

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET INGENIERIE

Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux

Année 2021

Thèse de DOCTORAT

Domaine : Chimie

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

Présentée par :

Yackouba KONTE

Transition de Spin et Ingénierie Moléculaire: Synergie entre Structure Moléculaire et Propriétés Magnétiques

Soutenue publiquement le 14 Juin 2021 devant le jury composé de :

Président	M. Diouma KOBOR	Professeur titulaire UASZ
Rapporteurs	M. Moussa DIENG	Professeur titulaire UADB
	M. Mayoro DIOP	Professeur titulaire UCAD
	M. Abdoulaye GASSAMA	Professeur titulaire UASZ
Examineur	M. Papa Aly GAYE	Maître Assistant CAMES UASZ
Directeur de Thèse	M. Chérif BALDE	Professeur titulaire UASZ

DEDICACES

A MES TRES CHERS PARENTS

Je dédie ce mémoire de Thèse à mon cher papa et à ma très chère maman, vous resterez pour moi les meilleurs parents que j'ai toujours connu. Loin de moi, j'ai toujours senti votre présence à mes côtés. Merci du fond du cœur.

Je rends également grâce à DIEU par cette force qu'il vous a donné afin de me donner une éducation de base importante, telle la patience, le courage, la persévérance, la tolérance, donc de nobles valeurs.

Je vous aime beaucoup!!

REMERCIEMENTS

Après avoir remercié **DIEU LE TOUT PUISSANT**, je dédie ce travail à toutes les personnes qui m'ont aidé, encouragé, soutenu à quelque niveau que ce soit, pendant ces années d'études universitaires.

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

Tout d'abord je souhaiterais exprimer ici toute la reconnaissance de mon encadreur, le Pr Chérif BALDE, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et pour sa participation à ma formation au cours de ces dernières années, Merci du fond du cœur. Mes profonds remerciements vont à l'endroit du Pr Magatte CAMARA, responsable du Master de chimie du solide et des matériaux, pour avoir partagé son expérience professionnelle avec nous. Un énorme merci au Dr Mame Seyni SYLLA pour ses conseils, sa patience et son aide pendant ces années.

Je souhaiterais remercier tous les membres de mon jury de thèse qui ont accepté d'évaluer ce travail. J'exprime toute ma gratitude au Pr Moussa DIENG, Pr Mayoro DIOP et Pr Abdoulaye GASSAMA, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également Pr Diouma KOBOR, Dr Papa Aly GAYE d'avoir accepté de faire partir de ce jury et à Pr Chérif BALDE qui ont guidé mes pas au sein de l'université Assane SECK de Ziguinchor et d'être présent à l'aboutissement de mon parcours en tant que membres du jury.

Un grand merci à tous les enseignants de l'université Assane SECK de Ziguinchor, plus particulièrement aux enseignants de l'UFR Sciences et Technologies.

Merci à l'ensemble du personnel de l'UFR Sciences et Technologies qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de mémoire.

Un énorme merci, à tous les enseignants du Département de Chimie: Pr Courfia DIAWARA, Dr Mbaye Diagne MBAYE (Chef du Département de Chimie), Pr Magatte CAMARA (Responsable du Master de Chimie des matériaux), Pr Abdoulaye GASSAMA Dr Saïdou Nourou DIOP, Dr Papa Aly GAYE, Dr Abdoul MBAYE, Dr Anastasie MANGA Dr Insa BADIANE , Dr Oumar SAMBOU, Dr Mame Seyni SYLLA et Pr Chérif BALDE.

Mes remerciements s'adressent aussi à nos collaborateurs du Groupe Molécules et Ma-

tériaux Commutables de l'ICMCB de Bordeaux sous la direction du Dr. Guillaume CHASTANET. Un énorme merci à Nathalie DARO pour ses qualités humaines, sa disponibilité, ses encouragements, et surtout pour les caractérisations physico-chimiques.

Je remercie tous les docteurs, doctorants, et tous les étudiants du Laboratoire de Chimie et Physiques des Matériaux (LCPM), sans oublier également la technicienne du laboratoire Fatoumata Mbarké SOUMARE dit Mme CAMARA

En fin, les dernières pensées affectueuses de ces remerciements appartiennent à ma famille (**ma mère, mon papa** (qui m'ont donné la vie et m'ont inculqués de nobles valeurs), **mes frères et sœurs, mes tantes et oncles, mes cousins et cousines**) et à mes proches. Je remercie ma tante **Fang TOURE** (repose en paix), mon oncle **Malang TOURE** et toute la famille CISSE, DIEBATE, TOURE, mes voisins et voisines. A ma belle-famille qui m'a toujours encouragé dans la persévérance et la patience. Je souhaiterais enfin remercier mon petit Mouhamadou et sa Maman. Je vous aime beaucoup.

SOMMAIRE

DEDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES SCHEMAS	x
LISTE DES TABLEAUX	xi
ABREVIATIONS	xii
INTRODUCTION GÉNÉRAL	1
PARTIE I: GENERALITE SUR LE PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN	5
I.1. PRESENTATION GENERALE DU PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN	6
I.1.1. Historique	6
I.1.2. Pourquoi les complexes à base d'ion Fe(II) sont les plus étudiés?	7
I.1.3. Transition de spin et champ de ligand	8
I.1.4. Variations structurales	11
I.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA SCO	15
I.2.1. Système sans interactions	15
I.2.2. Influence des interactions intermoléculaires	17
I.2.3. Origine de la coopérativité	19
I.3. TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR LA PRESSION	21
I.4. TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR LE CHAMP MAGNETIQUE	23
I.5. TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE	25
I.5.1. Présentation du phénomène	25
I.5.2. L'effet LIESST	26
I.5.2.1 Présentation du phénomène	26
I.5.3. Transition de spin induite par une modification d'un ligand (LD-LISC)	29
I.5.4. Relaxation HS→BS	30
I.5.4.1. Systèmes peu coopératifs	31
I.5.4.2. Systèmes coopératifs	32
I.5.5. Photo-commutation dans l'hystérèse	34
I.6. EN RESUME	35
I.7. STRATEGIE DE RECHERCHE	36
RERERENCES I	38
PARTIE II: SYNERGIE ENTRE STRUCTURE MOLECULAIRE ET PROPRIETES PHYSIQUES	43
II.1. INTRODUCTION	44
II.2. PRESENTATION ET PREPARATION DES COMPLEXES [Fe(NCS)₂(L)₂phen]	44
II.2.1. Rappel de la Stratégie	44

II.2.2. Synthèse.....	47
II.2.3. Analyse structurale du composé intermédiaire [Fe(3-cyanopy) ₄ (NCS) ₂]:.....	48
II.2.4 Caractéristiques supramoléculaires	52
II.2.5. Identification des Structures cristallines par DRX sur poudre.....	54
II.3. ETUDES DES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPLEXES [Fe(NCS) ₂ (L) ₂ phen].....	56
II.3.1 Principales méthodes d'étude de la transition de spin	56
II.3.2 Etudes des propriétés magnétiques.....	57
II.3.3 Etudes des propriétés optiques: réflectivité Hélium.....	58
II.3.4 Etudes des propriétés photomagnétiques.....	61
II.3.4.1 Mesure du T(LIESST)	61
II.3.4.2 Les propriétés photomagnétiques du système [Fe(py) ₂ (NCS) ₂ phen]	62
II.3.4.3 Les cinétiques de relaxation du composé [Fe(py) ₂ (NCS) ₂ phen]	63
II.3.4.4 Les propriétés photomagnétiques: [Fe(4-pico) ₂ (NCS) ₂ phen]	67
II.3.4.5 Les cinétiques de relaxation du composé [Fe(4-pico) ₂ (NCS) ₂ phen].....	68
II.3.4.6. Spectroscopie vibrationnelle Raman	69
II.4. INTERPRETATION ET DISCUSSION AUTOUR DES PROPRIETES MAGNETIQUES ET PHOTOMAGNETIQUES	72
II.5. CONCLUSION	75
REFERNCES II	77
PARTIE III: SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX COMPLEXES AVEC DE NOUVEAUX LIGANDS BASE DE SCHIFF.....	79
III.1 INTRODUCTION.....	80
III.2. DESCRIPTION ET PREPARATION DES COMPLEXES AVEC LES LIGANDS BASES DE SCHIFF	81
III.2.1. Description des ligands et complexes bases de SCHIFF.....	81
III.2.1.1 Les ligands base de SCHIFF	81
III.2.1.2. Les complexes base de SCHIFF.....	84
III.2.1.3 Formation des complexes de coordination et exemples.....	85
III.2.1.4 Types de complexes.....	85
III.2.2 Résumé.....	86
III.3 PREPARATION ET ETUDES DES COMPLEXES A BASE DE SCHIFF	87
III.3.1 Synthèse du ligand (E)-1-(2-hydroxybenzilidene)thiosemicarbazide (H ₂ L)	87
III.3.2 Synthèse du complexe avec le ligand (H ₂ L)	87
III.3.3. Etude du ligand (H ₂ L)	88
III.3.4. le complexe de chlorure de Zinc avec le ligand (H ₂ L).....	92
III.3.4.1 Analyse structurale du complexe Zn (H ₂ L)	92
III.3.4.2 Caractéristiques supramoléculaires	95
III.3.5 le complexe de chlorure de fer avec le ligand (H ₂ L).....	97

III.3.6 le complexe de chlorure de cuivre avec le ligand (H ₂ L).....	98
III.3.7 le complexe de chlorure de cobalt avec le ligand (H ₂ L).....	100
III.4 Synthèse du (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H ₁ L).....	101
III.4.1 Etude du ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide	101
III.4.2 le complexe de chlorure de manganèse avec le ligand (H ₁ L)	104
III.4.3 le complexe de chlorure de cuivre avec le ligand (H ₁ L).....	105
III.5 Synthèse du ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline	106
III.5.1 Synthèse complexe de fer (II) avec le ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline	106
III.5.2 Etude du complexe de fer (II) avec le ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline	107
III.6 Résumé	109
REFERNCES III	110
CONCLUSION GENERALE	112
PARTIE IV: ANNEXES.....	116
VI.1 Partie expérimentale:	117
IV.2: Liste des ligands utilisés:	120

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1: Evolution du nombre de publication traitant de SCO au cours des quarante dernières années. Recherche effectuée par "Scopus" en Janvier 2017.	7
Figure I- 2: Dégénérescence des orbitales d en ΔO_h pour un complexe de configuration d^6	9
Figure I- 3: Diagramme Tanabé-Sugano simplifié pour un ion Fe^{2+} [44].	10
Figure I- 4: Spectres d'absorption de monocristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, a) à 293K et b) à 20K [45].	10
Figure I- 5: Illustration d'une interaction π et d'une interaction σ lors de l'occupation d'orbitales pendant la transition de spin [47].	11
Figure I- 6: Représentation schématique des variations de la sphère de coordination lors d'une conversion de spin thermique.	12
Figure I- 7: Représentation schématique des différents types de conversion de spin thermique en fonction de la température 1) Conversion de spin graduelle ; 2) Transition de spin abrupte; 3) Transition de spin abrupte avec hystérésis ; 4) Conversion de spin en deux	13
Figure I- 8: Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.	16
Figure I- 9: a) variation de la fraction hs en fonction de la température pour différentes valeurs de Γ , b) description schématique d'une hystérésis thermique avec la population correspondante au minimum de $\Delta G = f(\gamma_{HS})$	18
Figure I- 10: Représentation schématique des effets stériques.	20
Figure I- 11: Modifications structurales associées à la conversion de spin [72].	21
Figure I- 12: Evolution du produit T en fonction de la température, à différentes pressions appliquées sur le système $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [87].	23
Figure I- 13: Influence d'un champ magnétique statique sur la transition de spin thermique du composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [96].	24
Figure I- 14: Influence d'un champ magnétique pulsé sur la transition de spin thermique du composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [98].	25
Figure I- 15: Schéma du processus LIESST et du Reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs. [129,130].	27
Figure I- 16: Diagramme énergétique du processus de relaxation non radiative identifiés suite à une photo commutation pour le composé a) $Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2$ [133] $[Fe(phen)_3](BF_4)_2$, [134], b) $[Fe(phen)_3]^{2+}$, [131].	28
Figure I- 17: Représentation schématique de l'évolution hors équilibre du système suite à l'excitation : Commutation (ps) (1) suivie d'une augmentation de suite à l'excitation (ns (2) et de température (μs) engendrant une commutation thermique (3) enfin retour à l'état initial [137].	28
Figure I- 18: Isomérisation cis/trans du ligand stpy dans le complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$ (a) et Propriétés magnétiques des deux formes du complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$ en fonction de la température (b).	30
Figure I- 19: Courbes de relaxations HS \rightarrow BS du composé $[Fe_xZn_{1-x}(mepy)_3(tren)](PF_6)_2$ à différentes températures [141]	31
Figure I- 20: Relaxations sigmoïdales HS-BS pour le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ [143].	32
Figure I- 21: Déplacement du puits de potentiel HS avec augmentation de la fraction BS.	33
Figure I- 22: Représentation schématique du protocole expérimental de mesure du T(LIESST)	34
Figure I- 23: Photocommutation dans l'hystérésis thermique obtenue par laser pulsé [121,122].	35
Figure I- 24: Représentation schématique des approches dites "supramoléculaire" et "polymérique"	37
Figure II- 1: a) Schéma du complexe $[FeL_5(CN)_2]$, b) Système de base étudié.	45
Figure II- 2: Ligands utilisés dans la préparation des complexes.	46
Figure II- 3: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury)	49
Figure II- 4: Structure cristalline et représentation de la maille du composé $[Fe(3-cyanopy)_4(NCS)_2]$	49
Figure II- 5: Représentation de l'octaèdre autour du centre métallique Fe^{2+} (programme Diamond)	51
Figure II- 6: Liaisons hydrogène significatives présentes dans la structure cristalline du complexe.	53
Figure II- 7: DRX expérimentaux des composés $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$, $[Fe(4\text{ pico})_2(NCS)_2phen]$, $[Fe(4\text{-éthylpy})_2(NCS)_2phen]$, et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$	54
Figure II- 8: Propriétés magnétiques des différents composés obtenus $[Fe(4\text{-éthylpy})_2(NCS)_2phen]$, $[Fe(4\text{ pico})_2(NCS)_2phen]$, $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$	57

Liste des Figures

Figure II- 9: a) réflectivité totale du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, b) Spectres d'absorption du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	59
Figure II- 10: a) Réflectivité totale du composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, b) Spectres d'absorption du composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	59
Figure II- 11: a) réflectivité totale du composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, b) Spectre d'absorption du composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	60
Figure II- 12: Propriétés magnétiques et photomagnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	63
Figure II- 13: a) Propriétés photomagnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\text{-py}$ (6) après irradiation à 647nm et b) Dérivée de FMT par rapport à la température.	63
Figure II- 14: Cinétiques de relaxation HS→BS du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ après irradiation à 647 nm du composé à différentes températures et le graphe d'Arrhenius. Les lignes rouges correspondent aux courbes simulées.....	66
Figure II- 15: Evolution de E_a lors de la relaxation HS→BS [22].....	67
Figure II- 16: Propriétés photomagnétiques du système $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	67
Figure II- 17: Cinétiques de relaxation HS →BS du composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	69
Figure II- 18: Spectre Raman BS expérimental (en haut) et calculé (en bas) du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$. 71	
Figure II- 19: Spectre Raman HS expérimental (en haut) et calculé (en bas) du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ 72	
Figure II- 20: Illustration des puits de potentiel dans un modèle à un mode de vibration: monomode (a) ou à deux modes de vibration: bimode (b) [26]......	75
Figure II- 21: Schéma de la molécule $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et modification apportée.....	76
Figure III- 1: Base de données T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ pour différents ligand base de SCHIFF [1-3].....	81
Figure III- 2: Exemples de bases de SCHIFF bidentates [15].	84
Figure III- 3: Exemple de base de SCHIFF (N2O3 donneurs) [17].	84
Figure III- 4: Exemple de base de SCHIFF hexadentate [18,19].	84
Figure III- 5: Quelques exemples de complexes base de SCHIFF [28-31].....	85
Figure III- 6: Spectre IR du (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_2L).....	88
Figure III- 7: Spectre RMN1H du Ligand (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_2L)	89
Figure III- 8: Spectre RMN 13C du ligand (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide	90
Figure III- 9: Spectre DEPT 135 du ligand (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide	90
Figure III- 10: La structure cristallographique du ligand (H_2L).	91
Figure III- 11: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).....	94
Figure III- 12: Représentation du dimère (à gauche) et du polyèdre de coordination du Zn^{2+} (à droite) (programme Diamond)	95
Figure III- 13: Mode de coordination tétradentate $\eta^4\text{-O,O,N,S}$ chélatant du ligand HL^- avec les métallo-cycles A et B	95
Figure III- 14: Dimères formant une couche 2D dans la structure du composé montrant les liaisons hydrogène $\text{N2—H2}\cdots\text{O2}$ et $\text{O2—H2B}\cdots\text{Cl1}$ inter-dimères	96
Figure III- 15: Différents types de liaisons hydrogène présents dans la structure cristalline du complexe base de SCHIFF	97
Figure III- 16: Spectre IR du complexe de chlorure de Fe (II) avec (H_2L)	98
Figure III- 17: Structure proposée du complexe de fer Fe(II) avec le (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_2L)	98
Figure III- 18: Spectre IR du complexe de chlorure de cuivre Cu(II) avec (H_2L)	99
Figure III- 19: Structure proposée du complexe de chlorure cuivre Cu(II) avec (H_2L)	99
Figure III- 20: Spectre IR du complexe de chlorure de cobalt Co(II) avec (H_2L)	100
Figure III- 21: Structure proposée du complexe de chlorure cobalt Co(II) avec (H_2L).....	100
Figure III- 22: Spectre IR du ligand(E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_1L)	101
Figure III- 23: Spectre RMN1H du Ligand(E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_1L).....	102
Figure III- 24: Spectre RMN 13C du Ligand(E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide	103
Figure III- 25: Spectre DEPT 135 du Ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_1L).....	103
Figure III- 26: Spectre IR du complexe de chlorure de manganèse Mn(II) (H_1L)	104
Figure III- 27: Structure proposée du complexe de chlorure manganèse Mn(II) avec (H_1L).....	105
Figure III- 28: Structure proposée du complexe de chlorure de cuivre Cu(II) avec (H_1L)	106

Liste des Figures

Figure III- 29: Spectre IR du complexe de chlorure de fer Fe(II) avec le (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline	108
Figure III- 30: Structure proposée du complexe de chlorure de fer Fe(II) avec (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline.....	108

LISTE DES SCHEMAS

Schéma II- 1: Schéma de synthèse $[\text{Fe}(\text{X})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	48
Schéma III- 1: Réaction de formation d'une base de SCHIFF [4].....	82
Schéma III- 2: Base de SCHIFF monodentate [14].	83
Schéma III- 3: Exemple de base de SCHIFF tétradentate (N2O2 donneurs) [16].	84
Schéma III- 4: Synthèse du (E)-1-(2-hydroxybenzilidene)thiosemicarbazide (H_2L).....	87
Schéma III- 5: Synthèse du complexe avec le (E)-1-(2-hydroxybenzilidene)thiosemicarbazide (H_2L).	87
Schéma III- 6: Synthèse du (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_1L)	101
Schéma III- 7: Synthèse du ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline.....	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements.....	50
Tableau II-2: Distances interatomiques (Å) autour du Fe ²⁺	51
Tableau II-3: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.....	52
Tableau II-4: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogènes.....	53
Tableau II-5: Résultats d'analyse centésimale CHNS des complexes.....	55
Tableau II- 6: Paramètres thermodynamique des complexes [Fe(py) ₂ (NCS) ₂ phen]et [Fe(4-pico) ₂ (NCS) ₂ phen].....	69
Tableau II-7: Attribution des pics du spectre Raman BS du composé [Fe(py) ₂ (NCS) ₂ phen].....	71
Tableau II-8: Attribution des pics du spectre Raman HS du composé [Fe(py) ₂ (NCS) ₂ phen].....	72
Tableau III-1: Bandes de vibrations caractéristiques du Ligand (H ₂ L).....	89
Tableau III-2: Données cristallographiques du ligand H ₂ L.....	92
Tableau III-3: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements.....	93
Tableau III-4: Distances interatomiques (Å) autour du Zn ²⁺	94
Tableau III-5: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.....	94
Tableau III-6: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Fe (II).....	98
Tableau III-7: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Cuivre (II).....	99
Tableau III-8: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Cobalt (II) avec (H ₂ L).....	100
Tableau III-9: Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide.....	102
Tableau III-10: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Manganèse (II).....	105
Tableau III-11: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de cuivre (II).....	106
Tableau III-12: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Fe(II).....	108

ABREVIATIONS

a.u.: unité arbitraire

BS: bas spin

Btr: 1, 2, 4-bitriazole

C: Carbone

Cd: Cadmium

Co: Cobalt

Cr: Chrome

CN: Cyanure

3-cyanopy: 3-cyanopydine

CHNS: Carbone, Hydrogène, Azote, soufre

dpp: dipyrido [3, 2-a: 2', 3'-o] phenazine

DRX: Diffraction des Rayons X

Dq: Paramètre de force de champ de ligand

EtOH: Ethanol

4-éthylpy: 4-éthyl-pyridine

éq: équivalent

Fe: Fer

FeSO₄.4H₂O: sulfate de fer tétrahydraté

G: énergie libre de Gibbs

ΔG : variation d'énergie libre

H: Hydrogène

HS: haut spin

ΔH : variation d'enthalpie

ICMCB: Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ISM: Institut des Sciences Moléculaires

LCPM: Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux

LIESST: Light Induced Exited Spin State Trapping

K: Kelvin

M: Métal

MLCT: Metal Ligand Charge Transfert

Mn: Manganèse

N: azote

Ni: Nickel

NIESST: Nuclear Decay-Induced Excited Spin-State Trapping

NCSe: sélénocyanate

NCS: thiocyanate

ns: nanoseconde

nm: nanomètre

O_h: octaédrique

Δ: énergie d'appariement

Phen: 1, 10-phénanthroline

Ptz: 1-propyltétrazole

Py: pyridine

4-pico: 4-picoline

R: constante des gaz parfaits

S: soufre

SOXIESST: Soft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping

S: spin

SQUID: Superconducting Quantum Interference Device

SCO: Spin CrossOver

stpy: 4-styrylpyridine

SQUID: appareil de mesure des propriétés magnétiques (SQUID: superconducting quantum interference device)

Susceptomètre: appareil de mesure des propriétés magnétiques

T: température (K)

T(LIESST): Température de LIESST

TS: Transition de Spin

T_{1/2}(↑): température de transition lors de la montée en température

T_{1/2}(↓): température de transition lors de la descente en température

UV: Ultra-Violet

V: vitesse

Δ: Champ de ligand

γ_{HS}: fraction HS

γ_{BS}: fraction BS

Γ: facteur de coopérativité

χ_M: Susceptibilité magnétique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis quelques décennies, le développement technologique a poussé les industriels à développer des composants électroniques de plus en plus petits tout en augmentant leurs capacités, leurs performances, leurs fiabilités et leurs fonctionnalités pour le traitement de l'information. L'intérêt croissant que connaît l'électronique moléculaire, repose sur, d'une part le fait qu'une molécule est un objet quantique par nature dont les propriétés peuvent être modifiées par la chimie, et d'autre part par la perspective de réaliser des applications concurrentes ou complémentaires de la technologie du silicium, frappée, aujourd'hui, par des limites d'ordre physiques de par la taille des composants et d'ordre économiques du fait du coût toujours plus élevé.

C'est dans ce contexte que la recherche s'est tournée vers l'électronique moléculaire qui se définit comme « la manipulation de signaux électroniques, optiques et magnétiques à l'aide de dispositifs actifs constitués de molécules » [1]. Dans cette optique, les composés ou matériaux à transition de spin (TS) présentent des potentialités intéressantes. Ces matériaux moléculaires ont un intérêt tout particulier car ils pourraient être utilisés comme unité de mémoire pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire [2]. Deux types de comportement sont à l'origine de telles potentialités, c'est-à-dire le phénomène dit de conversion de spin (CS) observé dans des matériaux à base de Fe(II), Fe(III) et Co(II) et la relaxation lente de l'aimantation mise en évidence dans des familles de clusters magnétiques (appelés molécules-aimants ou Single-Molecule Magnets, SMM) [3] et de chaînes unidimensionnelles (appelés chaînes-aimants ou Single-Chain Magnets, SCM) [4].

Ainsi, 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.

L'une des stratégies les plus prometteuses pour ces matériaux à TS repose sur le concept de bistabilité moléculaire, qui consiste à basculer entre deux états électroniques à l'image d'un interrupteur binaire: il est ainsi possible de passer de façon réversible et ou non d'un état (*OFF* = 0) à un autre (*ON* = 1) sous l'effet d'une perturbation extérieure contrôlée.

Parmi la gamme de composés de coordination, les composés à transition de spin (TS) sont les exemples les plus représentatifs de la bistabilité moléculaire. Dans ce cas, les composés à bases de Fe(II) restent les plus étudiés. Pour ces composés, il est possible de commuter le système entre un état paramagnétique (Haut Spin, HS, $S=2$) et un état diamagnétique (Bas Spin, BS, $S=0$). Cette commutation s'accompagne des modifications significatives des propriétés magnétiques, structurales (volume) et optiques (couleur) du système. En outre, dans certains cas, le changement d'état se traduit par une hystérésis conférant au système une bistabilité essentielle pour le stockage d'information.

L'élaboration de tels matériaux et l'optimisation de leurs propriétés restent à ce jour délicat. En effet, les caractéristiques de la transition de spin dépendent de nombreux paramètres dont la nature de l'ion métallique, le nombre de liaisons de coordinations acceptées par le métal ou la nature et la « denticité » des ligands utilisés.

Dans le travail que nous rapportons dans ce manuscrit, nous nous sommes penchés sur le dernier aspect, en explorant la commutation magnétique et photomagnétique de matériaux à transition de spin en fonction de la nature des ligands. Ce mémoire s'articule autour de trois parties.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à la présentation générale des propriétés des composés du Fe(II) à transition de spin en phase solide. Nous ferons, ainsi, un tour d'horizon global mais non exhaustif du phénomène, des moyens de commutation et des interprétations théoriques. Puis nous nous pencherons sur la transition de spin photo-induite par effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) qui tiendra une place importante dans la suite du travail.

La deuxième partie rapportera l'étude sur la famille $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2\text{phen}]$ avec $\text{L} =$ pyridine ou dérivées de la picoline. Nous présenterons la synthèse et les caractérisations des propriétés magnétiques et photomagnétiques en déterminant systématiquement la température de transition de spin thermique, $T_{1/2}$, et la température de relaxation de l'état de spin élevé photo-induit, T (LIESST). L'objectif principal est de démontrer qu'en jouant avec la nature du substituant et sa position, il est possible d'ajuster les propriétés thermiques et celles induites par la lumière. Cela pourrait être considéré comme une première tentative de création d'une bibliothèque de précurseurs commutables utilisables pour l'élaboration de complexes à architecture contrôlée. La troisième partie est dédiée à la présentation de résultats expérimentaux obtenus à partir des ligands base de Schiff. Ces derniers ont, en effet, d'excellentes capacités à se lier à un métal en plus de jouer un rôle majeur dans la stabilisation de l'état métastable HS. En d'autres termes, ils permettent d'obtenir des valeurs de T (LIESST) élevées, ce qui est propice au développement des applications des technologies de l'information.

Ce mémoire sera clôturé par une conclusion qui reprendra les principaux résultats décrits dans ce manuscrit, ainsi qu'une présentation des perspectives envisagées à ces travaux.

REFERENCES

- [1] ARAGO 7, *Electronique moléculaire*, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico (1988)
- [2] Leuenberger et al., *Nature.*, (2001), 410, 789.(a); Clérac et al. *J.Am.Chem. Soc.* (2002), 124, 12837.(b).
- [3] Gatteschi *et al.*, *Science* (1994), 265, 1054-1058. (a) O.Kahn et al., *Science* (1998), 279, 44. (b) Miyasaka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), 43, 2801.(c)
- [4] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita,; C Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127.(a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124, 12837.(b)

**PARTIE I: GENERALITE SUR
LE PHENOMENE DE TRANSI-
TION DE SPIN**

I.1. PRESENTATION GENERALE DU PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN

I.1.1. Historique

La notion de transition de spin a été introduite après un certain nombre d'expériences qui sont apparues, dans un premier temps, comme surprenantes. C'est en 1931 que Cambi met en évidence pour la première fois un comportement magnétique "anormal" lors de l'étude d'une série de composés du Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate [1]. Par la suite, en 1956, la notion d'équilibre de spin est évoquée pour la première fois dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde [2]. Mais ce n'est qu'en 1959 que l'équilibre de spin de certains complexes tétracoordinés du Ni(II) est justifié par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet [3]. Balhausen et Liehr prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par la température par peuplement de Boltzmann de l'état triplet. Cette conversion thermique est vérifiée en 1961 sur un composé à base de cobalt, le $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]_2$, par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [4]. En 1964, Baker et Bobonich mettent en évidence la première transition de spin de l'ion Fe(II) à l'état solide sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [5]. Cette même année, la notion de croisement de spin (spin-crossover) est introduite par Ewald et coll. [6]. Les auteurs proposent un changement d'état de spin lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d.

De nos jours, de nombreux articles et revues ont été consacrés au phénomène de transition de spin. Il est connu pour les ions Fe(III) [1,7], Cr(II) [8], Mn(II) [9], Co(II) [4,10], Mn(III) [11] et Co(III) [12], sans oublier l'ion Fe(II) qui est, sans aucun doute, le plus largement étudié et décrit, sur lequel nous allons focaliser notre étude.

