Delta$ -7 300 K
	<b>Longueurs de liaison (Å)</b>							
<Fe-N>, N: N7, N12	1.924 (4)	2.114 (5)	1.927 (5)	2.122 (7)	1.927 (9)	2.110 (9)	1.924 (12)	2.112 (14)
<Fe-N>, N: N6, N8, N11, N13	1.969 (4)	2.175 (6)	1.968 (5)	2.180 (8)	1.963 (9)	2.176 (10)	1.958 (13)	2.172 (15)
<Hg-X>, X: S, Se	2.5421 (14)	2.538 (2)	2.5421 (17)	2.542 (3)	2.6463 (13)	2.6464 (15)	2.632 (2)	2.629 (3)
<N <sub>XCN</sub> ...H-N <sub>3</sub> - bpp> <sup>a</sup>	2.834	2.868	2.831	2.866	2.864	2.873	2.842	2.855
N3...H-C14 <sup>a</sup>	3.403	3.329	3.394	3.342	3.401	3.310	3.404	3.226
N3...H-C20 <sup>a</sup>	3.474	–	3.475	–	3.46	–	3.435	–
<N <sub>XCN</sub> ...H-C <sub>3</sub> - bpp> <sup>a</sup>	3.439	3.329	3.435	3.342	3.431	3.310	3.420	3.226
N2...Y1 <sup>b</sup>	3.194	3.264	3.19	3.268	3.212	3.308	3.211	3.291
N4...Y2 <sup>b</sup>	3.308	3.341	3.304	3.346	3.405	3.491	3.357	3.444
<N...Y> <sup>b</sup>	3.251	3.303	3.247	3.307	3.309	3.400	3.284	3.368
	<b>Angles (°)</b>							
<N <sub>3</sub> -bpp-Fe- N <sub>3</sub> -bpp>	79.01 (17)	74.2 (2)	79.1 (2)	74.1 (3)	79.1 (4)	74.2 (4)	79.0 (5)	74.2 (6)
<Hg-X-C>, X: S, Se	95.34 (19)	94.6 (3)	95.1 (2)	94.2 (4)	92.9 (4)	91.5 (4)	92.6 (5)	91.6 (7)
<X-Hg-X>, X: S, Se	109.22 (5)	109.36 (8)	109.22 (6)	109.36 (11)	109.23 (4)	109.29 (5)	109.18 (7)	109.25 (10)
N2...Y1...N7 <sup>b</sup>	86.37	81.40	86.56	81.71	86.90	80.89	86.79	80.29
N4...Y2...N12 <sup>b</sup>	88.05	86.91	88.45	87.00	87.41	83.95	88.02	84.56
<N...Y...N> <sup>b</sup>	87.21	84.16	87.51	84.36	87.16	82.42	87.41	82.43

Le [Hg(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> en **6** ainsi que [Hg(SeCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> en **7** mesurés à 150 K révèlent une géométrie tétraédrique déformée (**Tableau III.7**) avec des distances moyennes Hg-S et Hg-Se égales à 2.542(2) et 2.639(2) Å, respectivement, et des angles moyens S-Hg-S, Se-Hg-Se, Hg-S-C et Hg-Se-C égaux 109.22(6)°, 109.21(6)°, 95,2(2)° et 92,7(5)° en série. À 300 K, ces

anions révèlent une géométrie tétraédrique déformée de manière similaire avec des distances moyennes de Hg-S et Hg-Se quasi inchangées et égales à 2,540(2) et 2,638(3) Å, respectivement, et des angles moyens S-Hg-S et Se-Hg-Se égaux à 109,36(10)° et 109,27(8)°, respectivement. Cependant, les valeurs moyennes des angles Hg-S-C et Hg-Se-C diminuent jusqu'à 94,4(4)° et 91,6(6)°, respectivement. Ces observations impliquent que la première sphère de coordination de Hg(II) ne varie pas significativement entre 150 et 300 K, mais les orientations spatiales des thiocyanates et des sélénocyanates coordonnés se réorganisent sous le changement de température.

Cette réorganisation structurale de la sphère de coordination peut être suivie par une mesure de l'écart à la géométrie parfaite en utilisant le logiciel SHAPE[8,9]. Plus les valeurs obtenues par rapport à une symétrie de référence s'écartent de 0, plus la distorsion est grande. Le **tableau III.8** rassemble les données calculées en utilisant cette approche, illustrant d'une part le fait que le Fe(II) est dans un environnement octaédrique distordu, et d'autre part que cet environnement est plus régulier dans l'état BS que HS. Concernant les ions Hg(II), leur géométrie change peu en fonction de la température.

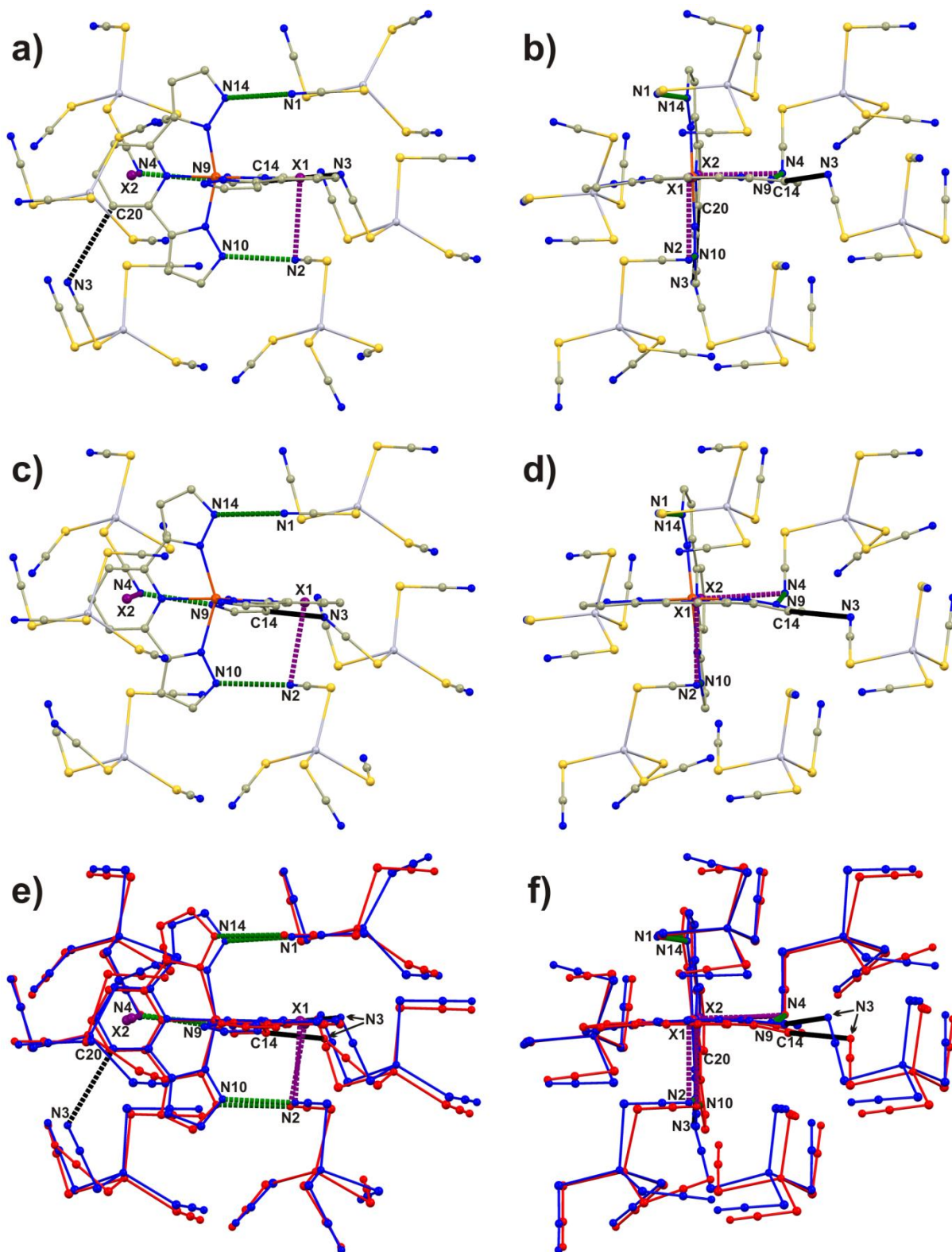
*Tableau III.8. Résultats de l'analyse SHAPE pour les centres Fe<sup>II</sup> et Hg<sup>II</sup> [8, 9].*

Composé	S <sub>OC</sub> -6 (Fe <sup>II</sup> )	S <sub>T</sub> -4 (Hg <sup>II</sup> )
<b>S<sub>OC</sub>-6 octaèdre idéal</b>	0.000	–
<b>S<sub>T</sub>-4 tétraèdre idéal</b>	–	0.000
<b>K<sub>2</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>]</b>	–	0.288
<b>K<sub>2</sub>[Hg(SeCN)<sub>4</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O</b>	–	0.057
<b>Δ-6 150 K</b>	2.464	0.216
<b>Δ-6 300 K</b>	5.324	0.296
<b>Δ-6 150 K</b>	2.473	0.219
<b>Δ-6 300 K</b>	5.392	0.290
<b>Δ-7 150 K</b>	2.448	0.209
<b>Δ-7 300 K</b>	5.206	0.280
<b>Δ-7 150 K</b>	2.499	0.253
<b>Δ-7 300 K</b>	5.232	0.332

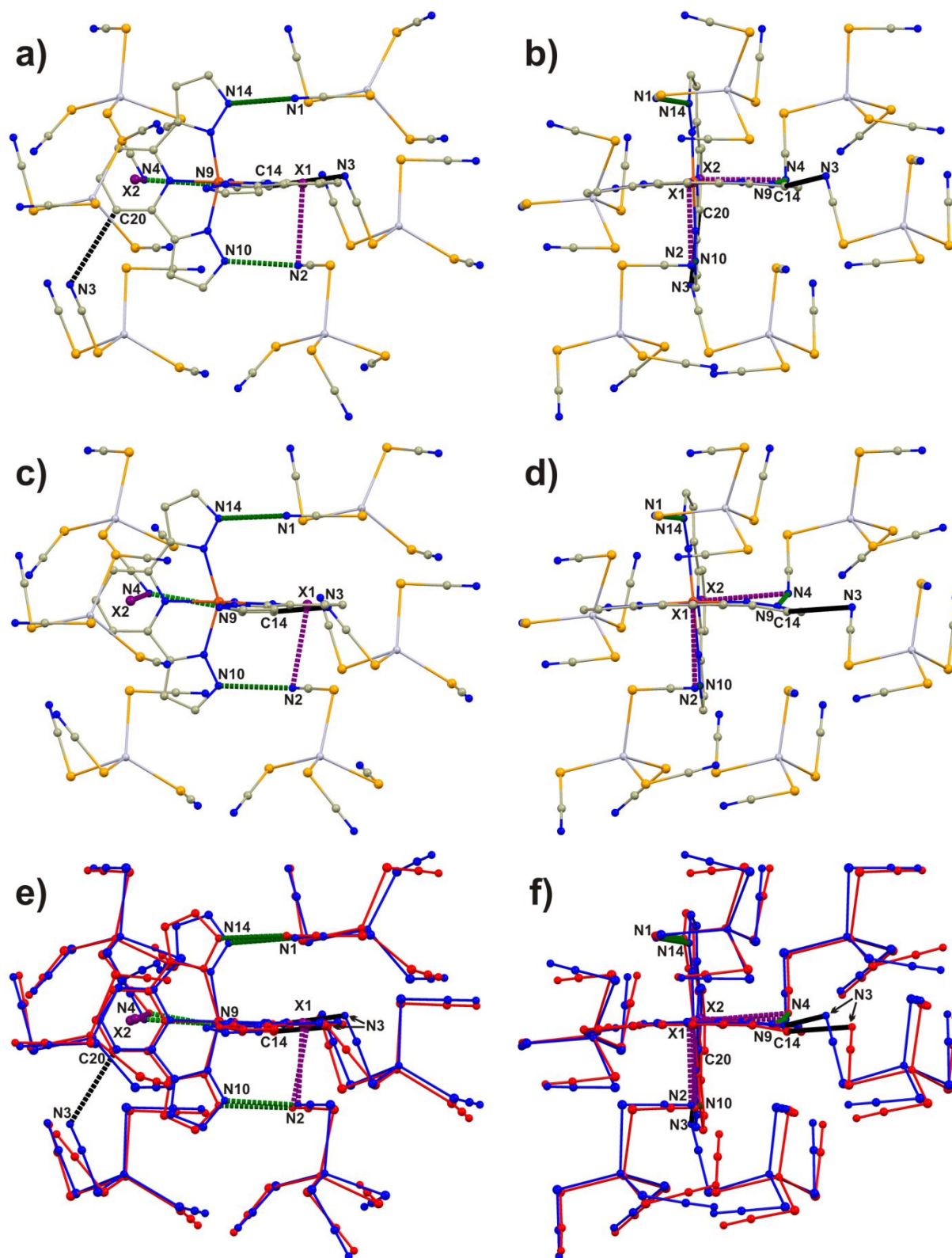
L'analyse des environnements locaux des complexes [Fe(3-bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [Hg(XCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> dans **6** et **7** permet la détermination des interactions non covalentes (les liaisons hydrogène et les interactions anion-π) qui sont les forces motrices principales qui contrôlent l'empilement

dans la structure cristalline. Chaque  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  ainsi que chaque  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  est entouré par les six contre-ions les plus proches, cependant, seulement cinq (à  $T = 150 \text{ K}$ ) ou quatre (à  $T = 300 \text{ K}$ ) d'entre eux participent aux interactions directes (**Figure III.7-III.9**). À  $150 \text{ K}$ , trois atomes d'azote terminaux (N1, N2 et N4) des anions  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  sont liés individuellement à trois cations entités  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  via des liaisons hydrogène modérées avec une distance moyenne  $\text{N}_{\text{XCN}} \cdots \text{N}_{3\text{-bpp}}$ , où  $X = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ , égale à  $2,84 \text{ \AA}$  pour les deux composés. Quant à l'atome N3, il est lié à deux autres unités  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  par deux liaisons hydrogénées faibles ( $\text{N3} \cdots \text{C14}$  et  $\text{N3} \cdots \text{C20}$ ) avec une distance moyenne égale à  $3,43 \text{ \AA}$ . Il est à noter que dans les structures de **6** et **7**, on peut distinguer les interactions anion- $\pi$  entre les atomes d'azote terminaux chargés négativement de  $\text{SCN}^-$  et  $\text{SeCN}^-$  (N2 et N4) et les anneaux de pyridine substitués avec les centroïdes sur X1 et X2. C'est l'une des premières observations de ce genre d'interaction entre un anion de complexe de coordination et des composés hétérocycliques aromatiques. La valeur moyenne déterminée de la distance  $r$  (définie comme  $\text{N2} \cdots \text{Y1}$  et  $\text{N4} \cdots$  longueur de liaison Y2) est égale à  $3,27 \text{ \AA}$ , tandis que l'angle  $\theta$  moyen ( $\text{N2} \cdots \text{Y1} \cdots \text{N7}$  et  $\text{N4} \cdots \text{Y2} \cdots \text{N12}$ ) est d'environ  $87,3^\circ$ . Ces valeurs sont comparables aux paramètres des complexes anion- $\pi$  de s-triazine et de trifluoro-1,3,5-triazine avec du chlorure précédemment rapportés. Notons qu'il n'y a aucune interactions  $\pi$ - $\pi$  dans les structures **6** et **7**, malgré la présence des différents groupes aromatiques du ligand 3-bpp.

Une analyse analogue des liaisons hydrogène et des interactions anion- $\pi$  réalisées sur les structures cristallines de **6** et **7** déterminées à  $300 \text{ K}$  révèle la présence de trois liaisons hydrogène modérées identiques ( $\text{N1} \cdots \text{N14}$ ,  $\text{N2} \cdots \text{N10}$  et  $\text{N4} \cdots \text{N9}$ ) avec presque les mêmes longueurs de liaison  $\text{N}_{\text{XCN}} \cdots \text{N}_{3\text{-bpp}}$  égales à  $2,87 \text{ \AA}$ . Cependant, une augmentation de la température a un effet destructif sur l'une des liaisons d'hydrogène faibles ( $\text{N3} \cdots \text{C20}$ ) et conduit à une légère augmentation de la force de la deuxième liaison hydrogène ( $\text{N3} \cdots \text{C14}$ ) corrélée à une diminution de la distance de  $3,43$  à  $3,30 \text{ \AA}$ . Cet effet est principalement lié à la réorientation des thiocyanates et des sélénocyanates à cette température. En outre, les interactions anion- $\pi$  à  $300 \text{ K}$  sont plus faibles par rapport à celle observée à  $150 \text{ K}$ . Cela provient d'une légère augmentation de la distance  $r$  moyenne de **6** à  $3,31 \text{ \AA}$  et d'une diminution de l'angle  $\theta$  moyen atteignant  $84,3^\circ$ . Dans le cas du composé **7**, la déformation est plus significative, ce qui donne une distance moyenne de  $3,39 \text{ \AA}$  et un angle moyen  $\theta$  de  $82,4^\circ$ .

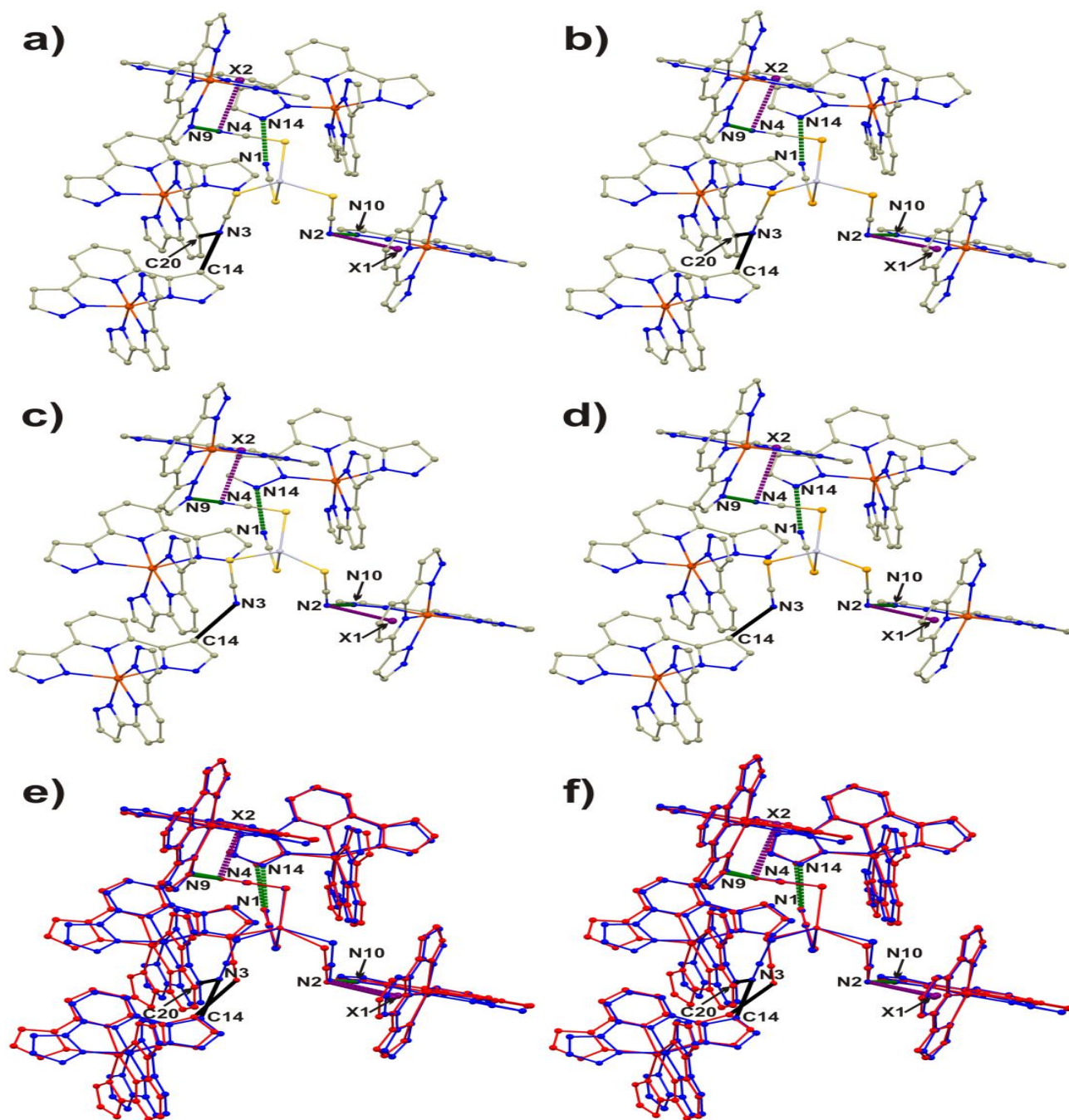


**Figure III.7.** Environnement local du cation  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$  dans deux projections pour A-6 à : 150 K (a et b), 300 K (c et d). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, noir - liaison hydrogène faible, violet - interactions anion- $\pi$ . Environnements locaux superposés de  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$  à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour A-6 dans deux projections (e et f)



**Figure III.8.** Environnement local du cation  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$  dans deux projections pour A-7 à : 150 K (a et b), 300 K (c et d). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, noir - liaison hydrogène faible, violet - interactions anion- $\pi$ . Environnements locaux superposés de  $[Fe(3-bpp)_2]^{2+}$  à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour A-7 dans deux projections (e et f)

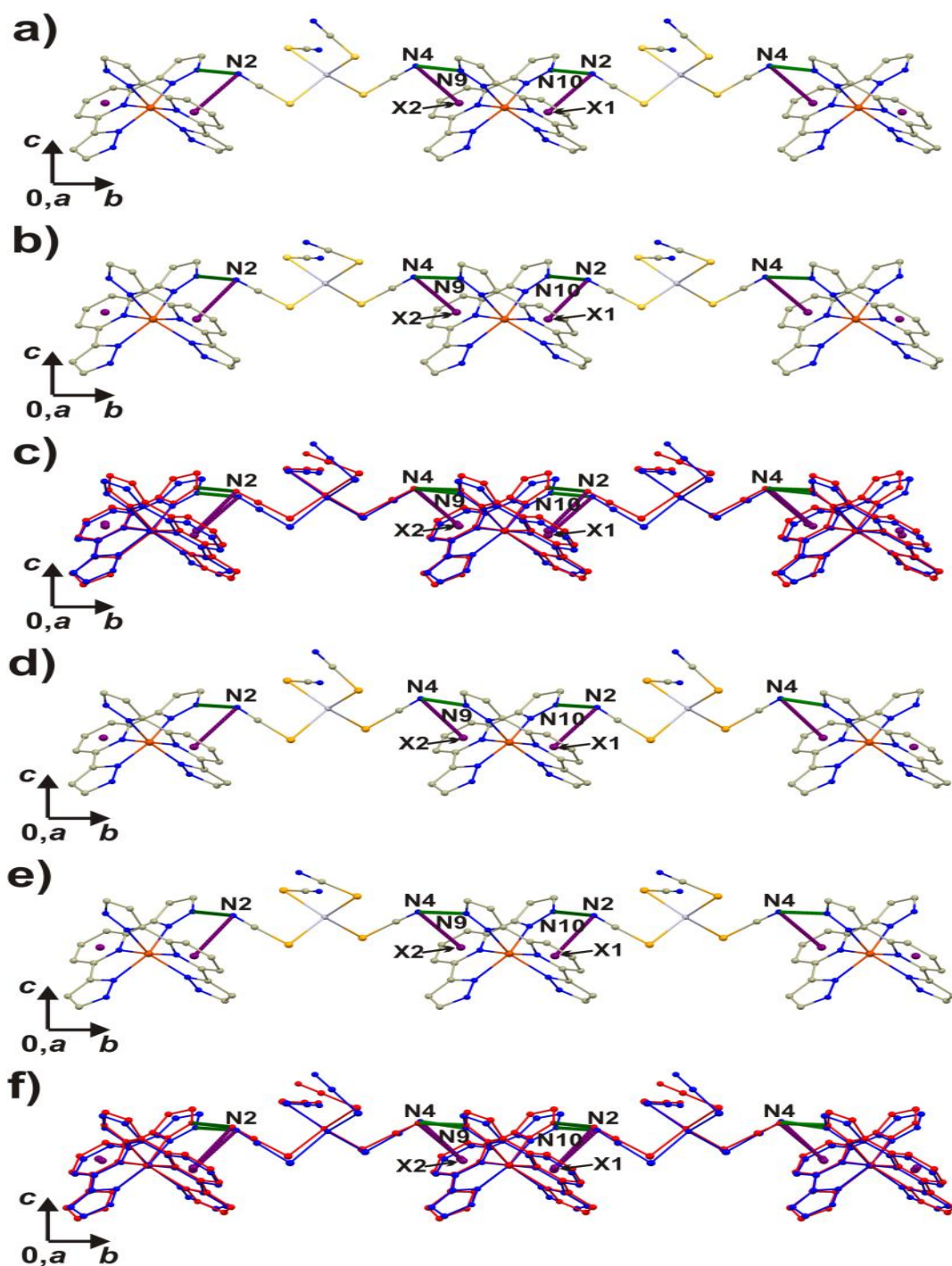




**Figure III.9.** Environnements locaux de  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  pour  $\Lambda$ -formes de **6** et **7** à 150 K (a et b, respectivement) et 300 K (c et d respectivement). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, noir - liaison hydrogène faible, violet - interactions anion- $\pi$ . Environnements locaux superposés de  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]$  à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour  $\Lambda$ -**6** (e) et  $\Lambda$ -**7** (f).

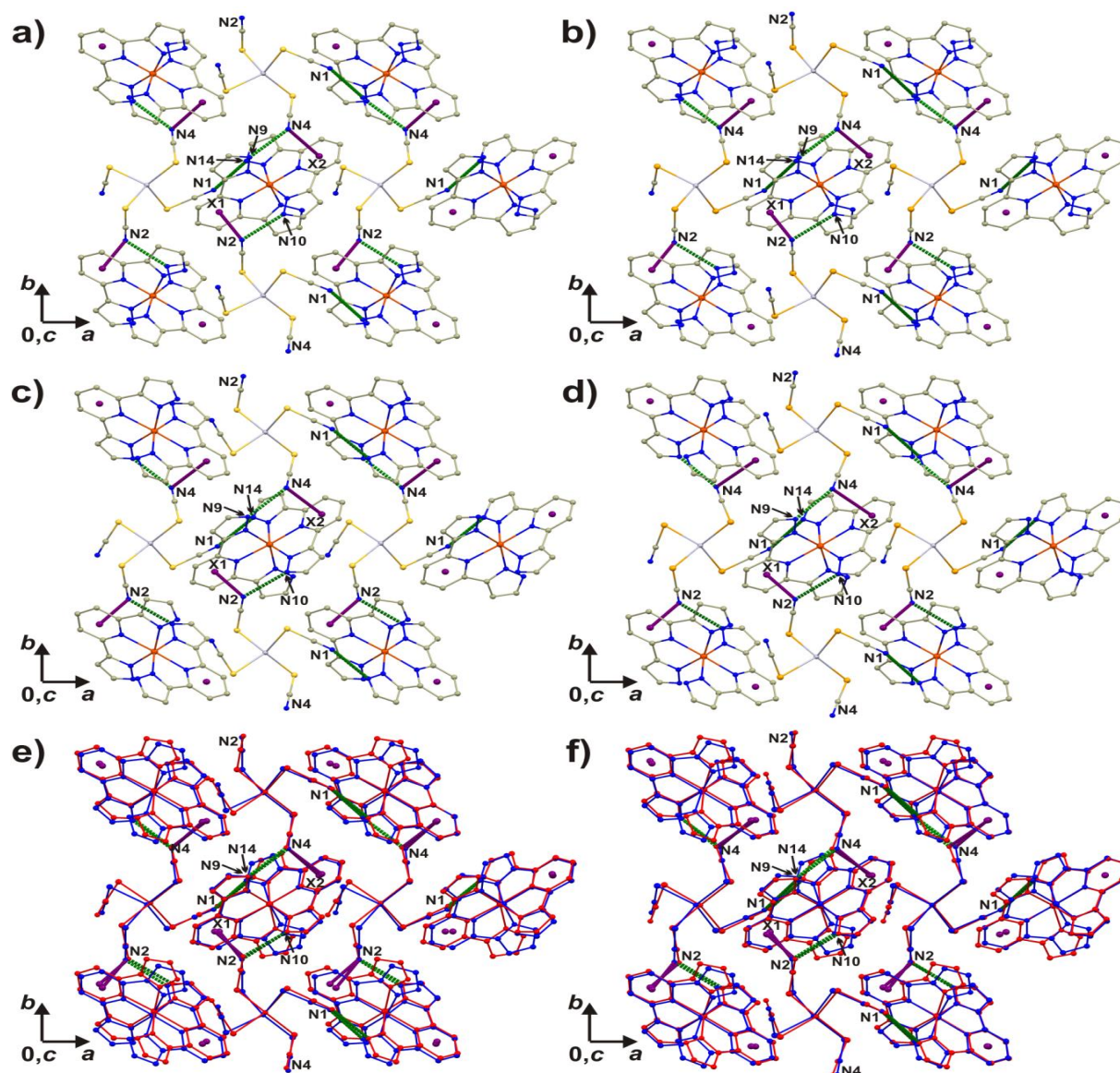
En outre, différents niveaux d'organisation des interactions non covalentes dans les réseaux cristallins des composés **6** et **7** peuvent être reconnus. Au niveau le plus bas, deux thiocyanates et deux sélénocyanates de  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  pour **6** et **7**, respectivement, sont terminés avec des atomes N2 et N4, liés à deux unités  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]^{2+}$  par deux. Les liaisons hydrogène modérées et deux interactions anion- $\pi$  conduisant à la construction d'une chaîne unidimensionnelle avec des ions  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]^{2+}$  et  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  alternativement placés le long de la direction cristallographique (010) (**Figure III.10**). Il est à noter que la distance entre les centres métalliques les plus proches diminue légèrement pour **6** de 14,86 Å à 150 K à 14,76 Å à 300 K, tandis que la longueur de **7** reste presque inchangée à 15,08 Å à 150 K et 15,12 Å à 300 K. Cette caractéristique est plus remarquable lorsque l'on considère que le processus de transition de spin se produit entre ces températures, ce qui induit une augmentation d'environ 6% du volume des entités  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]^{2+}$  de 540 Å<sup>3</sup> à 150 K jusqu'à 575 Å<sup>3</sup> à 300 K. Cette augmentation est presque entièrement compensée par la réorientation des groupes SCN et SeCN.

Au niveau suivant, les chaînes mentionnées ci-dessus sont liées entre elles par des liaisons hydrogène modérées (N1 ... N14), ce qui entraîne la formation d'une couche bidimensionnelle (110) avec six unités métalliques incorporant trois Fe(II) et trois complexes de Hg(II) (**Figure III.11**). Cette couche, comme les chaînes décrites précédemment, préserve non seulement la légère diminution des distances intermétalliques dans une seule direction, mais révèle également une diminution supplémentaire de la direction perpendiculaire à celle mentionnée précédemment, ce qui entraîne un changement de 12,57 Å à 150 K à 12,41 Å à 300 K pour **6**, et de 12,69 Å à 150 K à 12,52 Å à 300 pour **7**.



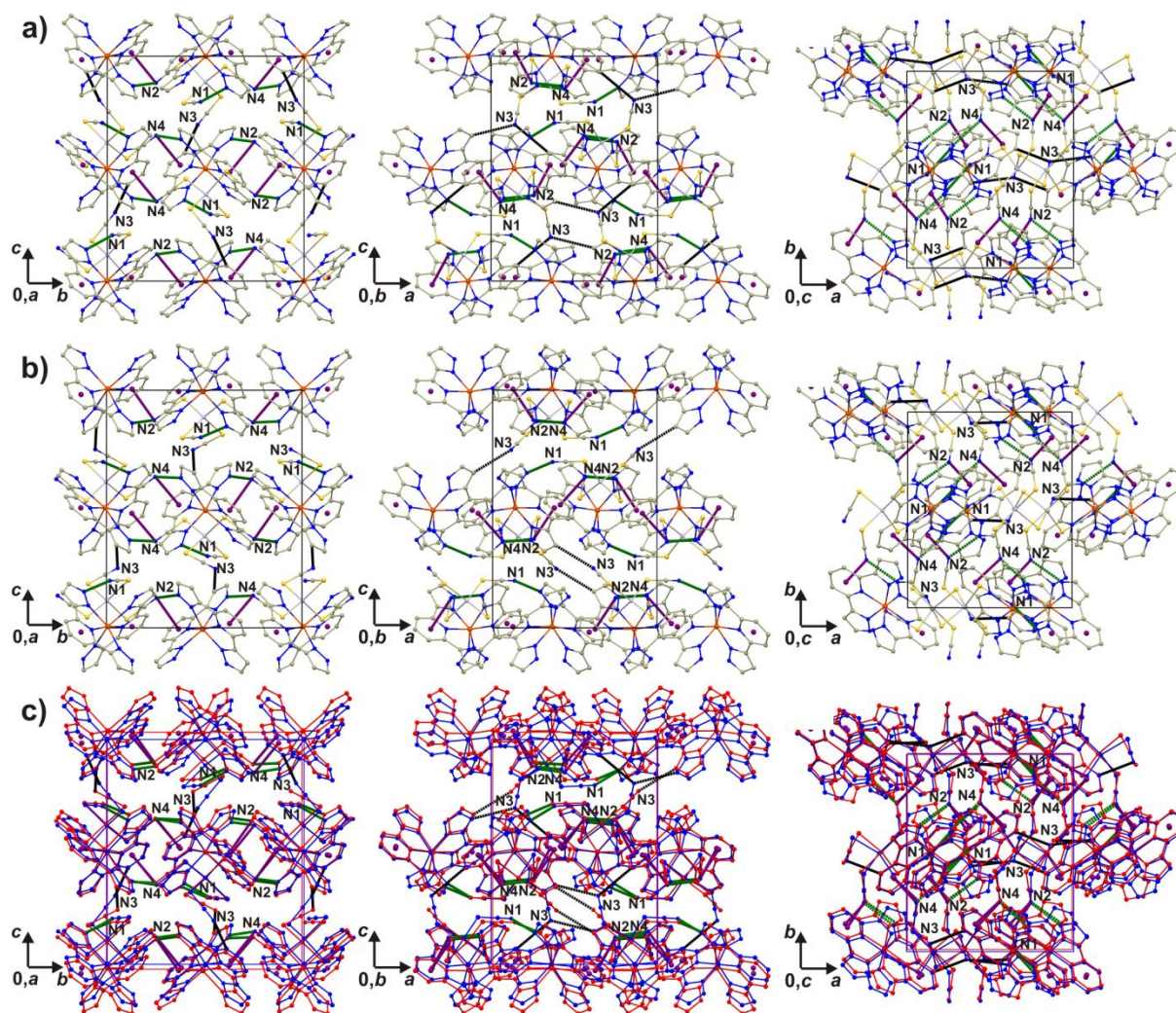
**Figure III.10.** Structure en chaîne d'interactions non-covalente dans  $\Lambda$ -6 et  $\Lambda$ -7 à 150 K (a et d, respectivement) et 300 K (b et e, respectivement). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, violet - interactions anion- $\pi$ . Chaînes superposées d'interactions non-covalente à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour  $\Lambda$ -6 (c) et  $\Lambda$ -7 (f).





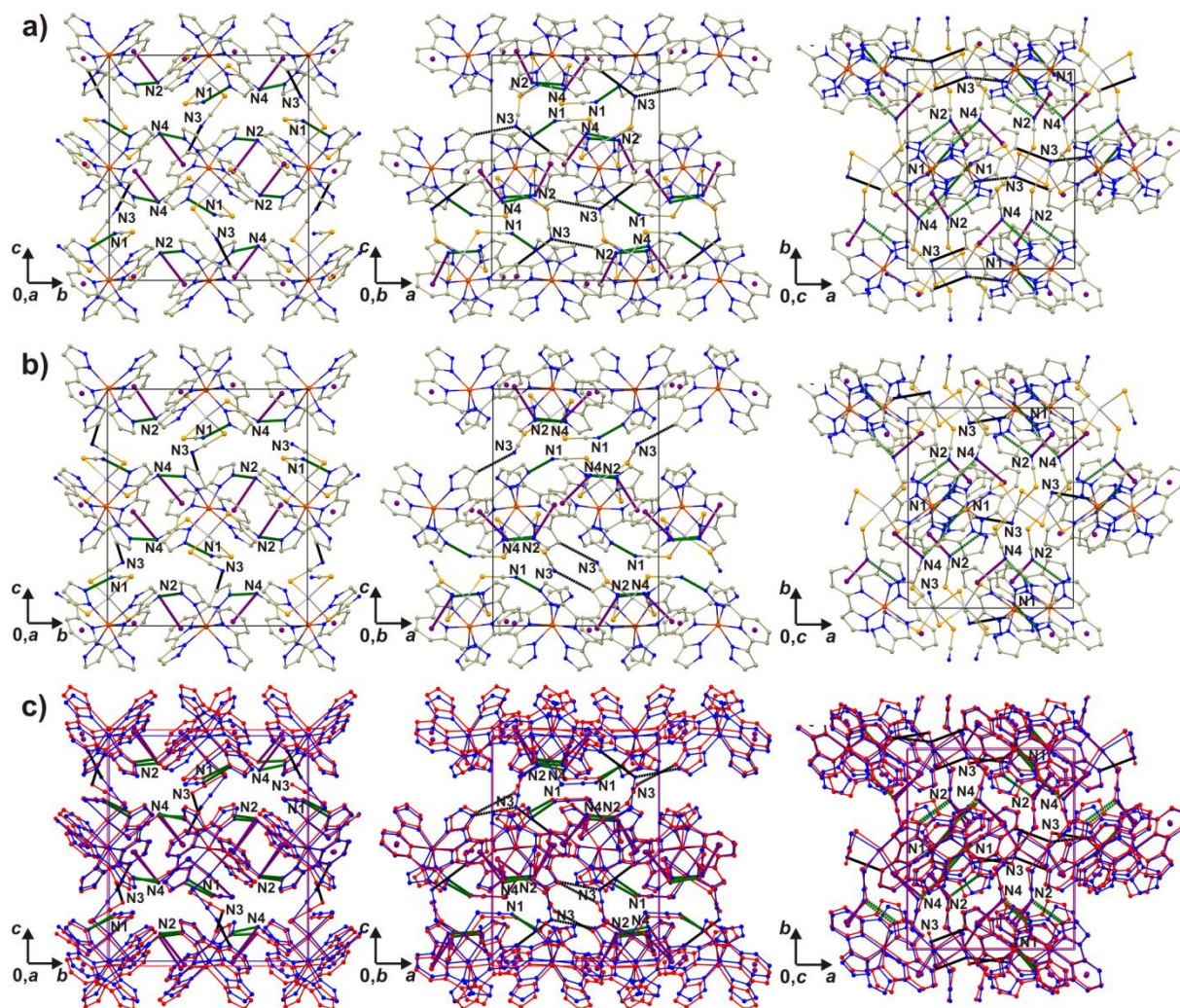
**Figure III.11.** Structure de couche d'interactions non-covalente dans **A-6** et **A-7** à 150 K (a et b, respectivement) et 300 K (c et d, respectivement). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, violet - interactions anion- $\pi$ . Couches superposées d'interactions non covalente à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour **A-6** (e) et **A-7** (f).

Enfin, les couches sont reliées entre elles par deux liaisons d'hydrogène faibles (N3 ... C14 et N3 ... C20) à 150 K, et une seule (N3 ... C14) à 300 K pour générer un réseau tridimensionnel (**Figure III.12-III.13**). L'extension de la structure dans la troisième dimension ne porte pas l'effet de dilatation thermique négatif « negative thermal expansion effect » observé dans les couches dans la troisième direction le long de l'axe c. Le paramètre de la maille dans cette direction augmente d'environ 5% de 17,0 à 17,9 Å pour **6** et **7** respectivement à 150 et 300 K. On peut supposer que la pression intermoléculaire ne pouvait pas être surmontée par des liaisons hydrogène faibles et une réorientation anionique.



**Figure III.12.** Réseaux tridimensionnels d'interactions non-covalente dans A-6 observés selon: l'axe a (gauche), l'axe b (milieu) et l'axe c (droite) à 150 K (a) et 300 K (b). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, noir - liaison hydrogène faible, violet - interactions anion- $\pi$ . (c) Réseaux superposés d'interactions non-covalentes à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour A-6.



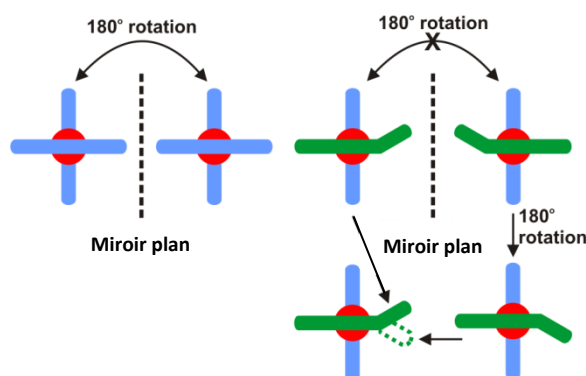


**Figure III.13.** Réseaux tridimensionnels d'interactions non-covalente dans **A-7** observés selon: l'axe *a* (gauche), l'axe *b* (milieu) et l'axe *c* (droite) à 150 K (a) et 300 K (b). Couleurs de contact utilisées : vert - liaison hydrogène modérée, noir - liaison hydrogène faible, violet - interactions anion- $\pi$ . (c) Réseaux superposés d'interactions non-covalentes à 150 K (bleu) et 300 K (rouge) pour **A-7**.

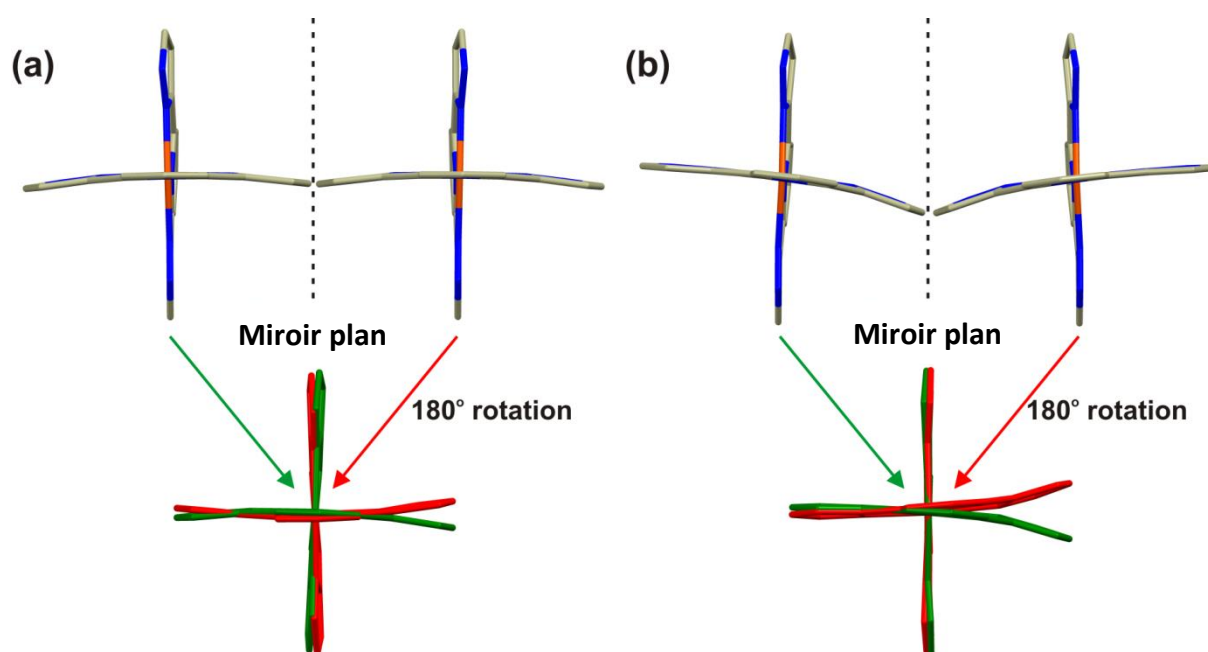
### III.4.2 Origine de la chiralité

Pour comprendre l'origine de la présence des deux énantiomères de **6** et **7**, la configuration des ions constituant le composé a été étudié en détail. Il est bien établi que la 2,6-bis (pyrazol-3-yl) pyridine dans de nombreux complexes de Fe(II) présente une géométrie plane. De plus, au sein des complexes de Fe(II), les deux ligands 3 bpp forment un angle de 90°. Un tel agencement structural induit la présence d'éléments de symétrie qui empêchent d'obtenir deux formes chirales (**voir schéma 1**). Néanmoins, dans les complexes **6** et **7**, la

déformation spécifique sur le cycle pyrazole (N8, N9, C13, C14, C15) d'un seul ligand 3-bpp conduit à briser la symétrie des complexes (**schéma 1**). En conséquence, deux formes chirales  $\Delta$  et  $\Lambda$  des unités  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  sont observées (**Figure III.14**). Il est à noter que la déformation du groupe pyrazole est contrôlée par des interactions hydrogène forte (N4  $\cdots$  N9) et faible (N3  $\cdots$  C14) et améliorées par la transition BS  $\rightarrow$  HS (**Figures III.7 et III.8**). En effet, dans l'état bas spin, le cycle pyrazole montre une déformation diminuée par rapport à celle à l'état haut spin.