La littérature de plus en plus abondante autour du phénomène de conversion de spin (Spin CrossOver en anglais, SCO) par exemple des ouvrages conséquents comme les 900 pages des Topics in Current Chemistry parus en 2004 [13] ou plus récemment les 600 pages du livre « Spin-Crossover Materials: Properties and Applications » [14] ainsi que de nombreux articles de revues [15-20] témoignent à quel point ce phénomène suscite l'intérêt de la communauté scientifique dans son ensemble. Notamment, les chimistes, physico-chimistes, les physiciens du solides ou encore les opticiens, voient dans ce domaine d'avenir *des applications technologiques diverses, allant des afficheurs à la nanoélectronique en passant par les pigments X-chromes* [21-22]. *La figure I-1* montre l'évolution du nombre de publications traitant de la SCO ces 40 dernières années.

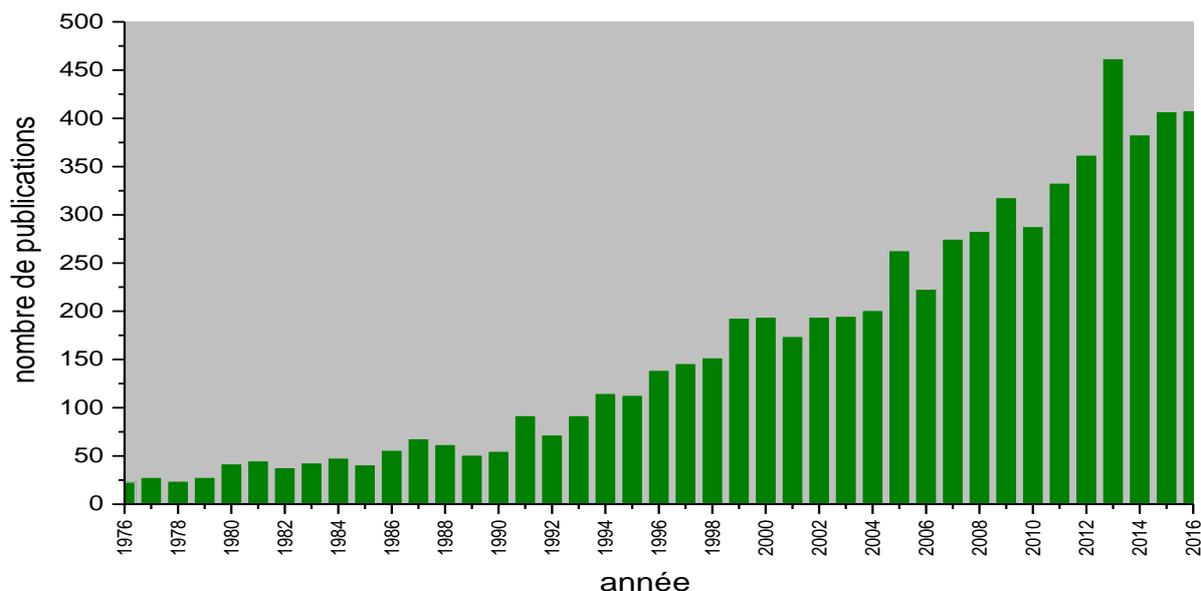


Figure I-1: Evolution du nombre de publications traitant de SCO au cours des quarante dernières années. Recherche effectuée par "Scopus" en Janvier 2017.

I.1.2. Pourquoi les complexes à base d'ion Fe(II) sont les plus étudiés?

L'une des raisons concerne les propriétés magnétiques dans les deux états de spin. La transition de spin des complexes octaédriques du Fe(II) a lieu entre un état bas spin diamagnétique et un état haut spin paramagnétique, ce qui rend plus facile la détection de la transition. Par ailleurs, la modification d'un signal dia/paramagnétique, présente un grand intérêt dans l'électronique moléculaire où des opérations logiques de type binaire 0-1 pourront être effectuées à l'échelle moléculaire. Un autre atout est la présence d'une transition discontinue accompagnée par un cycle d'hystérésis, attribué à la présence de fortes interactions au sein du solide. Une telle propriété, connue dans la littérature sous le nom de coopérativité est très importante dans le stockage de l'information. La notion de coopérativité sera plus amplement détaillée dans les chapitres suivants. Une troisième raison justifiant le grand nombre d'études réalisées sur les solides moléculaires à base de Fe(II) est liée au photomagnétisme. La commutation optique réversible par l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) avec une fatigabilité quasi inexistante (transition électronique) en phase solide est une propriété prometteuse dans l'électronique moléculaire. Enfin, un rôle très important dans la caractérisation des solides moléculaires à transition de spin est attribué au développement de la spectroscopie Mössbauer [23,24], technique de caractérisation locale idéale pour ces édifices moléculaires.

Aujourd'hui, l'étude d'un tel type de complexe moléculaire est devenue un champ de recherche pluridisciplinaire, bénéficiant d'un panel très large de techniques de caractérisation, tel que: La caractérisation structurale [25,26], les mesures de susceptibilité magnétique, la spectroscopie

Raman [27,28], l'infrarouge et UV-visible [29,30], mesures calorimétriques [31-33], de réflectance [34,35] et plus récemment, par ellipsométrie [36,37] et microscopie optique [38].

Au fil des années une véritable école internationale s'est créée impliquant des chimistes, des physico-chimistes et des physiciens de différentes régions du monde (Europe, Asie (notamment le Japon), Etats-Unis d'Amérique). Une attention spéciale a été accordée en Europe par la création à deux programmes de recherche par l'Union Européenne concernant les composés à transition de spin. Le premier programme a été créé dans la période 1997- 2002 sous le nom de TOSS (Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States). Les résultats obtenus dans cette période ont été réunis dans trois volumes, qui servent maintenant de référence de base dans le domaine des transitions de spin. Grace aux succès de ce réseau au début de l'année 2005 la Commission Européenne a décidé de financer un projet plus large, nommé MAGMANET, dans le cadre FP6, ayant comme domaine prioritaire: Nano-Technologies et Nanosciences, Matériaux Multifonctionnels basé sur la recherche fondamentale et appliquée [39].

I.1.3. Transition de spin et champ de ligand

Les matériaux à base d'ion Fe(II) sont les plus étudiés et présentent une grande variété de comportements magnétiques; car de nombreux travaux ont été publiés sur ce phénomène et ont fait l'objet de plusieurs ouvrages [40]. En effet, regardons plus en détail la théorie du champ de ligand qui permet d'expliquer ce phénomène. 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. Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (*Figure I-2*). 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 $S=0$ (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est alors inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g . La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas de l'état bas-spin (**BS**, $^1A_{1g}$). 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 donc $S=2$ (état paramagnétique). C'est l'état haut-spin (**HS**, $^5T_{2g}$). Dans ce cas, les orbitales e_g , antiliantes sont occupées, entraînant ainsi un allongement de la distance Fe-Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

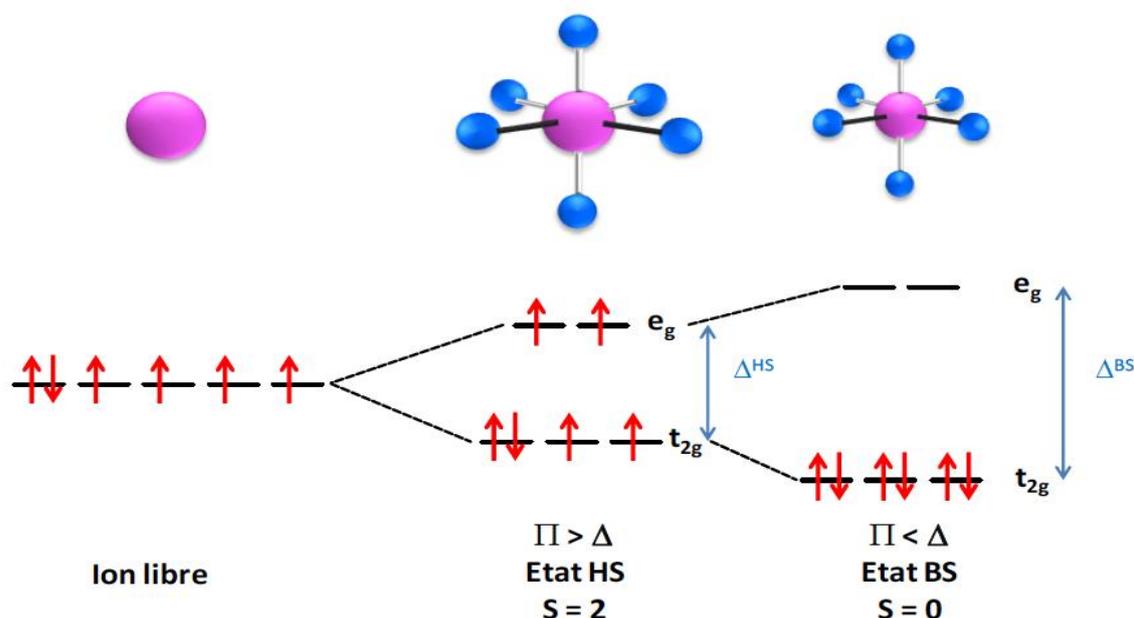


Figure I-2: Dégénérescence des orbitales d en Δ_o pour un complexe de configuration d^6 .

L'observation d'une transition de spin (TS) 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 [41]. Ceci explique le petit nombre de composés à transition de spin en comparaison de l'ensemble des complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques (avec ou sans interactions d'échange). Par ailleurs, ce domaine énergétique étroit permet de comprendre qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant [42,43]) 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 transition de spin est un domaine délicat et subtil.

Cette évolution de la configuration électronique en fonction de la force du champ de ligand est représentée sur le diagramme de Tanabé-Sugano, mettant en relation le terme spectroscopique ^{2s+1}L de l'ion d^6 en fonction du champ de ligand $10Dq$ (Dq correspond au paramètre de force de champ de ligand, $10 Dq = 10400 \text{ cm}^{-1}$). Ce diagramme illustre clairement le phénomène de conversion de spin (**figure I-3**). Ce phénomène est observé pour des champs intermédiaires [44]. Ce champ intermédiaire est principalement généré par des sphères de coordinations azotées [FeN_6].

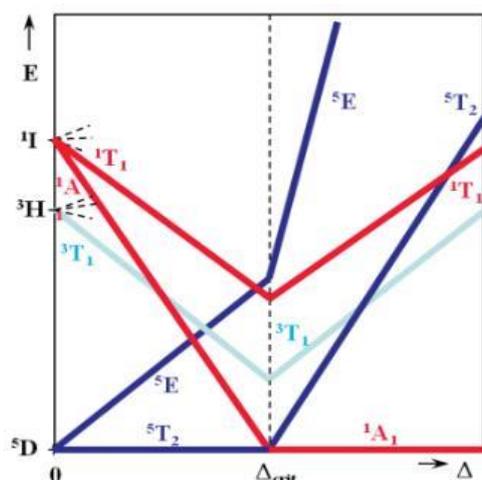


Figure I-3: Diagramme Tanabé-Sugano simplifié pour un ion Fe^{2+} [44].

L'estimation du domaine d'énergie permettant l'observation du phénomène de conversion de spin peut être obtenue par spectroscopie UV-Visible. A titre d'exemple, nous rapportons ici une expérience UV-Visible par Hauser sur des monocristaux de $[Fe(ptz)_2](BF_4)_2$, (**figure I-4**). A 293K, le complexe présente une seule bande d'absorption proche de l'infrarouge attribuée à la transition interdite de symétrie ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ des espèces HS. L'absorption maximale est à 11760cm^{-1} ($\lambda = 850\text{nm}$). A 20 K, la bande proche de l'infrarouge a disparu pour laisser place à deux nouvelles bandes dans le visible: l'une à 18210cm^{-1} ($\lambda = 549\text{nm}$) et l'autre à 26400cm^{-1} ($\lambda = 379\text{nm}$) qui correspondent, respectivement, aux transitions ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ et ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ de l'état BS. Cette différence d'absorption entre l'état HS et l'état BS induit un changement de couleur lors de la conversion de spin, et est à la base de la photo commutation réversible de ces systèmes.

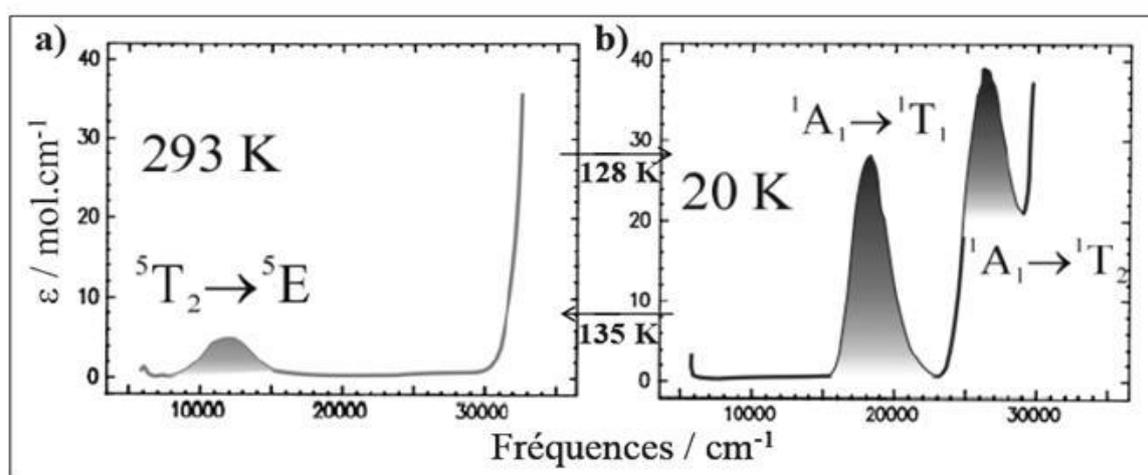


Figure I-4: Spectres d'absorption de monocristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, a) à 293K et b) à 20K [45].

De nombreux paramètres tels que *la nature des ligands*, des anions non coordonnés, des molécules de solvants, ou encore l'arrangement cristallin, peuvent modifier la force du champ

de ligands, et ainsi influencer fortement les caractéristiques de la conversion de spin. Cette influence des structures moléculaires et cristallines sera développée dans la suite de ce chapitre.

I.1.4. Variations structurales

Les données cristallographiques et magnéto-chimiques d'un grand nombre de composés à transition de spin à base de fer(II) sont connues. Elles montrent que, pour ces complexes, la distance caractéristique Fe-ligand varie entre 1,95 et 2,00 Å à BS et elle est entre 2,12 et 2,18 Å à HS. Ce qui fait une augmentation moyenne de la distance Fe-ligand de 0,2 Å après une transition [46].

Du point de vue purement électronique, cette augmentation de distance vient du fait de l'occupation des orbitales anti-liantes e_g par deux électrons. En effet, lors de l'occupation des orbitales 3d, les orbitales moléculaires de type σ des ligands interagissent avec les orbitales anti-liantes e_g du métal, alors que les orbitales vacantes π^* des ligands participent à des interactions avec les orbitales t_{2g} du métal. Cependant, la contribution covalente à la liaison de coordination métal-ligand est ainsi plus importante dans l'état BS car les orbitales e_g (respectivement t_{2g}) sont totalement vacantes (respectivement occupées) et donc disponibles pour l'interaction σ (respectivement π). Cela affaiblit la liaison chimique Fe-ligand et aboutit à l'augmentation de sa longueur. Les longueurs de liaison métal-ligand sont typiquement de l'ordre 1,88 (BS) à 2,05 Å (HS) [47]. Les *figures I-5 et I-6* illustrent respectivement les modes d'interaction π et σ et les modifications notées lors de la transition de spin.

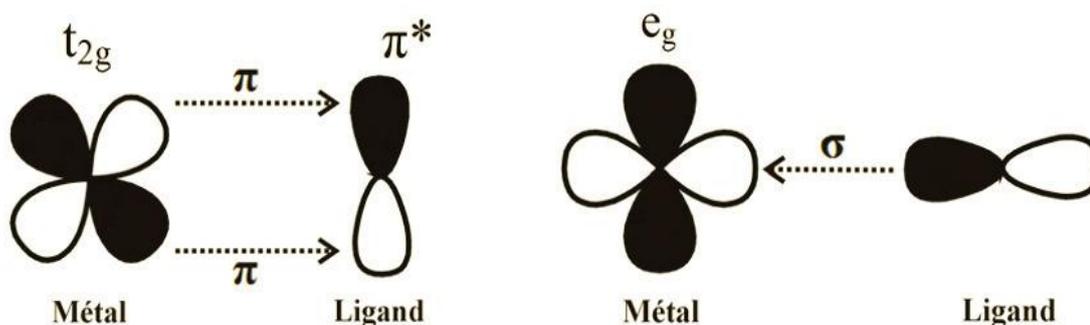


Figure I-5: Illustration d'une interaction π et d'une interaction σ lors de l'occupation d'orbitales pendant la transition de spin [47].

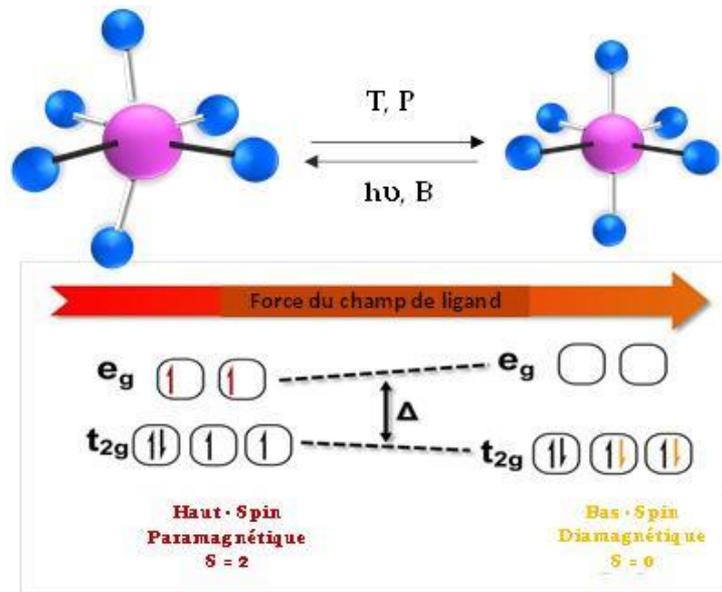


Figure I-6: Représentation schématique des variations de la sphère de coordination lors d'une conversion de spin thermique.

En plus des modifications dans la sphère de coordination, le comportement d'un matériau à transition de spin est aussi fortement influencé et modulé par les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin. Il en résulte un certain nombre de comportements différents. Bien évidemment suivant l'agencement au sein d'une structure cristalline, ces interactions intermoléculaires entraînent des répercussions sur le comportement du matériau émanant de la notion de coopérativité qui peut être vue comme un dialogue moléculaire (une molécule qui change d'état de spin « informera » plus ou moins aisément ses voisines ou bien terme désignant la facilité de communication entre sites métalliques).

Les différents comportements décrits dans la littérature peuvent être matérialisés par des courbes montrant l'évolution de la fraction de l'espèce HS en fonction de la température. Aussi bien en phase liquide qu'en phase solide, le phénomène de conversion de spin a été décrit. En phase liquide, la modification de l'état de spin en fonction d'une perturbation extérieure (température) est graduelle, on dit que ce phénomène suit la loi de Boltzmann. Par contre en phase solide, divers comportements ont été décrits; notamment des transitions abruptes ou abruptes avec hystérésis. Au-delà des deux cas, on peut rencontrer les transitions en deux étapes et incomplètes. La **figure I-7** résume les cinq classes de comportements.

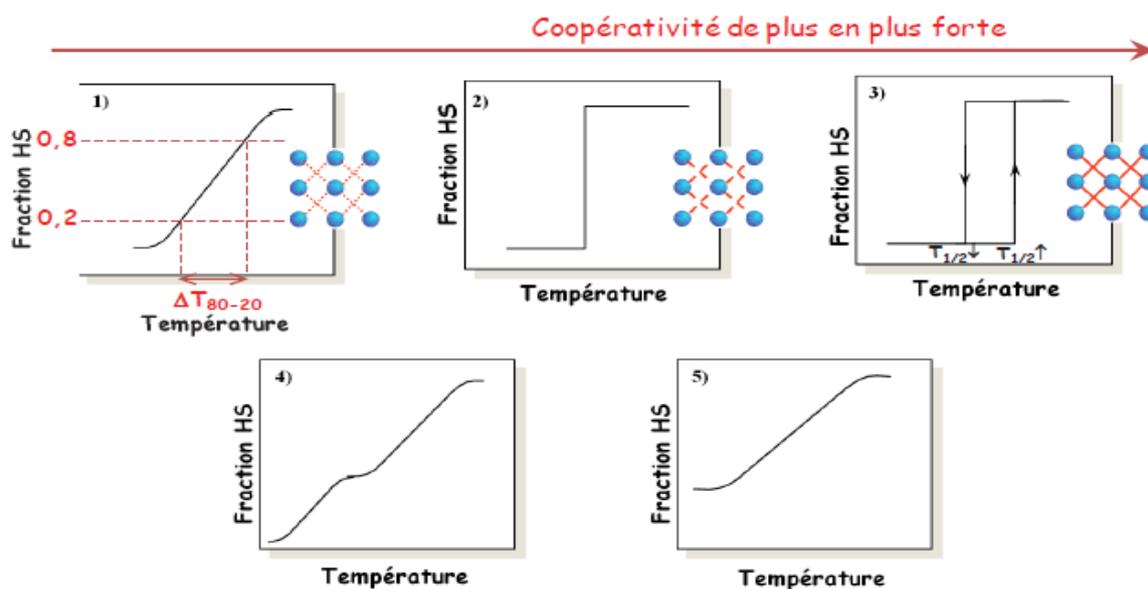


Figure I-7: Représentation schématique des différents types de conversion de spin thermique en fonction de la température 1) Conversion de spin graduelle ; 2) Transition de spin abrupte; 3) Transition de spin abrupte avec hystérésis; 4) Conversion de spin en deux; 5) Conversion de spin incomplète

Comme nous l'avons préalablement mentionné, il existe une forte corrélation entre le comportement observé et l'intensité des interactions intermoléculaires [48,49].

Au cours de la SCO d'un système composé de molécules en solution, l'état HS évolue en suivant une distribution statistique de Boltzmann sur les deux états de spin, et son comportement est représenté par le cas 1) de la **figure I-7**.

A l'état solide par contre, des comportements de HS en fonction de la température très différents se rencontrent. En effet, bien que la conversion de spin soit un phénomène d'origine moléculaire, ce sont les interactions entre molécules qui vont piloter le comportement magnétique du solide. En offrant aux molécules la capacité de « *communiquer* » entre elles et de transmettre l'information de changement d'état de spin, les interactions intermoléculaires régissent l'évolution du moment magnétique du système en fonction de la température. Ainsi, en fonction de la *coopérativité*, terme désignant la facilité de communication entre sites métalliques, les 5 comportements de HS en fonction de la température représentés sur la **figure I-7** se rencontrent à l'état solide.

En résumé selon l'allure des courbes $\gamma_{HS} = f(T)$ et suivant la nature des interactions, on peut avoir différents types de conversion de spin :

1) La SCO peut être graduelle sur un domaine de température étendu, similaire au comportement des systèmes en solution. Il correspond aux composés dont les ions Fe(II) sont en faibles interactions. Ce type de conversion est typique des systèmes peu coopératifs, dans lesquels les sites métalliques transitent relativement indépendamment les uns des autres.

2) Dans le cas d'un système fortement coopératif la SCO est abrupte, en quelques K. Les interactions intermoléculaires sont d'une force telle que l'information de conversion de spin, impliquant modifications électroniques et structurales fortes, est facilement relayée entre les molécules.

3) Une hystérèse thermique peut aussi s'associer à la SCO, dans les systèmes très fortement coopératifs et/ou pour lesquels la SCO s'accompagne d'une transition de phase cristallographique. L'état de spin du système aux températures correspondant à l'hystérèse est ainsi aussi déterminé par l'histoire du matériau, en particulier par son état de spin avant d'atteindre de telles températures. Les systèmes hystériques sont très recherchés pour leurs applications industrielles potentielles, et les nouvelles synthèses visent à obtenir des hystérèses larges et autour de la température ambiante. De façon générale, la largeur de l'hystérèse et le domaine de température de la SCO peuvent être modulés par des modifications chimiques des ligands mais aussi par différents traitements, comme des effets de pression par exemple [50]. Plusieurs domaines peuvent tirer profit des composés à transition abrupte de spin, parmi lesquels on cite les domaines de:

- (i) stockage d'information.
- (ii) l'affichage.
- (iii) la commutation moléculaire.
- (iv) la perception moléculaire et la fabrication d'autres dispositifs électroniques [51].

4) La conversion de spin peut aussi se faire en plusieurs étapes, le plateau s'explique alors par la présence de différents sites cristallins, comme dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ [52] ou celui de la molécule de $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ qui présente un ordre intermédiaire de type HS-BS-BS au sein du réseau [53]. Les plateaux se rencontrent aussi très souvent dans les complexes dinucléaires pour lesquels la molécule HS-BS peut se retrouver stabilisée énergétiquement [54,55]. Les conversions avant et après plateau peuvent être de n'importe quel type parmi les 3 précédents. Ce type de transition a été trouvé pour la première fois en 1981 sur un composé à base de Fe(III).

5) Le dernier cas de figure est celui des SCO incomplètes, à une ou aux deux extrémités. Ce cas peut être un cas particulier du précédent: le système possède des sites non équivalents, et seulement certains d'entre eux transitent. Notons qu'alors, l'application d'une pression peut

éventuellement permettre d'atteindre une transition complète [56]. Il se peut aussi que la communication entre sites soit très faible, du fait par exemple de l'inclusion de molécules de solvant dans la structure qui bloquent la SCO, comme dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ [57-58].

La nature de la SCO est directement liée à la manière dont les échanges entre sites se propagent et transmettent les modifications structurales causées par la transition. Plus la densité des interactions intermoléculaires est forte, plus la transition est abrupte, plus le système est coopératif. Cette coopérativité est souvent chiffrée par l'étendue du domaine de conversion. Ainsi, la grandeur notée ΔT_{80-20} représente l'étendue en Kelvin du domaine de température nécessaire pour que le système passe d'un état 80% HS à un état 80% BS. Plus ΔT_{80-20} est grand et moins le système sera coopératif, chaque centre magnétique transitant sans subir de façon importante l'influence de ses voisins.

Outre le caractère abrupt de la conversion, deux autres grandeurs physiques caractérisent la SCO: on peut extraire, de l'évolution du moment magnétique en fonction de la température, le degré de conversion, c'est-à-dire la fraction de molécules à SCO qui transite effectivement, et la température de conversion. Cette dernière, notée $T_{1/2}$, est la température à laquelle la moitié des entités susceptibles de transiter est dans l'état HS, l'autre étant dans l'état BS. Dans le cas d'une transition à hystérèse, il faut définir deux températures de transition, l'une lors du refroidissement, $T_{1/2\downarrow}$, et l'autre lors de la chauffe $T_{1/2\uparrow}$. La largeur de l'hystérèse correspond au nombre de Kelvin séparant ces deux températures.

I.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA SCO

I.2.1. Système sans interactions

Considérons tout d'abord un système de molécules à SCO sans interaction entre elles, de type système dilué. A pression constante, la transition de spin correspond à un équilibre physique ($\text{BS} \leftrightarrow \text{HS}$) entre deux espèces: BS et HS. En première approximation, la thermodynamique du système est décrite par la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{I.2.1}$$

- Le terme enthalpique $\Delta H (=H_{\text{HS}}-H_{\text{BS}})$ se décompose en deux contributions, la principale d'origine électronique ΔH_{el} , l'autre d'origine vibrationnelle ΔH_{vib} qui, en comparaison, peut être négligée. L'enthalpie associée à la TS $\text{BS} \leftrightarrow \text{HS}$ vaut entre 10 et 20 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [59]. Ainsi ΔH peut être considérée comme constant.
- Le terme entropique $\Delta S (=S_{\text{HS}}-S_{\text{BS}})$ lui aussi se décompose en une contribution électronique ΔS_{el} et une contribution vibrationnelle ΔS_{vib} . La partie électronique de l'entropie

est liée au rapport de dégénérescence de spin entre les états HS et BS, et vaut dans le cas du Fe(II):

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} = R[\ln\{(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}\}] = R\ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1} \quad \mathbf{I.2.2}$$

Où (R est la constante des gaz parfaits ; $\ln 5 = 1,6$).

La contribution d'origine électronique est donc constante et seule la contribution d'origine vibrationnelle influe sur la variation totale de l'entropie.

ΔG s'annule pour une valeur critique de la température. Cette température d'équilibre du système est égale au rapport de la variation d'enthalpie du système sur la variation d'entropie. Elle correspond à une composition particulière du système où 50 % des centres Fe(II) sont BS et 50 % sont HS. C'est pourquoi cette température critique est notée $T_{1/2}$.

$$\Delta G (T_{1/2}) = 0 \quad \Rightarrow \quad T_{1/2} = \Delta H/\Delta S \quad \mathbf{I.2.3}$$

En dessous de $T_{1/2}$, quand ΔG est positif, ΔH l'emporte sur $T\Delta S$, le facteur enthalpique est donc dominant et la forme BS est stable. Au-dessus de $T_{1/2}$, quand ΔG est négatif, ΔH est inférieur à $T\Delta S$, le facteur entropique domine et la forme HS est stable. Cette approche thermodynamique montre que les hautes températures favorisent l'état HS, et les basses l'état BS. Il permet aussi de décrire l'évolution de la fraction HS, notée γ_{HS} , avec la température (*figure I-8*).