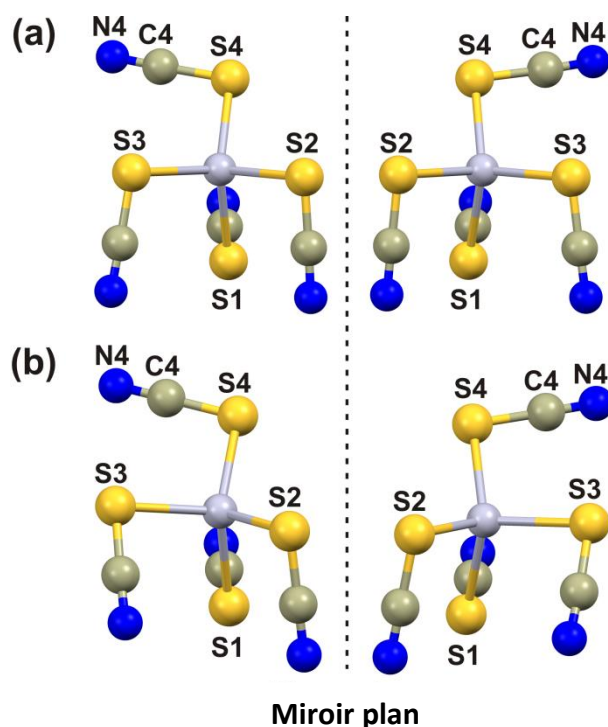


*Schéma 1. Configurations achirale (à gauche) et chirale (à droite) des entités  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]$*



*Figure III.14. Orientation spatiale des formes  $\Delta$  (gauche) et  $\Lambda$  (droite) de  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]$  dans le composé 6 à 150 K (a) et 300 K (b).*

De plus, les atomes centraux de Hg(II) dans les ions  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{S}$ , **6** et  $\text{Se}$ , **7**) ont une chiralité intrinsèque à l'état solide en raison de leur caractère pseudo-asymétrique. Leur configuration n'a pas pu être définie conformément aux règles de priorité standard de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), car le centre de mercure est entouré de quatre ligands monodentes identiques. Cependant, aucune des distances Hg-S et Hg-Se en **6** et **7**, respectivement, n'est équivalente, même après un examen attentif de la précision de la détermination des longueurs de liaison (**Tableau III.7**). Ainsi, nous avons décidé de nous concentrer sur l'arrangement spatial des thiocyanates et des sélénocyanates. De cette manière, deux motifs chiraux en **6** et **7** ont été reconnus. Leur structure est analogue à une lettre psi inversée avec un bras pendant ( $\text{S}_4\text{-C}_4\text{-N}_4$  ou  $\text{Se}_4\text{-C}_4\text{-N}_4$ ) dirigé vers la gauche ( $\psi^-$ ) ou vers la droite ( $\psi^+$ ) (**Figure III.15**). Ces formes d'anions sont conservées en **6** et **7** à 150 K en raison des liaisons hydrogène et des interactions anion- $\pi$  (**Figure III.9**), et à 300 K, une légère reconstitution se produit en raison du changement de leurs caractéristiques et du nombre d'interactions. Il convient d'indiquer que cette organisation spatiale de l'anion  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  peut être trouvée dans deux autres composés centrosymétriques précédemment rapportés :  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (GUHGUM), phen = 1,10-phénanthroline et  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  (TPTCHG),  $\text{PPh}_4$  = cation tétraphénylphosphonium [10]. Ces assemblages, contrairement à **6** et **7**, cristallisent dans les groupes spatiaux centrosymétriques  $P2_1/n$  et  $P-1$ . Une explication possible de cette différence est le caractère racémique du cation  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  et achiral pour  $[\text{PPh}_4]^+$ . Les composés **6** et **7** sont donc formés de cations et d'anions chiraux, avec une reconnaissance spécifique : forme  $\Lambda$  du complexe de fer associée à la forme  $\psi^-$  de l'anion et forme  $\Delta$  du complexe de fer associée à la forme  $\psi^+$  de l'anion. Cette association a fourni des conditions parfaites pour obtenir des cristaux chiraux de **6** et **7**.



**Figure III.15.** Orientation spatiale des formes  $\Delta^-$  (gauche) et  $\Delta^+$  (droite) de  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  dans le composé **6** à 150 K (a) et 300 K (b).

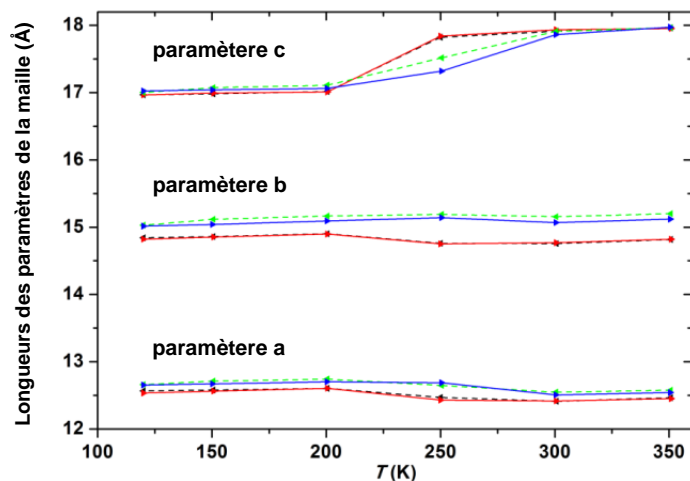
### III.4.3 Analyse structurale de **6** et **7** à différentes températures

Les structures des deux matériaux en deux formes chirales ( $\Delta^-$  et  $\Delta^+$ ) ont été déterminées à plusieurs températures dans une gamme de températures de 120 à 350 K afin d'étendre notre connaissance de la déformation structurale au cours de la transition de spin. En outre, nous devons considérer que la transition de spin se produit à différentes températures pour chaque composé (*cf* données magnétiques **voir ci-dessous**) :  $T_{1/2\uparrow} = 243$  K et  $T_{1/2\downarrow} = 245$  K pour **6** et  $T_{1/2} = 251$  K pour **7**. Par conséquent, Les données structurales pour les formes  $\Delta^-$  et  $\Delta^+$  de **7** collectées à 250 K représentent un état intermédiaire entre l'état de bas et haut spin.

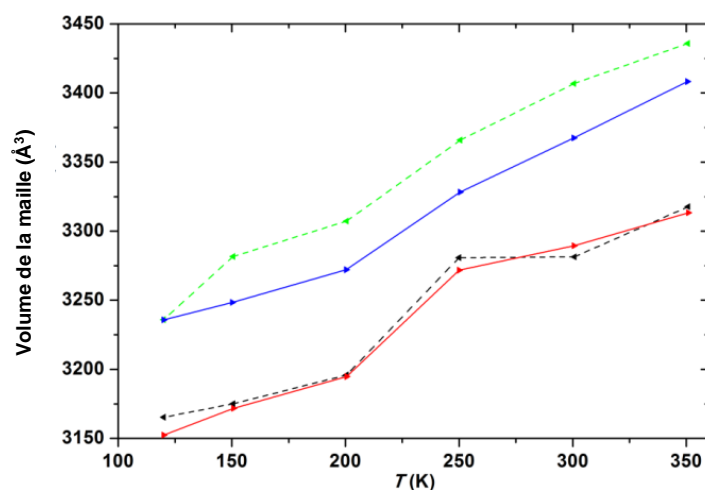
Tout d'abord, les dimensions de la maille en fonction de la température ont été analysées. En raison du fait que tous les composés ont cristallisé dans le système cristallin orthorhombiques ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) qui ne change pas lors de la transition de spin, seules la dimension de la maille cristalline ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ) et son volume ont été comparés (**Figure III.16**). Dans tous les composés, une légère expansion thermique négative le long des axes  $a$

et b et une forte positive le long de l'axe c au cours de la transition BS → HS ont été observées. En outre, **6** et **7** montrent une augmentation monotone du volume de la maille avec l'augmentation de la température, amplifiée à la température de la transition (environ 250 K).

(a1)



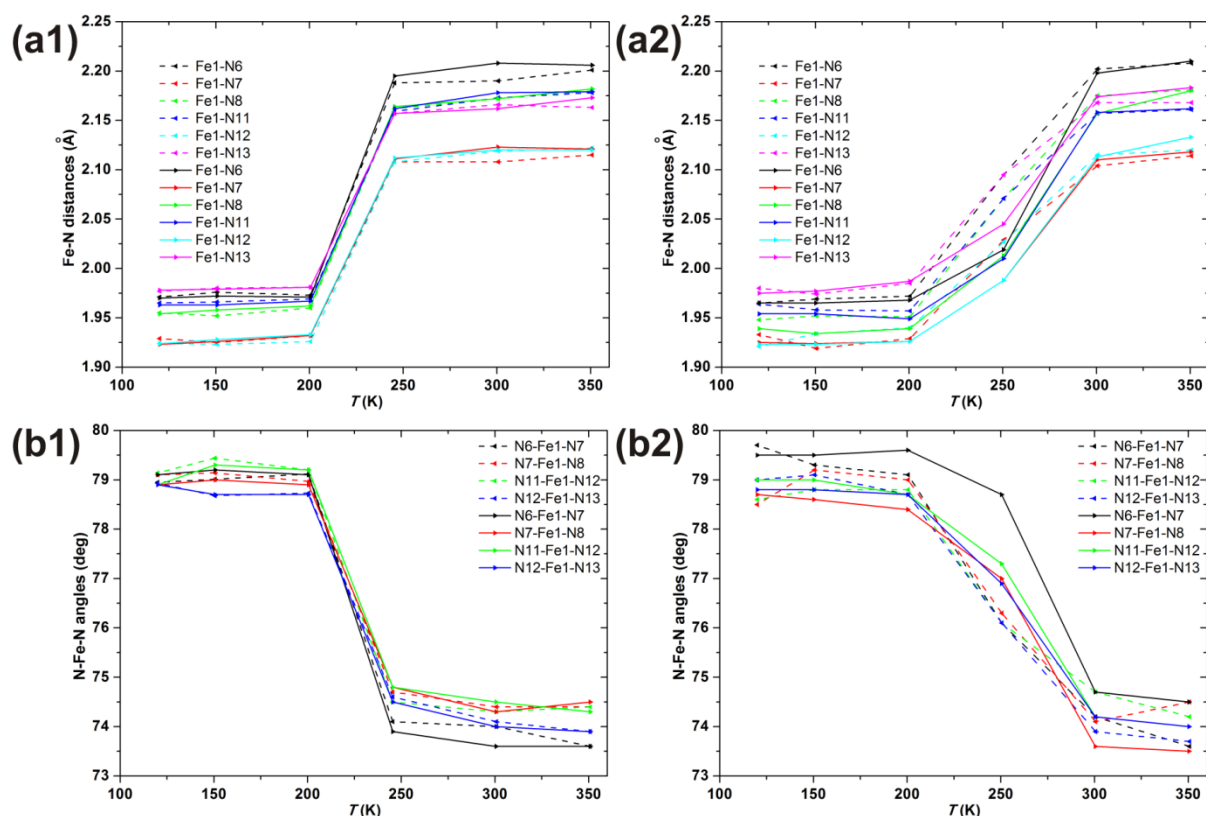
(a2)



**Figure III.16.** Courbes de variation thermique des longueurs des paramètres de la maille (a1) et le volume de la maille (a2) pour : A- **6** (trait pointillé noir), Δ-**6** (trait plein rouge), A-**7** (ligne pointillée verte) et Δ-**7** (ligne continue bleue).

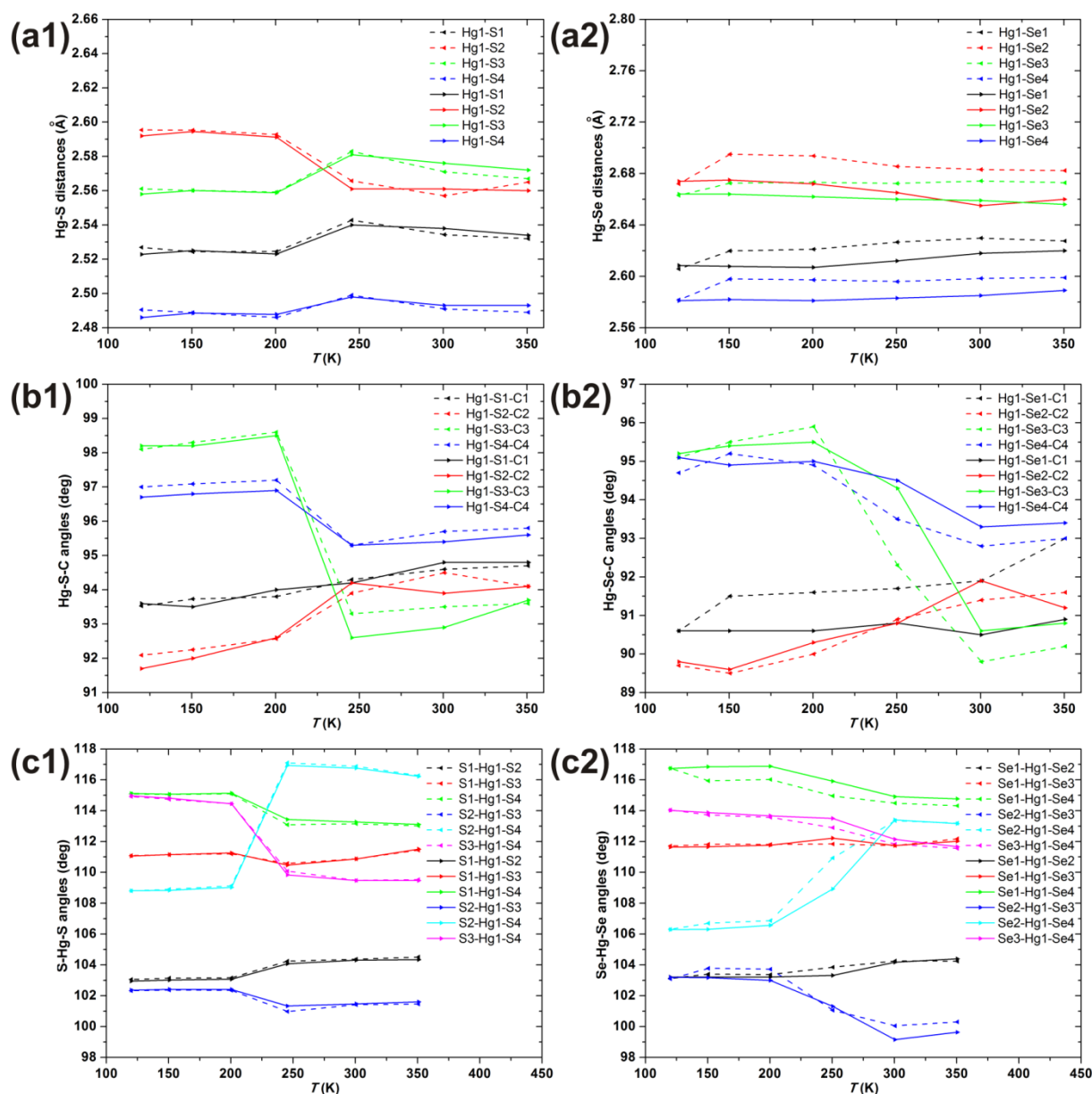
Une analyse plus avancée des longueurs de liaison Fe-N et des angles N-Fe-N dans les entités  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$  montre que ces paramètres structuraux présentent un changement significatif pour **6** et **7** proche de la température 250 K, ce qui correspond au processus de transition de spin dans le centre de Fe(II) (**Figure III.17**).





**Figure III.17.** Courbes de variation thermique des distances Fe-N et des angles N-Fe-N : ((a1) and (b1)) pour les formes  $\Lambda$ -6 (ligne pointillée) et  $\Delta$ -6 (trait plein) et ((a2) et (b2)) pour les formes  $\Lambda$ -7 (trait pointillé) et  $\Delta$ -7 (trait plein).

Enfin, l'analyse structurale des anions  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  (X = S, **6** et Se, **7**) à différentes températures révèle un changement notable des distances Hg-X et une modification des angles Hg-X-C et X-Hg-X autour de 250 K (**Figure III.18**). À notre connaissance, c'est la première observation d'une réponse structurale de l'anion liée au phénomène de transition de spin.



**Figure III.18.** Courbes de variation thermique des distances Hg-S (a1), angles Hg-S-Hg (b1) et angles S-Hg-S (c1) pour les formes A-6 (ligne pointillée) et Δ-6 (trait plein). Evolution thermique des distances Hg-Se (a2), les angles Hg-Se-C (b2) et les angles Se-Hg-Se (c2) pour les formes A-7 (ligne pointillée) et Δ-7 (trait plein).

### III.5 Propriétés optiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Hg}(\text{XCN})_4]$ , X: S, Se

#### III.5.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible-PIR de 6 et 7

Les spectres d'absorption de composés **6** et **7** dissous dans l'acétonitrile sont présentés dans la figure III.19. L'intensité et la forme des deux spectres sont identiques, mais avec un fort

décalage de maximum du pic inférieur à 300 nm. Dans la région visible (400 à 500 nm), plusieurs bandes de transfert de charge métal-à-ligand (MLCT) superposées très faiblement intenses ( $\epsilon_{457\text{nm}} = 1.72 \times 10^5$  and  $2.88 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  for **6** and **7**, respectivement) impliquant les orbitales 3d de fer (II) et les orbitales de ligand  $\pi^*$  peuvent être distinguées. En outre, trois ensembles de bandes superposées avec des maximum à 310 nm pour les deux composés ( $\epsilon_{310\text{nm}} = 2.01 \times 10^6$  and  $2.54 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour **6** et **7**, respectivement), 252 nm pour **7** ( $\epsilon_{252\text{nm}} = 5.56 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$ ) and 232 nm pour **6** ( $\epsilon_{232\text{nm}} = 5.01 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$ ), et au-dessous 200 nm sont observés. Ces bandes peuvent être affectées aux transitions électroniques  $\pi\text{-}\pi^*$  du ligand 3-bpp et aux anions  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$  (X = S, **6** et Se, **7**).

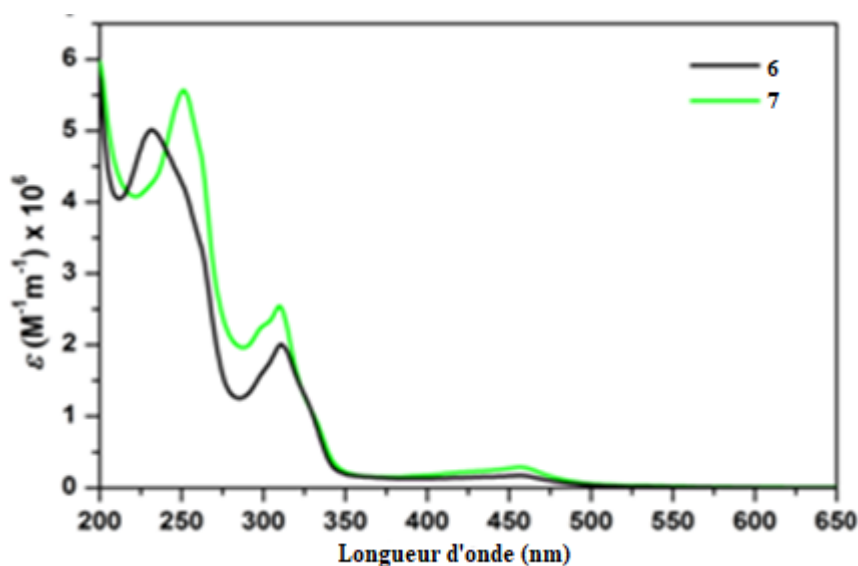
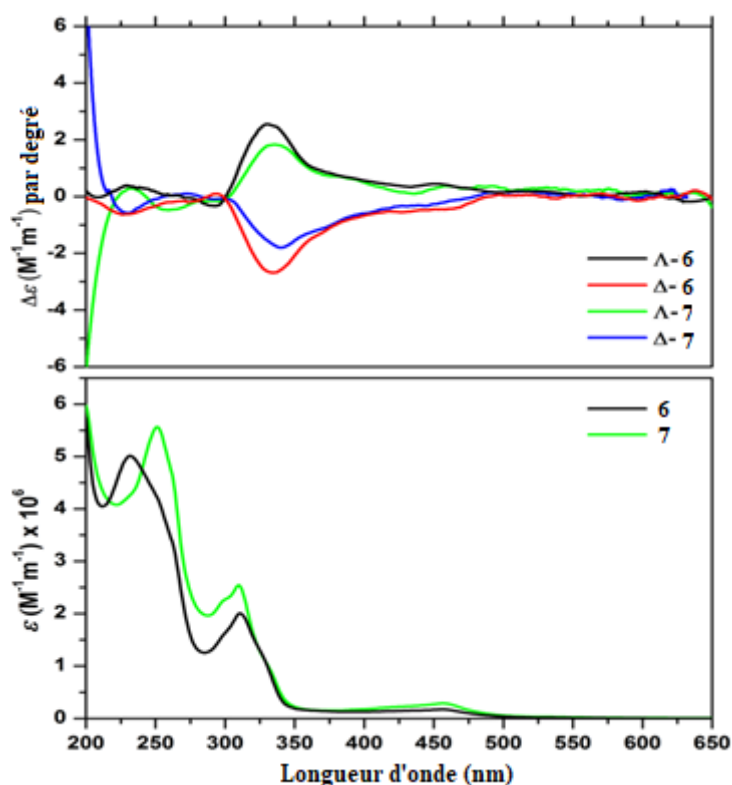


Figure III.19. Spectre d'absorption des composés **6** et **7** dans l'acétonitrile.

### III.5.2 Études d'activité optique naturelle (NOA)

La spectroscopie de dichroïsme circulaire naturel (DCN) a été réalisée sur des monocristaux énantiopures (confirmée avec une valeur nulle du paramètre Flack) dans des pastilles KBr. Le dichroïsme circulaire d'un échantillon mesure la différence d'absorption de la lumière suivant qu'elle est polarisée circulairement droite ou gauche. Cette mesure est un indicateur de la présence d'espèce chirale dans l'échantillon. Les spectres CD obtenus à température ambiante pour les configurations  $\Lambda$  et  $\Delta$  de **6** et **7** sont présentés dans la **figure III.20**. Notons que les spectres pour la configuration  $\Lambda$  et  $\Delta$  de **6** ainsi que pour **7** sont des images miroir qui confirment l'énantiopureté des composés. En outre, les composés **6** et **7** présentent plusieurs

bandes MLCT superposées similaires dans la gamme de longueur d'onde de 300 à 550 nm avec un maximum du signal de CD de  $\Delta\epsilon_{334\text{nm}} = 2.55$  et  $-2.61 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour les configurations  $\Lambda$  et  $\Delta$  de **6**, et  $\Delta\epsilon_{336\text{nm}} = 1.84$  et  $1.82 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour les configurations  $\Lambda$  et  $\Delta$  de **7**, respectivement. Ces signaux sont attribués aux complexes métalliques. Ensuite, les signaux croisent zéro autour de 300 nm pour **6** et **7**, ce qui correspond aux maxima des bandes d'absorption. En-dessous de 300 nm, les spectres de **6** et **7** diffèrent beaucoup plus significativement. Les spectres de  $\Lambda$ -**6** and  $\Delta$ -**6** contiennent une bande autour de 292 nm ( $\Delta\epsilon_{292\text{nm}} = -0.22$  et  $0.20 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour  $\Lambda$ -**6** and  $\Delta$ -**6**, respectivement) et une bande mal résolue dans les 200-280 avec un maximum à 230 nm ( $\Delta\epsilon_{230\text{nm}} = 0.50$  et  $-0.51 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour  $\Lambda$ -**6** et  $\Delta$ -**6**, respectivement). Dans le cas des deux formes de **7**, deux bandes bien séparées avec des maxima à 232 nm ( $\Delta\epsilon_{232\text{nm}} = 0.41$  et  $-0.44 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour  $\Lambda$ -**7** et  $\Delta$ -**7**, respectivement) et à 264 nm ( $\Delta\epsilon_{264\text{nm}} = -0.27$  et  $0.29 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour  $\Lambda$ -**7** et  $\Delta$ -**7**, respectivement), ainsi qu'une bande intense avec une intensité maximale inférieure à 200 nm sont observées. Cette partie des spectres est attribuée aux anions  $[\text{Hg}(\text{XCN})_4]^{2-}$



**Figure III.20.** Les spectres de dichroïsme circulaire pour les monocristaux de  $\Lambda$ -**6**,  $\Delta$ -**6**,  $\Lambda$ -**7** et  $\Delta$ -**7** dans des pastilles de KBr (figure du haut) et les spectres d'absorption de composés **6** et **7** dans l'acétonitrile (figure du bas).

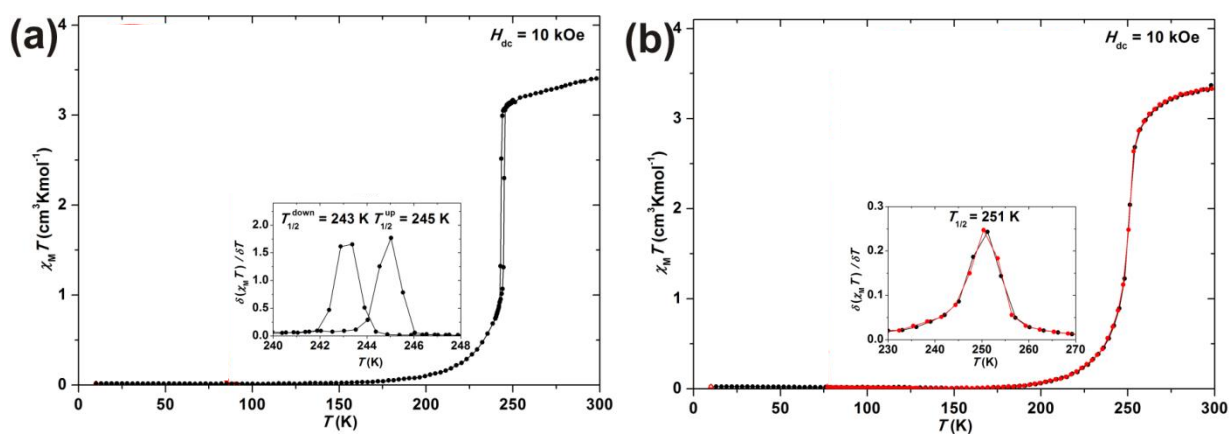
Ainsi, nous avons pu distinguer et caractériser les formes chirales optiquement actives de **6** et **7**. De plus, les études ayant été réalisées sur des cristaux énantiopures, les valeurs obtenues donnent une référence qui permet de déterminer la pureté optique des poudres obtenues par d'autres synthèses du même composé. En effet, les études quantitatives de DCN des matériaux polycristallins **6** et **7** obtenus par plusieurs synthèses indépendantes révèlent de manière surprenante que les produits cristallisent toujours sous une forme chirale avec une énantiopureté d'environ 90 à 100% (calculée à partir de la relation du signal  $\Delta\varepsilon$  pour l'échantillon poudre jusqu'à la valeur de  $\Delta\varepsilon$  déterminée pour monocristal avec la même configuration), ce qui suggère la présence d'une résolution spontanée. Malheureusement, il est impossible de contrôler précisément quelle forme  $\Lambda$  ou  $\Delta$  sera obtenue. Il est à noter que la recristallisation du produit avec une configuration établie à partir d'un mélange (1 : 1) de méthanol et d'eau peut conduire au produit avec la même configuration de départ ou au produit de configuration opposée. Par conséquent, il faut garder à l'esprit que le processus de purification peut conduire à la modification de l'activité optique du composé.

### **III.6 Propriétés de transition de spin des composés [Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(XCN)<sub>4</sub>],**

#### **X: S, Se**

##### **III.6.1 Mesures magnétiques**

Les propriétés magnétiques d'échantillons polycristallins de **6** et **7** ont été étudiées en suivant la dépendance thermique du produit  $\chi_M T$  ( $\chi_M$  étant la susceptibilité magnétique par un centre Fe(II) et  $T$  la température) (**Figure III.21**).



**Figure III.21.** Propriétés magnétiques du composés **6** et **7** (a et b respectivement)

À 300 K,  $\chi_M T$  dans les deux cas adopte des valeurs autour de  $3,4 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ , comme attendu pour un état paramagnétique HS ( $S = 2$ ,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ). Lorsque la température est diminuée, le complexe **6** présente une transition spin complète et abrupte, avec une boucle d'hystérésis petite et reproductible large de 2 K se produisant à  $T_{1/2} \downarrow = 243 \text{ K}$  et  $T_{1/2} \uparrow = 245 \text{ K}$ , alors que le complexe **7** présente une transition spin complète et réversible à  $T_{1/2} = 251 \text{ K}$  sans aucune hystérésis thermique. At 10 K, la réponse quasi nulle est cohérente avec le signal attendu pour un état fondamental BS pleinement peuplé ( $S = 0$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Les transitions de spin dans **6** et **7** ont été confirmées par des mesures DSC.

### III.6.2 Mesures de calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de la capacité thermique ont été effectuées pour évaluer les changements d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) associés à la transition de spin pour les composés **6** et **7**. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de  $5 \text{ K min}^{-1}$  en modes chauffage et refroidissement, dans la gamme de température 200 - 298 K.  $T_{1/2} \downarrow$  et  $T_{1/2} \uparrow$  ont été déterminés comme les températures pour lesquelles  $\partial C_p / \partial T$  est maximale. Pour les composés **6** et **7**, un maximum unique est observé en montée et descente de température ( $T_{1/2} \downarrow = 242,1 \text{ K}$ ,  $T_{1/2} \uparrow = 245,6 \text{ K}$  pour **6** et  $T_c = 251,1 \text{ K}$  pour **7**) (Figure III.22).

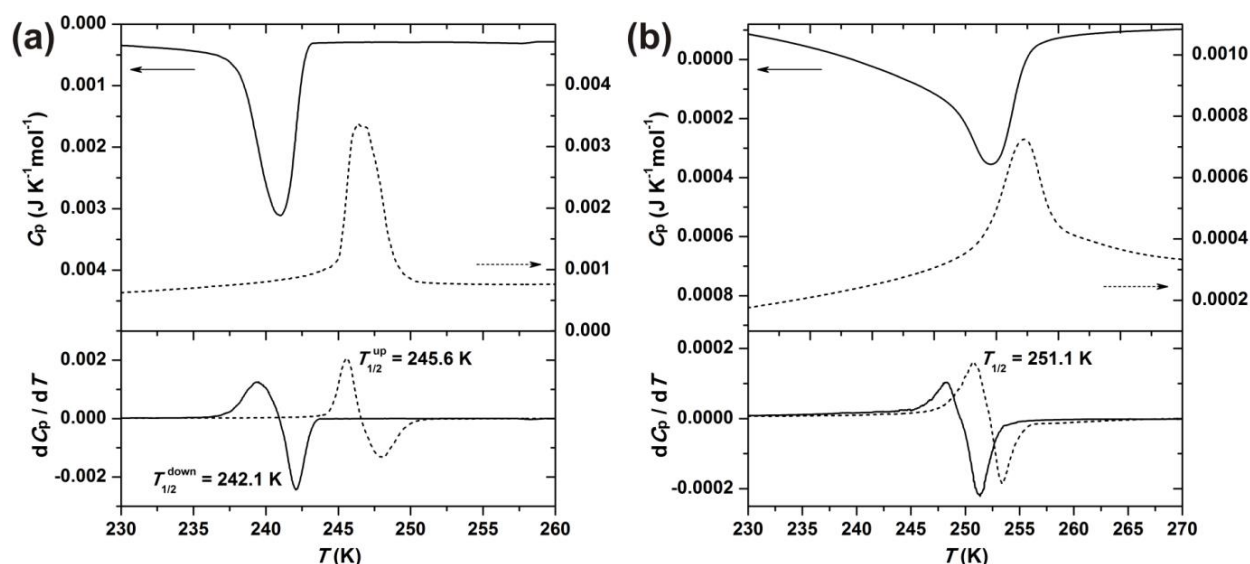


Figure III.22. Variation de  $C_p$  et  $\partial C_p / \partial T$  en fonction de la température sur la poudre des composés **6** (a) et **7** (b)

Si nous comparons ces résultats avec ceux obtenus par mesure magnétique, nous ne trouvons pas de différences significatives dans les températures de transition et la largeur de la boucle d'hystérésis. Les variations d'enthalpie et d'entropie,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ , respectivement, associées à la transition de spin pour **6** et **7** ont été estimées à partir des courbes DSC.  $\Delta H$  est obtenue en mesurant la surface du pic de chaleur spécifique.  $\Delta S$  est estimée en utilisant la relation à l'équilibre  $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$ . Leurs valeurs sont données dans le **tableau III.9**.  $\Delta S$  est significativement plus petit pour **6** que pour **7**, mais tous les deux sont comparables aux valeurs  $\Delta S$  pour  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [**11**].

*Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques associés à la transition de spin de **6** et **7** obtenus dans un calorimètre adiabatique*

Composé	Tc (K)	$\Delta H$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>6</b>	T <sub>1/2</sub> ↓ = 242.1	8.89	27.23
	T <sub>1/2</sub> ↑ = 245.6	8.76	28.04
<b>7</b>	T <sub>1/2</sub> = 251.1	4.91	51.14

### **III.7 Propriétés photomagnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Hg}(\text{XCN})_4]$ , X: S, Se**

#### **III.7.1 Photocommutation**

Les propriétés de photocommutation des composés **6** et **7** ont été enregistrées sur monocristal unique. Chaque monocristal a été irradié aux longueurs d'onde suivantes : 405, 532, 650, 830 et 980 nm. Dans chaque cas, la longueur d'onde la plus efficace pour induire l'effet LIESST était de 650 nm, ce qui a entraîné une forte augmentation du signal magnétique à 10 K. L'effet reverse-LIESST n'a pas été observé sous irradiation dans le proche infrarouge. La procédure T(LIESST) précédemment décrite [**12-14**] a été suivie.

Pour les deux complexes, une forte augmentation du signal magnétique sous irradiation de la lumière rouge a été observée à 10 K (**Figure III.23**). Après avoir atteint la saturation de l'aimantation, l'irradiation a été stoppée et la valeur de  $\chi_{\text{MT}}$  a atteint la valeur 3,45 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> pour **6** et 2,37 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> pour **7**. L'augmentation de température induit une augmentation supplémentaire du signal  $\chi_{\text{MT}}$  jusqu'à 3.98 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> à 29 K pour **6** et 3,68 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> à 61



K pour **6**. Ce comportement est classiquement attribué à l'effet «zero-field splitting» [15] sur le centre de Fe(II) haut spin dans un environnement octaédrique non parfait. La valeur obtenue de  $3,98 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  pour **6** est étonnamment élevée. Cela peut être lié à une forte anisotropie de l'état de Fe (II) HS ( $^5T_{2g}$ ). De plus, les mesures ayant été réalisées sur monocristal, l'orientation de celui-ci par rapport au champ magnétique appliqué pour faire la mesure affecte la valeur de la susceptibilité magnétique [15].

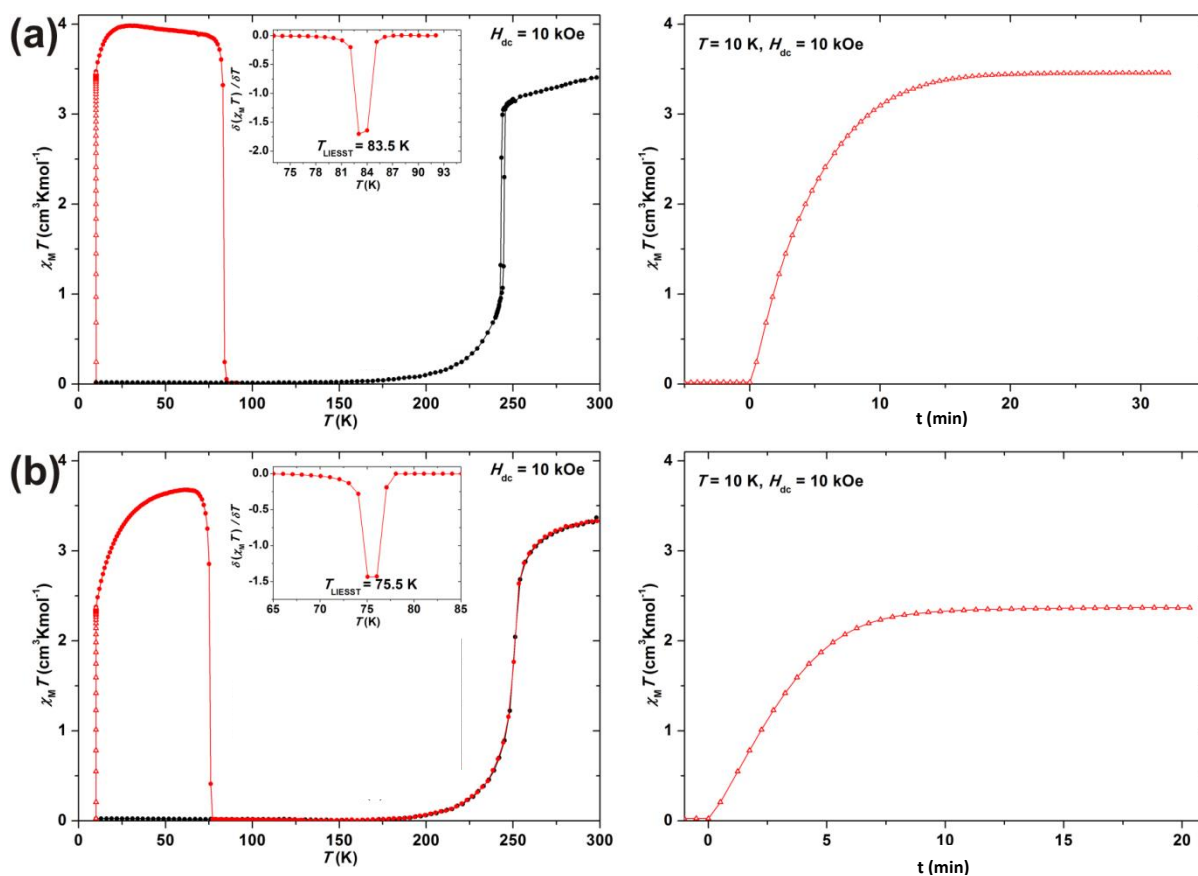


Figure III.23. Propriétés photomagnétiques des composés **6** et **7** (a et b respectivement)

En dessous de 60 K, le processus de relaxation est régi par le régime tunnel à travers la barrière d'énergie [16-18] (cf **Patrie I**) et l'échelle de temps expérimental est négligeable par rapport à la durée de vie de l'état HS photo-induit. Avec l'augmentation de la température, le processus de relaxation est observé et  $\chi_M T$  diminue continuellement pour atteindre la ligne de base. Dans cette région de température, la relaxation est activée thermiquement (tunnel à partir des niveaux vibratoires thermiquement peuplés de l'état HS) [16-18]. Le produit  $\chi_M T$  diminue alors drastiquement et retrouve rapidement sa valeur initiale. Les valeurs  $T(\text{LIESST})$  peuvent être extraites de la dérivée première des courbes  $\chi_M T$  par rapport à  $T$  (**Figure III.23**).

T(LIESST) pour **6** et **7** est de 84 et 76 K, respectivement.

### III.7.2 Propriétés de relaxation

Afin d'avoir une idée de la durée de vie de l'état photo-excité, nous avons étudié la dynamique de la relaxation de la fraction haut spin photo-induite ( $\gamma_{HS}$ ) de l'échantillon pour les deux complexes à différentes températures, à savoir entre 72 et 84 K pour **6** et entre 62 et 74 K pour **7**. La fraction  $\gamma_{HS}$  a été calculée en utilisant la **relation III.1** :

$$\gamma_{HS} = [(\chi_{MT})_{hv} - (\chi_{MT})_{BS}] / [(\chi_{MT})_{HS} - (\chi_{MT})_{BS}] \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où :  $(\chi_{MT})_{hv}$  : est la valeur magnétique atteinte après l'irradiation.

$(\chi_{MT})_{BS}$  : est la valeur magnétique de l'état BS initial à la température donnée.

$(\chi_{MT})_{HS}$  : est la valeur magnétique enregistrée à température ambiante pour un état haut spin.

La relaxation de l'état HS photo-induit est plus rapide lorsque la température augmente, en accord avec un processus activé thermiquement. Cependant, le comportement de relaxation pour les deux composés s'écarte fortement d'une loi exponentielle simple (**Figure III.24**). La forme sigmoïdale des courbes de relaxation est compatible avec les transitions de spin coopératives. Cette coopérativité résulte de la grande différence dans les longueurs de liaison métal-ligand entre les états HS et BS, ce qui entraîne des interactions élastiques provoquées par la variation de la pression interne au fur et à mesure de la transition de spin. Par conséquent, les courbes de relaxation ont été simulées selon le modèle d'auto-accélération de Hauser, [19] qui reflète la variation de la barrière énergétique en fonction du  $\gamma_{HS}$  dans les matériaux coopératifs (**Equations III.2, III.3, et III.4**) où  $\alpha(T) = E_a^* / k_B T$ .

$$d\gamma_{HS} / dt = -k_{HL}(T, \gamma_{HS})\gamma_{HS} \quad (\text{Eq. III.2})$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T)\exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \quad (\text{Eq. III.3})$$

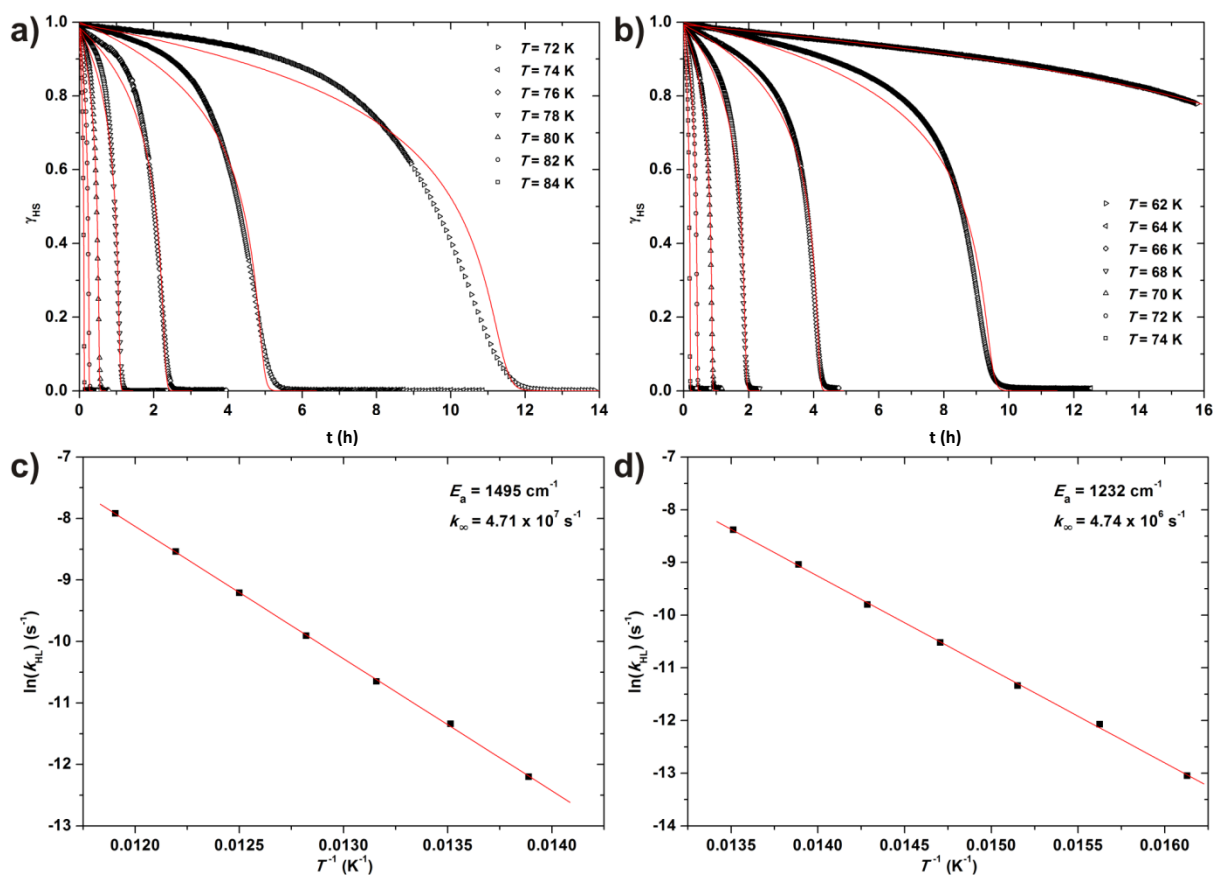
$$k_{HL}(T) = k_{\infty}\exp(-E_a / k_B T) \quad (\text{Eq. III.4})$$

Où :  $a(T)$  est un facteur d'auto-accélération à une température donnée.