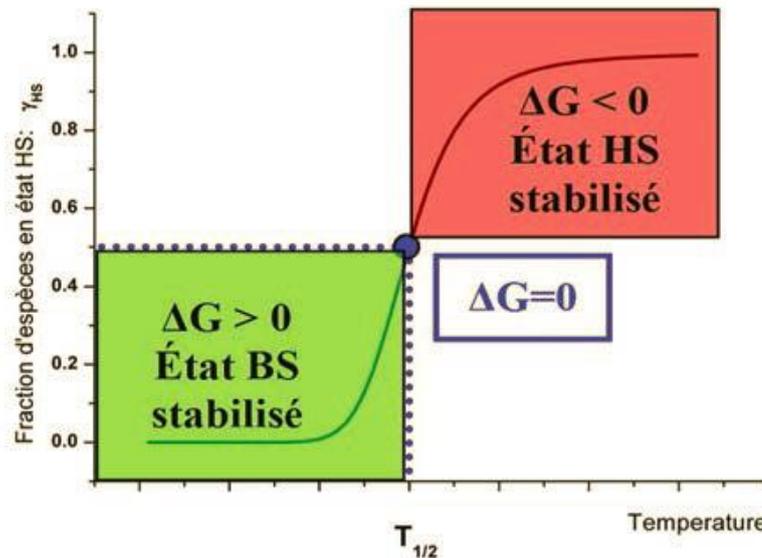


Figure I-8: Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

Soit un ensemble de N molécules toujours sans interaction, elles sont soit dans l'état HS, avec un taux $0 < \gamma_{HS} < 1$, soit dans l'état BS, avec un taux $(1 - \gamma_{HS})$. L'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{BS} - TS_{mix} \quad \mathbf{I.2.4}$$

où $G_{HS} (= H_{HS} - TS_{HS})$ et $G_{BS} (= H_{BS} - TS_{BS})$ correspondent, respectivement, aux enthalpies libres des états HS et BS et où S_{mix} , entropie de mélange, vient du fait qu'il y a plusieurs façons de distribuer les entités HS parmi l'ensemble des molécules présentes. S_{mix} a pour expression :

$$S_{mix} = -R [\gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})] \quad \mathbf{I.2.5}$$

A l'équilibre thermodynamique du système, quand : $(\partial G / \partial \gamma)_{TP} = 0$, la température s'exprime en fonction de la fraction HS, γ_{HS} , selon l'équation :

$$T = \frac{\Delta H}{R \ln \left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}} \right) + \Delta S} \quad \mathbf{I.2.6}$$

A la température d'équilibre $T_{1/2}$, c'est-à-dire quand la fraction HS est égale à la fraction BS ($= 0,5$), l'expression de la température de transition $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$ est retrouvée.

I.2.2. Influence des interactions intermoléculaires

Le modèle que nous venons de voir correspond à un modèle dit de Gibbs-Boltzmann, décrivant le phénomène de conversion de spin en solution et dans les solides fortement dilués, dans lesquels les centres de Fe(II) sont éloignés les uns des autres [60]. A l'état solide, cette approche ne suffit pas pour décrire correctement les différents comportements observés.

En effet, deux aspects doivent être pris en compte pour décrire au mieux le système à l'état solide. Le premier est l'entropie de mélange. Lorsque la conversion s'effectue, un mélange de molécules BS et HS apparaît, comme dans une solution solide. L'entropie de mélange est là pour rendre compte des nombreuses possibilités d'arrangement de ces molécules HS et BS dans le solide. Le second point important à l'état solide concerne les interactions intermoléculaires provenant de l'arrangement cristallin, qui vont influencer cette conversion de spin. Ces interactions sont à l'origine de la coopérativité, entraînant ainsi des comportements non-linéaires tels que la présence de transition abrupte ou encore une hystérèse. Slichter et Drickamer [61] ont donc introduit un terme de coopérativité qui peut être vue comme un dialogue moléculaire (une molécule qui change d'état de spin « *informera* » plus ou moins aisément ses voisines), noté Γ afin de rendre compte de ces interactions. L'enthalpie libre du système s'exprime alors sous la forme suivante :

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{BS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) \quad \text{I.2.7}$$

A l'équilibre thermodynamique du système, quand $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$, la température s'exprime alors selon l'équation:

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma)}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma}{\gamma}\right) + \Delta S} \quad \text{I.2.8}$$

Cette relation permet également de rendre compte de l'évolution de la fraction HS, γ_{HS} , en fonction de la température T. L'allure de la conversion de spin dépend donc de la valeur du paramètre de coopérativité Γ (**Figure I-9.a**) :

- ❖ Pour des valeurs de $\Gamma < 2RT_{1/2}$, des conversions graduelles sont observées (courbe rouge), correspondant à des interactions faibles.
- ❖ Pour $\Gamma = 2RT_{1/2}$, des transitions abruptes sont observées (courbe bleue), signes d'interactions intermoléculaires fortes. On parle alors ici de transition de spin du premier ordre.
- ❖ Pour $\Gamma > 2RT_{1/2}$, des transitions abruptes du premier ordre avec hystérèse sont observées (courbe verte), caractéristiques d'interactions très fortes (**figure I-9**).

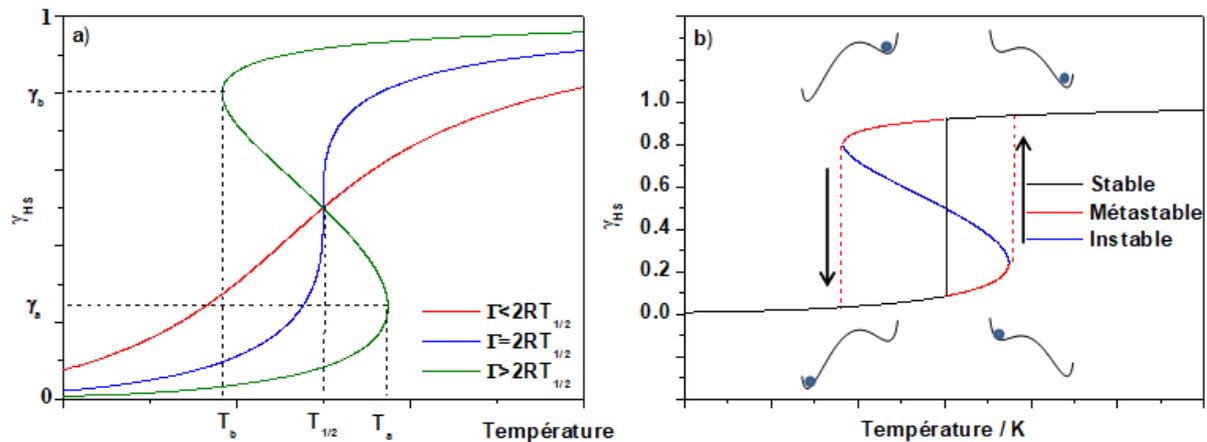


Figure I-9: a) variation de la fraction HS en fonction de la température pour différentes valeurs de Γ , b) description schématique d'une hystérésis thermique avec la population correspondante au minimum de $\Delta G = f(\gamma_{HS})$

Notons la forme particulière en S de la courbe $\gamma_{HS}=f(T)$ pour les systèmes fortement coopératifs. A $T_{1/2}$, il existe deux solutions pour γ_{HS} comme nous venons de le mettre en évidence, une proche de zéro et l'autre proche de un. Cette courbe présente plusieurs particularités. Une partie de la courbe correspond à des points instables (partie bleue, **Figure I-9.b**). Lorsque la fraction HS arrive sur cette zone instable, elle saute directement vers la zone stable suivante

décrivant ainsi une hystérèse suivant les courbes rouges. L'hystérèse est donc divisée en plusieurs zones:

- ☞ Quand $T < T_{1/2}$, l'état BS est stable (courbe noire, *figure I-9.b*), et l'état HS est métastable (Courbe rouge, *figure I-9.b*).
- ☞ Quand $T > T_{1/2}$, l'état HS est stable (courbe noire, *figure I-9.b*), et l'état BS est métastable (courbe rouge, *figure I-9.b*).

Selon l'histoire du matériau, ce dernier pourra se trouver soit dans l'état HS s'il vient de haute température, soit dans l'état BS s'il vient de basse température.

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 π - π , liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires). A l'état solide, ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvants, des contre-anions utilisés. Autrement dit, chaque type d'interaction présent dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement de la transition de spin. Le contrôle complet de ces variables est encore une problématique ouverte et leurs effets sur les corrélations structurales et la nature de la TS sont encore imprévisibles.

I.2.3. Origine de la coopérativité

La nature de la coopérativité est un sujet à discussion. De nombreux modèles ont ainsi été développés dans le but de décrire cette coopérativité [60-63,]. Des effets électroniques et élastiques ont notamment été proposés afin de décrire les interactions intermoléculaires.

Dans le cas d'effets électroniques [64-66], il a été émis l'hypothèse selon laquelle l'interaction se transmet entre les différentes molécules par l'intermédiaire d'un couplage entre électrons et phonons (quasi-particule associée à une onde élastique). Au cours de ce couplage, impliquant des modes de vibrations intra et inter molécules [62], est proposée une formation de domaine de même état de spin. La taille des domaines est ainsi gouvernée par un mécanisme de type nucléation croissance: plus la taille de ces domaines est importante, plus la transition est abrupte, accompagnée de l'ouverture d'un cycle d'hystérèse.

Il a également été proposé que les interactions d'origine électrostatique entre les différentes molécules puissent influencer la coopérativité [67]. En effet, une interaction entre une molécule BS et une molécule HS sera plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même état de spin. La mise en évidence récente [68,69] d'un transfert de charge

équivalent à $\frac{1}{2}$ électron entre le métal et le ligand lors de la transition a conduit à explorer l'influence du changement de la polarité induit par ce transfert sur la transition. Il est apparu qu'une contribution importante de la coopérativité proviendrait de cette modification de la distribution de dipôles au sein du réseau cristallin à la transition.

Concernant le modèle élastique [70,71], il rend compte des changements de volume associés à la transition. Les différents centres métalliques de fer(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 et isotrope (*figure I-10*). Durant la transition 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 intermoléculaire 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 lorsque les atomes de fer(II) sont dilués dans un cristal.

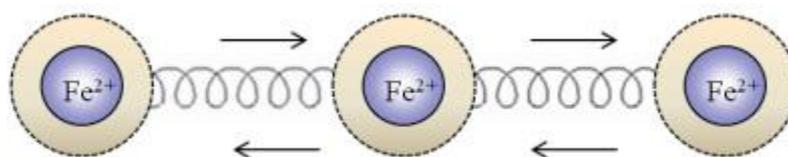


Figure I-10: Représentation schématique des effets stériques

Il en résulte que la **coopérativité dépend de nombreux facteurs**, avec une prédominance pour une influence élastique. Retenons qu'un des facteurs importants qui va gérer de nombreux comportements est l'arrangement cristallin. En effet, la mise en place des interactions intermoléculaires (ressort = interaction de type liaison hydrogène, interaction π - π ...) va déterminer la rigidité du réseau et sa facilité à se réorganiser ou non à la transition.

Cette réorganisation structurale va alors influencer les effets électroniques ou électrostatiques. Nous voyons donc que les différentes visions de la coopérativité ne sont pas incompatibles, mais seulement des moyens différents d'appréhender cette notion difficile à cerner.

Récemment, Guionneau et coll. [72] ont fait une étude multi-échelle de la modification structurale allant de la molécule au cristal en passant par le réseau cristallin, afin de rendre compte des nombreuses conséquences de la variation asymétrique de volume de la sphère de coordination lors de la conversion de spin (*figure I-11*). Cette étude multi-échelle montre que le phénomène de conversion de spin débute avec la modification de l'état électronique de l'ion métallique, qui se répercute sur les liaisons Métal-ligand, puis s'étend à tout l'octaèdre de coordination. Ceci entraîne une modification globale de la molécule qui se propage tout au long de

χ l'arrangement cristallin en modifiant les contacts entre molécules. Cela induit une variation du volume de maille qui se répercute inévitablement sur le volume macroscopique du cristal.

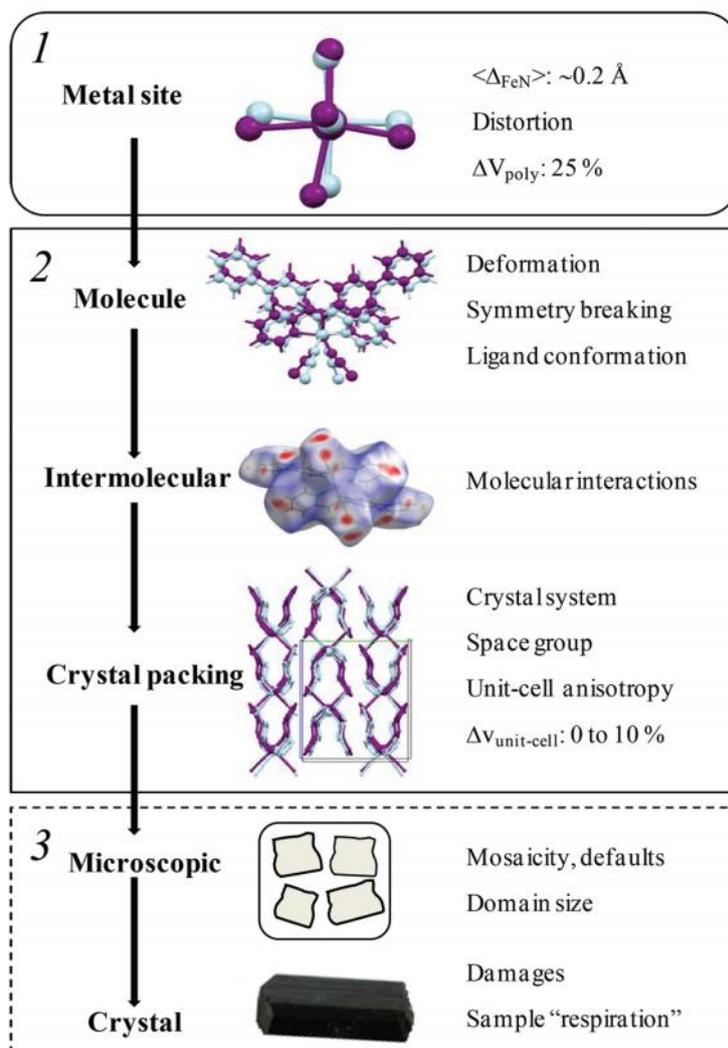


Figure I-11: Modifications structurales associées à la conversion de spin [72].

I.3. TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR LA PRESSION

En plus de l'effet de température, l'équilibre HS \leftrightarrow BS est particulièrement sensible à des changements de conditions extérieures telles que la pression ou l'application d'un stimulus comme le champ magnétique ou une irradiation lumineuse comme nous l'avons évoqué ci-dessus. En effet, la première étude de l'effet de pression sur la transition de spin remonte à presque 40 ans. Un des pionniers en la matière est Ewald dont les travaux remontent à 1969 [73]. Il a été logiquement admis que l'application de la pression avait pour première conséquence, la stabilisation de l'état BS du fait de son plus petit volume. Ce qui entraîne donc un déplacement de la température de transition vers les hautes températures.

Ce phénomène peut être interprété qualitativement dans l'approximation du champ moyen [74-76]. Dans cette approximation, la dépendance de la température de transition vis-à-vis de la pression obéit à la loi de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} = \frac{\Delta V}{\Delta S_{HL}} \quad \mathbf{I.3.1}$$

Cette relation reflète l'influence du changement de volume de la maille cristalline sur la dépendance en pression de la température $T_{1/2}$. L'effet de la pression sur la transition de spin est déterminé par l'ampleur de la variation de volume de l'unité cellulaire par molécule présentant une transition de spin, ΔV et par les interactions intermoléculaires des énergies libres $F_{int}(\gamma, T)$. Ainsi, la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs à pression externe P , est définie comme:

$$\Delta G = \gamma \Delta F_{HL} + F_{int}(\gamma, T) - TS_{mix}(\gamma) + \gamma P \Delta V \quad \mathbf{I.3.2}$$

Avec γ = la fraction molaire HS; ΔF_{HL} = la variation des énergies libres due à la transition de spin,

$$S_{mix} = -k_B [(1-\gamma) \ln(1-\gamma) + \gamma \ln(\gamma)] \quad \text{et} \quad F_{int}(\gamma, T) = \Delta S \gamma - \Gamma \gamma^2 \quad \mathbf{I.3.3}$$

Δ et Γ représentent, respectivement, le déplacement d'énergie et le coefficient de coopérativité [75]. La variation des énergies libres est exprimée sous la forme:

$$\Delta F_{HL} = \Delta H(T_{1/2}) - T \Delta S_{HL} \quad \mathbf{I.3.4}$$

Ici, $\Delta H(T_{1/2})$ et ΔS_{HL} représentent, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système à pression atmosphérique.

A l'équilibre thermodynamique du système, la condition : $(\partial G / \partial \gamma)_{TP} = 0$, permet de décrire l'influence de la pression sur la transition de spin *via* l'équation I.4.5:

$$T = \frac{(\Delta H(T_{1/2}) + \Delta S + P \Delta V - 2\Gamma)}{k_B \ln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S_{HL}} \quad \mathbf{I.3.5}$$

L'approche thermodynamique de la transition de spin sous pression externe peut être étendue aux systèmes dilués assujettis à des pressions internes [77]. L'équation I.9 a permis d'expliquer la variation de $T_{1/2}$ sous l'effet de la pression.

Aujourd'hui, différentes techniques ont été utilisées; des mesures de susceptibilité magnétiques, [78-83] d'absorption et de réflectivité optiques ou de Mössbauer [84-86].

Ces études confirment, en général, l'augmentation de la température de transition par application de la pression. La **figure I-12** rapporte le comportement magnétique sous pression des complexes $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$.

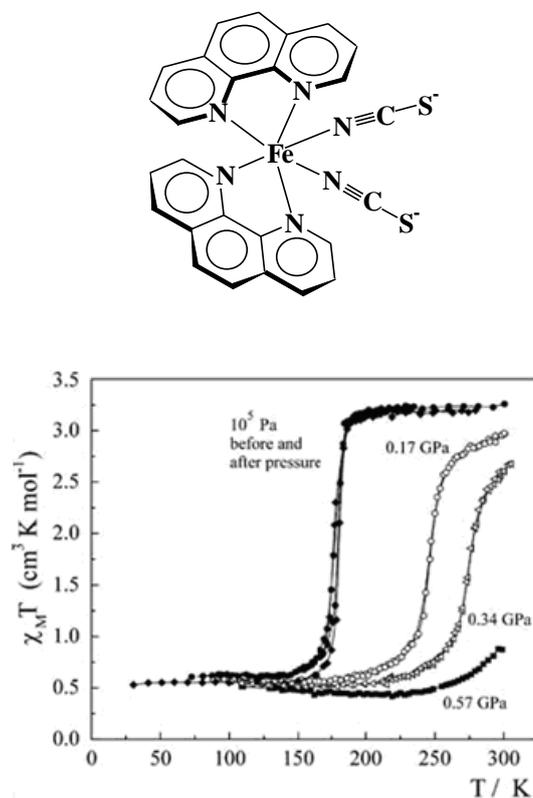


Figure I-12: Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions appliquées sur le système $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [87].

Toutefois, certains composés, et pour des raisons encore mal comprises à ce jour, présentent des comportements atypiques [88,91] notamment une diminution de $T_{1/2}$ quand la pression appliquée augmente. Ce comportement trouverait son origine dans une transition structurale induite sous pression [87,91,94]. Les complexes $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [88,89] et $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ sont une parfaite illustration de ce comportement atypique. Enfin pour le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ [90], il a été observé que l'influence de la pression engendre une modification irréversible des propriétés de transition de spin.

I.4. TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR LE CHAMP MAGNETIQUE

De même que pour la pression, le principe de l'influence d'un champ magnétique est simple: favoriser l'état le plus magnétique. Une TS est une transition entre deux états magnétiques différents: diamagnétique et paramagnétique dans le cas du Fe(II). L'application d'un champ magnétique doit donc favoriser l'état HS, état le plus magnétique.

En 1982, Sasaki et Kambara [95] ont réalisé une étude théorique sur la perturbation engendrée par un champ magnétique statique fort (100 Tesla). Cette théorie, basée sur un effet Jahn-Teller coopératif, n'a pas été confirmée par des expériences, mais reste la première à faire référence à l'action d'un champ magnétique.

En 1983, Spiering et ses collaborateurs [96] réalisent des expériences en champ statique (5,5 Tesla) sur un composé de référence, le $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, montrant ainsi un déplacement vers les basses températures de 0,11 K (*figure I-13*). Ils modélisent ce comportement et estiment ce déplacement en température à 0,1K. Celui-ci est bien sûr fonction de l'intensité du champ appliqué. Enfin, en 1991, Lejay et coll. appliquent un champ de 22T sur un composé du Co(III) et observent un déplacement de 0,6 K [97]

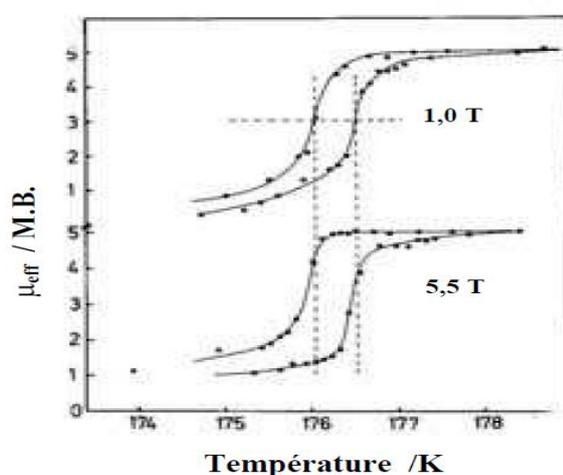


Figure I-13: Influence d'un champ magnétique statique sur la transition de spin thermique du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [96].

Récemment, 32T ont été appliqués sur le $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, à l'aide d'un champ magnétique pulsé [98]. En se plaçant au pied de la TS du composé, l'application d'un pulse a permis d'accroître la proportion d'état HS. Ce phénomène a été observé tout au long de la branche ascendante, BS \rightarrow HS (*figure I-14*). Un modèle basé sur le champ moyen a été proposé [98].

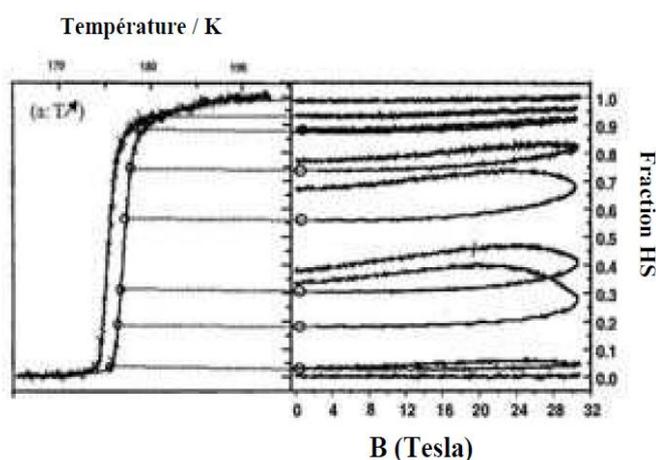


Figure I- 14: Influence d'un champ magnétique pulsé sur la transition de spin thermique du composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [98].

I.5. TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE

II.5.1. Présentation du phénomène

Le photomagnétisme des complexes à TS, c'est-à-dire le changement de leurs propriétés magnétiques induit par la lumière, est une propriété fascinante qui soulève de nombreuses questions fondamentales et qui, de plus, promet une large gamme d'applications, dans le domaine de l'optoélectronique (e.i domaine des matériaux thermochromes) ou de la nano-photonique par exemple [99,100]. Il existe différentes familles de composés moléculaires, organiques ou inorganiques photocommutables. Les plus connus et les plus étudiés sont [101]:

- ❖ Les composés à transition de spin à base de Fe(II)
- ❖ Les composés à transfert de charge métal-ligand: la famille des nitroprussiates [101, 102, 103].
- ❖ Les composés à transfert de charge métal-métal: les analogues des bleues de prusse [104-107].
- ❖ Les complexes à ligands photo-isomérisables [108-110]. Les complexes de Co(II) catécholates [111-117].

L'action de la lumière est plus complexe que celle des autres paramètres physiques. C'est un moyen qui induit la TS en agissant soit sur le ligand (LD-LISC), soit directement sur le métal (LIESST), à l'aide de rayonnements UV et visible. Notons également l'effet SOXIESST [118] (Soft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping) qui permet d'agir sur le métal pour passer de l'état BS à l'état HS par un rayonnement X "doux", d'énergie supérieure à celle d'une lampe standard (710 eV contre ~2-3eV pour les lampes UV-Visible). Enfin, l'effet NIESST (Nuclear Decay-Induced Excited Spin-State Trapping) est analogue à l'effet LIESST, mais la source lumineuse excitatrice est ici "interne". Cette source provient de la désintégration radioactive d'atomes de ^{57}Co présents dans le matériau, en ^{57}Fe [119].

L'un des objectifs majeurs est évidemment, l'obtention d'un effet photo-induit avec une durée de vie très longue à température ambiante, actif à l'état solide, photoréversible et présentant une très faible fatigabilité (c'est-à-dire une grande cyclabilité). Trois stratégies sont aujourd'hui développées, dans le domaine des matériaux à transition de spin, pour atteindre de tels objectifs.

- 1) celle fondée sur l'effet LD-LISC (Ligand Driven-Light Induced Spin Change) où le ligand organique est photosensible [109,110].

2) celle fondée sur la photo-commutation au centre de l'hystérèse thermique et, [114,120, 121,122].

3) celle qui consiste à augmenter la durée de vie de l'état photo-induit par effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) [45] [123,125].

Nous reviendrons plus en détails sur ces deux phénomènes à savoir : le LIESST et le LD-LISC dans les paragraphes suivants.

I.5.2. L'effet LIESST

I.5.2.1 Présentation du phénomène

Historiquement, l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) a été décrit en phase solide. Toutefois, un examen attentif de la littérature montre un certain nombre d'études antérieures décrivant des effets photo-induits en phase liquide.

D'abord mis en évidence en phase liquide [126], le phénomène de photocommutation à l'état solide a ensuite été démontré sur le complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ en 1984 [127]. A basse température, alors que le complexe est dans l'état stable BS, il est possible, par irradiation lumineuse, d'induire une SCO vers un état HS photo-induit, noté HS*. Par la suite ce phénomène a été nommé **l'effet LIESST**, pour Light-Induced Excited Spin-State Trapping. En effet, l'état HS* piégé à basse température est métastable, et, par exemple, dans le cas du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, sa durée de vie à 20K est supérieure à 11 jours .

Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est régi par le diagramme énergétique du complexe. Par exemple, dans le cas du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, l'irradiation à 514,5 nm apporte l'énergie nécessaire pour induire la transition électronique de l'état singulet BS $^1\text{A}_1$ à l'état singulet excité $^1\text{T}_1$, qui relaxe ensuite rapidement vers un état triplet intermédiaire plus stable, l'état $^3\text{T}_1$, puis finalement vers l'état quintuplet $^5\text{T}_2$ HS* métastable d'énergie plus basse (**Figure I-15**). A basse température, le système est piégé dans cet état HS* métastable car la barrière énergétique à franchir pour transiter vers l'état BS stable est trop haute pour être franchie thermiquement, le système ne relaxe vers l'état BS que lentement, par effet tunnel [45].

Deux ans après la découverte de l'effet LIESST sur le $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, l'effet inverse, noté **effet reverse-LIESST**, est mis en évidence sur le même composé [128]. Ce phénomène consiste en la photo-commutation de l'état métastable photo-induit HS* vers l'état BS stable thermodynamiquement, par irradiation lumineuse. Une irradiation lumineuse du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans son état HS* à la longueur d'onde de 820 nm autorise la transition électronique de l'état HS* $^5\text{T}_2$ à l'état excité ^5E , qui relaxe rapidement vers l'état $^3\text{T}_1$ puis vers l'état BS $^1\text{A}_1$ (**Figure I-15**).

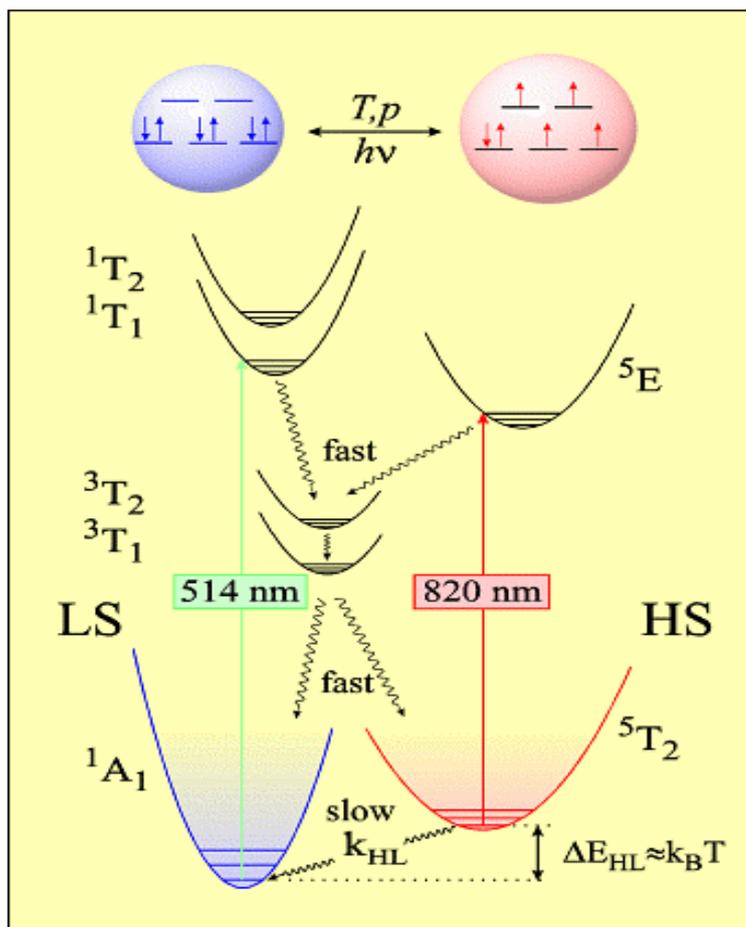


Figure I-15: Schéma du processus LIESST et du Reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs. [129,130].