$E_a$  : l'énergie d'activation du processus.

$k_{\infty}$  : la fréquence de relaxation.

$E_a^*$  : l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité du matériau.



**Figure III.24.** Cinétiques de relaxation des composés **6** et **7** (a et b respectivement) à différentes températures avec simulation (rouge) et diagramme d'Arrhénius (variation de  $\ln(k_{HL})$  en fonction de l'inverse de la température) pour les composés **6** et **7** (c et d respectivement). Les droites rouges représentent régression linéaire pour **6** (c) et pour **7** (d) donnant accès aux paramètres thermodynamiques des systèmes..

Les lignes solides de la **figure III.24** rapportent les courbes calculées en utilisant le traitement sigmoïdal avec  $k_{HL}(T)$  et  $a(T)$  en tant que paramètres libres. Les paramètres thermodynamiques sont extraits de la relation linéaire obtenue en traçant  $\ln k_{HL}(T)$  vs  $1/T$ .

Les **tableaux III.10** et **III.11** recueillent les différents paramètres cinétiques pour les deux composés **6** et **7** respectivement. Les valeurs de l'énergie d'activation sont de  $1495 \text{ cm}^{-1}$  pour **6** et  $1232 \text{ cm}^{-1}$  pour **7**, les facteurs de fréquence étant respectivement de  $4,71 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $4,74 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  pour **6** et **7**, respectivement. L'énergie  $E_a^*$  est quant à elle d'environ  $325 \text{ cm}^{-1}$  pour **6** et  $300 \text{ cm}^{-1}$  pour **7**, en accord avec une transition plus coopérative pour **6** que pour **7**.

**Tableau III.10.** Paramètres cinétiques pour le composé  $[Fe(bpp)_2][Hg(NCS)_4]$  (**6**)

$T$ (K)	$k_{HL}(T)$ (s <sup>-1</sup> )	$\alpha(T)$	$E_a^*$ (cm <sup>-1</sup> )	$T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln(k_{HL})$ (s <sup>-1</sup> )
72	$5.03 \cdot 10^{-6}$	6	300	0.01389	-12.2
74	$1.19 \cdot 10^{-5}$	6	308	0.01351	-11.34
76	$2.37 \cdot 10^{-5}$	6	317	0.01316	-10.65
78	$4.97 \cdot 10^{-5}$	6	325	0.01282	-9.91
80	$1.00 \cdot 10^{-4}$	6	333	0.0125	-9.21
82	$1.96 \cdot 10^{-4}$	6	342	0.0122	-8.54
84	$3.64 \cdot 10^{-4}$	6	350	0.0119	-7.92

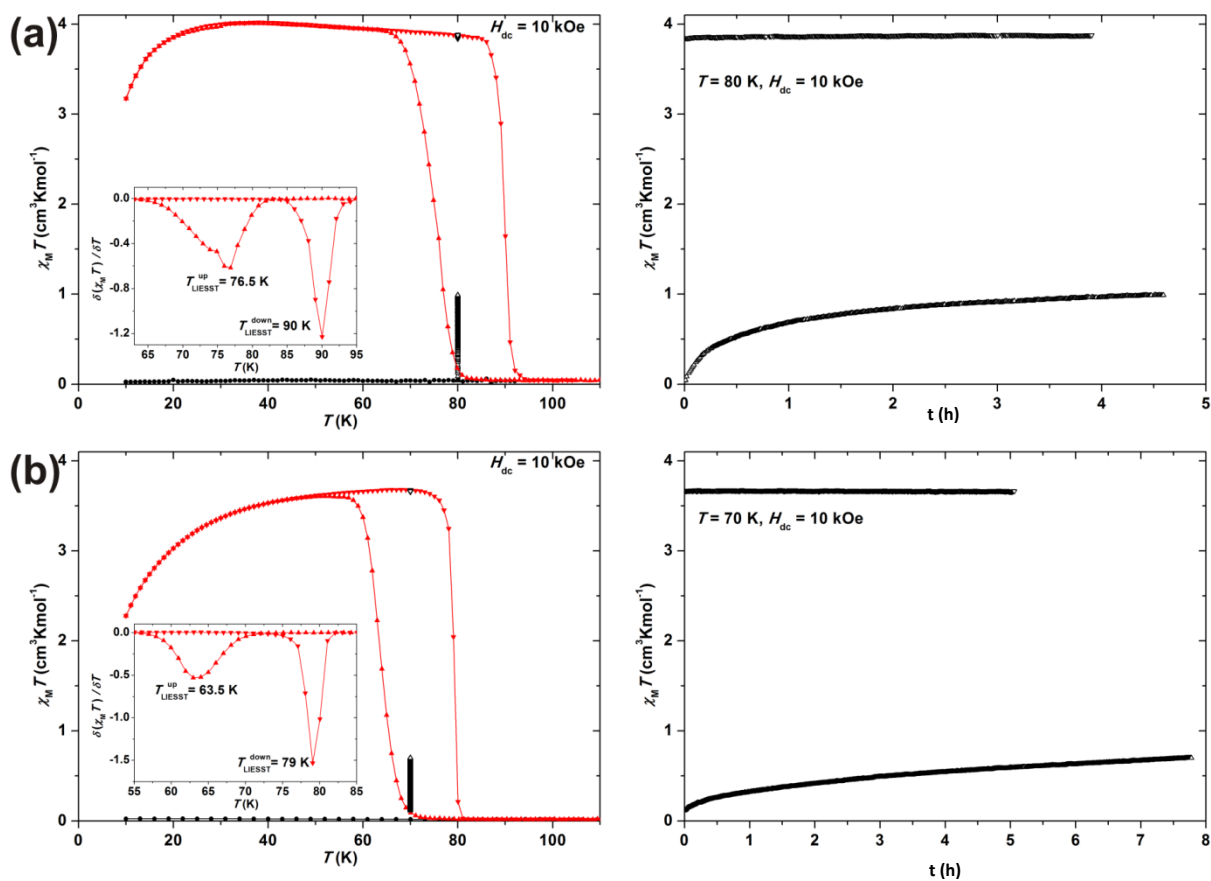
**Tableau III.11.** Paramètres cinétiques pour le composé  $[Fe(bpp)_2][Hg(NCSe)_4]$  (**7**)

$T$ (K)	$k_{HL}(T)$ (s <sup>-1</sup> )	$\alpha(T)$	$E_a^*$ (cm <sup>-1</sup> )	$T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln(k_{HL})$ (s <sup>-1</sup> )
62	$2.15 \cdot 10^{-6}$	6.4	276	0.01613	-13.05
64	$5.73 \cdot 10^{-6}$	6.4	284	0.01563	-12.07
66	$1.19 \cdot 10^{-5}$	6.6	305	0.01515	-11.34
68	$2.7 \cdot 10^{-5}$	6.4	302	0.01471	-10.52
70	$5.56 \cdot 10^{-5}$	6.6	319	0.01429	-9.8
72	$1.19 \cdot 10^{-4}$	6.3	318	0.01389	-9.04
74	$2.29 \cdot 10^{-4}$	6.2	320	0.01351	-8.38

### III.7.3 LITH

Dans le cas des composés coopératifs, il y a également un phénomène intéressant associé à la présence de coopérativité qui est la possibilité d'observer une hystérèse thermique photo-induite. En effet, un cyclage en température sous irradiation permanent ouvre une hystérèse thermique appelée « Light Induced Thermal Hysteresis » (effet LITH) [20]. Cet effet résulte de la compétition entre la population de l'état HS induite par la lumière permanente et la relaxation de cet état photo-induit. L'étude des propriétés magnétiques de **6** et **7** sous irradiation continue avec une lumière rouge de 650 nm a confirmé la présence de ce phénomène LITH (**figure III.24**). Dans ce processus, l'état photoinduit relaxe à  $T_{LITH\uparrow}$  de 90 K et 79 K pour **6** et **7**, respectivement. Cette augmentation des températures de relaxation par rapport au T(LIESST) provient de la présence de l'irradiation permanente qui favorise la population de l'état HS. Le refroidissement conduit à la population progressive de l'état HS avec des  $T_{LITH\downarrow}$  de 76,5 et 63,5 K pour **6** et **7**, respectivement. En conséquence, des hystérésis thermiques de 13,5 et 15,5 K pour **6** et **7**, respectivement, sont observées. Ce comportement indique une forte coopérativité dans les deux matériaux.

Cependant, comme ce phénomène provient d'un équilibre entre la relaxation et la population de l'état HS, deux phénomènes cinétiques, cet effet dépend énormément de la vitesse de mesure (ici 0.4 K/mn). Afin de nous assurer de la présence de cette hystérèse thermique photo-induite, nous avons enregistré les états photostationnaires. Cette mesure consiste à se placer à une température donnée, dans l'état HS puis dans l'état BS et d'enregistrer sous irradiation permanente en fonction du temps l'évolution du signal magnétique. La **figure III.24** (partie droite) rapporte les points photostationnaires enregistrés à 80 et 70 K pour **6** et **7**, respectivement. Pour les deux composés, il apparaît clairement que les deux points photostationnaires atteignent des limites différentes, indiquant la présence réelle de la bistabilité photoinduite. Cette hystérèse n'a donc pas une origine purement cinétique, mais provient bien de l'existence d'une zone bistable sous irradiation permanente.



**Figure III.24.** Boucles LITH sous irradiation permanente à 650 nm des composés **6** et **7** (a gauche de la figure, a et b respectivement). La partie droite de la figure a et b l'évolution du produit  $\chi_M T$  en fonction du temps sous irradiation à 650 nm. Représente l'obtention du point photostationnaire à partir de l'état BS et celle du haut à partir de l'état HS.

### **III.8 Conclusion**

Deux nouveaux composés à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Hg}(\text{NCS})_4]$  et  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Hg}(\text{NCSe})_4]$  (3-bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine), basés sur un complexe de coordination du Fe(II) associé à un complexe de coordination du mercure. Les deux composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $P2_12_12_1$ . De plus, ces deux composés cristallisent sous deux formes d'image miroir ( $\Lambda$  et  $\Delta$ ) en raison de la présence de l'atome de mercure pseudo-asymétrique et d'une brisure de la symétrie des complexes de Fe(II).

Nous avons réussi aussi à enregistrer le signal dichroïque circulaire (CD) des deux monocristaux énantiomères des deux composés. Cela nous a permis de confirmer 90 - 100% d'énantiopureté des poudres, ce qui suggère l'apparition de la résolution spontanée lors de la synthèse. Nous avons également observé la variation thermique des paramètres structuraux associés principalement au processus de transition de spin sur le centre de Fe(II) mais aussi un changement sans précédent des anions  $[\text{Hg}(\text{XCS})_4]^{2-}$  et une modification des interactions non covalentes (par exemple les liaisons hydrogène et les interactions anion- $\pi$ ). À notre connaissance, il s'agit de la première observation d'une réponse structurale de l'anion au phénomène de transition de spin. De plus, dans tous les assemblages, une légère dilatation thermique négative le long des axes a et b, et une forte positive le long de l'axe c après la transition BS  $\rightarrow$  HS ont été observées. Les études magnétiques révèlent une transition de spin abrupte avec  $T_{1/2}$  d'environ 244 et 251 K pour **6** et **7**, respectivement. De plus, le composé **6** présente un petit cycle thermique hystérétique de 2 K, tandis que le composé **7** ne révèle pas d'hystérésis. De plus, la transition de spin en **6** et **7** a été confirmée par une mesure DSC.

Les études photomagnétiques réalisées avec une lumière rouge à 650 nm montrent la photocommutaton de l'état de spin par effet LIESST avec des  $T(\text{LIESST})$  associés de 83,5 et 75,5 K respectivement pour **6** et **7**. Des études cinétiques de l'effet LIESST dans ces assemblages ont confirmé une forte coopérativité dans des composés ayant des énergies d'activation de 1495 et 1232  $\text{cm}^{-1}$  pour **6** et **7**, respectivement. Cette coopérativité de ces matériaux confère aux deux composés une hystérèse thermique photoinduite (LITH).

Comparé aux composés comportant des mono-anions (chapitres précédents), l'utilisation d'un dianion composé de groupement cyanos fortement impliqué dans un réseau d'interactions intermoléculaires confère de la coopérativité au matériau. Ceci a par ailleurs

était observé dans un composé polymérique [21]. Quant à la chiralité, ces anions peuvent constituer une piste intéressante pour la promouvoir dans ces matériaux. Nos recherches suggèrent que le phénomène observé peut l'être dans d'autres complexes à TS avec des anions complexes donnant l'occasion de synthétiser de nouveaux matériaux présentant une dilatation thermique négative et nulle.



## Bibliographie

- [1] S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin, J.-F. Létard. *Chem. Phys. Lett.*; **2002**, 358, 87; J. F. Létard, C. Carbonera, E. Courcot, Costa, J. S. *Bull. Mater. Sci.* **2006**, 29, 567; C. Baldé, C. Desplanches, P. Gütllich, J. F. Létard, *Inorg. Chim. Acta.*; **2008**, 361, 3529; M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López, F. M. Romero, S. Asthana, C. Desplanches, J.-F. Létard, *Dalton Trans.*; **2009**, 8087; C. Baldé,; C. Desplanches,; F. Le Gac, P. Guionneau, J. F. Létard, *Dalton Trans.*; **2014**, 43, 7820.
- [2] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Phys. Lett.*; **1987**, 470; K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*; **1988**, 1645; K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*; **1994**, 869; T. Buchen, P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*; **1994**, 33, 4573; T. Buchen, P. Gütllich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*; **1996**, 2, 1134; C. W. Sung, B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.*; **1999**, 38, 3644; E. Coronado, M. C. Giménez-López, C. Giménez-Saiz, J. M. Martínez-Agudo, F. M. Romero, *Polyhedron* **2003**, 22, 2375; A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, P. Gütllich, *Adv. Funct. Mater.*; **2003**, 13, 877; E. Coronado, M. C. Giménez-López, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, *Cryst. Eng. Comm.*; **2009**, 11, 2198; M. C. Giménez-López, M. Clemente-León, E. Coronado, F. M. Romero, S. Shova, Tuchagues, *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2005**, 2783; E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. C. Giménez-López, M. Almeida, J. C. Waerenborgh, *Polyhedron.*; **2007**, 26, 1838; S. A. Barrett, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*; **2011**, 40, 12021; S. A. Barrett, M. A. Halcrow, *RSC Adv.*; **2014**, 4, 11240.
- [3] K. H. Sugiyarto, M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*; **2000**, 53, 755; K. H. Sugiyarto, W. A. McHale, D. C. Craig, A. D. Rae, M. L. Scudder, H. A. Goodwin, *Dalton Trans.*; **2003**, 2443; M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *CrystEngComm.*; **2005**, 7, 642; M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López, F. M. Romero, *Inorg. Chem.*; **2007**, 46, 11266; E. Coronado, J. C.;Dias, M. C. Giménez-López, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *J. Mol. Struct.*; **2008**, 890, 215; I. A. Gass, S. R. Batten, C. M. Forsyth, B. Moubaraki, C. J. Schneider, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*; **2011**, 255, 2058; G. A.J. Craig, S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Chem.A-Eur. J.*; **2012**, 18, 11703; (h) P. King, J. J. Henkelis, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Polyhedron.*; **2013**, 52, 1449.

- [4] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *The Cambridge Structural Database: Acta Crys.*; **2016**, 72, 171.
- [5] M. B. Cingi, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 101, 49.
- [6] S.-L. Li, J.-Y. Wu, Y.-P. Tian, H. Ming, P. Wang, M.-H. Jiang, H.-K. Fun, *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2006**, 2900.
- [7] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Edition, Academic Press: New York*, **1963**, 2, 1122.
- [8] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*; **2005**, 249, 1693.
- [9] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, M. P. Alemany, S. Alvarez, *SHAPE, v.2.0, University of Barcelona, Barcelona, Spain*, **2010**.
- [10] A. Sakhri, A. L. Beauchamp, *Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, **1975**, 31, 409; R. P. Sharma, A. Singh, P. Venugopalan, P. Brandao, V. J. Felix, *Mol. Struct.*, **2009**, 63, 933, .
- [11] M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López, F. M. Romero, *Inorg. Chem.*; **2007**, 46, 11266
- [12] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Capes, *Chem. Eur. J.*; **2005**, 11, 4582;
- [13] J. F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2550.
- [14] J. F. Létard, C. Carbonera, E. Courcot, J. S. Costa, *Bull. Mater. Sci.*; **2006**, 29, 567;
- [15] O. Kahn, *Molecular Magnetism, VCH, New York.*; **1993**.
- [16] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*; **1980**, 102, 2918.
- [17] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2741.
- [18] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 17.
- [19] A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem*, **1986**, 25, 4245; A. Hauser, *Chem. Phys. Lett*, **1992**, 65, 192.
- [20] J. F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gülich, *Monatsh. Chem.*; **2003**, 134, 165.
- [21] N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 490.

**CONCLUSION**

**GENERALE**

### Conclusion générale

Ce travail avait comme objectif d'étudier l'influence de la nature de contre-anion, en se focalisant sur sa géométrie et sa charge, sur les propriétés magnétiques des matériaux à transition de spin

Dans la première partie, nous avons rappelé le rôle primordial des interactions intermoléculaires afin d'augmenter la coopérativité du réseau cristallin. Cela permet d'obtenir des systèmes qui présentent une transition de spin avec hystérèse (effet mémoire) capable d'être utilisés comme des dispositifs électroniques à l'échelle moléculaire pour le transfert et le stockage des données.

Dans la deuxième partie, nous avons montré que l'utilisation des monoanions de géométrie sphérique donnent naissance à des interactions dans toutes les directions ce qui *a priori* renforce la coopérativité. Cependant, l'inconvénient de ce type d'anion est qu'ils laissent la place à l'insertion des molécules de solvants au sein du réseau cristallin ce qui diminue le caractère prévisible de la structure et d'autre part peut totalement affecter coopérativité. Par contre, nous avons montré que l'utilisation des monoanions de géométrie linéaire semble défavoriser la présence de molécules de solvant dans la structure. Ce type de monoanions a tendance à créer des interactions très fortes entre les molécules au sein du réseau cristallin ce qui a permis d'obtenir des systèmes très coopératifs avec une large hystérèse. Cette étude semble montrer de façon originale que la géométrie du contre-anion a une grande influence sur la coopérativité. Parmi les différents composés obtenus, citons le composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  qui présente une très large hystérèse de 45 K au-dessus de la température avec un comportement extrêmement complexe (transition structurale) en température et sous irradiation.

Dans la troisième partie, nous avons utilisé des polyanions à base de cyanométallate afin de densifier le réseau d'interactions intermoléculaires et d'ouvrir des pistes pour la multifonctionnalité. De façon remarquable, nous avons obtenu des composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Hg}(\text{NCX})_4]$  ( $X=\text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) présentant de la transition de spin en température, sous irradiation, sous deux formes énantiomères. La présence de chiralité est particulièrement recherchée dans le cadre de l'optique non-linéaire commutable. Ces matériaux sont ajoutés à la liste de seulement trois matériaux existant déjà qui présentent le photomagnétisme et la chiralité. De plus, nous avons montré pour la première fois une corrélation entre la variation

thermique des paramètres structuraux associés principalement au processus de transition de spin et les variations structurales des anions  $[\text{Hg}(\text{NCX})_4]^{2-}$ . Enfin, on peut dire que la tentative d'utiliser des contre anions avec une charge portée plus élevée a conduit à la synthèse de nouveaux matériaux plus coopératifs. Ces composés présentent en effet une transition de spin abrupte.

Pour finir, la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{A})_2$  est une famille qui peut présenter une variété de comportements magnétiques dépendent fortement à la présence de molécules de solvants au sein de la structure cristalline. La présence de molécules de solvants dans la structure est un facteur imprévisible sur la coopérativité, tout en compliquant grandement les caractérisations. L'utilisation des contre-anions de géométrie linéaire ou bien des contre-anions portant une charge (-2) semble être un choix prometteur.

# Annexes

## *Annexe 1. Techniques expérimentales*

*Analyses élémentaires C, H, N, S*

*Analyses thermogravimétriques*

*Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

*Diffractions des rayons-X sur monocristaux*

*Réflectivité*

*Mesures de susceptibilité magnétique*

*Mesures de photomagnétisme*

*Spectroscopie UV-Vis*

*Dichroïsme circulaire*

## *Annexe 2. Analyses centésimales*

## *Annexe 3. Données cristallographiques*

## *Annexe 4. Données magnétiques et photomagnétiques*

## Annexes 1. Techniques expérimentales

### Analyses élémentaires C, H, N, S

Les analyses élémentaires C, H, N et S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEATM 1112. L'échantillon est pesé minutieusement (1 à 2 mg) 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, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaire. Ces derniers subissent diverses réductions/oxydations et se convertissent en N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub>. La séparation des différents gaz est effectuée grâce à une colonne chromatographique en phase gazeuse. Ils sont finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible. La quantité de gaz mesuré permet de remonter au pourcentage massique de C, H, N et S.