De nombreuses études ont été menées pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans cette conversion optique de l'état BS vers l'état HS métastable. Outre les durées de vie de chacune des étapes, les modifications structurales ont été largement étudiées. Le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ en phase liquide étudié par Tribollet et coll. [131] ont montré que le processus de relaxation mettait en jeu une cascade d'états excités incluant les bandes de transfert de charge MLCT (*figure I-16.a*). Il apparaît que la vision est trop simpliste pour décrire la réalité. C'est pourquoi, les études de cristallographie résolues en temps (fs—ns) menées par Collet et coll. [132] ont montré qu'une description plus proche de la réalité nécessitait la prise en compte de deux coordonnées de réaction tenant compte à la fois de l'élongation /contraction de la molécule mais également de sa distorsion (*figure I-16.b*).

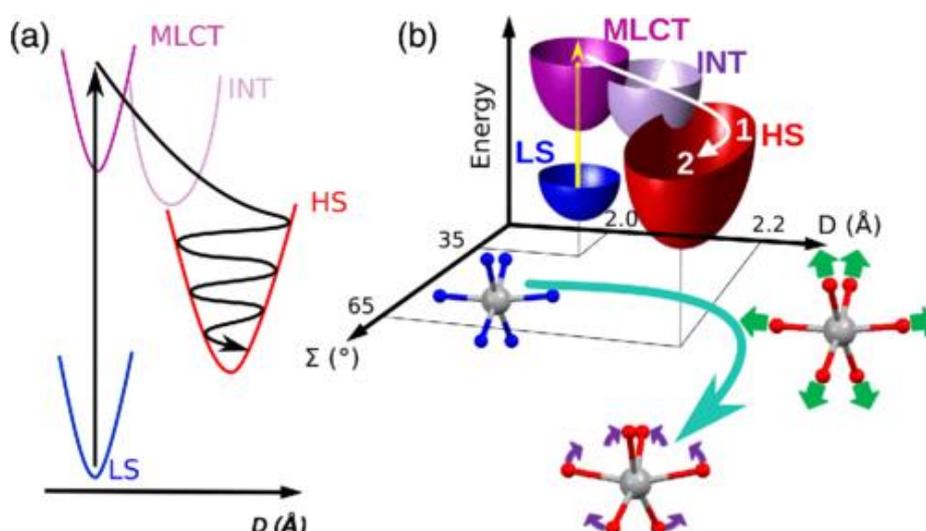


Figure I-16: Diagramme énergétique du processus de relaxation non radiative identifiés suite à une photo commutation pour le composé a) $\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2$ [133] $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$, [134], b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, [131].

Cette description au niveau de la molécule a été complétée par celle au niveau du solide (**figure I-17**). Plusieurs étapes ont été identifiées. La première, c'est la photoexcitation des ions Fe(II) à volume constant du réseau cristallin à des échelles de temps de l'ordre de quelques picosecondes (1). Puis, une expansion de la maille est observée en quelques nanosecondes (2). Cette expansion de la maille ainsi que la chaleur générée par le pulse de lumière conduit à faire transiter d'autres molécules vers l'état HS. Cette augmentation de fraction HS s'effectue en quelques microsecondes (3). Cela traduit clairement des effets non linéaires dus à la coopérativité. Enfin, l'état HS atteint étant métastable, ce dernier va relaxer vers l'état BS stable en quelques millisecondes (4). La population de l'état HS met donc en jeu des effets de photo-commutation associant, processus hors équilibre et effets thermiques.

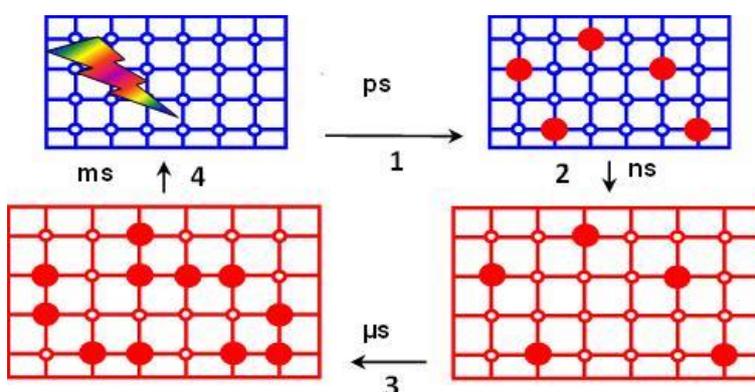


Figure I-17: Représentation schématique de l'évolution hors équilibre du système suite à l'excitation : Commutation (ps) (1) suivie d'une augmentation de suite à l'excitation (ns (2) et de température (μs) engendrant une commutation thermique (3) enfin retour à l'état initial [137.]

I.5.3. Transition de spin induite par une modification d'un ligand (LD-LISC)

L'effet LD-LISC, pour Ligand-Driven Light-Induced Spin Change, se base sur la modification photochimique du ligand pour obtenir une transition de spin photo-induite [135]. Le principe consiste à complexer un ion métallique avec un ligand sensible à la lumière. Sous irradiation lumineuse, le ligand subit des modifications structurales qui induisent une modification du champ de ligands du complexe, ainsi, c'est directement l'influence des propriétés structurales sur le champ de ligands qui est mise à profit dans cet effet.

Dans la littérature, ce phénomène a été rapporté dans le cas de composés à base de Fe(II) et Fe(III) avec des ligands contenant des fonctions pyridines ($-\text{CH}=\text{CH}-$) [136,138]. Le ligand stpy (avec stpy = 4-styrylpyridine) est de ce type : il subit une isomérisation partielle $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$ sous irradiation lumineuse (**Figure I-18.a**). De nombreux complexes présentant l'effet LD-LISC sont de la forme $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{X})_2]$, avec par exemple $\text{X} = \text{NCS}, \text{NCSe}, \text{NCBPh}_3$. Dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$, la forme *cis* est HS sur tout le domaine de température alors que la forme *trans* subit une SCO autour de 160K (**Figure I-18.b**) [138]. Le domaine de température utile est celui dans lequel les deux formes du complexe n'ont pas le même état de spin, à $T < 150\text{K}$ dans le cas du $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$. Pour ces températures, il suffit d'irradier le complexe *cis* HS à la longueur d'onde $\lambda_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$ pour qu'il s'isomérisse et transite en complexe *trans* BS, de même en irradiant celui-ci à la longueur d'onde $\lambda_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$, il retrouvera sa forme *cis* HS [138]. Un des points délicats à appréhender pour ce phénomène reste à ce jour la fatigabilité du matériau, soumis à d'extrêmes bouleversements structuraux lors du LD-LISC. Autrement dit, une isomérisation du ligand exerce de fortes contraintes spatiales qu'un réseau cristallin peut difficilement accepter.

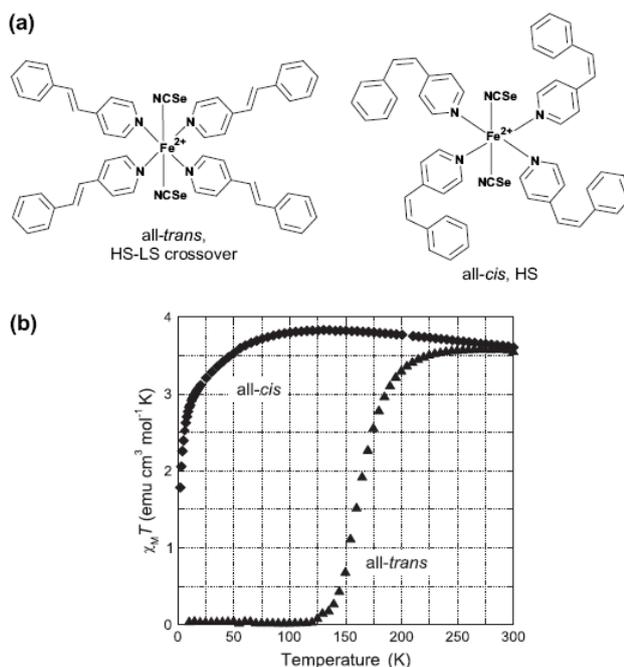


Figure I-18: Isomérisation cis/trans du ligand stpy dans le complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$ (a) et Propriétés magnétiques des deux formes du complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$ en fonction de la température (b).

I.5.4. Relaxation HS→BS

Le processus de relaxation cinétique a été étudié sur plusieurs composés; il s'agit du passage de l'état HS métastable à l'état BS. En 1980, Buhks a expliqué cela par la théorie multi phonon non adiabatique entre ces deux états de spin et chaque état est représenté par un puits de potentiel, la séparation horizontale entre ces deux puits ΔQ_{HL} est liée à la variation de longueur de liaison métal-ligand lors de la transition. La disposition verticale des deux puits correspond à l'énergie ΔE°_{HL} séparant les niveaux vibrationnels les plus bas en énergie de chacun de deux états haut spin et bas spin. La variation ΔE°_{HL} est assimilée à la variation d'enthalpie, ΔH , associée à la conversion de spin à la température nulle. La relaxation HS→BS est donc fonction de recouvrement entre les différentes fonctions d'onde des niveaux vibrationnels entre HS et BS. Il a été déterminé deux régions de relaxation en fonction de la température et de la population des niveaux vibrationnels, [139, 140].

- Une région activée thermiquement, à haute température, le processus de relaxation dépend fortement de la température. La constante de relaxation suit alors une loi de type Arrhenius.
- Une région à effet tunnel, à basse température, le processus de relaxation est indépendant de la température.

I.5.4.1. Systèmes peu coopératifs

Les systèmes peu coopératifs sont les systèmes à faibles interactions où les ions de Fe(II) sont éloignés les uns des autres. Pour les matériaux présentant ce caractère, les cinétiques de relaxations en fonction du temps à des températures constantes suivent souvent une loi exponentielle ou loi du premier ordre. Déjà en 1986, Hauser a fait une étude de relaxation sur des composés dilués $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ dont nous pouvons voir le comportement dans la **figure I-19** [141].

$$\gamma_{HS} = \exp[-k_{HL}(T)t] \quad \text{où} \quad k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \quad \text{I.5.1}$$

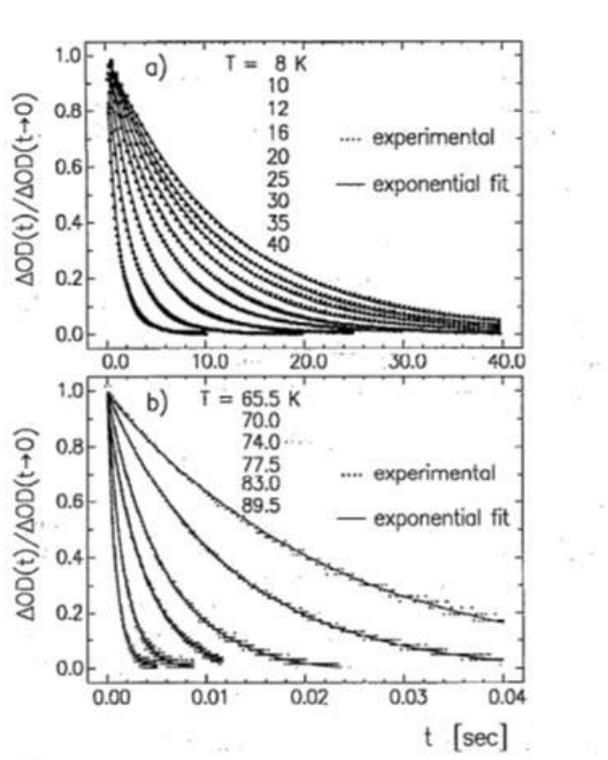


Figure I-19: Courbes de relaxations $HS \rightarrow BS$ du composé $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ à différentes températures [141]

Il arrive cependant que le comportement expérimental ne puisse être décrit par une exponentielle simple, mais plutôt par une distribution de lois exponentielles. C'est le cas par exemple des systèmes dilués pour lesquels la présence de défauts 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 », Hauser [142] a introduit une distribution gaussienne σ d'énergie d'activation E_a .

I.5.4.2. Systèmes coopératifs

Dans le cas de matériaux coopératifs, nous avons évoqué que la présence d'interactions intermoléculaires fortes génère des phénomènes non-linéaires notamment responsables du caractère abrupt des transitions. Cet effet « domino » dû à la coopérativité a aussi un impact sur les relaxations HS \rightarrow BS comme l'illustre la **figure I-20**. Ainsi, aux temps courts, la relaxation est ralentie comparé à une exponentielle simple alors qu'elle est accélérée aux temps longs. L'explication avancée pour ce comportement sigmoïdal des courbes de relaxation est qu'au 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 « domino » se met en place comme un reflet de la pression interne exercée par le sous-réseau BS sur le réseau HS [143]. La relaxation est donc auto-accelérée. De manière générale, plus la pression interne augmente, plus la relaxation HS \rightarrow BS s'accélère.

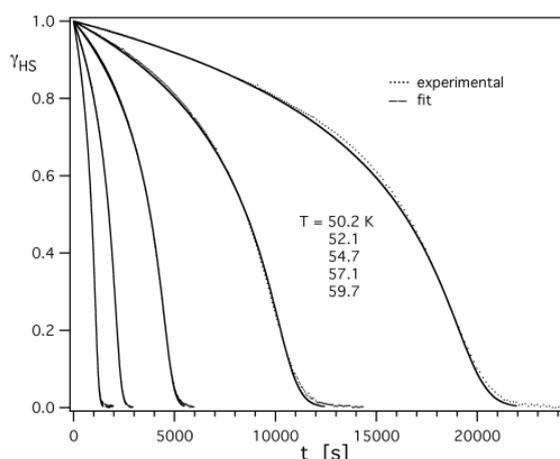


Figure I-20: Relaxations sigmoïdales HS-BS pour le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ [143].

Pour rendre compte de ce comportement sigmoïdal, Hauser [143] a étudié l'évolution des spectres optiques en fonction de la relaxation. Il a constaté que la différence d'énergie ΔE_{HL}° variait en fonction de la fraction de molécules converties. Cela se traduit par une variation de l'énergie d'activation au cours de la relaxation (**figure I-20**). Les interactions coopératives ont tendance à stabiliser l'état HS. Au début de la relaxation, l'énergie d'activation est donc maximum. Au cours de la relaxation, la population de l'état BS déstabilise l'état HS par pression interne entraînant une diminution de l'énergie d'activation.

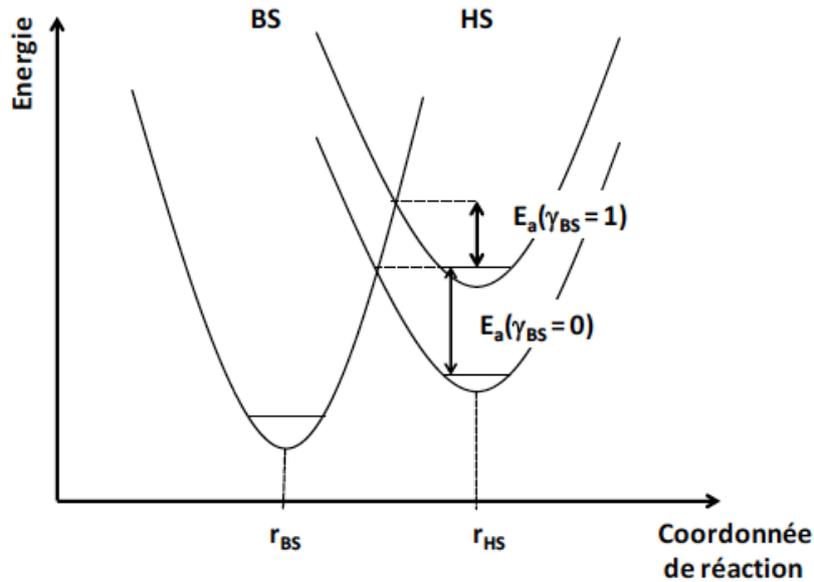


Figure I-21: Déplacement du puits de potentiel HS avec augmentation de la fraction BS.

Pour décrire cette variation d'énergie d'activation, Hauser a introduit un terme d'auto-accelération, $\alpha(T)$, dans les équations de relaxation :

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS} \quad \text{I.5.2}$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{HS})] \quad \text{I.5.3}$$

$$\alpha(T) = \left[\frac{E_a^*}{k_B T} \right] \quad \text{et} \quad k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad \text{I.5.4}$$

k_{HL} est la constante de vitesse lors du passage de $HS \rightarrow BS$ et dépend de la fraction haut spin γ_{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-accelération $\alpha(T)$.

Contrairement à un comportement exponentiel simple, la constante de relaxation dépend non seulement de la température, mais aussi de la fraction BS 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^* relié au terme d'auto-accelération $\alpha(T)$. 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 γ_{BS} ou γ_{HS} varie suivant les équations I.5.5 et I.5.6:

$$E_a(\gamma_{BS}) = E_a(\gamma_{BS} = 0) - E_a^* \cdot \gamma_{BS} \quad \text{I.5.5}$$

$$E_a(\gamma_{HS}) = E_a(\gamma_{HS} = 1) - E_a^* \cdot (1 - \gamma_{HS}) \quad \text{Equation I.5.6}$$

Pour comparer les propriétés photomagnétiques de différents complexes, la «**procédure T(LIESST)**» qui mesure la température au-dessus de laquelle l'effet photomagnétique est effacé dans le matériau est introduite en 1998. Les effets cinétiques de relaxation étant considérables, la T(LIESST) est mesurée selon un protocole précis: l'état HS* est obtenu à 10 K par irradiation lumineuse, puis l'irradiation est stoppée et la température est élevée à la vitesse de 0,3 K.min⁻¹. A basse température, la relaxation HS* BS est régie par effet tunnel, à plus haute température cette relaxation est activée thermiquement, et est bien plus rapide. La température correspondant au point d'inflexion de la courbe représentant l'évolution de la fraction HS en fonction de la température est nommée T(LIESST) (*Figure I-22*) [131,132].

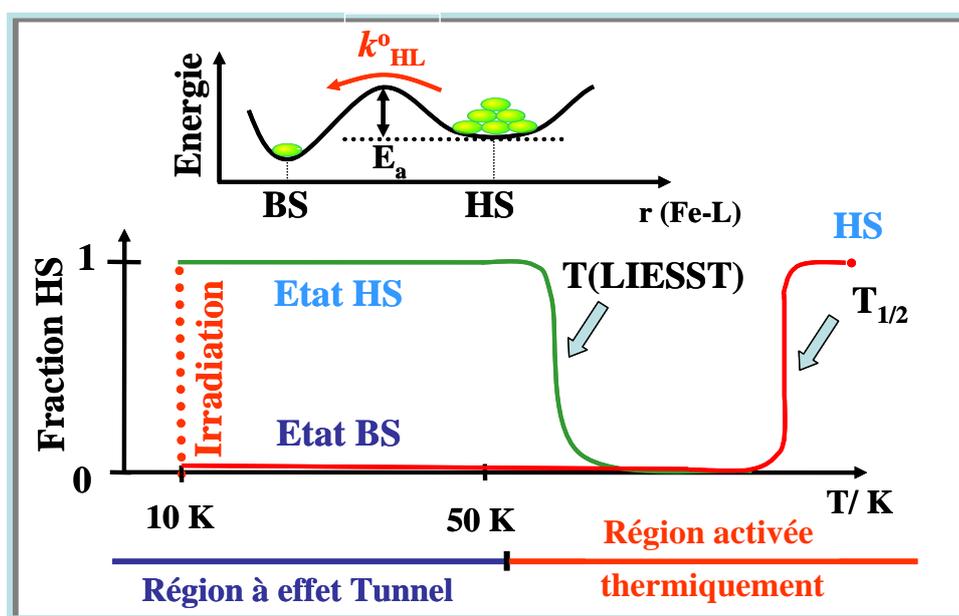


Figure I-22: Représentation schématique du protocole expérimental de mesure du T(LIESST)

I.5.5. Photo-commutation dans l'hystérèse

Une autre approche intéressante est de travailler au sein de la boucle d'hystérésis d'un matériau à conversion de spin surtout lorsqu'elle est centrée à température ambiante. En effet, au cœur de l'hystérésis, il est attendu que les états BS et HS soient thermodynamiquement stables. La première étude par irradiation pulsée (8 ns) au centre de l'hystérésis thermique a porté sur le complexe [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] [121] (*figure I-23.a*). En 2005, la photocommutation réversible a été décrite par Boussekssou et coll. [122] (*figure I-23.b*) à température ambiante. Cette expérience fut menée sur un complexe d'architecture tridimensionnelle [Fe(pyrazine){Pt(CN)₄}] à l'aide d'une impulsion laser de 8 ns.

L'observation d'une photocommutation réversible est très prometteuse pour des applications dans le stockage d'information, par exemple. Cependant, ceci impose l'obtention de matériaux avec une hystérese large d'environ 100 K centrée autour de la température ambiante. De nombreuses équipes tentent aujourd'hui par la synthèse de maîtriser les interactions intermoléculaires pour accéder à ces propriétés

Actuellement, la réversibilité du processus fait débat car elle va à l'encontre de l'explication principalement admise qui est qu'une irradiation pulsée induit un effet de chauffage bref et local de l'échantillon lui permettant de franchir la courbe d'hystérese.

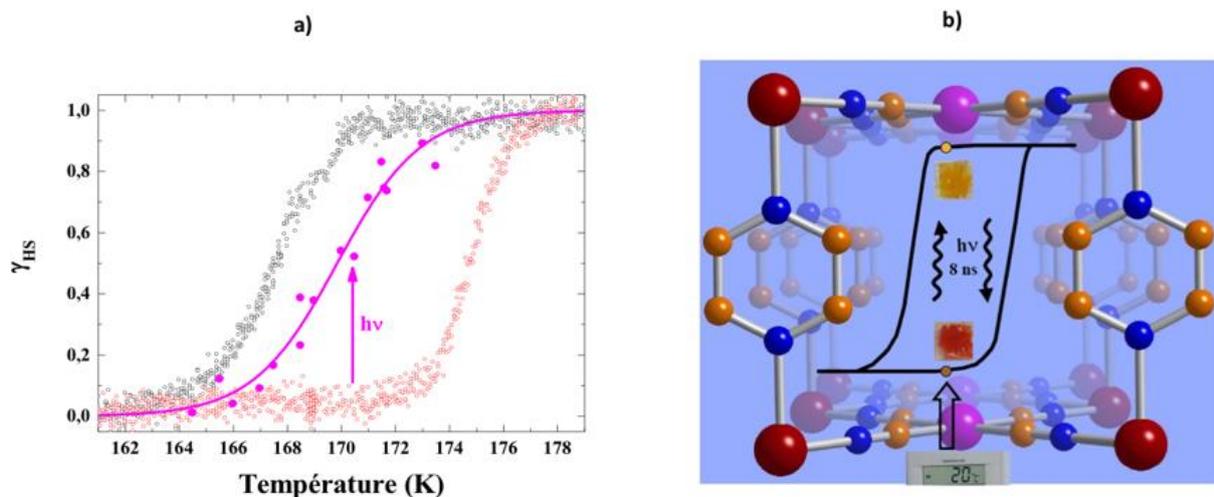


Figure I-23: Photocommutation dans l'hystérese thermique obtenue par laser pulsé [121,122].

Cependant, l'application de ce phénomène, qui dépend de la largeur de l'hystérese, est un sujet de recherche à part entière pour l'améliorer

I.6. EN RESUME

L'objectif de ces rappels sur le phénomène de transition de spin est de dégager quelques notions fondamentales pour la compréhension des tenants et aboutissants du travail rapporté dans ce manuscrit. Ainsi, bien que le phénomène de TS soit de nature purement électronique, le comportement d'un assemble de molécules en phase solide est fortement dépendant de la nature des interactions intermoléculaires. Par ailleurs, il ressort que différents stimuli externes peuvent être utilisés pour induire le phénomène de transition de spin. Nous avons présenté notamment les effets de la température et de la pression. La transition de spin peut être induite également par le champ magnétique et la lumière. Au travers de ces rappels, il ressort aussi, que les processus de relaxation $HS \leftrightarrow BS$ étaient fortement dépendants de la nature des interactions. Les composés peu coopératifs présentent des relaxations obéissant à une cinétique du premier ordre, plus ou moins "étirée" en raison d'inhomogénéités de constitution. Les composés coopératifs, quant à

eux, sont très sensibles aux pressions internes et présentent un comportement sigmoïdal. Nous devrions retrouver une telle tendance en examinant le comportement des systèmes étudiés dans la deuxième partie de ce manuscrit.

I.7. STRATEGIE DE RECHERCHE

Au fil des années de nombreux travaux ont été consacrés à étudier la notion de coopérativité associée au phénomène de TS. Plusieurs approches sont envisagées pour contrôler la taille et les propriétés des matériaux. L'ingénierie moléculaire basée sur l'approche dite « *bottom-up* », consistant en la synthèse raisonnée, étape par étape, de complexes polynucléaires de fer(II) est sans nul doute la plus utilisée. On distingue deux démarches à ce jour: l'approche dite « polymérique » et l'approche dite « supramoléculaire » (*Figure I-24*). La première consiste à créer des systèmes coopératifs à travers des liaisons covalentes entre les sites Fe(II). Il s'agit ainsi de composés polynucléaires et de polymères de coordination. L'approche supramoléculaire consiste, quant à elle, à créer une forte coopérativité dans un réseau cristallin, sur la base d'une multitude de liaisons dite « faibles » de type hydrogène et/ou π - π .

Cette approche présente l'avantage de pouvoir façonner et contrôler le nombre d'atomes de fer(II) présents dans le cluster, en vue par exemple d'optimiser les propriétés magnétiques et photomagnétiques. Il est toutefois important de garder en mémoire qu'à ce jour, le nombre de complexes polynucléaires reste limité. Si l'on souhaite synthétiser, étape après étape, un cluster polynucléaire de fer, plusieurs pré-requis sont nécessaires. Tout d'abord, nous devons disposer d'une brique mononucléaire de fer(II) qui présente des propriétés de transition de spin et/ou photomagnétiques. Cette brique de départ doit pouvoir s'assembler avec d'autres briques mononucléaires de fer(II), éventuellement après modifications chimiques plus ou moins importantes des ligands. Ces modifications chimiques autour de la brique doivent laisser intactes les propriétés de transition de spin et photomagnétiques de la molécule.

L'objectif de cette thèse est, partant d'une brique convenablement choisie, d'étudier l'influence d'une modification des ligands sur les propriétés de cette molécule.

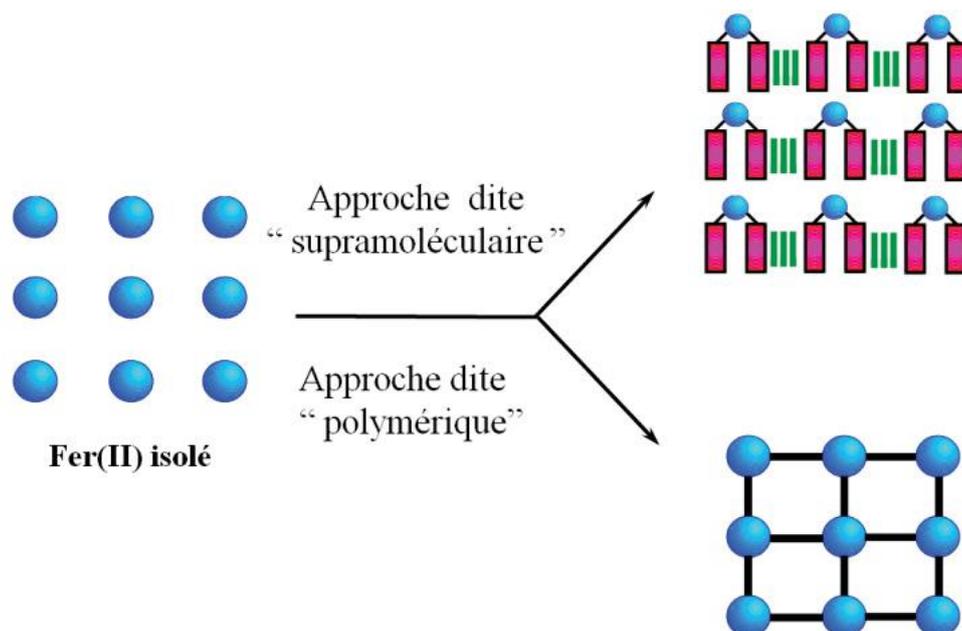


Figure I-24: Représentation schématique des approches dites "supramoléculaire" et "polymérique".

RERERENCES I

- [1] L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad Naz. Lincei* (1931), 13, 809.(a); L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, A (1932), 15, 266. (b); L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, B (1932), 15, 329.(c); L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1937), 70, 2067.(d)
- [2] J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A.*, (1956), 23, 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 (a); H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* (1976), 18, 293 (b).
- [6] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc. A.* (1964), 280, 235.
- [7] K. A. Reeder, E.V. Dose, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* (1978), 17, 1071. (a); M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 131. (b); H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishihiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. (Dalton Trans)* 1987, 1341. (c); S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorg. Chem.* (1996), 35, 4676 (d).
- [8] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1989), 1322. (a); M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids* (1993), 54 (4), 421 (b).
- [9] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 7883. (a); M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 96, 7669. (b); D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* (1987), 6, 1912 (c).
- [10] R. C. Stouter, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* (1966), 5, 1167 (a); J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* (1984), 23, 589 (b); J. Zarembowitch, *New. J. Chem.* (1992), 16, 255 (c); J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* (1994), 33, 5535 (d); K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 5457 (e).
- [11] P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* (1981), 103, 241 (a); L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 3503 (b).
- [12] W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979), 700 (a); P. Gütllich, B.R. Mc Garvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* (1980), 19, 3704 (b); W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1982), 21, 915 (c); G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* (1984), 23, 2722 (d); W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* (1987), 26, 3977.(e).
- [13] P. Gütllich, H. A. Goodwin (Eds.), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, III*, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 233, Springer-Verlag.
- [14] M. A. Halcrow (Ed), *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, (2013), Wiley-Blackwell
- [15] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40, 3313-3335.
- [16] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40, 4119.
- [17] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, (2011), 255, 485-546.
- [18] O. Roubeau, *Chem. Eur. J.*, (2012), 18, 15230.
- [19] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2013), 670.
- [20] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.*, (2013), 9, 342.
- [21] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mat.* (1992), 4, 718.
- [22] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 235, 221.
- [23] P. Gutlich, S. Odar, Fitzsimm.Bw, N.E. Erickson, *Radiochimica Acta.*, (1968), 10/3-4 147.

- [24] P. Gütllich, R. Link, A.X. Trautwein., Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry, Springer, Berlin, (1978).
- [25] L. Wiehl, G. Kiel, P. Gutlich, *Zeitschrift Fur Kristallographie.*, (1985), 170/1-4, 195.
- [26] V. Legrand, S. Pillet, C. Carbonera, M. Souhassou, J. F. Letard, P. Guionneau, C. Lecomte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007), 36, 5693.
- [27] A. Bousseksou, J.J. McGarvey, F. Varret, J.A. Real, J.P. Tuchagues, A.C. Dennis, M.L. Boillot, *Chemical Physics Letters.*, (2000) 318/4-5 409.
- [28] N. O. Moussa, G. Molnar, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.*, (2005) 402/4-6 503.
- [29] E. W. Muller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gutlich, *Inorg. Chem.*, (1983), 22/14, 2074.
- [30] S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorg. Chem.*, (1996), 35/16, 4676.
- [31] M. Sorai, S. Seki, *Journal of the Physical Society of Japan.*, (1972), 33/2, 575.
- [32] M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, (1993), 54/4, 421.
- [33] J. A. Rodriguez-Velamazán, M. Castro, E. Palacios, R. Burriel, J. S. Costa, J. F. Letard, *Chemical Physics Letters.*, (2007), 358/4-6 435.
- [34] W. Morscheidt, J. Jętic, E. Coddjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant- Machado, F. Varret, *Measurement Science & Technology* .,(1998), 9/8, 1311.
- [35] J. Jętic, N. Menendez, A. Wack, E. Coddjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, *Measurement Science & Technology.*,(1999), 10/11, 1059.
- [36] K. Boukheddaden, E. D. Loutete-Dangui, M. Koubaa, C. Eypert, in: H. Arwin, U. Beck, M. Schubert (Eds.); Wiley-V C H Verlag GmbH, Stockholm *4th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE- 4)*, SWEDEN, (2007), 1003.
- [37] E. D. Loutete-Dangui, E. Coddjovi, H. Tokoro, P. R. Dahoo, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, *Physical Review B.*, (2008), 9 /1, 78.
- [38] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jętic, Y. Garcia, A. D. Naik, J. C. Ameline, E. Collet, *Inorganica Chimica Acta.*, (2008), 361/14-15, 4055.
- [39] P. Gütllich, H. A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds. *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
- [40] R. C. Stouter, D.W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* (1966), 5, 1167 (a); J. Zarembowitch, O.Kahn, *Inorg. Chem.* (1984), 23, 589 (b); J. Zarembowitch, *New. J. Chem.* 1992, 16, 255 (c); J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* (1994), 33, 5535 (d); K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 5457 (e).
- [41] H. L. Schäfer et G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*, Wiley - Interscience (1969), 60 (a); C. K. Jørgensen, *Thèse de l'université de Copenhague*, 1957 (b); E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* (1967), 6, 48 (c).
- [42] G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues dans *Magnetism: A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers (1996), 335, Dordrecht, Les Pays-Bas, (a); J.R. Sams, J.C. Scott, T.B. Tsin, *Chem. Phys. Lett.* (1973), 18, 451 (b).
- [43] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* (1985), 85, 219.
- [44] Y. Tanabe, S. Sugano, H. Kamimura, *Pur Appl. Phys.*, (1970), 33.
- [45] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 234, 155.
- [46] M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *Journal of the American Chemical Society* (1974), 96/25, 7666.
- [47] H. Toftlund, *Coordination Chemistry Reviews.*, (1989), 94, 67.
- [48] P. Gutlich, H. Koppen, H. G. Steinhäuser, *Chemical Physics Letters.*, (1980), 74/3, 475.
- [49] J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M. C. Munoz, *Coordination Chemistry Reviews.*, (2003), 236/1-2, 121.

- [50] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J.-F. Létard, A. Bousseksou, *Angew Chem. Int. Ed.*, (2012), 51, 3910.
- [51] K.S. Murray, C.J. Kepert, *Top. Curr. Chem.* (2004), 195, 233.
- [52] H. Köppen, E. N. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, (1982), 91, 348.
- [53] H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár, *Phys. Rev B.*, (2011), 84, 144107.
- [54] K. S. Murray, C. J. Kepert, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 233, 195.
- [55] A. Kaiba, H. J. Shepherd, D. Fedoui, P. Rosa, A. E. Goeta, N. Rebbani, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Dalton. Trans.*, (2010), 39, 2910.
- [56] H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2012), 14, 5265.
- [57] P. Guionneau, J. F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. Goeta, J. A. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, (1999), 9, 985.
- [58] S. Lakhlofî, Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons): nouvelles approches, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2013).
- [59] P. Gülich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 1, 233.
- [60] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, (1993), VCH publishers: New York.
- [61] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, (1972), 56, 2142.
- [62] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, (1974), 35, 555.
- [63] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1994), 33, 2024.
- [64] M. Sorai, J. Enslin, P. Gülich, *Chem. Phys.*, (1976), 18, 199.
- [65] P. Gülich, R. Link, H. G. Steinäuser, *Inorg. Chem.*, (1978), 17, 2509.
- [66] P. Gülich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.*, (1979), 70, 3977.
- [67] H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1993), 234, 275.
- [68] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), 131, 11498.
- [69] V. Legrand, S. Pillet, M. Souhassou, N. Lugan, C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), 128, 13921.
- [70] P. Ganguli, P. Gülich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.*, (1982), 21, 3429.
- [71] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matter.*, (1989), 1, 10089.
- [72] P. Guionneau, *Dalton trans.*, (2014), 43, 382.
- [73] A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White, *Inorg. Chem.*, (1969), 8, 1837.
- [74] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E.W. Müller, P. Gülich, *J. Chem. Phys.*, (1982), 68, 65.
- [75] E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, (1983), 95, 163.
- [76] P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids.*, (1987), 48, 517.
- [77] C. P. Köhler, R. Jakobi, E. Meisner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids.* (1990), 51, 239.
- [78] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J. F Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, (1998), 294, 545.
- [79] J. Gaultier, T. Granier, B. Gallois, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Hight. Press.Res.*, (1991), 7, 336.
- [80] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A Real, J. Zarembowitch, *Inorg.Chem.*, (1993), 32, 5305.
- [81] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. Goeta, J. F. Létard, J. A-K Howard, J. Gaultier, D. C. Chasseau. *R. Acad. Sci. Series II. C.*, (2001), 4, 161.
- [82] P. Gülich, H. A. (Eds.) Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr.Chem, Springer-Verlag.*, (2004), 233.
- [83] Y. Garcia, P. Gülich, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 49, 234.
- [84] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1996), 28, 6217.
- [85] E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, *C. R. Acad. Sci. Chim.*, (2001), 4, 181.

- [86] P. Adler, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids.*, (1989), 50, 587.
- [87] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, S. Niel Reiman, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem.Eur. J.*, (2004), 10, 1291.
- [88] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schimtt, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B*, (2000), 104, 5045.
- [89] E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, *C. R. Acad. Sci. Chim.*, (2001), 4, 181.
- [90] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, (1998), 294, 545.
- [91] G. G. Levchenko, V. Ksenofontof, A. V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gütllich, *Chem. Phys.*, (2002), 277, 125.
- [92] H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B*, (2004), 70, 184106.
- [93] P. Guionneau, HDR, Université Bordeaux 1, (2006).
- [94] F. Legac, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2008).
- [95] N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, (1982), 1, 1035.
- [96] P. Qi Spiering, Y. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, (1983), 101, 503.
- [97] J. Lejay, A.G.M. Jansen, P. Wyder, *Phys. Rev. B*, (1991), 43, 8196.
- [98] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* (2000), 13, 451.
- [99] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40, 3313.
- [100] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.*, (2006), 16, 2550.
- [101] P Gütllich, Y Garcia, T Woike, *Coord. Chem. Rev.*, (2001), 219-221, 839.
- [102] Z. Z Gu, O Sato, T Iyoda, K Hashimoto, A Fujishima, *J. Phys. Chem.*, (1996), 100, 18289.
- [103] J. Tritt-Goc, N. Pislewski, S. K. Hoffmann, *Chem. Phys. Lett.*, (1997), 268, 471.
- [104] M. Verdaguer, *Science.*, (1996), 272, 698.
- [105] N. Shimamoto, S. S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chem Lett.*, (2002), 31, 486.
- [106] N. Shimamoto, S. S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, (2002), 41, 678.
- [107] A. Bleuzen, V. Escax, J. P Itié, P. Münsch, M. Verdaguer, *C. R. Chimie.*, (2003), 6, 343 (a); A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdaguer, P. Münsch, J. P Itié, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2004), 43, 3728 (b).
- [108] J. S. Kolb, M. D. Thomson, M. Novosel, K. Sénéchal-David, E. Rivière, M. L. Boillot, H. G. Roskos, *C. R.Chimie.*, (2007), 10, 125.
- [109] M. L. Boillot, C. Roux, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 234, 261.
- [110] J. C Zarembowitch. C. Roux, *Brevet Français.*, (1992), 9205928.
- [111] D. M Adams, A Dei, A. L Rheingold, D. N Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), 115, 8221 (a); D. M. Adams, B Li, J. D Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.*, (1995), 34, 1481 (b); D. M Adams, D. N Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 11515 (c); D. M Adams, L Noodleman, D. N Hendrickson, *Inorg. Chem.*, (1997), 36, 3966 (d).
- [112] R. M Buchanan, C. G Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), 102, 4951.
- [113] F. Varret, M. Nogues, A Goujon, in: J.S. Miller, M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH. (2001), 257.
- [114] O. Sato, S. Hayami, Z-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, (2001), 874 (a); O. Sato, S. Hayami, Z-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima, *Phase Transitions*, (2003), 75, 779 (b); O Sato, *J. Photochem. Photobiol. C. Photo. Chem. Rev.*, (2004), 5, 203 (c).
- [115] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, 7195 (a); K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 9896 (b); K. Matsuda, M. Matsuo, S. Mizoguti, K. Higashiguchi, M. Irie, *J.Phys. Chem. B.*, (2002), 106, 11218 (c); K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie, *Inorg. Chem.*, (2004), 43, 482.
- [116] B. L. Feringa, R. A. Van Delden, N. Koumura, E. M Geerstsema, *Chem. Rev.*, (2000), 100, 1789.
- [117] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Tamai, T. Kawai, *Nature.*, (2002), 420, 759.

- [118] D. Collison, C.D. Garner, C.M. Mc Grath, J.F.W. Mosselmans, M.D. Roper, J.M.W. Seddon, E. Sinn, N.A. Toung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997), 4371.
- [119] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1994), 33, 2024 (a); P. Gütllich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1997), 305, 17 (b).
- [120] F. Renz, H. Spiering, H. A. Goodwin, P. Gütllich, *Hyperfine Interact.*, (2000), 126, 155.
- [121] E. Freysz, S. Montant, S. Létard, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, (2004), 394, 318.
- [122] S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. J. A. Zwick, Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2005), 44, 4069.
- [123] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, (1984), 105,1 (a); S. Decurtins, P. Gütllich, C. P Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 430 (b).
- [124] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, (1998), 37, 4432.
- [125] A. Hauser, P Gütllich, H Spiering, *Inorg. Chem.*, (1986), 25, 4245.
- [126] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. - Chem. Com.*, (1982), 16, 906.
- [127] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, (1984), 105, 14.
- [128] A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, (1986), 25, 4245.
- [129] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. chem. int. Ed.*, (1994), 2024.
- [130] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, (1995), 17, 17.
- [131] J. Tribollet, G. Gallé, G. Jonusauscas, D. Deldicque, M. Tondusson, J.F. Létard, E Freyz, *Chem Phys Lett.*, (2011), 42, 513.
- [132] E. Collet, C. Chong, A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, J. C Ameline, R. Bronisz, A Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, (2011), 29, 504.
- [133] E. Collet, A. Marino, M. Servol, R. Bertino, M. Lorenc, C. Mauriac, J. F Létard *Polyhedron.*, (2013), 66, 123.
- [134] H. Cailleau, M. Lorenc, L. Guérin, M. Servol, E. Collet, Buron-Le Cointe. *Acta. Cryst. A.*, (2010), 66, 189.
- [135] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O.Kahn, *Inorg. Chem.*, (1998), 37, 4432.
- [136] J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.)*, (2013), 19,475, Wiley-Blackwell, Chapter
- [137] J. Zarembowitch, C. Roux, *Brevet Français*, (1992), 9205928.
- [138] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, (1994), 33, 2273.
- [139] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), 102, 2918.
- [140] C. L Xie, N. D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), 109, 6981.
- [141] A. Hauser, A. Vef, Adler P, *J. Chem. Phys.*, (1991), 95, 8710.
- [142] A. Hauser, J. P. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phy. Lett.*, (1988), 152, 468.
- [143] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, (1992), 192, 65.

**PARTIE II: SYNERGIE ENTRE
STRUCTURE MOLECULAIRE
ET PROPRIETES PHYSIQUES**

II.1. INTRODUCTION

Aujourd'hui, le phénomène de transition de spin est 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 transition de spin ou une conversion de spin et, d'autre part, de fortes interactions intra- et intermoléculaires. Diverses stratégies ont été proposées afin de renforcer les interactions entre ions fer(II) et accroître la largeur de l'hystérèse thermique de façon contrôlée.

L'objectif de cette partie est de corréler les propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un système à sa structure moléculaire en jouant sur la distorsion de la sphère de coordination autour de l'ion fer(II) et l'intensité du champ cristallin autour de ce même centre métallique. En d'autres termes, il s'agira d'évaluer l'influence d'une modification chimique des ligands sur les propriétés magnétiques, optiques et photomagnétiques. Cette analyse s'inscrit dans le cadre plus général d'une recherche de compréhension des phénomènes qui gouvernent les processus qui fondent l'ingénierie moléculaire. A terme, le but est d'obtenir un certain nombre d'informations utilisables pour l'élaboration sur demande de systèmes polynucléaires à partir de molécules possédant des propriétés optimisées.

Ainsi, dans cette partie seront présentées les propriétés physico-chimiques de la série $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2\text{phen}]$ avec $\text{L} =$ pyridine ou dérivées de la picoline. La préparation de ces composés et leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques seront décrites, en portant une attention toute particulière aux effets de la structure moléculaire sur ces propriétés.

II.2. PRESENTATION ET PREPARATION DES COMPLEXES

$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2\text{phen}]$

II.2.1. Rappel de la Stratégie

L'objectif premier est de procéder à un choix judicieux d'une brique moléculaire présentant un certain nombre de caractéristiques, à savoir :

- une molécule neutre, afin d'éviter la présence d'anions dans la structure cristalline, difficilement contrôlables lors de l'éventuel assemblage moléculaire ;
- un complexe contenant des ligands labiles uniquement dans une seule direction, afin d'étudier, le plus rationnellement possible, l'influence du substituant sur les propriétés magnétiques.
- enfin, cette brique doit posséder des propriétés de transition de spin et de photo-commutation.

Si l'on étudie la littérature, deux familles de complexes mononucléaires respectent ce cahier des charges.

La première molécule est le composé $[\text{FeL}_5(\text{CN})_2]$ avec L un ligand macrocyclique de type base de SCHIFF, 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12,3,1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaène [1]. Cette molécule est représentée en **figure II.1-a**. Les systèmes à base de ligands de type base de SCHIFF seront étudiés dans la troisième et dernière partie de ce manuscrit.

Dans cette partie, nous nous focalisons sur le deuxième système $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_2\text{phen}]$. La **figure II.1-b** présente un schéma dudit système.

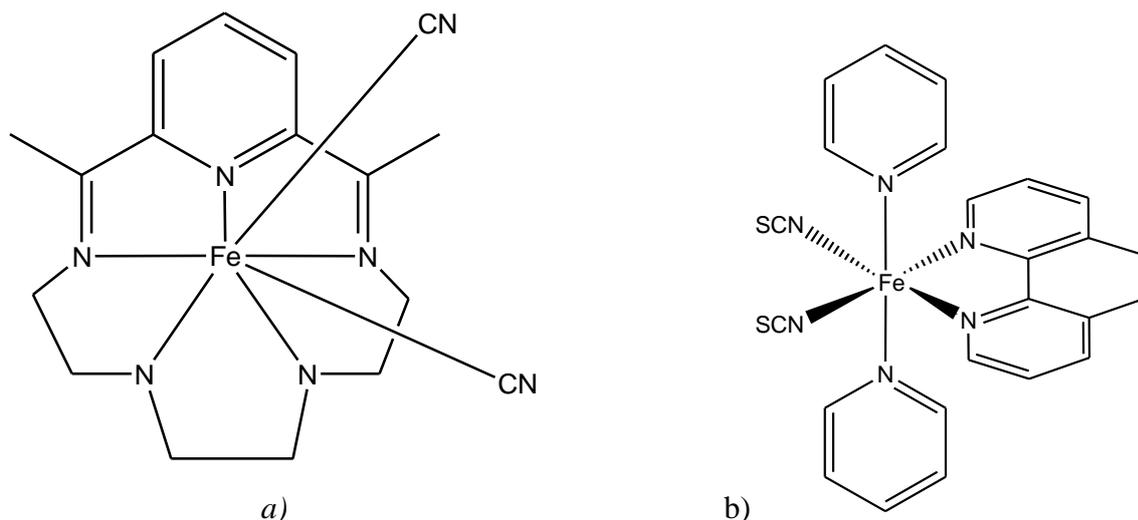
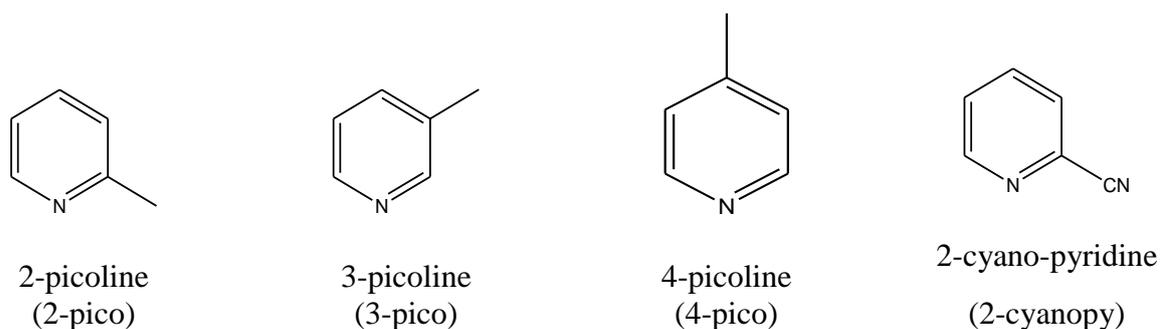


Figure II-1: a) Schéma du complexe $[\text{FeL}_5(\text{CN})_2]$, b) Système de base étudié.

La stratégie adoptée, consiste donc à choisir des ligands labiles uniquement dans une seule direction, afin d'étudier, le plus rationnellement possible, l'influence du substituant sur les propriétés de transition (magnétiques, photomagnétiques, et cristallographiques).

Nous avons dans un premier temps décidé de réaliser la synthèse du système $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et d'étudier ses propriétés magnétiques et photomagnétiques. Puis, nous avons, par la suite, réalisé des modifications de ce système au niveau des ligands pyridines, en remplaçant la pyridine par un des ligands ci-dessous (**figure II-2**).



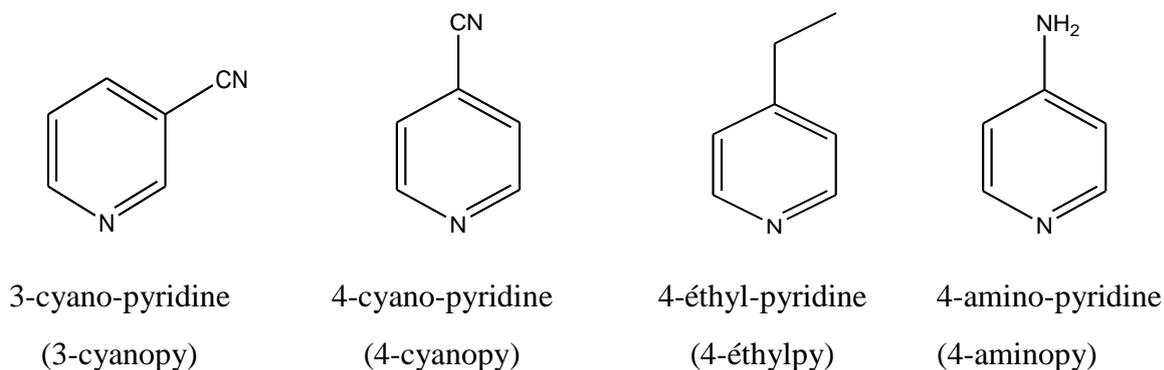


Figure II-2: Ligands utilisés dans la préparation des complexes

Les substituants et leurs positions respectives au sein du ligand pyridine ont été choisis dans l'optique de jouer sur deux facteurs :

- ☞ **la distorsion de la sphère de coordination autour de l'ion fer(II) et**
- ☞ **l'intensité du champ cristallin autour de ce même centre métallique.**

Ainsi, dans la série 2-, 3- et 4-picoline, le groupement/ substituant méthyl est progressivement éloigné du centre métallique. Dans le cas où ce groupement est proche du centre métallique (2-picoline), la répulsion stérique entre ce dernier et un ligand adjacent ou le centre métallique peut entraîner une distorsion de la sphère de coordination du métal. Des études antérieures [2] ont mis en évidence l'importance de cette distorsion sur la température de transition de spin thermique et sur l'effet LIESST. Un effet analogue est attendu avec la série 2-, 3-, 4-cyanopyridine.

Nous nous sommes par ailleurs focalisés, sur le caractère électroattracteur ou électrodonneur du substituant. La présence d'un groupement électroattracteur sur le cycle aromatique peut diminuer la densité électronique de l'azote du cycle aromatique, diminuant par la même occasion la force de la liaison Fe-N et le champ de ligand associés. Cette modification du champ de ligand devrait entraîner une modification de la température de transition de spin thermique du complexe. Des substituants méthyl-, éthyl-, cyano- et amino-, présentant des caractères électrodonneur ou attracteur variés, ont été introduits en position 4 du cycle aromatique pyridine. Cette position a été choisie afin de minimiser au maximum la distorsion de la sphère de coordination et ainsi d'étudier uniquement les effets du caractère inductif du substituant.

La synthèse d'un tel système est délicate, du fait de la présence de trois ligands différents autour du fer. Les ligands thiocyanates permettent de maintenir en équilibre les charges, ces ligands resteront assez facilement liés à l'ion fer(II). L'une des difficultés est donc liée au fait que nous pouvons obtenir un complexe possédant uniquement deux ligands différents, soit le

complexe avec 4 cycles pyridine $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$, ou encore le complexe avec deux ligands phénanthroline $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Nous allons dans un premier temps faire une description du protocole des synthèses effectuées, puis nous présenterons les différents composés obtenus et finir par l'interprétation des différents résultats.

II.2.2. Synthèse

Mode opératoire :

L'intégralité des synthèses est réalisée sous atmosphère inerte (N_2 , ligne à vide) afin d'éviter l'oxydation du fer(II) en fer(III).

La synthèse se fait en deux étapes bien distinctes : une première étape consiste à synthétiser le composé intermédiaire $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{X})_4]$, où X est l'un des ligands de la **figure II-2**.

a) Synthèse du composé intermédiaire $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{X})_4]$:

Elle consiste à dissoudre 1 mmol de sulfate de fer(II) heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec 2 mmol de thiocyanate de potassium (KNCS) dans 5 mL de méthanol en présence d'un peu d'acide ascorbique (antioxydant). Nous laissons la solution sous agitation dans un bain marie durant 20 minutes. Cette solution est ensuite filtrée permettant ainsi de piéger du K_2SO_4 (qui est insoluble dans le méthanol) et seul le filtrat $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ est récupéré.

Puis, si le ligand X est liquide, nous introduisons 3 mL (environ 35 mmol) de ce dernier dans la solution. Si le ligand X est solide, un large excès de ce dernier (environ 30 mmol) est dissous dans un minimum de méthanol, puis la solution est rajoutée à celle de fer(II). Dans tous les cas, le ligand X est introduit en large excès afin de déplacer l'équilibre de formation du complexe vers le complexe avec les trois ligands différents lors de l'ajout ultérieur de la phénanthroline.

Nous obtenons donc à la fin; le complexe intermédiaire $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{X})_4]$. Ce complexe est obtenu soit en solution, dans ce cas, la phénanthroline sera rajoutée telle qu'elle, soit sous forme de précipité, dans ce cas, le précipité est d'abord redissout par addition de méthanol supplémentaire avant l'ajout de la phénanthroline.

b) Synthèse de la molécule finale $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{X})_2\text{phen}]$

La seconde étape consiste à introduire dans la solution précédemment obtenue, 1 équivalent molaire de 1,10-phénanthroline (1 mmol), préalablement dissous dans 4 à 5 mL de méthanol. Cet ajout ne se fait, que goutte à goutte afin d'éviter la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ qui est stable thermodynamiquement. La solution du composé obtenu est filtré (*schéma II-1*).

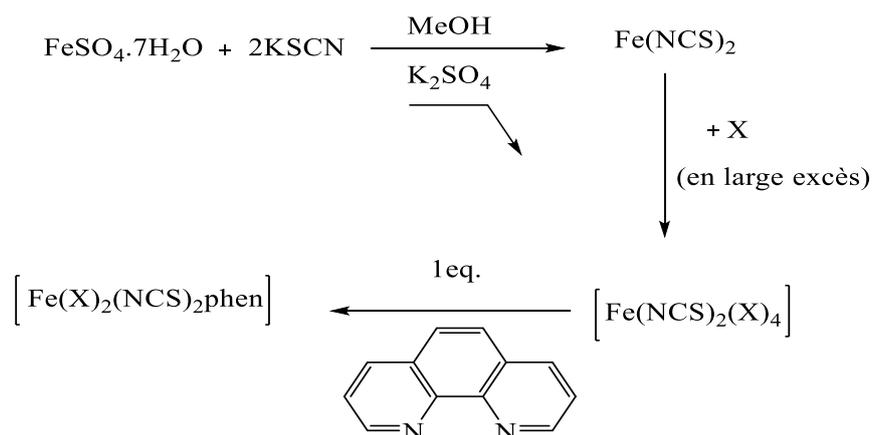


Schéma II-1: Schéma de synthèse $[\text{Fe(X)}_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

De nombreux essais de cristallisation des complexes $[\text{Fe(X)}_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ ont été réalisés avec les différents ligands de la **figure II-2**. En particulier, les techniques de cristallisation suivantes ont été tentées: évaporation lente du solvant, diffusion de vapeur, diffusion des réactifs (tubes en H), diffusion de solvant. Aucun monocristal de complexe avec les trois ligands différents n'a été obtenu. Le seul monocristal obtenu est celui du composé intermédiaire $[\text{Fe(NCS)}_2(3\text{-cyanopy})_4]$. Les autres composés ont été obtenus sous forme de poudre. Dans un premier temps, la structure cristalline du composé intermédiaire obtenu sera décrite, puis l'étude de rayons X sur poudre sera présentée.

II.2.3. Analyse structurale du composé intermédiaire $[\text{Fe}(3\text{-cyanopy})_4(\text{NCS})_2]$:

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Bruker-Nonius K-CCD ($\lambda=0,7170\text{Å}$). Comme noté ci-dessus, compte tenu des recristallisations réalisées, seul le composé $[\text{Fe}(3\text{-cyanopy})_4(\text{NCS})_2]$ a été obtenu sous évaporation lente. La structure cristalline du complexe a été résolue à 100 K. Les données expérimentales ainsi que les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le **tableau II-I**.