### Analyses thermogravimétriques

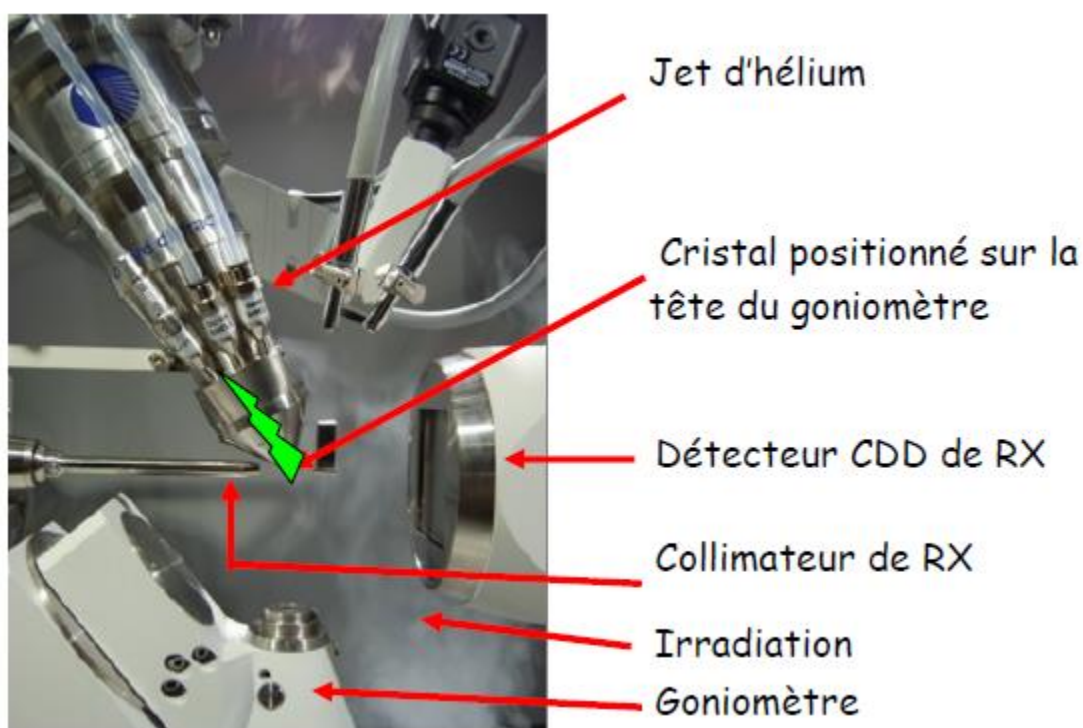
Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type thermo-gravimetric analyzer (NETZSCH STA 409) permettant une caractérisation entre 300 K et 500 K. Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon lors de sa déshydratation ou sa décomposition en fonction de la température. Pour cela, l'appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset en alumine sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four à température contrôlée dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.). Dans notre étude, l'analyse thermique a été réalisée avec une vitesse de chauffage sous balayage d'azote de 0,5 K.min<sup>-1</sup>. Au début de chaque cycle de mesure, l'échantillon est stabilisé pendant une heure à température ambiante.

### Diffractions des rayons-X sur monocristaux

Les études par diffraction de rayons X sur monocristal à 298 et 170 K ont été réalisées au laboratoire ICMCB (Université de Bordeaux) sur un diffractomètre Bruker APEX II (**Figure 1**) utilisant la radiation K $\alpha$  molybdène [ $\lambda$  (Mo K $\alpha$ ) = 0,71073 Å], monochromaté par



un cristal de graphite et équipé d'un système cryogénique (azote liquide) permettant des enregistrements à basse température. La collecte et la réduction des données ont été effectuées à l'aide des programmes BRUKER SUIT (APEX II). Les structures ont été résolues par des méthodes directes en utilisant le package SHELXLS incorporé dans le programme OLEX2 et affinées par le raffinement de la matrice complète  $F^2$ . Les atomes non-H ont été affinés anisotropiquement en utilisant les moindres carrés de la matrice complète pondérée sur  $F^2$ . Tous les atomes d'hydrogène ont été positionnés avec une géométrie idéalisée et affinés en utilisant un modèle d'équitation. Les données structurales présentées sous forme de figures ont été préparées à l'aide du logiciel de visualisation CCDC Mercury 3. Les géométries des centres métalliques ont été estimées avec l'analyse CShM (Continuous Shape Measures) à l'aide du logiciel SHAPE v2.0.



*Figure 1. Photo du diffractomètre équipé du système cryogénique.*

### **Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été faites au moyen d'un appareil de type TA Instruments Q2000. Cette technique est utilisée pour caractériser la stabilité d'un matériau sous sa forme native. Cette caractérisation exploite la mesure de la variation de chaleur associée à la dénaturation thermique du matériau lorsque ceci est chauffé à vitesse constante.

Le calorimètre au cœur d'un système de DSC est constitué de deux cellules, une cellule de référence et une cellule de mesure contenant l'échantillon placé dans un four à température contrôlée. Le dispositif est conçu pour maintenir les deux cellules à la même température, pendant que celles-ci sont chauffées. La mesure de la DSC consiste alors à chauffer les cellules à vitesse constante. Lorsqu'une dénaturation thermique se produit, selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

Dans notre étude nous avons travaillé dans l'intervalle de température de 200 K à 298 K, sous atmosphère d'hélium à des vitesses de montée et descente en température de 5 K.min<sup>-1</sup>.

### **Réflectivité**

L'appareil de réflectivité, mis au point à l'ICMCB, est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501). L'échantillon, placé dans une nacelle en quartz, est continûment éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène. L'appareil est équipé d'un spectromètre SM240 (Opton Laser International) et couplé à un système cryogénique à hélium. Cet équipement permet d'enregistrer simultanément, les spectres d'absorption entre 450 et 950 nm à une température donnée mais aussi l'évolution en fonction de la température (10 – 290 K) du signal réfléchi (réflectivité diffuse). La vitesse de balayage est de 2 K/min. Le spectre de la lumière réfléchie a été calibré avec du noir de charbon comme standard noir et du sulfate de Baryum (BaSO<sub>4</sub>) comme standard blanc.

## Mesures de susceptibilité magnétique

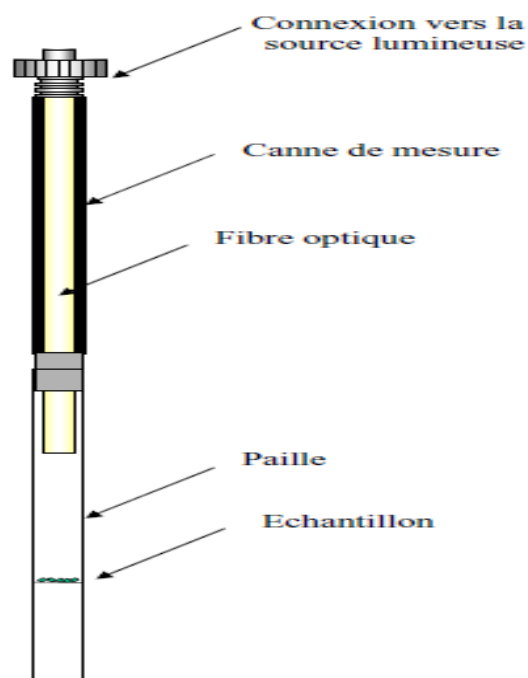
Les mesures magnétiques ont été menées sur des échantillons polycristallins en utilisant un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-XL-5. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées dans le domaine de température 10-380 K pour des champs magnétiques appliqués allant à 10 Tesla (après refroidissement de l'échantillon à champ nul). Le composé cristallin à analyser est placé dans un sachet en plastique de masse connue pour en connaître la contribution diamagnétique.

Pour des mesures au-dessus de 400 K, nous avons utilisé un VSM (Vibrating Sample Magnetometer) de chez MicorSense EZ7, équipé d'un contrôleur de température EV1-LNA pour des mesures entre 100 et 1000 K. L'échantillon est placé dans des capsules en étain, aluminium ou verre, suivant la gamme de température à couvrir.

## Mesures de photomagnétisme

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide de l'appareillage SQUID couplé par une fibre optique à des diodes laser émettant à 405, 510, 650, 830 ou 980 nm. Les puissances d'irradiation ont été choisies pour ne pas induire un trop gros chauffage de l'échantillon, typiquement  $5 \text{ mW/cm}^2$ . La canne de mesure du SQUID permet le passage d'une fibre optique qui guide le faisceau vers l'échantillon déposé sur une paille fixée à l'extrémité de la canne (Figure ci-contre). Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0,3 mg) sur un support perpendiculaire au faisceau lumineux à l'intérieur de la paille (**Figure 2**). Cette technique de préparation de l'échantillon permet de maximiser la pénétration de la lumière. Par contre le peu de matière présente nécessite l'utilisation d'un champ magnétique important (2 T dans notre cas) et ne permet pas une estimation précise de la masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la TS enregistrée préalablement à partir d'une masse  $m$  pesée exactement. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation nécessite la connaissance du spectre d'absorption du composé (par mesures de réflectivité en température).

**Figure 2.** Dispositif d'irradiation dans la cavité du SQUID.



### Spectroscopie UV-Vis

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Agilent CARY 5000 à double faisceau (un pour la référence, l'autre pour l'échantillon) sur une gamme de longueur d'onde de 200 à 650 nm. L'instrument optique mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique ( $I_0$ ). Le rapport ( $I/I_0$ ), appelé transmittance, est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance ( $A$ ), est exprimée à partir de la transmittance :  $A = -\log(T)$ . La valeur de l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'échantillon à analyser selon la loi de Beer et Lambert :  $A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$  ( $A$  : absorbance,  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $l$  : la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée en cm,  $C$  : la concentration molaire de la solution en  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

## Dichroïsme circulaire

L'absorbance du milieu dichroïque présente deux valeurs, associées respectivement aux deux polarisations circulaires :  $A_G$  et  $A_D$ . Le dichroïsme circulaire (CD) est une spectroscopie d'absorption qui mesure la différence d'absorption entre la lumière polarisée circulairement gauche (LPCG) et la lumière polarisée circulairement droite (LPCD)

$$\Delta A = A_G - A_D$$

Cette grandeur dépend de la longueur d'onde, c'est-à-dire de la couleur de l'onde lumineuse utilisée. On peut aussi exprimer l'égalité ci-dessus à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$\Delta A = \Delta \epsilon \cdot l \cdot c$$

$\Delta A$  : différence d'absorption mesurée

$\Delta \epsilon$  : différence de coefficient d'absorption molaire en  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$L$  : longueur de la cuve en cm

$C$  : concentration de la solution en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Avec

$$\Delta \epsilon = \epsilon_G - \epsilon_D$$

$\epsilon_G$  : coefficient d'extinction molaire de la LPCG

$\epsilon_D$  : coefficient d'extinction molaire de la LPCD

Le spectre CD est la courbe du  $\Delta \epsilon$  en fonction de la longueur d'onde. Pour avoir une bande en CD il faut avoir une bande en UV. Les valeurs peuvent être positives ou négatives, et les courbes de deux énantiomères sont toujours opposées. Dans notre cas, Les spectres de dichroïsme circulaire naturel (NCD) des échantillons **6** et **7** (monocristaux, masse inférieure à 1 mg) ont été tirés sur des pastilles de KBr (120 mg) au moyen d'un spectropolarimètre JASCO J-815.

## Annexes 2. Analyses centésimales

Composé	C	H	N	S
<b>2,6-bis(pyrazol-3-yl) pyridine</b>				
Théorique %	62,55	4,29	33,16	/
Calculé %	62,53	4,45	33,53	
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•2,5H<sub>2</sub>O•MeOH</b>				
Théorique %	37,41	3,69	18,97	/
Calculé %	37,38	3,74	18,91	
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O</b>				
Théorique %	25,58	2,34	13,56	/
Calculé %	25,83	2,47	13,64	
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]</b>				
Théorique %	39,21	2,27	24,57	/
Calculé %	38,45	2,85	23,15	
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]</b>				
Théorique %	31,98	1,86	20,09	/
Calculé %	31,60	2,03	19,72	
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(SCN)<sub>4</sub>]</b>				
Théorique %	34,27	1,99	21,52	14,08
Calculé %	34,27	1,73	21,43	14,04
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(SeCN)<sub>4</sub>]</b>				
Théorique %	28,42	1,65	17,85	/
Calculé %	28,50	1,41	17,97	
<b>K<sub>2</sub> [Hg(SeCN)<sub>4</sub>]</b>				
Théorique %	9,24	0,19	10,77	24,66
Calculé %	9,41	0,14	10,77	24,78
<b>K<sub>2</sub> [Hg(SeCN)<sub>4</sub>]•0,5H<sub>2</sub>O</b>				
Théorique %	6,83	0,07	7,97	/
Calculé %	6,91	0,08	8,03	

## Annexes 3. Données magnétiques et photomagnétiques

Composé	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$	$\Delta T$	T(LIESST)
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O·MeOH</b>	-	-	-	66 - 82
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	223	223	0	66
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	310	310	0	50
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]</b>	240	200	40	66 - 91
	234	200	34	-
	226	200	26	-
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]</b>	410	370	50	50
	420	410	10	75
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(SCN)<sub>4</sub>]</b>	243	245	2	84
<b>[Fe(bpp)<sub>2</sub>][Hg(SeCN)<sub>4</sub>]</b>	251	251	0	76



## Annexes 4. Données cristallographiques

Composé	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2,5H <sub>2</sub> O•MeOH	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,5H <sub>2</sub> O•0,5MeOH
<b>Formule</b>	FeC <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub>	FeC <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>14</sub> FeB <sub>2</sub>
<b>Masse moléculaire g /mole</b>	754,26	1032,74	972.29
<b>Système cristallin</b>	Triclinique	Triclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P -1	P -1	2 <sub>1</sub> /c
<b>a/Å</b>	8.2913(5)	11.6404(4)	22.2254(11)
<b>b/ Å</b>	8.3844(5)	11.8143(4)	24.9146(12)
<b>c/ Å</b>	43.345(2)	11.9919(4)	22.7264(10)
<b>α/ °</b>	90.680(3)	107.9610(10)	90
<b>β/ °</b>	92.748(3)	99.9260(10)	109.9040(10)
<b>γ/ °</b>	90.799(3)	91.0420(10)	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	3009.3(3)	1540.83(9)	11832.7(10)
<b>Z</b>	1	2	4
<b>T/ K</b>	120(2)	250(2)	120.0 (2)
<b>Densité/ g.cm<sup>-3</sup></b>	1.644	2,226	1.253
<b>Domaine angulaireθ/°</b>	2.595-26.247	2.446-27.500	2.473-22.514
<b>Nb Réflexions total</b>	42716	38737	4668
<b>Gof</b>	1.049	1.079	1.005
<b>Contraintes / paramètres</b>	0/801	0/421	0/1498
<b>Δρ<sub>max</sub></b>	2.241 /-1.447	2.142/-2.675	1.516/-0.911
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>(I&gt;2σ(I))<sup>a</sup></b>	0.2021/0.4373	0.0359/0.0928	0.1818/0.1635
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>(toutes données)<sup>a</sup></b>	0.2468/0.4586	0.0505/0.1008	0.0660/0.2330
<b>Σ/ °</b>	90.3 / 97.6	92.0	146,02 / 147,37
<b>Distance Fe-N/ Å</b>	1.957 / 1.945	1.949	2.176 / 2.163

Composé	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ]	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ]
<b>Formule</b>	FeC <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> Ag <sub>2</sub>	FeC <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> Au <sub>2</sub>
<b>Masse moléculaire g /mole</b>	798,096	976,2931
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c	C2/c
<b>a/Å</b>	20.4115(9)	29.5107(9)
<b>b/ Å</b>	20.2504(9)	14.2875(4)
<b>c/ Å</b>	15.6882(12)	14.2705(5)
<b>α/ °</b>	90	90
<b>β/ °</b>	107.160(7)	106.0930(10)
<b>γ/ °</b>	90	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	6195.9(7)	5781.1(3)
<b>Z</b>	8	8
<b>T/ K</b>	200.0 (2)	120.0 (2)
<b>Densité/ g.cm<sup>-3</sup></b>	2.234	2.234
<b>Domaine angulaireθ/°</b>	3.192-52.042	3.192-52.042
<b>Nb Réflexions total</b>	59649	59649
<b>Gof</b>	1.081	1.081
<b>Contraintes / paramètres</b>	0/388	0/388
<b>Δρ<sub>max</sub></b>	0.75/-0.72	0.75/-0.72
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>(I&gt;2σ(I))<sup>a</sup></b>	0.0317/0.0618	0.0141/0.0341
<b>R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>(toutes données)<sup>a</sup></b>	0.0568/0.0699	0.0166/0.0354
<b>Σ/ °</b>	114.13 / 127.86	104,97
<b>Distance Fe-N/ Å</b>	2.012 / 2.063	1.954

Composé	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
<b>Formule</b>	$\text{C}_4\text{HgK}_2\text{N}_4\text{S}_4$	$\text{C}_4\text{HgK}_2\text{N}_4\text{O}_0.5\text{Se}_4$
<b>Masse moléculaire g /mole</b>	511.11	706.71
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique,	Tétraгонаle
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c	I4/mmm
<b>a/Å</b>	10.7797(5)	9.9248(2)
<b>b/ Å</b>	9.2285(4)	9.9248(2)
<b>c/ Å</b>	13.1543(6)	14.6533(3)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	10.7797(5)	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	9.2285(4)	90
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	13.1543(6)	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1255.26 (10)	1443.37 (7)
<b>Z</b>	4	4
<b>T/ K</b>	120(2)	120(2)
<b>Densité/ g.cm<sup>-3</sup></b>	2.705	3.252
<b>Domaine angulaire<math>\theta/^\circ</math></b>	5.918 – 54.964	4.958 – 72.62
<b>Nb Réflexions total</b>	15611	57599
<b>Gof</b>	1.088	1.114
<b>Contraintes / paramètres</b>	0 / 69	0 / 33
<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}</math></b>	0.56 / -1.25	1.09 / -1.88
<b><math>R_1/wR_2(I&gt;2\sigma(I))^a</math></b>	0.0197 / 0.0361	0.0173 / 0.0373
<b>R1/wR2(toutes données) <sup>a</sup></b>	0.0240 / 0.0370	0.0217 / 0.0390

Composé	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Hg(SCN) <sub>4</sub> ]			
	$\Lambda-6$ 150 K	$\Lambda-6$ 300 K	$\Lambda-6$ 150 K	$\Lambda-6$ 300 K
Formule	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> FeHgN <sub>14</sub> S <sub>4</sub>			
M (g /mole)	911.22			
Système cristallin	Orthorhombique			
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>			
a/Å	12.5803(4)	12.4129(10)	12.5650(5)	12.418(2)
b/ Å	14.8616(4)	14.7577(11)	14.8545(5)	14.770(3)
c/ Å	16.9822(6)	17.9127(15)	16.9934(7)	17.935(4)
( $\alpha=\beta=\gamma$ ) / °	90	90	90	90
V/ Å <sup>3</sup>	3175.05(17)	3281.4(5)	3171.8(2)	3289.5(11)
Z	4	4	4	4
Paramètre de Flack	-0.018(2)	-0.020(2)	-0.018(2)	-0.025(3)
Densité/ g.cm <sup>-3</sup>	1.906	1.845	1.908	1.840
Domaine angulaire $\theta$ /°	5.482 – 54.936	4.854 – 54.966	4.876 – 55.078	4.85 – 55.01
Nb Réflexions total	62065	64148	67967	70277
Gof	0.986	0.956	1.079	1.161
Contraintes / paramètres	0 / 415	0 / 415	0 / 415	0 / 415
$\Delta\rho_{\max}$	0.75 / -1.01	0.85 / -1.01	0.98 / -1.10	2.35 / -1.72
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (I>2 $\sigma$ (I)) <sup>a</sup>	0.0271 / 0.0331	0.0370 / 0.0373	0.0304 / 0.0480	0.0518 / 0.0558
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (toutes données) <sup>a</sup>	0.0531 / 0.0370	0.1138 / 0.0475	0.0478 / 0.0532	0.1102 / 0.0690
$\Sigma$ / °	95.99	148.97	95.66	148.67
Distance Fe-N/ Å	1.955	2.161	1.951	2.169

Composé	[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Hg(SeCN) <sub>4</sub> ]			
	$\Delta-7$ 150 K	$\Delta-7$ 300 K	$\Delta-7$ 150 K	$\Delta-7$ 300 K
Formule	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> FeHgN <sub>14</sub> Se <sub>4</sub>			
M (g /mole)	1098.82			
Système cristallin	Orthorhombique			
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>			
a/Å	12.7122(10)	12.5480(6)	12.6722(6)	12.5087(19)
b/ Å	15.1195(12)	15.1570(7)	15.0420(7)	15.071(2)
c/ Å	17.0743(13)	17.9125(8)	17.0414(8)	17.863(3)
( $\alpha=\beta=\gamma$ ) / °	90	90	90	90
V/ Å <sup>3</sup>	3281.7(4)	3406.8(3)	3248.4(3)	3367.5(9)
Z	4	4	4	4
Paramètre de Flack	-0.014(5)	-0.035(5)	-0.046(4)	-0.046(5)
Densité/ g.cm <sup>-3</sup>	2.224	2.142	2.247	2.167
Domaine angulaire $\theta$ /°	4.818 – 55.074	4.788 – 55.114	3.612 – 55.068	4.808 – 55.136
Nb Réflexions total	55296	59707	62259	66823
Gof	1.016	0.987	1.112	1.165
Contraintes / paramètres	0 / 415	0 / 415	0 / 400	0 / 415
$\Delta\rho_{\max}$	1.89 / -1.62	2.01 / -1.34	2.73 / -2.24	2.01 / -1.46
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (I>2 $\sigma$ (I)) <sup>a</sup>	0.0438 / 0.0767	0.0505 / 0.0728	0.0608 / 0.1252	0.0822 / 0.1355
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (toutes données) <sup>a</sup>	0.0922 / 0.0888	0.1356 / 0.0898	0.0796 / 0.1329	0.1343 / 0.1525
$\Sigma$ / °	95.73	145.03	95.12	145.74
Distance Fe-N/ Å	1.951	2.154	1.959	2.161

# **PUBLICATIONS**

## Spin Crossover | Hot Paper |

## Solvatomorphism-Induced 45 K Hysteresis Width in a Spin-Crossover Mononuclear Compound

Abdelhak Djemel,<sup>[a, b]</sup> Olaf Stefanczyk,<sup>[a]</sup> Mathieu Marchivie,<sup>\*[a]</sup> Elzbieta Trzop,<sup>[c]</sup> Eric Collet,<sup>[c]</sup> Cédric Desplanches,<sup>\*[a]</sup> Rachid Delimi,<sup>[b]</sup> and Guillaume Chastanet<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** Spin-transition compounds are coordination complexes that can present two stable or metastable high-spin and low-spin states at a given temperature (thermal hysteresis). The width of the thermal hysteresis (difference between the maximum and minimum temperature between which the compound exhibits bi-stability) depends on the interactions between the coordination complexes within the compound, and which may be modulated by the absence or presence of solvent within the structure. The new compound  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**1**, 3-bpp = 2,6-di-(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine) was synthesized and its properties were compared with those of the solvated compound  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]$

$[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1.H<sub>2</sub>O**) already described. **1** has a two-steps thermal hysteresis of 45 K, in contrast to the compound **1.H<sub>2</sub>O** which exhibits a gradual conversion without hysteresis. This hysteretic transition is accompanied by a reversible reconstructive structural transition and twinning. This stepped behaviour is also observed in the photomagnetic properties despite the low efficiency of photoswitching. Single-crystal photocrystallographic investigations confirm this low conversion, which we attributed to the high energy cost to form the high-spin structure, whose symmetry differs from that of the low-spin phase.