La diffraction des rayons X sur monocristal révèle que ce composé $[\text{Fe}(3\text{-CNpy})_4(\text{NCS})_2]$ cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $Pc2_1n$ avec quatre unités formulaires par maille (**figure II-4**). L'unité asymétrique est constituée d'un cation Fe^{2+} , de deux anions isothiocyanates et de quatre molécules de 3-cyanopyridine. Chaque cation Fe^{2+} dans la structure cristalline a un environnement de coordination octaédrique FeN_6 légèrement déformé formé par N2, N3, N5 et N6 atomes d'azote de quatre ligands 3-cyanopyridines et N1 et N4 atomes d'azote de deux isothiocyanates. Les deux ligands thiocyanates sont coordonnés à travers leurs atomes d'azote et sont quasi-linéaires $[\text{S1-C1-N1} = 178,65(18)^\circ$ et S2-C2-

N4= 179,60(17)°], tandis que les liaisons Fe-NCS sont coudées [Fe1-N1-C1= 163,18(15)° et Fe1-N4-C2= 175,20(13)°] (*figure II-3*).

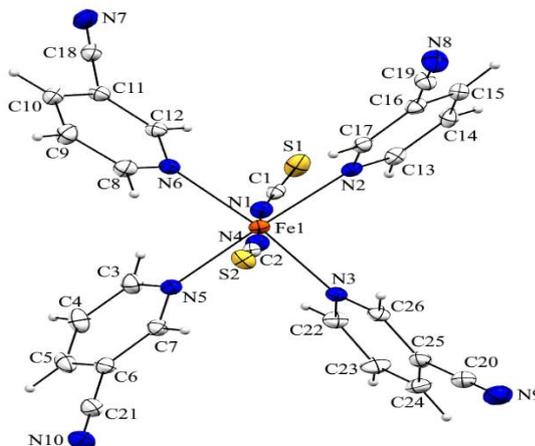


Figure II-3: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

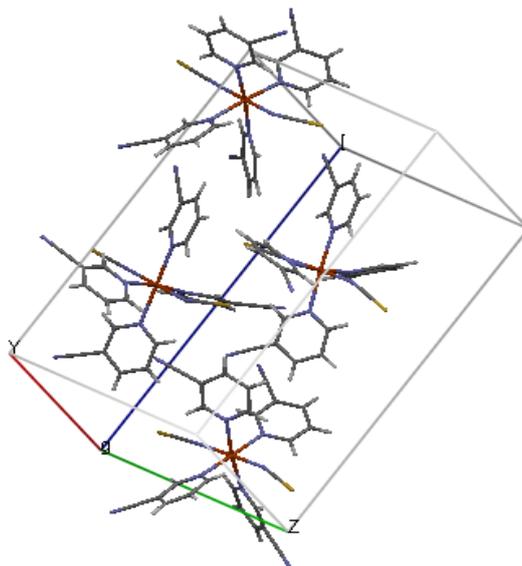


Figure II-4: Structure cristalline et représentation de la maille du composé $[Fe(3\text{-cyanopy})_4(NCS)_2]$.

Tableau II-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements.

1-Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₂₆ H ₁₆ FeN ₁₀ S ₂
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	588.46
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	<i>Pc2₁n</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.198 (1), 13.033 (1), 20.374 (2)
<i>V</i> (Å ³)	2707.9 (4)
<i>Z</i>	4
ρ _{calc} (Mg/m ³)	1,443
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	0.75
Morphologie	irrégulière
Dimension (mm)	0.30 × 0.25 × 0.20
2-Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Kappa CCD
Radiation	Mo Kα (λ= 0,71073 Å)
Température (K)	100(2)
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.649
Correction d'absorption	Empirical (using intensity measurements)
<i>SCALEPACK</i>	
Facteurs de transmission <i>T_{min}/T_{max}</i>	0.807, 0.865
Nombre de réflexions mesurées	8890
Nombre de réflexions indépendantes	5036
Facteur d'accord interne <i>R_{int}</i>	0.031
3-Conditions d'affinement	
Facteurs de réalisabilité <i>RI[F² > 2σ(F²)], wR2(F²), S</i>	0.023, 0.062, 1.12
Nombre de réflexions	5036
Nombre de réflexions utilisées	4931 [<i>F²</i> > 2σ(<i>F²</i>)]
Nombre de variables affinées	352
Nombre de restreint	1
Paramètre de Flack	0.021 (8)
Densités résiduelles maximale et minimale Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.26, -0.46

De telles caractéristiques structurales sont typiques des complexes dont le groupement NCS est coordonné à l'azote [3,4]. Les distances entre le cation Fe²⁺ et les atomes d'azote des anions isothiocyanate sont considérablement plus courtes comparées à celles entre les atomes

de Fe^{2+} et les atomes d'azotes (N2, N3, N5, N6) des ligands 3-cyanopyridines cristallographiquement indépendants (**Tableau II-2**). Ces distances Fe-N sont en moyenne de 2.26 Å.

De façon générale, les distances Fe-N sont inférieures à 2,00 Å à l'état BS et comprises entre 2,10 Å et 2,30 Å dans l'état HS [5], signature d'un composé à transition de spin à l'état haut spin. Nous pouvons donc conclure que le composé est dans un état HS.

Les deux ligands thiocyanate sont situés en trans l'un par rapport à l'autre. Cette disposition des ligands anioniques a déjà été observée pour le complexe $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ obtenu par Real en 1980 [6] dans lequel les ligands 3-cyano-pyridine sont remplacés par des ligands pyridine. La cohésion du réseau est assurée par des interactions à caractère hydrogène (par exemple: C(H)...N : 3.357(1) Å). (cf. **Figure II-6**)

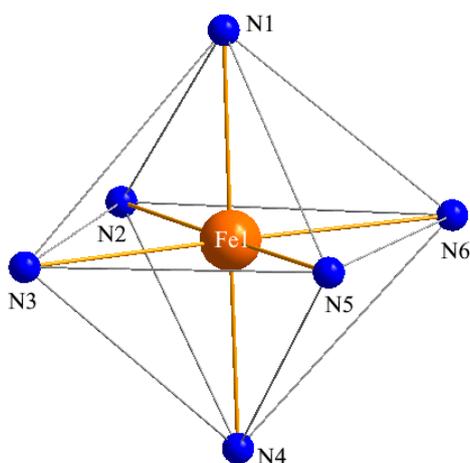


Figure II-5: Représentation de l'octaèdre autour du centre métallique Fe^{2+} (programme Diamond).

Ce phénomène pourrait être attribué à l'affinité du cation fer plus élevée pour l'isothiocyanate chargé négativement par rapport au ligand organique 3-cyanopyridines neutre, et à l'effet électronique dû à la nature du centre métallique c'est-à-dire ici l'effet Jahn-Teller. Aucun des ligands 3-cyanopyridine de l'unité asymétrique n'agit comme un ligand pontant, et sont seulement coordonnés au centre métallique Fe^{2+} par leurs azotes pyridiniques N2, N3, N5 et N4 respectivement (agissant comme un ligand pyridine), bien que les n-cyanopyridines soient disposées pour former parfois des polymères de coordination μ -NCpy (**tableau II-2 et II-3**) [7, 8].

Tableau II-2: Distances interatomiques (Å) autour du Fe^{2+}

Fe1—N4	2.0615 (17)	Fe1—N5	2.2605 (13)
Fe1—N1	2.0719 (18)	Fe1—N2	2.2683 (13)
Fe1—N3	2.2360 (13)	Fe1—N6	2.2725 (13)

Tableau II-3: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.

N4—Fe1—N1	179.16 (6)	N3—Fe1—N2	90.22 (4)
N4—Fe1—N3	90.11 (6)	N5—Fe1—N2	176.75 (5)
N1—Fe1—N3	90.47 (6)	N4—Fe1—N6	90.52 (6)
N4—Fe1—N5	91.10 (6)	N1—Fe1—N6	88.99 (6)
N1—Fe1—N5	89.54 (6)	N3—Fe1—N6	172.42 (5)
N3—Fe1—N5	87.05 (5)	N5—Fe1—N6	85.38 (5)
N4—Fe1—N2	90.68 (6)	N2—Fe1—N6	97.33 (4)
N1—Fe1—N2	88.725		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

II.2.4 Caractéristiques supramoléculaires

Ce composé de coordination discret comporte dans sa structure un grand nombre d'interactions intermoléculaires faibles. Une attention particulière doit être accordée aux interactions H-H non polaires (communément appelé interactions de van der Waals). Ces interactions sont individuellement faibles, mais elles sont collectivement significatives lorsqu'elles se produisent sur de grandes surfaces [9]. Dans ce complexe les interactions H-H résultent des attractions entre des dipôles instantanés qui se produisent au sein des liaisons carbone-hydrogène non polaires de chaque ligand 3-cyanopyridine. Ces interactions H-H non polaires associées aux liaisons hydrogène favorisent la stabilisation du réseau tridimensionnel final de la structure cristalline. Les liaisons hydrogène participant significativement à la formation et à la stabilisation du réseau sont les liaisons C5—H5...S1, C23—H23...S2 et C26—H26...N7 comme cela est indiqué sur la **figure II-6**. Chacun des deux ligands isothiocyanate par des atomes de soufre C5ⁱ—H5...S1 et C23ⁱⁱ—H23...S2 de longueurs 3.375 (2) et 3.500 (2), respectivement, (cf. **tableau II-4**) du complexe monomérique est coordonnés à un ligand 3-cyanopyridine d'un monomère voisin par des liaisons hydrogène.

L'un des atomes d'hydrogène (H26) d'une 3-cyanopyridine voisine est donneur à l'atome N7 [C26ⁱⁱⁱ—H26...N7 de longueur 3.492 (2)] d'une 3-cyanopyridine du complexe monomérique, formant ainsi le troisième type de liaisons hydrogène stabilisant le réseau tridimensionnel

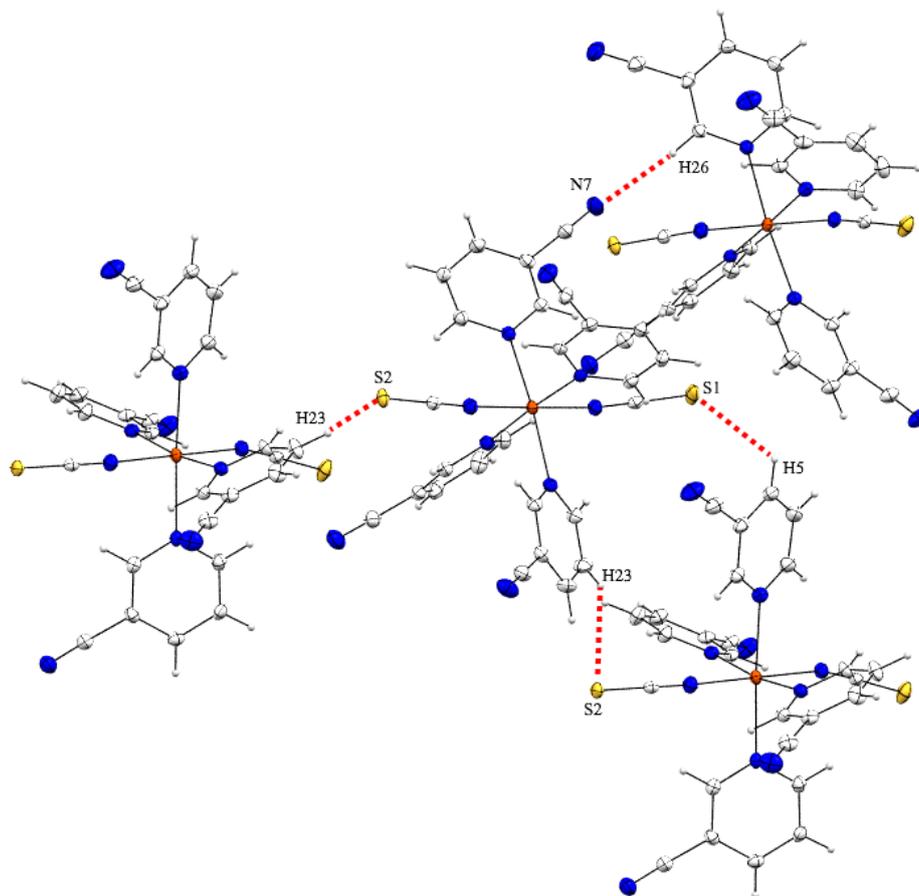


Figure II-6: Liaisons hydrogène significatives présentes dans la structure cristalline du complexe.

Tableau II-4: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogènes.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
C3—H3 \cdots N1	0.95	2.53	3.093 (2)	118
C5 ⁱ —H5 \cdots S1	0.95	2.80	3.375 (2)	120
C8—H8 \cdots N4	0.95	2.61	3.177 (2)	119
C12—H12 \cdots N1	0.95	2.54	3.109 (2)	118
C13—H13 \cdots N1	0.95	2.59	3.115 (2)	116
C22—H22 \cdots N1	0.95	2.55	3.125 (2)	119
C23 ⁱⁱ —H23 \cdots S2	0.95	2.82	3.500 (2)	129
C26 ⁱⁱⁱ —H26 \cdots N7	0.95	2.61	3.492 (2)	154

Codes desymétrie : (i) $-x+1/2, y-1, z+3/2$; (ii) $-x-1/2, y, z+3/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1$.

Dans la mesure où il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux pour les autres composés, des études systématiques de diffraction des rayons X sur poudre ont été entreprises sur l'ensemble des composés $[Fe(X)_2(NCS)_2phen]$. C'est l'objet du point ci-après.

II.2.5. Identification des Structures cristallines par DRX sur poudre

Il faut rappeler que la diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. En effet, elle nous permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux.

Les diffractogrammes sur poudre des composés; $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, ont été obtenus grâce à un diffractomètre sur poudre Philips PW1820, PANalytical X'Pert. La longueur d'onde monochromatique utilisée est celle du cuivre ($K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$). En faisant une étude comparative des diffractogrammes obtenus, nous pouvons constater que ces derniers sont différents de celui du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Donc nous pouvons remarquer que ces trois systèmes ont des structures cristallines différentes (**figure II-7**). Or de cette étude, nous avons observé que, par rapport aux composés $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, et $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, le complexe $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, montre la meilleure cristallinité. Ceci s'illustre notamment par les largeurs des pics plus petites et les comptages plus importants pour ce composé que pour les deux autres composés. En retour, le composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ montre une meilleure cristallinité par rapport au composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

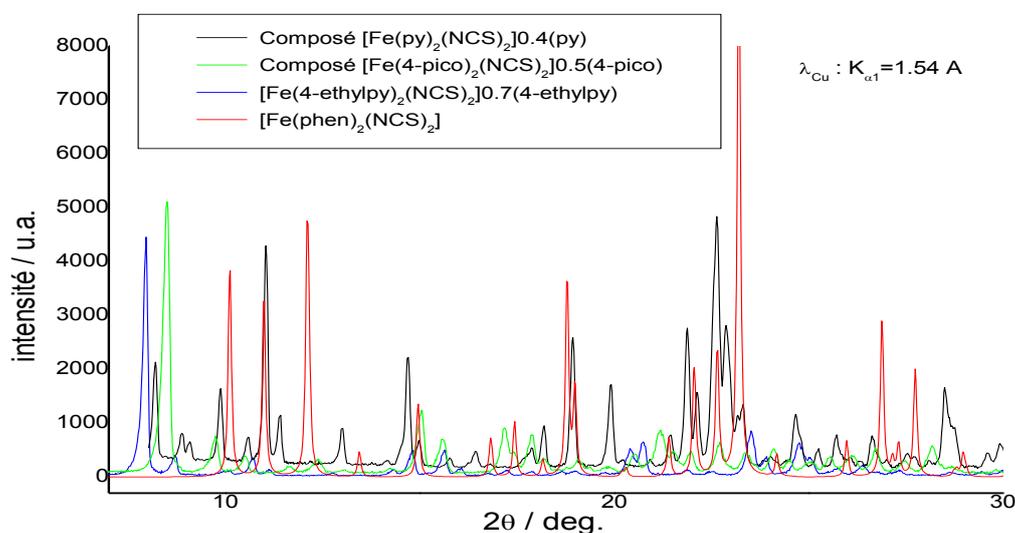


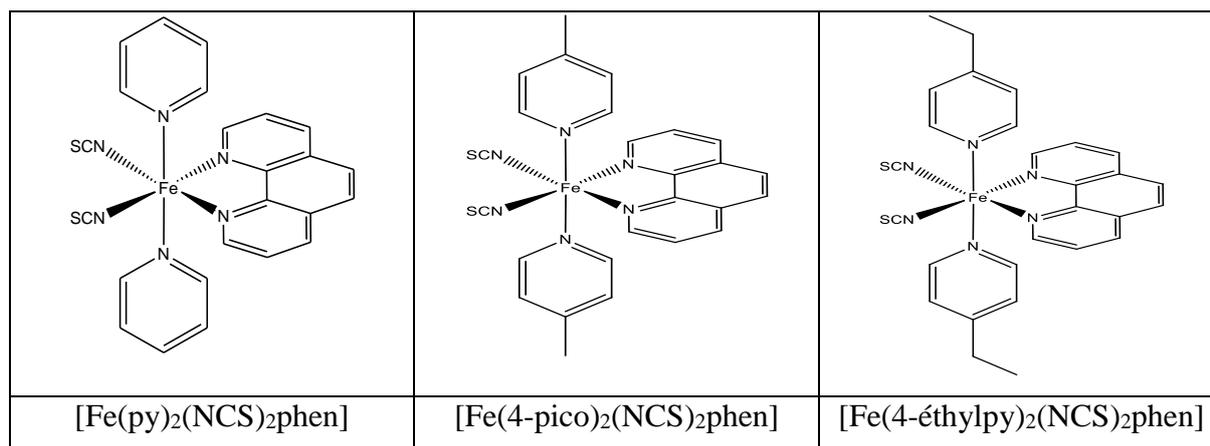
Figure II-7: DRX expérimentaux des composés $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{ pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Les diffractogrammes de la majorité des composés obtenus correspondent à celui du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour justifier la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$:

- La phénanthroline étant un ligand bidantate, la formation du complexe est favorisée grâce à l'effet chélate.

- Pour les ligands possédant un substituant en position 2 ou 3, un encombrement stérique important entraîne la dissociation du ligand X après l'ajout de la phénanthroline, laissant un site de coordination vacant pour une autre molécule de phénanthroline.

En revanche, trois poudres possèdent un diffractogramme différent du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (*figure II-7*). Il s'agit des poudres obtenues après les synthèses avec les ligands pyridine, 4-picoline et 4-éthylpyridine, correspondant aux structures proposées ci-après:



Des analyses élémentaires ont été aussi réalisées sur ces systèmes afin de confirmer la formation des composés. Les résultats d'analyse centésimale CHNS de ces complexes sont présentées dans le **tableau III-5**:

Tableau II-5: Résultats d'analyse centésimale CHNS des complexes

Composé		%C	%H	%N	%S
$[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, 0.4py	Expérimental	57.61	3.72	16.54	11.83
	Théorique	57.25	3.69	16.53	11.80
$[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, 0.5(4-pcio)	Expérimental	59.18	4.49	15.2	9.50
	Théorique	59.54	4.39	15.56	10.96
$[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, 0.7(4-éthylpy)	Expérimental	61.65	5.11	14.50	10.08
	Théorique	61.65	5.07	14.63	10.00

Des molécules de ligand X ont dû être ajoutées pour faire correspondre les analyses expérimentales et théoriques. Ce même procédé fut utilisé par Real [6] pour le composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

Nous pouvons donc conclure que 3 systèmes ont été synthétisés avec la présence des trois ligands différents. Nous constatons ainsi que ces résultats d'analyse chimique CHNS montrent un bon accord entre les valeurs théoriques et celles déterminées expérimentalement.

II.3. ETUDES DES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPLEXES [Fe(NCS)₂(L)₂phen]

II.3.1 Principales méthodes d'étude de la transition de spin

Le phénomène de transition de spin induit par la température, le champ magnétique ou par la lumière, peut être suivi par des techniques très variées. Parmi ces techniques, nous avons entre autres:

- Les **mesures cristallographiques** (diffraction des rayons X sur monocristaux principalement) permettent de suivre l'évolution structurale des composés dans la gamme de température de la TS. De manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations d'angles lors d'une conversion BS \leftrightarrow HS. [10]
- La mesure de la **susceptibilité magnétique** en fonction de la température, $\chi(T)$, est sans doute la principale technique de caractérisation des complexes à TS [11,12]. Le produit $\chi_M T$ pour un matériau à TS est déterminé par la dépendance en température des contributions χ_{HS} et χ_{BS} , selon l'équation : $\chi(T) = \gamma_{HS} \chi_{BS} + (1 - \gamma_{HS}) \cdot \chi_{BS}$.

Connaissant les susceptibilités de l'état HS et BS purs, la fraction molaire de l'état HS (resp. BS), γ_{HS} , (resp. γ_{BS}) peut être facilement déterminée et représentée en fonction de T pour obtenir la courbe de la TS. Cependant, le plus souvent on représente χT en fonction de T (quand χ_{HS} et χ_{BS} ne sont pas connus, ou déterminés de façon imprécise). Cette représentation permettrait de mieux localiser la température de transition correspondant à un saut entre deux constantes lorsque la transition est abrupte. Notons par ailleurs, que pour un composé paramagnétique, $\chi_M T$ est une constante à toute température (loi de Curie).

- Les **mesures de réflectivité ou d'absorption optique** sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la transition de spin [13]. En effet, pour de nombreux systèmes, les bandes d'absorption sont dues aux transitions entre les états électroniques des centres métalliques. A cause des règles de sélection de spin, différentes bandes apparaissent dans les états HS et BS: ainsi, par exemple, l'état HS du Fe(II) est généralement peu coloré, au contraire dans l'état BS de l'ion métallique, la couleur du matériau est plus foncée. Cependant, ces changements peuvent être occultés (à l'œil) par l'absorption des ligands même. Notons ainsi que les transitions MLCT dépendent aussi de l'état de spin du système.

- Les **mesures spectroscopiques vibrationnelles** comme l'absorption infrarouge ou la diffusion Raman sont aussi très utilisées car la force des liaisons de coordination change spectaculairement d'un état de spin à l'autre.
- etc....

II.3.2 Etudes des propriétés magnétiques

Afin de vérifier la présence éventuelle d'une transition de spin pour les trois composés différents, nous avons mesuré les propriétés magnétiques (**figure II-8**). Pour ce faire une susceptomètre à azote a été utilisée. Ce dernier permet d'effectuer des mesures dans la gamme 77–350 K; il est équipé d'un cryostat à circulation continue d'azote liquide, d'un électroaimant Brüker (2T) et d'un contrôleur de température. La vitesse de variation de la température est de 3 K par minute (3K /min). La réponse magnétique est obtenue par la mesure de la force de compensation subie par un échantillon placé dans un gradient de champ magnétique.

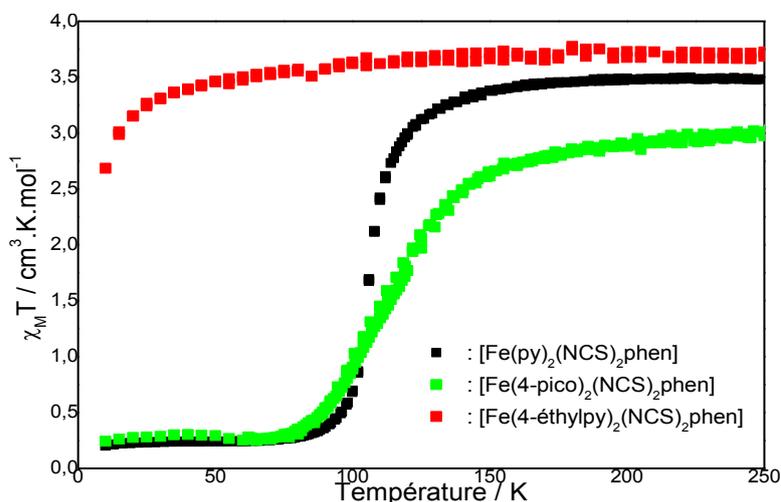


Figure II-8: Propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

La **figure II-8** représente le produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour ces trois composés à savoir: $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{ pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$

☞ **Pour le composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$,**

Sur l'intervalle de températures 40K-250K, le produit $\chi_M T$ reste compris entre 3,4 et 3,5 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. En dessous de 40 K, $\chi_M T$ décroît sensiblement, pour atteindre la valeur de 2,75 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 10 K. Ces valeurs correspondent à un ion Fe(II) dans l'état HS sur toute la gamme de température. La légère décroissance de $\chi_M T$ à basse température peut être due au Zero Field Splitting (champ nul ZFS), ou encore à des interactions intermoléculaires antiferro-

magnétiques. Le composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, avec le ligand 4-éthylpyridine, ne présente pas de transition de spin. Le système reste dans l'état HS sur toute la gamme de température.

☞ **Pour le composé $[\text{Fe}(4\text{ pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$,**

A 10 K le produit χ_{MT} est égal à $0.25\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui justifie la présence d'un ion de Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on augmente la température le produit χ_{MT} reste quasi constant jusqu'à 75K ($0.35\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$). A partir de 75K, le produit χ_{MT} commence à augmenter progressivement pour atteindre une valeur de $3.10\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 250K. Nous pouvons constater que, la conversion de spin observée pour ce composé, est graduelle, signe d'une perte de coopérativité du système. De plus la valeur de χ_{MT} à température ambiante (298 K) est sensiblement inférieure à celle du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, ce qui montre que la conversion de spin n'est pas complète, et/ou que le facteur de Landé est inférieur (or le facteur de Landé $g \sim 2.16$). Enfin, pour ce système la température de transition $T_{1/2}$ observée est de 112 K.

☞ **Pour le composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$,**

Pour le système $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, nous pouvons remarquer que la valeur de χ_{MT} à haute température est de $3,5\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, en bon accord avec un ion fer(II) dans un état HS ($S = 2$, t_{2g}^4, e_g^2) et présentant un facteur de Landé $g = 2.16$. Entre 130 K et 95 K, le produit χ_{MT} décroît avec la température de façon abrupte jusqu'à atteindre une valeur de $0,25\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour les températures inférieures à 75K, χ_{MT} reste constant et égal à $0,25\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur non nulle peut être expliquée par l'existence d'un résidu HS à basse température (environ 7 %). Ce comportement met donc en évidence la présence d'une transition de spin abrupte du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, avec un $T_{1/2}$ de 106 K, en bon accord avec la littérature [6]. De plus, la transition abrupte montre l'existence de coopérativité au sein de ce système.

II.3.3 Etudes des propriétés optiques: réflectivité Hélium

Il est aujourd'hui bien connu que le phénomène de transition de spin thermique et la présence d'effet LIESST à basse température peuvent être étudiés à partir des transitions optiques d'un matériau, à savoir la modification de la couleur [14].

L'expérience consiste à irradier continûment l'échantillon avec de la lumière blanche et à collecter la lumière réfléchie ainsi que le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde sur une gamme de température de 280K à 10K. Ainsi, nous pouvons obtenir plusieurs informations à la surface de notre matériau. Nous avons, entre autres, la réflectivité totale à deux longueurs d'ondes différentes comme nous l'avons programmé et cela reste intéressant pour les mesures au SQUID. Nous enregistrons aussi au cours de cette mesure, l'absorption en fonction

de la longueur d'onde servant à voir la transition dans les différentes gammes de température. L'échantillon est donc soumis à un cycle thermique (295K→10K→295K) avec une vitesse de balayage $v= 3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ainsi qu'à une irradiation lumineuse permanente ($P= 90\text{mw}\cdot\text{cm}^{-2}$). Nous observons donc l'influence simultanée de la lumière et de la température sur les propriétés optiques à la surface de ces matériaux.

Les figures II-9.a, II-10.a et II-11.a présentent respectivement la réflectivité totale des composés $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$. Les figures II.9-b, II.10-b et II.11-b quant à elles, présentent l'évolution du spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde à différentes températures pour les mêmes composés.

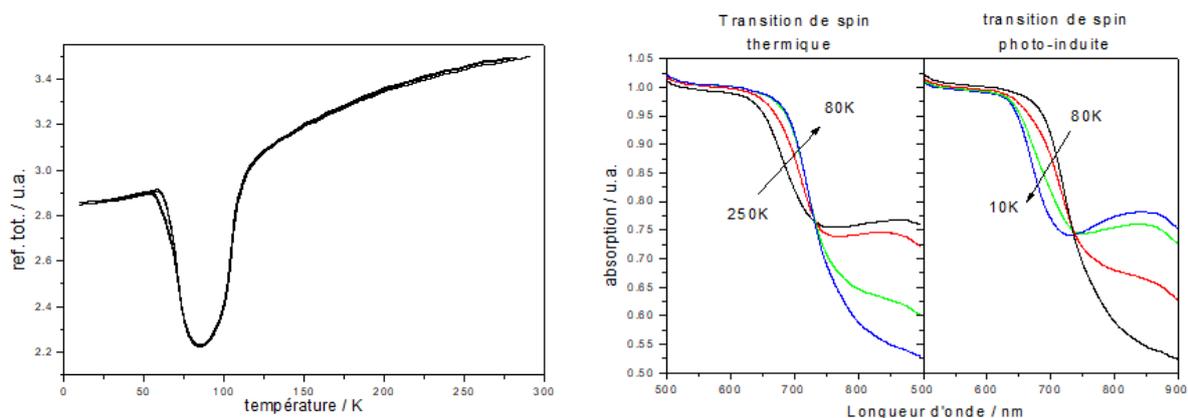


Figure II-9: a) réflectivité totale du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, b) Spectres d'absorption du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$

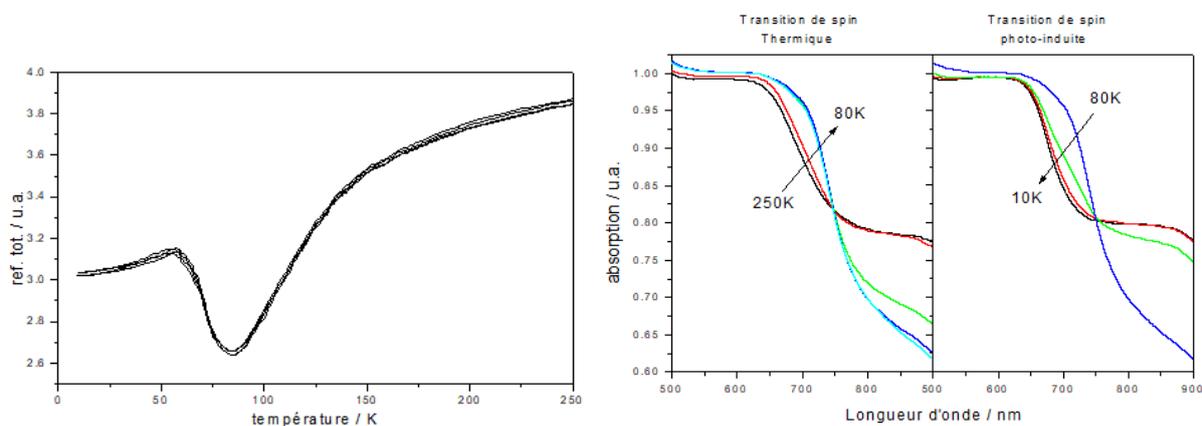


Figure II-10: a) Réflectivité totale du composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, b) Spectres d'absorption du composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$

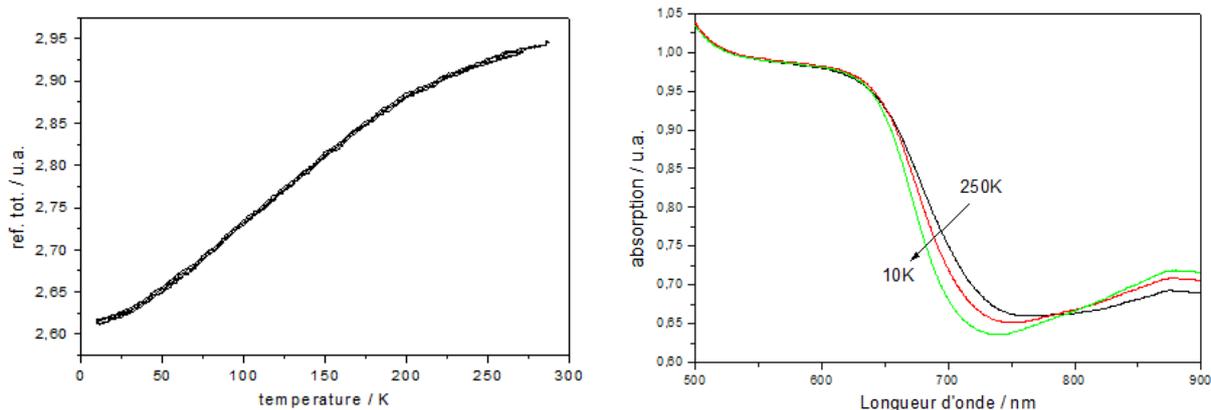


Figure II-11: a) réflectivité totale du composé $[Fe(4\text{-éthylpy})_2(NCS)_2phen]$, b) Spectre d'absorption du composé $[Fe(4\text{-éthylpy})_2(NCS)_2phen]$

L'analyse des résultats de la réflectivité totale du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$ (**figure II-9.a**), nous révèle une décroissance continue de la réflectivité totale de 300K (température ambiante) à 120K. Ensuite nous observons une décroissance abrupte, lorsque la température diminue de 120K à 80K. Entre 80K et 70K la réflectivité totale croît, puis reste ensuite quasiment constante jusqu'à 10K. Lors de la remontée en température, une faible hystérèse est observée entre 60 et 70K.

Sur le spectre d'absorption du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$ (**figure II-9.b**), une diminution de l'absorption aux longueurs d'onde supérieures à 800 nm est clairement visible lors du passage de 250K à 80K. Parallèlement, sur la même gamme de température une augmentation de l'absorption entre 650 et 700nm est également visible. De 80K à 10K, le phénomène inverse est observé, à savoir qu'une diminution de la température entraîne une augmentation de l'absorption aux longueurs d'onde supérieures à 800nm, ainsi qu'une diminution de celle-ci entre 650 et 700nm.

La diminution continue de la réflectivité totale entre 250K et 120K du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$, est attribuée à une diminution de l'énergie vibrationnelle du système, sans mettre en œuvre un changement de l'état de spin de la molécule [15]. La variation abrupte de la réflectivité totale de 120 K à 80 K confirme l'existence d'une transition de spin thermique du composé déjà observée par les mesures magnétiques. La seconde variation de la réflectivité entre 80K et 70K met en évidence l'existence de l'effet LIESST à la surface de l'échantillon. L'échantillon étant sous irradiation continue, la température est suffisamment basse pour que la relaxation de l'état HS photo-induit vers l'état BS soit lente, permettant de piéger l'état HS photo-induit. L'hystérèse observée met en évidence l'existence de coopérativité entre les différents complexes de fer(II) au sein du matériau. Ce qui est donc, là encore, en accord avec les mesures magnétiques réalisées.

Nous pouvons remarquer que les spectres obtenus à température ambiante (300K), à 80K et à 10K sont respectivement ceux de l'état HS, BS et HS photo-induit. Pour les spectres de l'état HS, une absorption plus intense est observée entre 800 et 900nm, attribuable à la transition d-d ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ de l'état HS. La large bande d'absorption observée sur tout le domaine du visible (400 à 800nm) est attribuée à la bande de transfert de charge métal ligand MLCT (Metal Ligand Charge Transfer) du Fe(II) BS. Pour le spectre de l'état BS (à 80 K), l'absorption entre 650 et 700nm est attribuée à la transition d-d ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$. Cette absorption est cependant noyée au sein de la bande de transfert de charge Métal Ligand (MLCT) [16] car c'est le domaine du visible (650-700nm).

Pour le composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ (*figure II-10.a et II-10.b*), un comportement extrêmement similaire est observé, avec une transition beaucoup plus graduelle entre 120 et 80K. Cependant, on note une absence totale de la modification du signal à basse température d'où l'inexistence de l'effet LIESST. Ce système présente donc une coopérativité beaucoup plus faible et/ou une absence de coopérativité. Ces résultats sont encore en bon accord avec les mesures magnétiques décrites dans la **partie II.3.2**.

La réflectivité du composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ (*figure II-11.a et II-11.b*) est complètement différente des deux composés précédents $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$. Entre 120K et 250K, le changement observé sur toute la gamme de température est le même que celui sur le composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$; une décroissance de la réflectivité. Ceci met en évidence une absence totale de transition de spin. Ces résultats sont en phase avec les mesures magnétiques qui indiquent que le composé reste HS sur toute la gamme de température, complétant rigoureusement l'interprétation des résultats magnétiques.

L'effet photochrome observée suite à l'exploitation des propriétés optiques à basse température sur ces deux complexes $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, nous conduira à faire des mesures photomagnétiques et de déterminer par la suite la valeur du T(LIESST), la température limite de stockage de l'information.

II.3.4 Etudes des propriétés photomagnétiques

II.3.4.1 Mesure du T(LIESST)

Afin de réaliser la mesure du T(LIESST), l'échantillon est introduit à température ambiante dans le magnétomètre SQUID couplé à un Laser Krypton-Argon, dans son état HS. La température est ensuite abaissée lentement jusqu'à 10 K afin de ne pas piéger la fraction HS. L'échantillon est par la suite irradié avec une longueur d'onde appropriée (488 nm, 530 nm, 647 nm et 830 nm avec une puissance de 15 mW.cm^{-2}), pendant des temps variables. Une fois l'état photostationnaire atteint (la fraction HS du matériau reste constante), l'irradiation est

stoppée. Par la suite, la température est progressivement augmentée à une vitesse constante ($0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) afin d'enregistrer la courbe de T(LIESST) [17]. Le point d'inflexion lors de la relaxation HS \rightarrow BS donnera la valeur du T(LIESST), qui correspond à la limite de métastabilité de l'état photo-induit HS. C'est la température à laquelle l'information est perdue.

II.3.4.2 Les propriétés photomagnétiques du système [Fe(py)₂(NCS)₂phen]

Le composé est tout d'abord introduit dans le SQUID à température ambiante (l'état HS) dans le noir. La température est lentement abaissée jusqu'à 10K pour éviter de piéger le matériau dans l'état HS. Le matériau quitte l'état HS à l'état BS en passant par une température $T_{1/2}=106\text{K}$, température à laquelle 50% des entités sont HS et 50% BS. Ceci en phase avec les propriétés magnétiques décrites précédemment. Le composé à 10K est alors irradié dans l'état BS (longueur d'onde $\lambda = 647\text{nm}$, puissance sur l'échantillon $5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), jusqu'à l'obtention de l'état photo-stationnaire (*figure II-12*). Le produit $\chi_M T$ croît alors de $0,25 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $3,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'irradiation est ensuite stoppée et le système est chauffé de manière très progressive à vitesse constante ($0,3 \text{ K}/\text{min}$). Nous pouvons remarquer que la valeur de $\chi_M T$ de l'état photo-induit augmente pour atteindre $3,2 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 40K puis décroît jusqu'à $0,2 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 60K. La position du minimum de la dérivée de $\chi_M T$ par rapport à la température ($\partial \chi_M^{\text{exp}} T / \partial T$) conduit à une valeur du T(LIESST) pour le composé [Fe(py)₂(NCS)₂phen] de 53K. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs trouvées par Chastanet et Tatiana [18] (*figure II-13*). Concrètement, T(LIESST) correspond à une température au-dessus de laquelle l'état photo-induit HS va relaxer vers l'état stable BS c'est-à-dire la température à laquelle l'information est perdue.

Il est intéressant de signaler que la valeur du produit $\chi_M T$ atteinte à 10K après photoexcitation, ainsi que sur la courbe du T(LIESST) entre 10 et 50K est plus haute que celle observée à haute température ($3,2 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ceci suggère tout d'abord une population quantitative de l'état HS sous l'effet de l'irradiation à 647nm, mais également une certaine orientation des entités du composé avec le champ magnétique et/ou de faibles interactions intermoléculaires ferromagnétiques. La décroissance observée en dessous de 40K est, quant à elle, caractéristique de l'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting) du Fe(II) [19].

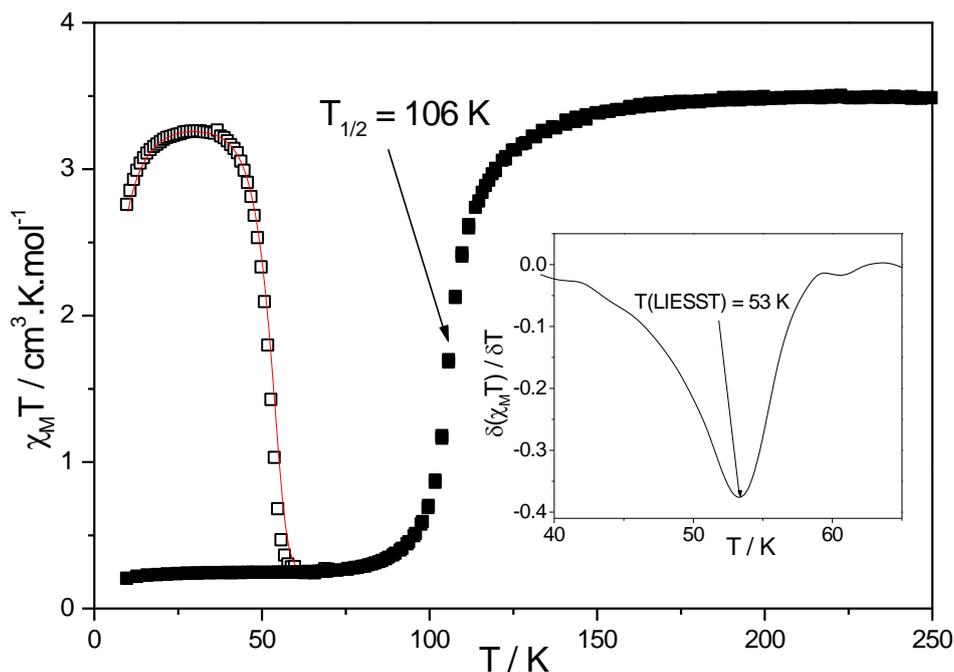


Figure II-12: Propriétés magnétiques et photomagnétiques du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$.

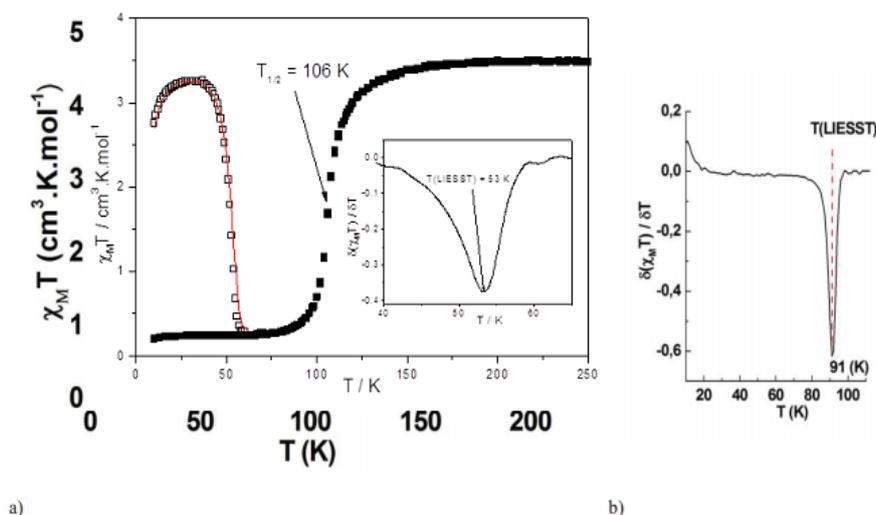


Figure II-13: a) Propriétés photomagnétiques du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (6) après irradiation à 647nm et b) Dérivée de FMT par rapport à la température.

II.3.4.3 Les cinétiques de relaxation du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$

Aujourd'hui, il est bien connu que grâce à un magnétomètre SQUID, le suivi du signal magnétique en fonction du temps à une température donnée après photo-excitation permet d'accéder aux paramètres cinétiques d'un système. Toutefois, l'une des limites est la fenêtre temporelle. Le suivi des relaxations ne peut être enregistré indéfiniment pour des raisons d'occupation de l'appareil.

Les cinétiques de relaxation de l'état HS photo induit du complexe [Fe(py)₂(NCS)₂phen] ont été enregistrées à différentes températures (**Figure II-14**). Avant chaque cinétique le composé à 10K dans son état BS est irradié à 647nm jusqu'à atteindre l'état photo-stationnaire. Le système est alors amené sous irradiation à la température d'étude de la cinétique de relaxation. Une fois la température stabilisée, l'irradiation est stoppée et l'évolution temporelle est enregistrée.

Diverses cinétiques ont été réalisées pour des températures proches de T(LIESST). Elles sont réalisées dans le but de voir l'évolution de l'état HS photo-induit vers l'état BS stable. La fraction Haute Spin γ_{HS} est donc calculée par l'équation II.3.1. Elle évolue entre 1, valeur correspondant à 100 % de phase piégée et 0, valeur correspondant à 0% de phase piégée ou encore 100% de phase relaxée.

$$\gamma_{HS} = \frac{\chi_M T - (\chi_M T)_{BS}}{(\chi_M T)_{HS} - (\chi_M T)_{BS}} \quad \text{II.3.1}$$

La relaxation peut avoir lieu selon deux mécanismes différents:

- Une relaxation par **effet tunnel**: à très basse température, seul l'état vibrationnel fondamental de l'état HS est peuplé. Il a été montré qu'un recouvrement non nul est présent entre l'état vibrationnel fondamental de l'état HS et les différents niveaux vibrationnels de l'état BS [20]. Une relaxation dite par effet tunnel peut donc avoir lieu.
- Une relaxation **thermiquement activée**: à partir d'une certaine température, les niveaux vibrationnels d'énergie supérieure de l'état HS seront peuplés, favorisant le recouvrement des fonctions d'onde entre les états HS et BS.

Les températures choisies pour les cinétiques sont situées dans le régime thermiquement activé car les relaxations par effet tunnel seraient trop longues pour pouvoir les enregistrer entièrement. Le système présentant de la coopérativité, les cinétiques ont été simulées avec une fonction de type **sigmoïde**, régie par les équations suivantes:

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T)\gamma_{HS} \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \quad \text{II.3.2}$$

$$k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad \text{II.3.3}$$

$$\alpha(T) = \left[\frac{E_a^*}{k_B T}\right] \quad \text{II.3.4}$$

- L'équation II.3.2 décrit la décroissance de la fraction HS en fonction du temps.
- L'équation II.3.3 présente la constante de relaxation $k_{HL}(T)$.
- L'équation II.3.4 décrit le paramètre de coopérativité ou facteur d'auto-accélération $\alpha(T)$.
- E_a^* le paramètre de coopérativité ou l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité.

La première partie de la fonction correspond à la relaxation par effet tunnel, k_0 étant le terme dominant à très basse température; la deuxième partie de l'équation II.3.3 correspond à la relaxation thermiquement activée, dans laquelle on apporte suffisamment d'énergie thermique afin que le composé passe la barrière d'énergie d'activation E_a .

L'allure des cinétiques de relaxation montre un caractère sigmoïdal. Un tel comportement est la signature d'interactions élastiques fortes au sein du matériau, qui génèrent une forte coopérativité. Ceci est en bon accord avec l'hystérèse observée sur la TS thermique. Ces interactions intermoléculaires vont influencer la relaxation, à savoir qu'aux temps courts, la relaxation est lente, puis s'accélère aux temps longs. Cette décroissance donne une allure sigmoïdale à la fraction HS en fonction du temps. Cette accélération est attribuée à une variation de pression interne au sein du matériau. En effet, les molécules présentes dans l'état BS vont contraindre les autres molécules à relaxer dans leur état fondamental BS. C'est pourquoi plus la fraction BS augmente, plus la relaxation s'accélère.

L'explication avancée pour ce comportement sigmoïdal des courbes de relaxation est qu'au 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 «domino» se met en place comme un reflet de la pression interne exercée par le sous réseau BS sur le réseau HS [21]. La relaxation est donc auto-accélérée.

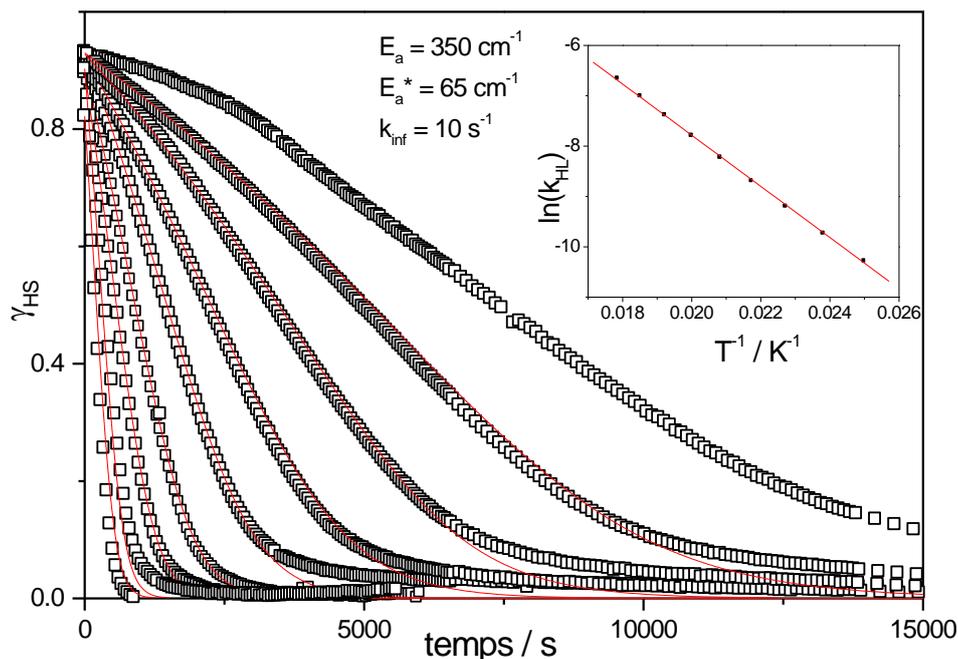


Figure II-14: Cinétiques de relaxation HS→BS du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ après irradiation à 647 nm du composé à différentes températures et le graphe d'Arrhenius. Les lignes rouges correspondent aux courbes simulées.

L'estimation de la constante de relaxation aux différentes températures grâce à l'équation II.3 permet de tracer le graphe d'Arrhenius (variation de $\ln[k_{\text{HL}}]$ en fonction de l'inverse de la température) et de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation $E_a = 350 \text{ cm}^{-1}$, le facteur pré-exponentiel $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 10 \text{ s}^{-1}$ et le paramètre de coopérativité et/ ou l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité $E_a^* = 65 \text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons remarquer qu'au cours de la relaxation, la population de l'état BS ou l'augmentation de la fraction BS, déstabilise l'état HS par pression interne entraînant une diminution de l'énergie d'activation E_a . Cette diminution ou variation linéaire en fonction de la fraction BS présente dans le matériau est matérialisé sur la **figure II-15** [22]. La dépendance de E_a en fonction de γ_{BS} ou γ_{HS} est présentée par les équations III.5 et III.6:

$$E_a(\gamma_{\text{BS}}) = E_a(\gamma_{\text{BS}} = 0) - E_a^* \cdot \gamma_{\text{BS}} \quad \text{II.3.5}$$

$$E_a(\gamma_{\text{HS}}) = E_a(\gamma_{\text{HS}} = 1) - E_a^* \cdot (1 - \gamma_{\text{HS}}) \quad \text{II.3.6}$$

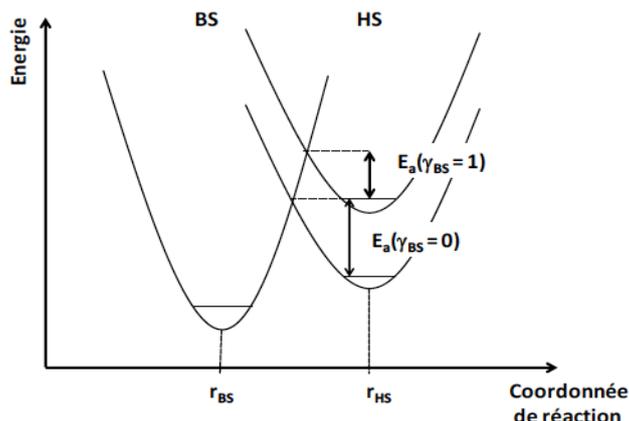


Figure II-15: Evolution d'Ea lors de la relaxation HS→BS [22].

II.3.4.4 Les propriétés photomagnétiques: $[Fe(4\text{-pico})_2(NCS)_2phen]$

La figure II-16 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $[Fe(4\text{-pico})_2(NCS)_2phen]$. De l'état HS à 300K, en abaissant la température, nous observons une transition de spin thermique. Dans l'état fondamental à 10K, le composé est irradié à $\lambda = 647\text{nm}$ pour induire un état HS métastable. A partir de cet état HS métastable, on mesure pour le complexe la température limite T(LIESST). Ce composé présente donc un $T_{1/2}$ de 112K, comme obtenu préalablement lors des mesures magnétiques et un T(LIESST) de 54K.

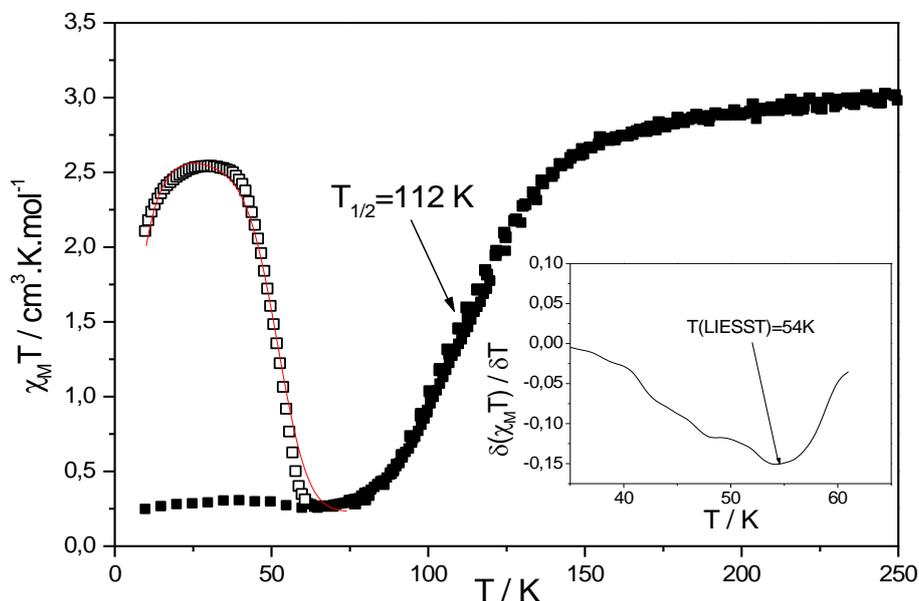


Figure II-16: Propriétés photomagnétiques du système $[Fe(4\text{-pico})_2(NCS)_2phen]$.

II.3.4.5 Les cinétiques de relaxation du composé [Fe(4-pico)₂(NCS)₂phen]

Des cinétiques de relaxation HS→BS ont été réalisées sur le composé [Fe(4-pico)₂(NCS)₂phen] (*figure II-17*). Elles ont été réalisées dans les mêmes conditions que le composé [Fe(py)₂(NCS)₂phen].

L'allure des cinétiques de relaxation montre un caractère exponentiel étiré ou une fonction exponentielle étirée. Un tel comportement est la signature d'interactions faibles au sein du matériau, qui résulte d'un système peu coopératif ou une absence de coopérativité. Ceci est en bon accord avec le comportement graduel observé sur la TS thermique. Cette distribution de lois exponentielles correspond à une distribution gaussienne d'énergie d'activation (une distribution d'énergie dont la courbe d'énergie en forme de bosse obtenue à partir de l'équation de GAUSSE), avec une énergie d'activation moyenne $E_{a(0)}$ et un écart type σ [23]. Ce type de distribution est dû à la présence de défauts dans la structure, ou encore à différents environnements autour des complexes mononucléaires de fer(II). On considèrera que $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ reste constant quelle que soit l'énergie d'activation.

Ainsi, la paramétrisation de ces cinétiques de relaxation au moyen d'une loi de type exponentielle étirée a permis d'estimer les paramètres thermodynamiques intrinsèques au matériau à partir de la régression linéaire du logarithme népérien de la constante de relaxation en fonction de l'inverse de la température (*figure II-17*). Les paramètres obtenus sont les suivants: $E_a=347 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma(E_a)= 35 \text{ cm}^{-1}$, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)= 18.2 \text{ s}^{-1}$.

Ces paramètres thermodynamiques peuvent être jugés faibles d'après la littérature. Signalons cependant par ailleurs que malgré la faiblesse de ces paramètres, nous obtenons une bonne paramétrisation si l'on compare le T(LIESST) simulé et l'expérimental. Tous ces paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le **tableau II-6**.