## Introduction

Switching phenomena of molecular-based materials is an open challenge for synthetic chemists.<sup>[1]</sup> Among potential phenomena, spin-state switching upon external perturbation offers memory effects, sought for data processing or sensors. Spin-crossover (SCO) complexes of  $3d^4$  to  $3d^7$  metal ions, displaying high-spin (HS)  $\leftrightarrow$  low-spin (LS) transition upon temperature, light, pressure, chemical or magnetic field perturbations, are typical examples of such switching abilities. Therefore, a huge amount of investigations has been carried out in the last 80 years because of potential applications in devices.<sup>[2]</sup> Most of the explored systems are pseudo-octahedral  $3d^6$  iron(II) com-

plexes that may be either paramagnetic (HS,  $S=2$ ) or diamagnetic (LS,  $S=0$ ).

In SCO materials, the memory effect is mainly promoted by elastic interactions responsible for cooperative transformation and the thermal hysteresis loop.<sup>[3]</sup> These interactions can be assisted by the formation of extended polymeric architectures, or by supramolecular assembly of mononuclear complexes. Such intermolecular interactions are mediated by hydrogen or halogen bonds, Van der Waals interactions, or aromatic overlap, which are usually weak compared to chemical bonds that lead to polynuclear extended networks. Extended networks built on bridging ligands often exhibit thermal hysteresis loops, up to 88 K wide.<sup>[4]</sup> However, the widest hysteresis loops are found in mononuclear compounds, up to 140 K wide,<sup>[5]</sup> sometimes accompanied by structural phase transitions. The most cooperative compounds belong to homoleptic complexes based on tris-heterocyclic *N,N,N*-tridentate ligands, which is case with the bpp family (2,6-di-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine (1-bpp) or 2,6-di-(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine, (3-bpp), which is a highly documented family.<sup>[6]</sup> In many cases, and in particular with the homoleptic bis-tridentate iron(II) complexes, solvatomorphs show very different spin crossover properties.<sup>[5,7]</sup> This follows from the fact that the solvent molecules inserted in the crystal packing could favour, or not, the intermolecular interactions. Usually, upon solvent removal, more cooperative transitions are observed. Complexes of the bpp family often show thermal spin-crossover close to room temperature, or with hysteresis loops. As part of the search for large room-temperature-centred hysteresis for data processing, this family is intrinsically interesting. Since hysteresis results from cooperative interactions, intermo-

[a] A. Djemel, Dr. O. Stefanczyk, Dr. M. Marchivie, Dr. C. Desplanches, Dr. G. Chastanet  
CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB  
87 avenue du Dr. A. Schweitzer, Pessac, 33608 (France)  
E-mail: mathieu.marchivie@icmcb.cnrs.fr  
cedric.desplanches@icmcb.cnrs.fr  
guillaume.chastanet@icmcb.cnrs.fr

[b] A. Djemel, Dr. R. Delimi  
Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels  
Université Badji Mokhtar, Annaba (Algérie)

[c] Dr. E. Trzop, Prof. E. Collet  
Univ Rennes 1, CNRS  
Institut de Physique de Rennes, UMR 6251  
35042 Rennes (France)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/chem.201802572>



lecular interactions should be favoured. In that context, the 3-bpp ligand possesses an H atom linked to one nitrogen of the pyrazolyl ring free for hydrogen bonding with the anions. While many halogenate or oxide anions have been investigated, few examples report the use of cyanide-based anions.

$[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ) anions have been widely used to synthesize extended systems presenting spin-crossover properties.<sup>[8]</sup> In this paper we reinvestigate a compound synthesized by Halcrow and co-workers, the  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1.H<sub>2</sub>O**) in which  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anions act as counter-anions.<sup>[9]</sup> This compound crystallizes in the monoclinic  $P2_1/c$  space group. Due to auriphilic interactions between the anions, and to anionic disorder, a more rigorous formula was proposed as  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}_3(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The absence of direct hydrogen bonding or strong  $\pi-\pi$  interactions between the iron centres was consistent with an incomplete and gradual spin crossover from a LS state at 100 K to a mixture of HS and LS molecules at 300 K. We decided to reinvestigate this compound with the idea of using the  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  dicyanide-based anion to promote strong and directional intermolecular interactions to enhance the cooperativity of the materials. To ensure short contacts between the 3-bpp ligand and the anions, solvent molecules should be avoided. Several crystallisation conditions were tested to obtain the  $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  desolvated phase. This phase was structurally and magnetically investigated. Huge behaviour differences between the two solvatomorphs, **1** and **1.H<sub>2</sub>O**, were observed and are described in this paper. In **1**, the auriphilic interactions between the anions were evidenced to play a key role in the appearance of a structural phase transition.

## Results and Discussion

### Synthetic strategy

The 3-bpp ligand (2,6-di-(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine) has been synthesized according to the previously reported method.<sup>[10]</sup> Compound **1** has been synthesized by slow diffusion of an aqueous solution of  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  into a methanolic solution of  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and bpp ligand without further recrystallization. Compound **1.H<sub>2</sub>O**, synthesized by Halcrow and co-workers, was synthesized using water as the only solvent; the compound being then recrystallized from 2,2,2-trifluoroethanol/diethyl ether.<sup>[9]</sup> Chemical analyses are in favour of the absence of solvent molecules in the structure.

### Magnetic properties

Magnetic measurements were recorded on an assembly of monocrystals of compound **1**. Figure 1 reports the evolution of the  $\chi_M T$  product ( $\chi_M$  being the molar magnetic susceptibility and  $T$  the temperature). At room temperature, the  $\chi_M T$  product is  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , in agreement with a LS state for the iron(II). Upon warming, the  $\chi_M T$  product slightly increases up to  $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 415 K. At this temperature an abrupt increase of  $\chi_M T$  occurs in two steps to reach a  $\chi_M T$  value of  $4.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 450 K, suggesting that  $\text{Fe}^{\text{II}}$  is fully in the

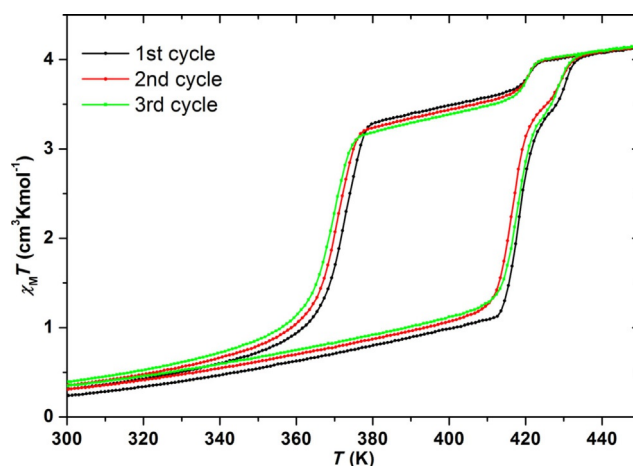


Figure 1. Thermal dependence of the  $\chi_M T$  product of **1**.

high-spin state. Upon cooling,  $\chi_M T$  remains essentially constant down to 424 K, then decreases to reach  $3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 418 K. The  $\chi_M T$  value remains quasi-constant down to 380 K where an abrupt decrease is observed, reaching  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 340 K, at which temperature most of the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  are in the low-spin state.

Three cycles were recorded and the measurements are clearly reproducible. The magnetic properties can thus be described as the superposition of two hysteresis cycles. About 85% of iron centres have their magnetic behaviour described by the major cycle, having  $T_{1/2\downarrow} = 370 \text{ K}$  and  $T_{1/2\uparrow} = 415 \text{ K}$ . The remaining 15% of iron centres have their magnetic behaviour described by a smaller hysteresis cycle with  $T_{1/2\downarrow} = 420 \text{ K}$  and  $T_{1/2\uparrow} = 430 \text{ K}$ . The hysteresis width is thus about 45 K for the major hysteresis and about 10 K for the minor one. One may notice the presence of a background slope in the  $\chi_M T$  curve below 400 K on the warming branch, and above 420 K in the cooling branch of the hysteresis. This slope could follow from 1) a bad diamagnetic correction, 2) a strong TIP (Temperature Independent Paramagnetism) contribution, or 3) the presence of the hydrated **1.H<sub>2</sub>O** phase. The diamagnetic contribution of the sample holder was made by subtracting its contribution measured without the sample in order to minimize the error. Moreover, after several warmings up to 440 K the slope remains the same. Above this temperature, water should be removed from the structure and the slope, if due to the hydrated phase, should disappear, which is not the case. The presence of this slope is most likely due to a strong TIP contribution.

Compound **1** thus presents a drastic difference when compared with compound **1.H<sub>2</sub>O** reported by Halcrow and co-workers.<sup>[9]</sup> Indeed compound **1.H<sub>2</sub>O** presents a very gradual spin-crossover, with a very smooth and partial conversion between 200 and 300 K. The conversion is incomplete, the high-spin fraction at 300 K being only about 55–60%. The remarkable solvatomorphism observed for compound **1** thus leads to a very strong change in cooperativity for the compound. The presence of two steps in the hysteresis loop does not come from the presence of a small amount of **1.H<sub>2</sub>O**, since their SCO

properties are drastically different. Moreover, the magnetic measurements were performed on an assembly of monocrystals and, as discussed below, no other phases of **1** were observed, as confirmed by powder diffraction (Figure S6 of the Supporting Information).

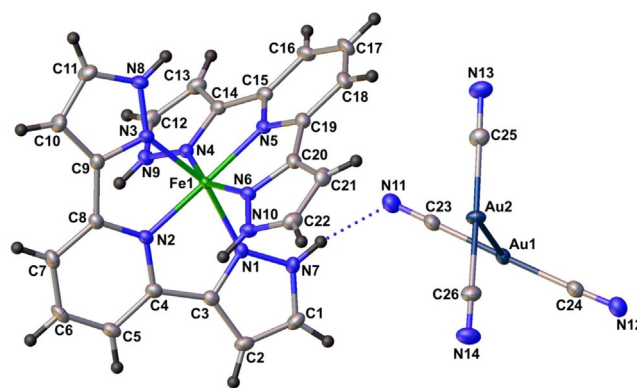
Such solvatomorphism has been reported in many compounds to affect the magnetic properties, especially on the  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  family<sup>[6,7]</sup> and sometimes with remarkable changes in other bis-tridentate homoleptic complexes.<sup>[5]</sup>

### Crystal structure

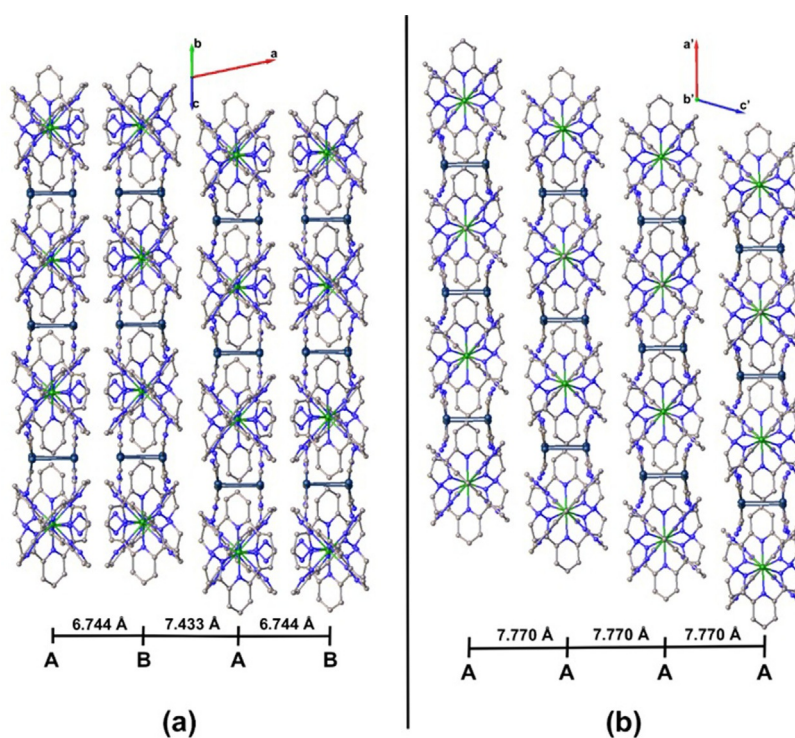
The crystal structure of compound **1** has been solved at 120, 400, 418 and 440 K in the warming up mode, and at 428, 410, 390 and 360 K in the cooling mode. It crystallizes in a  $C2/c$  monoclinic space group at each temperature, but undergoes a reconstructive structural transition above 416 K on warming and below 370 K on cooling (Table 2 in experimental section). Above 416 K on warming, the compound undergoes a sharp structural transition between two  $C2/c$  space group structures. The principal modification due to this structural transition corresponds to a strong variation of the  $\beta$  angle of the corresponding primitive cell (Table 2). It can be seen in Figure 2 that the translation symmetry changes from the low-temperature crystal lattice  $a, b, c$  to the  $a', b', c'$  high-temperature lattice. As the monoclinic axis changes direction, this phase transition is reconstructive, without a group-subgroup relationship between the two phases and the phase transition is therefore first-order. Moreover this phase transition is reversible, since

upon cooling, the low-temperature phase is recovered below 370 K. This unusual behaviour is discussed in detail below.

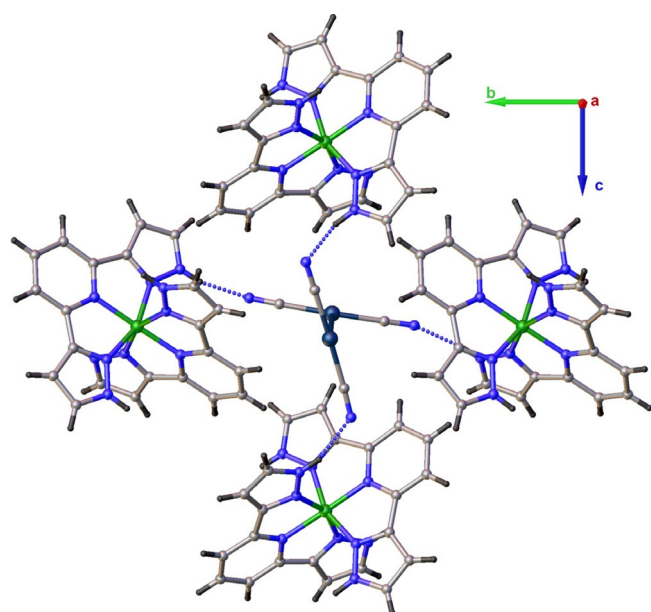
In the low-temperature phase at 120 K and 400 K, the asymmetric unit is constituted by one  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  cation and two  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anions (Figure 3). These two anions form a dimer thanks to an aurophilic interaction that become weaker at 400 K ( $d_{\text{Au}-\text{Au}} = 3.2164(2)$  and  $3.3989(1)$  Å respectively at 120 K and 400 K). The angle between the two  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anions is about  $65^\circ$  at both temperatures. Dimers are strongly linked to four  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  cations by H-bonds involving the CN group with the N–H of the pyrazole part of the bpp ligands, leading to a supramolecular 2D arrangement within the  $bc$  plane (Figure 4).



**Figure 3.** Asymmetric unit of **1** at 120 K in the LS state showing the labelling scheme. The thermal ellipsoids are represented with 50% probability.



**Figure 2.** View of the crystal packing of **1** showing the successive supramolecular 2D planes (a) in the LS state at 120 K along the  $[011]$  crystallographic direction and (b) in the HS state at 418 K along  $b$ .



**Figure 4.** View of the crystal structure of **1** at 120 K in the LS state along the [100] crystallographic direction showing the H-bonding interactions between the  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  dimer and 4 neighbouring  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  cations. Colour code : Au: dark blue, C: grey, Fe: green, H: black, N: blue.

A weaker aurophilic interaction within a direction close to the  $a$  parameter is also present between two dimeric anions ( $d_{\text{Au-Au}} = 3.5994(1)$  and  $3.6636(1)$  Å respectively at 120 K and 400 K) leading to dimers of 2D planes; the crystal structure can be described along the [011] direction as a succession of 2D planes A:B...A:B where A:B represent the dimeric supramolecular 2D planes (Figure 2a). Dimers are connected to each other by Van der Waals interactions between the  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anion and the bpp ligand, and by direct  $\pi$ -stacking interactions between two  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  cations (Table S1 in Supporting Information).

The iron environment corresponds to a pseudo-octahedral geometry, even if the  $\text{FeN}_6$  octahedron is significantly distorted, the Fe–N bond lengths, octahedron volume and  $\Sigma$  parameter ( $1.954(2)$  Å,  $9.6(1)$  Å<sup>3</sup> and  $99(1)^\circ$  respectively, Table 1) correspond to the expected values for a LS  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in this series of  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  complexes.

The structural transition corresponds to the disappearing of the weakest aurophilic interaction due to a strong gliding of

plane B within the  $b$ -direction (400 K unit cell) or  $a'-b'$  (418 K unit cell) with respect to the A plane (Figure S1), leading to a new structural arrangement that can be described along the new  $b'$  direction as a succession of equidistant supramolecular 2D planes A...A without dimerization (Figure 2b). As the gliding can occur in two opposite directions, the crystal presents twinned domains related by a macroscopic 2-fold axis along the  $a'+b'$  crystallographic direction (Figure S2). The crystal structure should then be solved according to the corresponding twin law, with the domain proportion refined to ca. 50%. The supramolecular 2D A planes are constructed in the same way as before the transition, where each anion forms a dimer by aurophilic interaction, which is connected to four  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  cations by H-bonding. The aurophilic interaction that tended to weakening just before the structural transition is clearly reinforced by the new structural arrangement, as the Au–Au distance goes from  $3.3989(1)$  Å before the transition to  $3.2814(2)$  Å at 418 K. Additionally the angle between the two  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anions increases to ca.  $90^\circ$ .

It is worth noting that this structural transition leads to two different sites for the iron atom; both of them situated on a 2-fold axis. The asymmetric unit is then constituted of two half- $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  cations and two  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anions (Figure S3). At 418 K both iron environments correspond to distorted octahedral geometry; the Fe–N bond lengths, octahedron volume and  $\Sigma$  parameter are, respectively  $2.105(18)$  Å,  $11.5(3)$  Å<sup>3</sup> and  $143(9)^\circ$  for Fe1 and  $2.111(18)$  Å,  $11.7(3)$  Å<sup>3</sup> and  $134(8)^\circ$  for Fe2. These values indicate that both iron atoms are close to the HS state, the structural transition is then concomitant with a sharp SCO for this compound. Nevertheless, even if the SCO occur on both iron sites, they behave independently because of the symmetry breaking, and the two steps may be related to two thermal conversions. At 440 K, the iron environments slightly move, but the bond lengths precision is not sufficient to accurately know if both sites are affected in the same way (Table 1).

The crystal structure solved during the cooling mode revealed a slight difference of the two iron environments, but the metals remain close to the HS state until 390 K with a similar independent behaviour. These small differences in the modification of the coordination sphere of the metal centres, have to be very carefully taken into account, as due to the damaging of the crystal during the transition, and the domain formation, the precision of the different crystal structures is poor and observed variations lie within the standard deviations. However, the symmetry change revealed by X-ray diffraction clearly shows that two different sites exist on the step. Below 370 K the crystal undergoes a structural transition back to the low temperature LS crystal structure at 360 K with the potential disappearance of the twinned domains.

The SCO is thus accompanied by a reversible reconstructive structural transition leading to 2 independent iron sites in the HS state and on the step, and only 1 site in the LS one. Also, this structural transition induces potentially reversible domain formation in the crystal, which is due to a strong gliding of 2D supramolecular planes occurring in 2 opposite directions with the same probability.

Table 1. Iron environment at 120, 400, 418, and 440 K.				
Temperature [K]	120	400	418	440
$\langle d_{\text{Fe1-N}} \rangle$ [Å]	1.954(2)	1.991(5)	2.105(18)	2.115(18)
$\langle d_{\text{Fe2-N}} \rangle$ [Å]			2.111(18)	2.117(19)
$\Sigma^{\text{[a]}}$ (Fe1) [°]	99(1)	107(2)	143(9)	143(10)
$\Sigma^{\text{[a]}}$ (Fe2) [°]			134(8)	133(8)
$V_{\text{p}}^{\text{[b]}}$ (Fe1) [Å <sup>3</sup> ]	9.6(1)	10.0(1)	11.5(3)	11.7(3)
$V_{\text{p}}^{\text{[b]}}$ (Fe2) [Å <sup>3</sup> ]			11.7(3)	11.9(3)

[a]  $\Sigma$  is the sum of the deviation from  $90^\circ$  of the 12 *cis*-angles of the  $\text{FeN}_6$  octahedron[11]; [b]  $V_{\text{p}}$  is the volume of the octahedron around the metal centre.

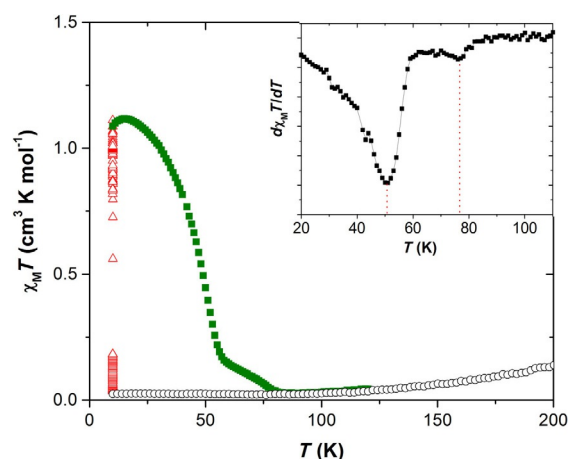


Compared to the previously described **1.H<sub>2</sub>O**, the crystal structure of **1** is clearly more compact as 2D supramolecular planes that are also observed in **1.H<sub>2</sub>O** are separated by an extra [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anion interacting with the H<sub>2</sub>O molecule that move the 2D planes away from each other. Consequently, the 2D supramolecular planes in **1** are much closer and interact much strongly than in the parent hydrated compound ( $d_{A:B} = 6.7438(2)$  and  $9.835(3)$  for **1** and **1.H<sub>2</sub>O** respectively, Figure S4). The close contacts of the A:B plane in **1** may then be responsible of the structural transition at the SCO, due to the increase of the molecular volume of the [Fe(bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cation explaining the strong cooperativity and the large hysteresis loop of the anhydrous compound. As the structural transition leads to 2 independent Fe<sup>II</sup> sites above 416 K, both iron sites may behave differently after the transition, which is potentially clarifying the multistep transition as related to the formation of spin-state concentration waves.<sup>[12]</sup> Even though X-ray data can hardly distinguish the spin-state concentration on each site (because of domain formation), the small 10 K hysteresis loop corresponding to the 10–15% last of the spin crossover clearly identifies two steps. Additionally, it is worth noting that a small part of the diffraction pattern can be still indexed in the original *a,b,c* crystal lattice even after the transition. The HS crystal structure is thus constituted of two coexisting phases with different lattices: the main phase corresponding to the *a',b',c'* crystal lattice with the domain formation due to the reconstructive phase transition, and the minor one where the crystal remains in the initial *a,b,c* crystal lattice. This later minor phase could also explain the smaller secondary hysteresis loop at higher temperature as it may correspond to a SCO with a higher  $T_{1/2}$  and a smaller cooperativity (no structural transition).

This conclusion is supported by the evolution of the unit cell volume of the main phase that does not reveal any step in the warming and cooling mode (Figure S5). Moreover, this small 10 K hysteresis at higher temperature cannot come from the presence of polymorphism in the raw product, as only one polymorph is detected by powder X-ray diffraction before the structural transition (Figure S6). The large structural reorganization due to sliding of layers in the lattice and the reconstructive phase transition plays a very important role for the first-order nature of the phase transition.

### Photomagnetic properties

Compound **1** was shown to exhibit photomagnetic properties. The properties were recorded following the standard relaxation temperature  $T(\text{LIESST})$  (LIESST=light-induced excited spin-state trapping) measurement method,<sup>[13]</sup> and are presented in Figure 5. At 10 K, the compound is in low-spin state ( $0.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ). When irradiated in situ in the SQUID cavity,  $\chi_M T$  increases up to about  $1.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , thus about 25% of iron centres are photoconverted in their high-spin state. After a steady state has been reached, irradiation was switched off and the temperature increased at  $0.3 \text{ K min}^{-1}$  while the magnetisation was recorded. A decrease in  $\chi_M T$  is observed when the temperature is increased. This decrease occurs in two steps: a first decrease between 10 K and about 50 K, then a



**Figure 5.** Thermal dependence of the  $\chi_M T$  product of compound **1** before irradiation (o), during irradiation at 650 nm and  $5 \text{ mW cm}^{-2}$  ( $\Delta$ ) and after irradiation in the dark ( $\blacksquare$ ). The inset presents the  $d\chi_M T/dT$  derivative.

second decrease between 50 and 80 K. The first decrease concerns about 80% of the photoinduced fraction.  $T(\text{LIESST})$  is defined as the temperature at which the curve presents an inflection point (minimum of the derivative). In the present case two  $T(\text{LIESST})$  values can be defined: one clearly defined at 50 K related to the low temperature relaxation, and the second poorly defined at 75 K, related to the relaxation at high temperature.

Previous studies have demonstrated an empirical relation between  $T_{1/2}$  and  $T(\text{LIESST})$ <sup>[13]</sup>:  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3 \times T_{1/2}$ , with  $T_0 = 150 \text{ K}$  for tridentate ligands such as the bpp ligand.<sup>[6b, 13c,d,e,f, 14]</sup> Taking for  $T_{1/2}$  the mean value of  $T_{1/2\downarrow}$  and  $T_{1/2\uparrow}$ ,  $T_{1/2}$  can be evaluated at 392 and 425 K respectively for the two hysteresis cycles. Following the relation between  $T(\text{LIESST})$  and  $T_{1/2}$ , the two  $T(\text{LIESST})$  should be about 32 K for the main part of the compound and 22 K for the small part of the compound. The  $T(\text{LIESST})$  observed are thus notably higher than the expected values. More surprisingly, the small hysteresis should correspond to the lowest  $T(\text{LIESST})$ , whereas it seems from the experiment that it is the contrary. A possible explanation for the high temperature component of the LIESST curve is the presence in the sample of a small amount of hydrated compound **1.H<sub>2</sub>O**. Indeed, **1.H<sub>2</sub>O** present a very smooth spin-crossover; this crossover can be observed at a temperature as low as 200 K, to be compared with the temperatures of 392 and 425 K for  $T_{1/2\downarrow}$  and  $T_{1/2\uparrow}$  for compound **1**. Following the relationship between  $T(\text{LIESST})$  and  $T_{1/2}$  already described in this paragraph,  $T(\text{LIESST})$  should be higher for **1.H<sub>2</sub>O** than for **1**. Even if we cannot completely exclude this possibility, the absence of **1.H<sub>2</sub>O** in the powder diffraction pattern (Figure S6 in Supporting Information) is not in favour of such a hypothesis. Photocrystallographic investigations allow us to shed some light on this observation.

### Photocrystallographic investigations

We attempted to get the crystal structure in the photo-induced HS state by using single-crystal X-ray diffraction at 10 K

under laser irradiation. According to reconstructed precession images, the structural transition observed for the thermal SCO, with a change of lattice periodicity, does not seem to take place after irradiation at low temperature as the whole diffraction pattern could be indexed in the initial  $a,b,c$  LS crystal lattice (Figure S7 and S8 in Supporting Information). Nevertheless, some additional diffuse peaks of very weak intensity could be observed that may correspond to a reconstructive structural transition. However, the photo-induced crystal structure has been solved using the LS unit cell that remains the major phase even after 3.5 hours of irradiation. The crystal structure of the photo-induced state can be described similarly to the LS one at 120 K, but with a disordered part around the metal position compatible with the presence of two unresolved  $\text{Fe}^{2+}$  sites due to the spin transition. The mean  $\text{Fe-N}$  distance is slightly higher than that expected for a LS state ( $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle = 2.036 \text{ \AA}$ ), corresponding to a partial LS to HS conversion of ca. 50% in agreement with the LS and HS ratio within the disordered parts of the photo-induced crystal structure. This partial conversion is in agreement with the photo-magnetic properties and may be due to the large elastic energy cost associated with the reconstructive phase transition. This is very likely responsible for the partial structural conversion towards the full HS lattice, as weak energy deposited by light excitation in the lattice may not be enough to overcome the large (elastic) cost, due to the sliding of the layers, for reaching the HS structure. However, our photocrystallographic studies evidence the presence of a photoinduced structural reconstructive phase transition. Even if this conversion is partial, it may be similar to the one observed at thermal equilibrium. The partial HS conversion may thus result from small HS domains formed by this reconstructive structural transition, associated with the Bragg peaks observed, and/or to a partial conversion in the LS lattice, which seems to be the major phase (conversely to what has been suspected for the thermal SCO). In this way, the two-step relaxation, if not due to the presence of some hydrated phase  $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , can be seen as similar to the two-steps thermal conversion from the partially reached, photoinduced HS made of two phases, one coming from a reconstructive transition and a second, partially converted, that remains in the initial crystal lattice corresponding to the major phase. Such a behaviour may explain the two steps relaxation curve observed after irradiation on the magnetic properties on warming, as the two different structural arrangements may not correspond to the same  $T(\text{LIESST})$ . The major phase is associated to the lower  $T(\text{LIESST})$  in good agreement with the higher  $T_{1/2}$  suspected for the same phase as the thermal SCO.

## Conclusion

**1** and  $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are compounds presenting very different spin-crossover behaviours. Whereas  $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presents a very gradual spin-crossover associated with no thermal hysteresis, **1** presents a first order spin transition. The differences between **1** and  $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$  have been rationalized in terms of compacity of the structures thanks to single-crystal X-ray diffraction. This transition can be described as the sum of two hysteresis cycles: a

major one having a 45 K width and a minor one having a 10 K width. These compounds are thus nice examples of the influence of solvent of crystallization on physical properties. The LIESST effect has also been observed for **1**, showing a thermal decay of the photo-induced high spin into two steps.

## Experimental Section

**Methods.** The starting materials were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification. Solvents were used and purified by standard procedures.

### Syntheses.

$[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  has been synthesized by slow diffusion in a straight tube. 3 mL of an aqueous solution containing 28.8 mg of  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  has been recovered by 3 mL of a mixture  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ . The latter was recovered by 3 mL of methanol solution containing 21.1 mg of 3-bpp ligand and 10 mg of  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . After two weeks, dark red crystals appeared. The yield is about 62% (47 mg); elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Au}_2\text{FeN}_{14}$ : C 31.98, H 1.86 N: 20.09; found: C 31.60, H 2.03 N:19.72.

### Physical characterizations

**Magnetic and Photomagnetic Studies:** Magnetic measurements were performed on a Microsense EZ7 Vibrating Sample Magnetometer with the 100–1000 K EV1-LNA temperature control option. Samples were weighed in aluminium capsules that were wrapped closed, and glued to a 3 mm  $\varnothing$  quartz rod with double-face scotch tape. dc measurements were performed under 10 kOe magnetic field at a temperature sweeping rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Nitrogen gas flow was used for temperature control. Compared to measurements performed in a MPMS magnetometer in which the sample is under vacuum, the VSM apparatus operates under a constant flow of exchange gas that ensures a fast and efficient thermalisation of the sample. Diamagnetic corrections for the sample holder and the material (using Pascal's constants) were applied.

Photomagnetic measurements were performed with a set of photo-diodes coupled through an optical fibre to the cavity of a MPMS-55 Quantum Design SQUID magnetometer operating at 2 T. The intensity of irradiation was set to prevent heating of the sample. The crystalline sample was prepared in a thin layer (0.66 mg) to promote full penetration of the irradiated light. Our previously published standardized method for obtaining LIESST data was followed.<sup>[13]</sup> The sample was first slow cooled to 10 K, ensuring that potential trapping of HS species at low temperatures did not occur. Irradiation was carried out at a set wavelength and the power at the sample surface was adjusted to  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ . Once photo-saturation was reached, irradiation was ceased and the temperature increased at a rate of  $0.4 \text{ K min}^{-1}$  to  $\approx 100 \text{ K}$  and the magnetization measured every 1 K to determine the  $T(\text{LIESST})$  value given by the extreme of the  $\delta\chi_M/T/\delta T$  versus  $T$  curve for the relaxation. The  $T(\text{LIESST})$  value describes the limiting temperature above which the light-induced magnetic high-spin information is erased in a SQUID cavity. In the absence of irradiation, the magnetism was also measured over the temperature range 10–290 K to follow the thermal spin transition and to obtain a low temperature baseline.

**Crystallographic investigations:** Single crystal X-ray studies were performed at 120, 400, 418, 440 K in the warming mode and 428, 410, 390 and 360 K in the cooling mode on an Xcalibur 2  $\kappa$ -CCD diffractometer using  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The corre-

**Table 2.** Crystal data and structure refinement for **1** at different temperatures.

	120	Warming up mode		
Temperature [K]		400	418	440
empirical formula			$C_{26}H_{18}Au_2FeN_{14}$	
formula weight			976.33	
crystal system			monoclinic	
space group			$C2/c$	
$a$ [Å] [ $P$ cell']	29.5107(9)	30.4472(10) [14.2114]	$a' = 20.215(4)$ [14.295]	$a' = 20.222(4)$
$b$ [Å] [ $P$ cell']	14.2875(4)	14.2114(5) [14.3903]	$b' = 20.216(4)$ [14.295]	$b' = 20.223(4)$
$c$ [Å] [ $P$ cell']	14.2705(5)	14.3903(5) [16.8003]	$c' = 16.200(3)$ [16.200]	$c' = 16.251(3)$
$\alpha$ [°] [ $P$ cell']	90	90 [104.386]	90 [101.52]	90
$\beta$ [°] [ $P$ cell']	106.093(1)	105.913(1) [115.021]	$\beta' = 106.404(6)$ [101.52]	$\beta' = 106.315(6)$
$\gamma$ [°] [ $P$ cell']	90	90 [90]	90 [90]	90
volume [Å <sup>3</sup> ]	5781.1(3)	5988.0(4)	6351(2)	6378(2)
goodness-of-fit on $F^2$	1.080	0.912	1.044	1.021
final R indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0141$ , $wR2 = 0.0340$	$R1 = 0.0377$ , $wR2 = 0.0770$	$R1 = 0.0863$ , $wR2 = 0.2178$	$R1 = 0.0922$ , $wR2 = 0.2359$
final R indexes [all data]	$R1 = 0.0166$ , $wR2 = 0.0354$	$R1 = 0.0856$ , $wR2 = 0.0891$	$R1 = 0.1501$ , $wR2 = 0.2680$	$R1 = 0.1569$ , $wR2 = 0.2923$
		Cooling down mode		
temperature [K]	428	410	390	360
crystal system			monoclinic	
space group			$C2/c$	
$a$ [Å]	$a' = 20.226(4)$	$a' = 20.218(3)$	$a' = 20.217(3)$	30.262(6)
$b$ [Å]	$b' = 20.230(4)$	$b' = 20.219(3)$	$b' = 20.215(3)$	14.219(3)
$c$ [Å]	$c' = 16.226(3)$	$c' = 16.176(3)$	$c' = 16.131(3)$	14.346(3)
$\beta$ [°]	$\beta' = 106.355(7)$	$\beta' = 106.415(6)$	$\beta' = 106.473(6)$	105.885(7)
volume [Å <sup>3</sup> ]	6371(2)	6343.3(18)	6321.7(18)	5937(2)
goodness-of-fit <sup>(a)</sup> on $F^2$	1.044	1.041	1.088	1.071
final R indexes <sup>(b)</sup> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0919$ , $wR2 = 0.2389$	$R1 = 0.0894$ , $wR2 = 0.2346$	$R1 = 0.0884$ , $wR2 = 0.2348$	$R1 = 0.1040$ , $wR2 = 0.2611$
final R indexes [all data]	$R1 = 0.1560$ , $wR2 = 0.2934$	$R1 = 0.1475$ , $wR2 = 0.2836$	$R1 = 0.1416$ , $wR2 = 0.2805$	$R1 = 0.1719$ , $wR2 = 0.2976$
		Photo-crystallography		
temperature [K]	10-dark		10-after irradiation	
crystal system			monoclinic	
space group			$C2/c$	
$a$ [Å]	29.2828(7)		29.3717(8)	
$b$ [Å]	14.2963(3)		14.1609(3)	
$c$ [Å]	14.2441(3)		14.2462(4)	
$\beta$ [°]	106.076(2)		105.743(3)	
volume [Å <sup>3</sup> ]	5729.9(2)		5703.1(3)	
goodness-of-fit on $F^2$	1.038		1.032	
final R indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0250$ , $wR2 = 0.0506$		$R1 = 0.0267$ , $wR2 = 0.0451$	
final R indexes [all data]	$R1 = 0.0342$ , $wR2 = 0.0538$		$R1 = 0.0397$ , $wR2 = 0.0490$	

[a]  $GooF = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_{obs} - N_{var})\}^{1/2}$ ; [b]  $R_1 = \sum|F_o - F_c|/F_o$ ;  $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)]\}^{1/2}$ . \*Corresponding primitive cell.

sponding structures were solved by direct methods with the SHELXS program and refined on  $F^2$  by weighted full matrix least-squares methods using the SHELXL program.<sup>[15]</sup> Both software were used within the OLEX2 package,<sup>[16]</sup> which was also used to construct the figures. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were located in difference Fourier maps and treated using a riding model. The crystal structures above 416 K in the warming mode and above 360 K in the cooling mode were solved using a HKL5 format file obtained from the TWINABS program,<sup>[17]</sup> to include the contribution of 2 twin domains related by a 180° rotation along the [110] crystallographic direction. Crystallographic data and refinement details are provided in Table 2.

Photocrystallographic single-crystal X-ray studies were performed at 10 K before and after irradiation with 660 nm cw-laser at  $\approx 3.5$  mW laser power on an Oxford Diffraction Xcalibur3 diffractometer, using monochromated  $Mo_{K\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The diffractometer was fitted with the Helijet Oxford Diffraction Cryostat working with helium. The corresponding structures were solved by dual-space direct methods with the SHELXT program<sup>[18]</sup>

and refined on  $F^2$  by weighted full matrix least-squares methods using the SHELXL program.<sup>[15]</sup> Both software were used within the OLEX2 package,<sup>[16]</sup> which was also used to construct the figures. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were located in difference Fourier maps and treated using a riding model. Two crystal structures were solved using the cell of the low-spin state phase. For the structure of the photo-induced HS state a disorder model has been applied for selected C and N atoms at the Fe-atom site with 0.5:0.5 ratio of LS/HS state. Crystallographic data and refinement details are provided in Table 2.

CCDC 1828722–1828729 and 1844547–1844548 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were collected on a PANalytical X'pert MPD-PRO Bragg–Brentano  $\theta$ – $\theta$  transmission geometry diffractometer equipped with a Goebel mirror, over an angular range of  $2\theta = 5$ – $40^\circ$ . The  $Cu_{K\alpha}$  radiation was generated at 45 KV

and 40 mA ( $\lambda = 0.15418$  nm). The powder sample was prepared inside a glass capillary.

## Acknowledgements

We thank the CNRS, the University of Bordeaux, the "Agence Nationale de la Recherche" (ANR project BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01 ANR project FEMTOMAT: ANR-13-BS04-0002) and "Région Nouvelle Aquitaine" for the funding of this work.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** aurophilic interactions · coordination chemistry · hysteresis · phase transition · solvatomorphism · spin crossover

- [1] a) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III. Topics in Current Chemistry Vols. 233–235* (Eds.: P. Gütllich, H.-A. Goodwin), Springer-Verlag: Berlin, Germany, **2004**; b) *Spin-crossover Materials—Properties and Applications* (Ed.: M. A. Halcrow), John Wiley & Sons, Chichester, **2013**.
- [2] a) M. D. Manrique-Juárez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnár, C. M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 395; b) K. S. Kumar, M. Ruben, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176; c) A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313; d) O. Kahn, C. J. Martínez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [3] a) S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880; b) R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, A. Tissot, J. Laisney, M.-L. Boillot, L. Stoleriu, A. Stancu, C. Enacheșcu, E. Collet, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 606; c) H. Spiering, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III. Topics in Current Chemistry Vol. 235* (Eds.: P. Gütllich, H.-A. Goodwin), Springer-Verlag: Berlin, Germany **2004**, p. 171.
- [4] C. Lochenie, W. Bauer, A. P. RAILLET, S. Schlamp, Y. Garcia, B. Weber, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11563.
- [5] a) T. Buchen, P. Gütllich, K. Sugiyarto, H. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134; b) M. B. Bushuev, D. P. Pishchur, V. A. Logvinenko, Y. V. Gatilov, I. V. Korolkov, I. K. Shundrina, E. B. Nikolaenkova, V. P. Krivopalov, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 107.
- [6] a) G. Craig, O. Roubeau, G. Aromi, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *269*, 13; b) M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2493; c) L. J. Kershaw Cook, R. Mohammed, G. Sherborne, T. D. Roberts, S. Alvarez, M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 2.
- [7] a) B. Li, R. Wei, J. Tao, R. Huang, L. Zheng, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1558; b) R. Wei, J. Tao, R. Huang, L. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8553; c) R.-J. Wei, B. Li, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1170; d) C. Bartual-Murgui, A. Akou, H. J. Shepherd, G. Molnár, J. A. Real, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15036; e) J. S. Costa, S. Rodríguez-Jiménez, G. A. Craig, B. Barth, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Aromi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3869; f) R. Kulmaczewski, H. J. Shepherd, O. Cespedes, M. A. Halcrow, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9809; g) R. Kulmaczewski, J. Olguín, J. A. Kitchen, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 878; h) S. Rodríguez-Jiménez, H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15067; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15291; i) C. Bartual-Murgui, C. Codina, O. Roubeau, G. Aromi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12767; j) I. Šalitroš, O. Fuhr, M. Ruben, *Materials* **2016**, *9*, 585.
- [8] Most recent articles are a) I. A. Gural'skiy, S. I. Shylin, B. O. Golub, V. Ksenofontov, I. O. Fritsky, W. Tremel, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9012; b) J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15105; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15329; c) F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, M. Carmen Munoz, K. Znovjyak, I. Fritsky, J.-A. Real, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10654; d) Z. Setifi, A. Addala, J. Tao, N. Wannarit, C. Glidewell, F. Setifi, S. Youngme, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *68*, 80; e) T. Kosone, T. Kitazawa, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *439*, 159; f) J. Okabayashi, S. Ueno, T. Kawasaki, T. Kitazawa, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *445*, 17; g) Z. Yan, L.-F. Zhu, L.-W. Zhu, Y. Meng, Md. N. Hoque, J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Z.-P. Ni, M.-L. Tong, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 921; h) L. Piñeiro-López, F. J. Valverde-Munoz, M. Seredyuk, M. Carmen Munoz, M. Haukka, J.-A. Real, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7038; i) Y. Meng, Q.-Q. Sheng, Md. N. Hoque, Y.-C. Chen, S.-G. Wu, J. Tucek, R. Zboril, T. Liu, Z.-P. Ni, M. Tong, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10034; j) L. Piñeiro-López, F. Javier-Valverde-Munoz, M. Seredyuk, C. Bartual-Murgui, M. Carmen Munoz, J.-A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 289.
- [9] P. King, J. Henkelis, C. Kilner, M. Halcrow, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1449.
- [10] Y. Lin, S. Lang, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 345.
- [11] a) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97; b) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, *61*, 25.
- [12] a) E. Trzop, D. Zhang, L. Piñeiro-Lopez, F. J. Valverde-Muñoz, M. C. Muñoz, L. Palatinus, L. Guerin, H. Cailleau, J. A. Real, E. Collet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8675; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8817; b) E. Collet, H. Watanabe, N. Bréfuel, L. Palatinus, L. Roudaut, L. Toupet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, P. Fertey, S. Ravy, B. Toudic, H. Cailleau, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 257206; c) K. D. Murnaghan, C. Carbonera, L. Toupet, M. Griffin, M. M. Ditrú, C. Desplanches, Y. Garcia, E. Collet, J. F. Létard, G. Morgan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5613.
- [13] a) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432; b) J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 115; c) J. F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550; d) J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. Sanchez Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4582; e) N. Shimamoto, S.-S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678; f) J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches, in *Spin Crossover Materials: Properties and Applications*, (Ed.: M. A. Halcrow), John Wiley & Sons, Chichester, **2013**, p. 475.
- [14] R. Kulmaczewski, E. Trzop, L. J. Kershaw Cook, E. Collet, G. Chastanet, M. A. Halcrow, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 13268.
- [15] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [16] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [17] G. M. Sheldrick, 1996, *TWINABS*. University of Göttingen, Germany.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3.

Manuscript received: May 22, 2018

Accepted manuscript online: July 9, 2018

Version of record online: September 6, 2018