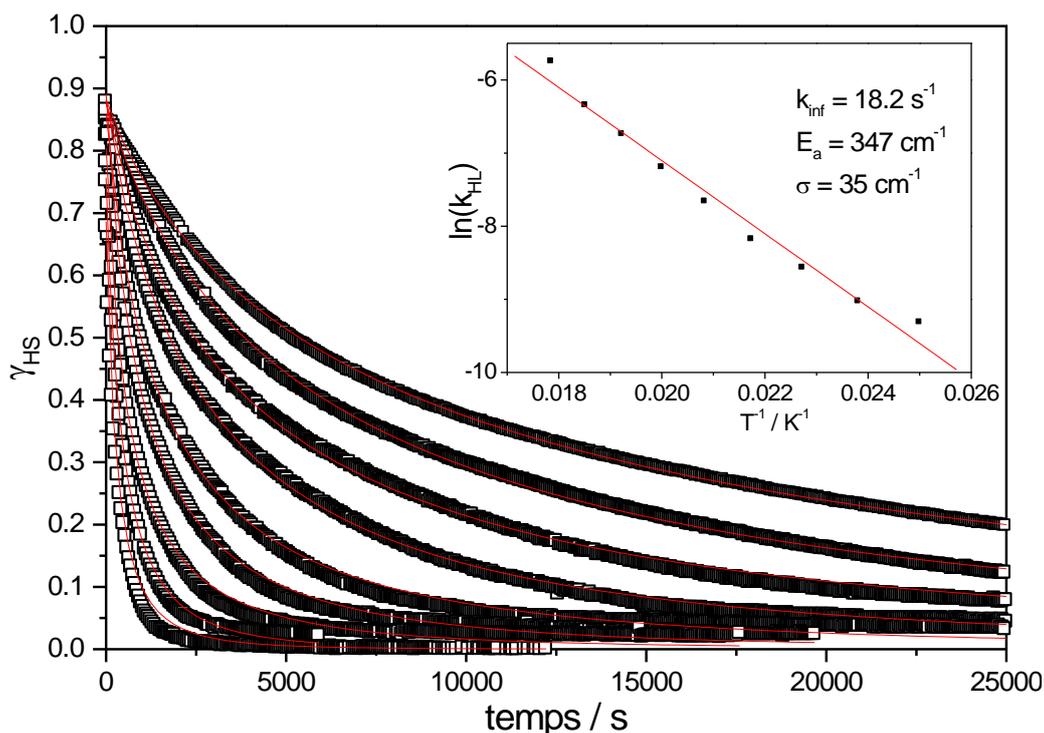


Figure II-17: Cinétiques de relaxation HS \rightarrow BS du composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$

Tableau II- 6: Paramètres thermodynamique des complexes $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$

Composés	E_a [cm^{-1}]	σ (E_a) [cm^{-1}]	$k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ [s^{-1}]
$[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	350	65	10.0
$[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$	347	35	18.2

II.3.4.6. Spectroscopie vibrationnelle Raman

Rappelons que la spectroscopie Raman permet de connaître les états transitoires de vibrations et de rotations d'une molécule excitée par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. C'est donc une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Dans le cadre de la spectroscopie Raman on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation très faibles en comparaison à celle des photons incidents (lasers UV, vert 530nm, rouge 630nm et IR 800-2000nm). Les informations, apportées par la spectroscopie Raman sont essentiellement une:

- identification de phases ou de composés chimiques,
- caractérisation des matériaux,
- détermination de la structure cristalline,
- étude des systèmes amorphes et cristallins

Dans le cadre de cette étude, les spectres Raman dans les états HS et BS ont été obtenus en irradiant le composé par un laser émettant dans le vert (514,5nm), via un dispositif X50, le rayonnement Raman rétrodiffusé étant récolté via ce même dispositif. Le spectre Haut Spin (HS) a été obtenu à température ambiante, et le spectre Bas Spin (BS) a été obtenu à 85K. L'échantillon a pu être refroidi à l'aide d'une platine Linkam permettant de descendre à la température de l'azote liquide (77K). Les spectres BS et HS obtenus sont représentés respectivement sur les **figures II-19 et II-20**.

Sur les spectres Raman en générale du système $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, il est possible de détecter quatre zones de fréquences de vibrations:

- les bandes expérimentales de nombre d'onde inférieur à 600 cm^{-1} : ($<200\text{ cm}^{-1}$ ont été attribuées à des déformations de réseau) et ($200\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ attribuables aux vibrations d'élongations Fe-N),
- de $600\text{-}1636\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux déformations des cycles pyridine et phénanthroline [24],
- la région située autour de 2200 cm^{-1} correspond à la fréquence d'élongation du groupe cyanure $\text{C}\equiv\text{N}$ des ligands NCS,
- la zone de $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations C-H des cycles aromatiques,

☞ **Modification du spectre Raman lors de la transition de spin**

Sur les **figures II.18 et II.19** sont comparés les spectres Raman du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ mesurés à haute et basse température, dans la zone de fréquences $560\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$. Les bandes centrées au voisinage de 650 cm^{-1} ont été décrites comme d'excellents marqueurs pour suivre la transition, dans le cas du composé. Les pics très intenses à 650 et 1650 cm^{-1} apparaissent comme de meilleurs candidats pour suivre l'évolution de la TS. En effet, les pics dans la gamme de nombre d'onde de 550 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} , sont plus intenses pour l'état Haut Spin que pour l'état bas spin. Dans cette gamme, l'intensité du mode diminue de 1500 cm^{-1} vers les basses fréquences de façon continue sous l'action de la TS alors que les modes augmentent pour l'état Haut Spin (HS) pour les spectres expérimentalement obtenus. Cette zone entre $650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la déformation des cycles pyridine et phénanthroline. Les bandes entre $2014\text{-}2102\text{ cm}^{-1}$ pour l'état Bas Spin (BS) diminuent pendant la transition correspondent aux modes vibrations $\text{C}\equiv\text{N}$ des ligands NCS, alors cette mode de vibration pour l'état Haut Spin est pointée à 2096 cm^{-1} [24].

Sur les spectres, nous pouvons remarquer que les pics inférieurs à 200 cm^{-1} ne sont pas visibles pour l'état bas spin contrairement à l'état Haut Spin. La bande de vibration d'élongations Fe-N est pointée entre $200\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ et visible sur le spectre de l'état Haut Spin. La bande

entre 3000-3100 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-H des cycles connaissant une faible modification (3000-3200 cm^{-1} à HS) [24] lors de la transition de spin. Les bandes caractéristiques de vibration du composé sont regroupées dans les **tableaux II-7 et II-8**.

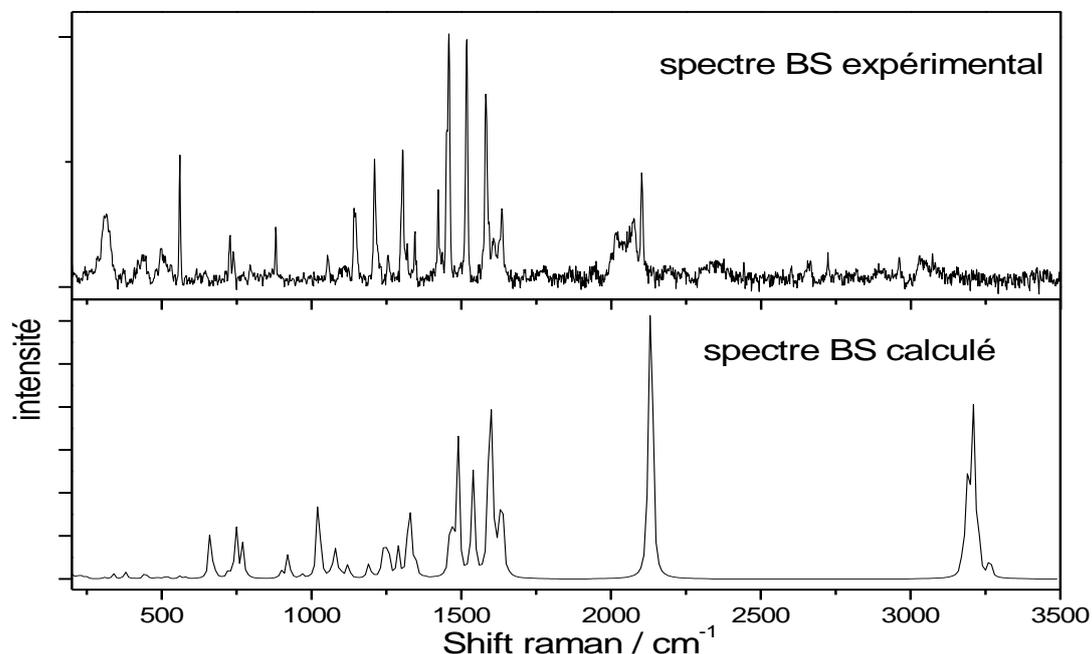


Figure II-18: Spectre Raman BS expérimental (en haut) et calculé (en bas) du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

Tableau II-7: Attribution des pics du spectre Raman BS du composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$

Spectres expérimental Raman / cm^{-1}	Attribution
<200	Déformations de réseau
200-350	Elongations Fe-N
600-1636	Déformations des cycles pyridine et phénanthroline
2014-2102	Vibrations $\text{C}\equiv\text{N}$ des ligands NCS
3000-3100	Vibrations C-H des cycles

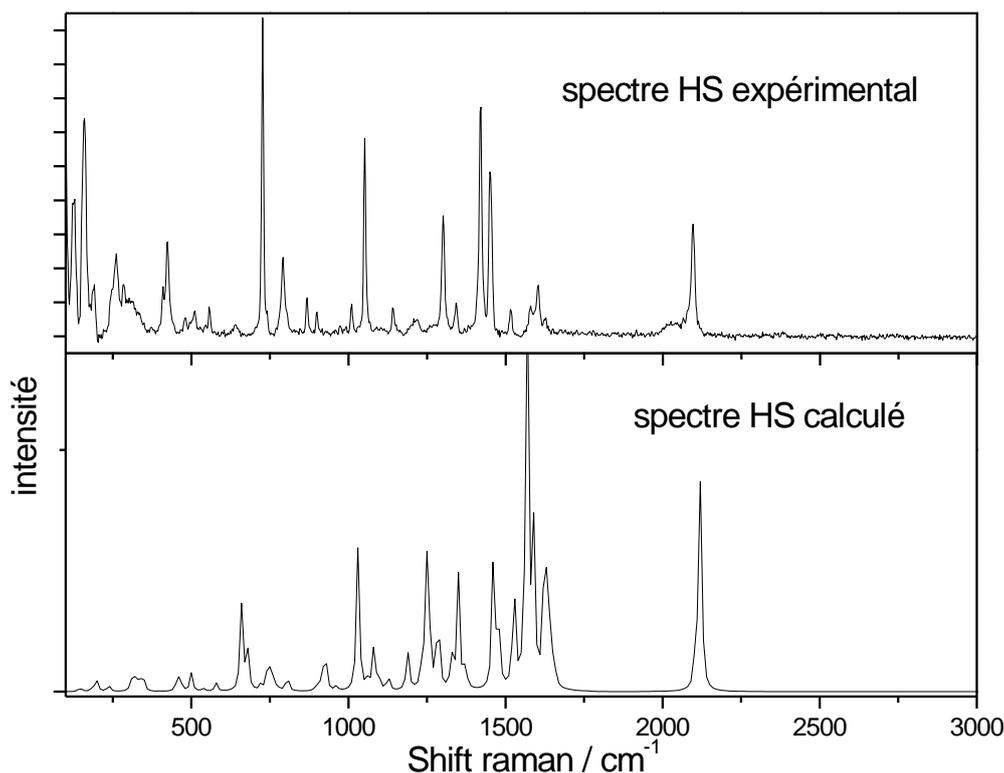


Figure II-19: Spectre Raman HS expérimental (en haut) et calculé (en bas) du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$.

Tableau II-8: Attribution des pics du spectre Raman HS du composé $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$.

Spectre expérimental Raman / cm^{-1}	Attribution
< 200	Déformations de réseau
200-350	Elongations Fe-N
600-1622	Déformations des cycles pyridine et phénanthroline
2096	Vibrations $C\equiv N$ des ligands NCS
3000-3200	Vibrations C-H des cycles

II.4. INTERPRETATION ET DISCUSSION AUTOUR DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET PHOTOMAGNÉTIQUES

A la vue des divers comportements magnétiques présents pour les composés $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$, $[Fe(4-pico)_2(NCS)_2phen]$ et $[Fe(4-ethylpy)_2(NCS)_2phen]$, il apparaît clairement et que la nature des ligands aromatiques et/ ou les ligands organiques photosensibles influence fortement les propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés de la famille $[Fe(X)_2(NCS)_2phen]$. Cette idée constitue la motivation de cette partie de ce travail qui sera présentée ici.

L'augmentation de la longueur du ligand de type pyridine étendue c'est-à-dire une substitution de la pyridine à différentes positions et avec différents groupements (méthyl-, éthyl-, cyano- et amino-) semble entraîner:

- ❖ un déplacement de la température $T_{1/2}$ vers les hautes températures;
- ❖ la perte progressive de la coopérativité.
- ❖ la présence de transitions de plus en plus graduelles
- ❖ une faible augmentation du T(LIESST);
- ❖ une absence de transition pour $[\text{Fe}(4\text{-ethylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$;
- ❖ les faibles valeurs du facteur pré-exponentiel $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$;

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer une différence de $T_{1/2}$ entre les composés $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ de 6K. Ceci explique clairement un déplacement de la température de transition $T_{1/2}$ vers les hautes températures. Le composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ ayant un $T_{1/2}$ plus élevé, nous pouvons donc en déduire que l'état BS a été légèrement stabilisé. En effet, avec le ligand pyridine, la TS est abrupte signature de la coopérativité sur poudre tandis qu'avec le ligand 4-picoline (4-pico), qui ne diffère du ligand pyridine que par un groupement méthyl, les deux complexes présentent divers comportements lors de la transition de spin. Cet exemple montre que les variations de ligands, aussi infimes soient elles, peuvent changer radicalement les propriétés magnétiques et ou photomagnétiques, rendant délicate toute prévision avant synthèse des caractéristiques du composé. Le substituant méthyl sur le cycle pyridine ayant un effet inductif +I, ceci aura pour conséquence d'augmenter légèrement la charge partielle au niveau de l'azote, et donc de stabiliser un peu plus l'état BS.

Une perte de coopérativité est également observée pour le système $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ par rapport au système $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$. Ceci peut être expliqué par le fait que le groupement méthyl présent en position 4 va avoir tendance à éloigner les complexes les uns des autres, et donc avoir pour effet de diminuer la coopérativité entre les centres métalliques. En effet, l'augmentation ou bien la modification de la longueur du ligand aromatique L (4-pico); les distances entre les sites de Fe(II) se croissent en raison de l'espacement entre les ligands aromatiques, ce qui va entraîner une diminution de la coopérativité. A l'opposé, les ligands plus petits (pyridine, phen) engendrent des distances plus courtes entre les sites de Fe(II) et une coopérativité plus prononcée. Le réseau cristallin dans ce cas est plus compact et les interactions intermoléculaires plus fortes. Cette hypothèse reste cependant à vérifier par des études de diffraction de rayons X sur monocristal.

La perte progressive du caractère coopératif des transitions de spin, se traduit par des transitions de plus en plus graduelles. En effet, la modification chimique autour du ligand a engendré cette perte de coopérativité qui, à son tour va entraîner des transitions de plus en plus graduelles. Ce phénomène trouve son origine dans l'éloignement des ions Fe(II) responsables du phénomène de transition. Les interactions intermoléculaires responsables de la coopérativité se trouvent affaiblies et, à la limite, supprimées.

De plus, nous pouvons remarquer que le T(LIESST) n'a presque pas changé entre les deux composés [Fe(py)₂(NCS)₂phen] et [Fe(4-pico)₂(NCS)₂phen]. Comme il a pu être démontré par C. Baldé [25], le T(LIESST) est principalement influencé par $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ et par E_a . Or, nous pouvons remarquer que ces valeurs sont très proches pour les deux systèmes ($k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ de 10s⁻¹ et de 18s⁻¹ respectivement pour [Fe(py)₂(NCS)₂phen] et [Fe(4-pico)₂(NCS)₂phen]. L'énergie d'activation E_a est d'environ 350 cm⁻¹ pour les deux systèmes). Ainsi nous obtenons une valeur du T(LIESST) très proche pour ces deux systèmes, malgré une variation de $T_{1/2}$.

En outre, pour le composé [Fe(4-ethylpy)₂(NCS)₂phen], nous observons une disparition de la transition de spin. Ceci peut être expliqué par le fait que, le groupement méthyl aura peu de différence d'effet inductif par rapport à l'éthyle. Dans ce cas le champ de ligand ne sera que très peu modifié par ce dernier. Nous pouvons donc supposer que la transition dans ce type de système est dirigée par l'empilement cristallin, qui ne va stabiliser qu'un état de spin qui est l'état HS. Ainsi le composé est totalement Haut Spin (HS). Cependant, cette hypothèse reste là aussi à confirmer par une étude de diffraction de rayons X sur monocristal.

Nous pouvons enfin remarquer les valeurs faibles de $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ (qui sont de l'ordre de la dizaine de s⁻¹). En effet, selon le modèle de Hauser [2], les valeurs de $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ prédites sont de l'ordre de 10⁶ à 10⁹ s⁻¹.

Dans l'approche de Hauser, la distance Fe-N est prise comme coordonnée de réaction avec un seul mode de vibration correspondant au mode symétrique. Chaque état de spin est donc représenté par un puits de potentiel harmonique. Les deux puits de potentiels sont séparés par $\Delta r_{(HL)}$ horizontalement et par ΔE^0_{HL} verticalement (*figure II-20.a*).

Compte tenu des valeurs du facteur préexponentiel $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ obtenues, ce modèle se révèle insuffisant pour l'obtention de valeurs assez basses. Il est donc nécessaire d'envisager un modèle prenant en considération plusieurs modes de vibration pour pouvoir décrire correctement la relaxation HS→BS. Un tel système a déjà été proposé par Bousseksou en 2005 [2]; Hauser a par ailleurs proposé un modèle avec deux modes de vibration en 2006 (*figure II-20.b*) [26].

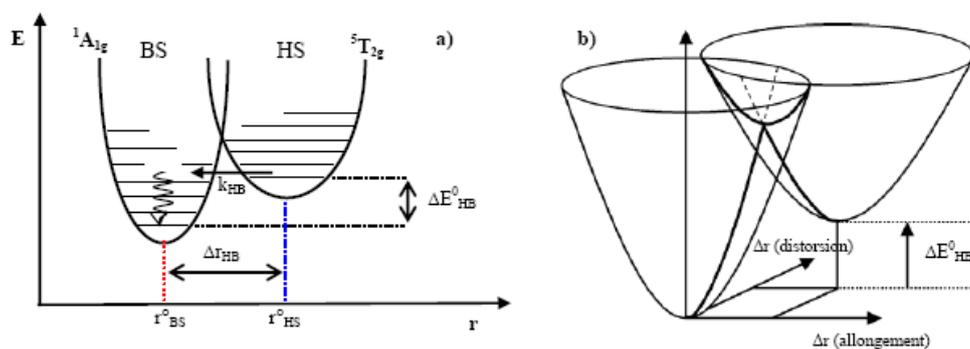


Figure II-20: Illustration des puits de potentiel dans un modèle à un mode de vibration: monomode (a) ou à deux modes de vibration: bimode (b) [26].

II.5. CONCLUSION

L'ingénierie moléculaire, de par sa richesse, est un outil de choix pour concevoir les molécules et les réseaux moléculaires aux propriétés adaptées aux applications visées. Dans cette partie, a été présenté le phénomène de conversion de spin et sa richesse dans ses grandes lignes. Aussi, il a été présenté les conditions nécessaires à l'obtention de molécules et matériaux à conversion de spin, les moyens chimiques et physiques de la provoquer et de la détecter, les conséquences sur les propriétés du matériau qui la subit, afin d'aider au respect d'un cahier des charges applicatif.

En outre, nous avons, d'abord, décrit la stratégie envisagée avec une attention toute particulière pour la sélection du composé ainsi que du choix des ligands à substituer.

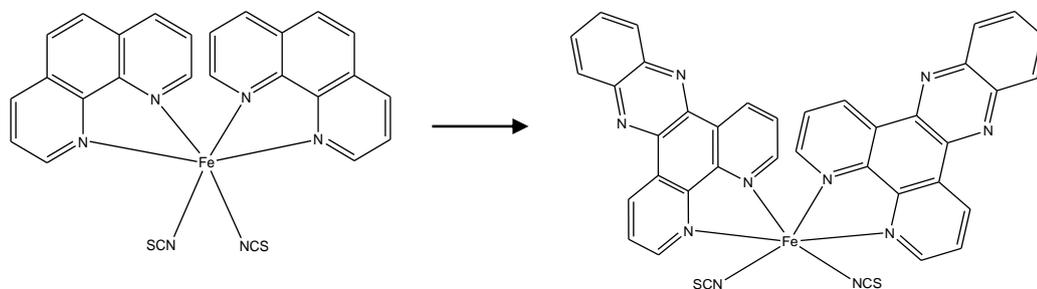
Dans un second temps, nous avons décrit les synthèses réalisées ainsi que les produits obtenus. Nous avons pu observer que l'obtention d'un composé avec les trois ligands différents reste assez délicate du fait de l'effet chélate.

Le dernier volet a été consacré à l'étude des propriétés physiques des matériaux obtenus, et en particulier les propriétés magnétiques et photomagnétiques. Nous avons constaté que les valeurs $T(LIESST)$ des matériaux $[Fe(py)_2(NCS)_2phen]$ et $[Fe(4-pico)_2(NCS)_2phen]$ restaient inchangés. Dans le cas du composé avec la picoline, nous avons pu mettre en évidence un décalage de $T_{1/2}$ vers les plus hautes températures, avec une perte de la coopérativité.

Ce travail a été publié dans un journal international (*ejbps*, 2021, Volume 8, Issue 3, 403-412) en collaboration avec les chercheurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) où les caractérisations physico-chimiques ont été réalisées.

Si maintenant nous reconsidérons l'ambition première de cette étude qui était « de disposer d'une brique moléculaire modifiable à loisir dans le but de l'utiliser pour la synthèse de cluster », notre étude démontre l'intérêt de sélectionner des ligands avec un fort pouvoir chélatant,

des molécules neutres ainsi qu'une entité symétrique. Il est effectivement très difficile de maîtriser la labilité d'un ligand en compétition avec un ligand chélatant, ainsi que la dissymétrie. Un exemple de système possédant ces différentes caractéristiques est présenté en **figure II-21**. Le couplage entre la dione et la diamine laisse un grand degré de liberté pour la future construction moléculaire de clusters bistables magnétiques et photomagnétiques.



Scémas II-2: Schéma de la molécule $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et modification apportée.

REFERENCES II

- [1] S. M. Nelson et col. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986), 991.
- [2] P. Gütllich, *Structural Bonding*, (1981), 44, 108.
- [3] D. Savard, D.B. Leznoff, *Dalton Trans.*, (2013); 42(42), 14982.
- [4] S.I. Shylin, I. A Gural'skiy, D. Bykov, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Polyhedron.*, (2015), 87, 147.
- [5] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Cur.Chem.*, (2004), 234, 97.
- [6] R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 4442.
- [7] M. Heine, L. Fink, M. U. Schmidt, *Cryst.Eng.Comm.*, (2018), 20(46), 7556.
- [8] H. Zhao, A. Bodach, M. Heine, Y. Krysiak, J. Glinnemann, E. Alig, *CrystEngComm.* (2017), 19(16), 2216.
- [9] D.J. Wolstenholme, T.S. Cameron, *J Phys Chem A. Juill.*, (2006), 110(28), 8970.
- [10] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 1152.
- [11] E. König, *Structure and Bonding*, (1991), 76, 51.
- [12] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1994), 33, 2024.
- [13] W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Coddjovi, J.Linares, A. Bousseksou, H.Constant-Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* (1998), 9, 1311.
- [14] O. Kahn, E. Coddjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A.*, (1996), 354, 359 (a); E. Coddjovi, L. Sommer, O. Kahn, C. Jay, *New. J. Chem.*, (1996), 20, 503 (b); W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Coddjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.*, (1998), 9, 1311 (c).
- [15] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Amsterdam., (1984), 191.
- [16] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Amsterdam., (1984), 458.
- [17] J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. J. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.*, (2005), 11, 4582.
- [18] G. Chastanet, Thèse de doctorat, *Université Bordeaux I*, (2002), 137.
- [19] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, (1993).
- [20] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, (1991), 94, 2741.
- [21] J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.)*, (2013), Wiley-Blackwell, Chapter 19,475.
- [22] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, (2004), 234, 155.
- [23] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O.Kahn, *Inorg. Chem.*, (1998), 37, 4432.
- [24] D. Zhu, Y. Xu, Z. Yu, Z. Guo, H. Sang, T. Liu, X. You, *Chem. Mater.*, (2002), 14, 838.
- [25] C. Baldé, Thèse de doctorat, *Université Bordeaux I*, (2008), 94.

[26] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, N. Amstutz, *Coord. Chem. Rev.*, (2006), 250, 1642.

**PARTIE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE
NOUVEAUX COMPLEXES AVEC DE NOUVEAUX
LIGANDS BASE DE SCHIFF**

III.1 INTRODUCTION

Les ligands Base de SCHIFF sont une classe importante de ligands chélateurs riches en azote utilisés pour préparer des complexes à Transition de Spin, car les bases de SCHIFF sont faciles à synthétiser et à adapter avec des fonctionnalités. Les complexes de fer (II) à ligands base de SCHIFF sont une classe bien étudiée des complexes à TS en raison de leur tendance naturelle à subir une SCO bistable. Des efforts vaillants ont également été faits pour élucider la relation structure-propriété dans les complexes à SCO afin de comprendre les facteurs, tels que l'intensité du champ de ligand, la géométrie moléculaire et les interactions intermoléculaires, qui régissent la transition de spin. Dans ce contexte, le travail relaté dans cette partie tente également d'élucider les relations structure-propriété avec la synthèse et la caractérisation de nouveaux édifices de fer (II) en particulier et les métaux de transition en général à ligands Base de SCHIFF.

Rappelons que la conception de matériaux moléculaires présentant des propriétés commutables à température ambiante est un défi actuel. A l'heure actuelle, aucun composé présentant un T(LIESST) proche de l'ambiante n'est encore connu. Pour augmenter cette température limite T(LIESST), il a été tenté d'identifier les facteurs responsables de la stabilisation de l'état métastable. Avec cet objectif en vue, le groupe des sciences moléculaires de l'ICMCB (Bordeaux) a déjà comparé plus de 60 matériaux présentant l'effet LIESST et a établi une base de données reliant T(LIESST) et la température de conversion thermique $T_{1/2}$. Une relation linéaire a été mise en évidence, permettant de relier ces deux grandeurs: $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 T_{1/2}$ (**Figure III.1**) [1]. Autrement dit, T(LIESST) et $T_{1/2}$ sont liés. Il a été démontré que la sphère de coordination du centre métallique joue un rôle majeur dans la stabilisation de l'état métastable HS, les ligands polydentates permettant d'obtenir les valeurs de T(LIESST) les plus élevées. En particulier, un complexe à ligand macrocyclique de type base de SCHIFF présentant une température T(LIESST) particulièrement élevée a été découvert [2].

Expérimentalement, T_0 est fonction de la rigidité du ligand donneur coordonné à l'ion fer(II). Sur la **figure III-1**, on peut lire que $T_0 = 100$ K pour les ligands monodentates, $T_0 = 100$ K pour les ligands bidentates, $T_0 = 150$ K pour les ligands tridentates etc. Quarante-huit (48) systèmes ont été étudiés ce qui a permis d'obtenir les cinq (5) droites de la **figure III-1** pour cinq températures T_0 différentes. On remarque que plus T(LIESST) diminue, plus $T_{1/2}$ augmente et réciproquement. IL a donc été montré que plus la transition thermique a lieu à haute température, moins l'état photo-induit est stable donc moins l'information photomagnétique perdure.

L'objectif est donc d'utiliser des ligands contraignants de grande denticité afin d'obtenir des complexes affichant les T(LIESST) les plus élevées possibles. A notre connaissance, la T(LIESST) la plus haute observée à ce jour est de 130 K pour les complexes moléculaire à transition de spin avec un ligand base de SCHIFF [2] (droite $T_0=180$ K sur la **figure III-1**) et 150 K dans des complexes de la famille des bleus de Prusse (droite $T_0=200$ K) [3].

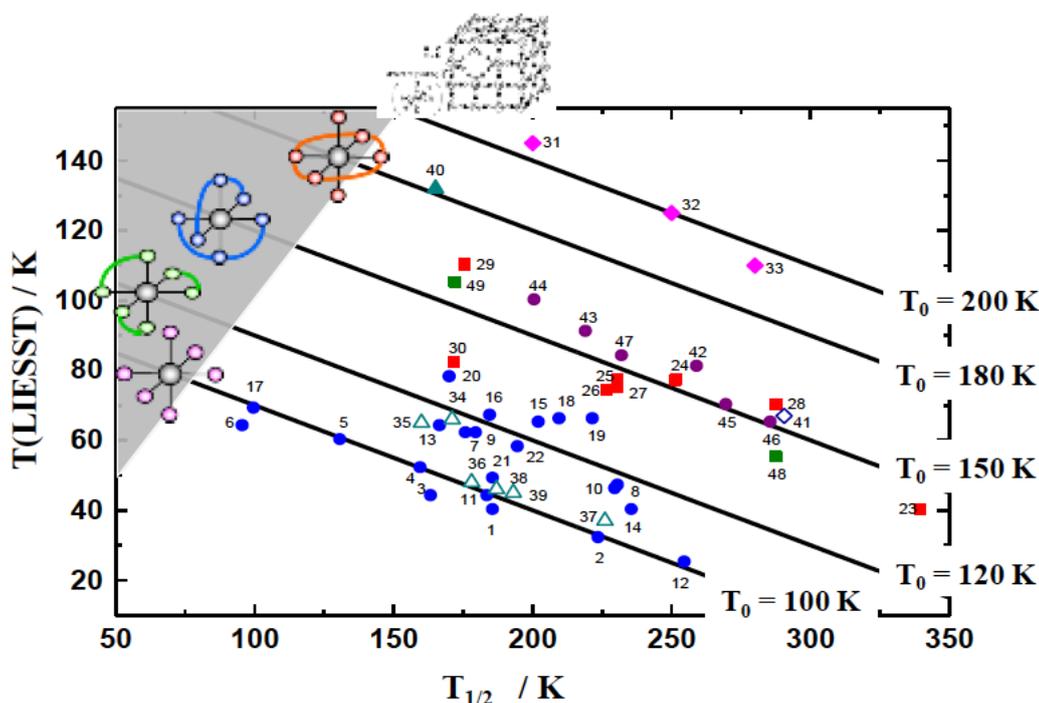


Figure III-1: Base de données $T(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ pour différents ligand base de SCHIFF [1-3].

III.2. DESCRIPTION ET PREPARATION DES COMPLEXES AVEC LES LI-GANDS BASES DE SCHIFF

Dans cette partie, nous faisons d'abord un petit rappel sur les ligands base de SCHIFF et leurs complexes. Ensuite nous présenterons les différents complexes obtenus avec les ligands base de SCHIFF.

III.2.1. Description des ligands et complexes bases de SCHIFF

III.2.1.1 Les ligands base de SCHIFF

La synthèse des composés de types imines est née des travaux pionniers de SCHIFF en 1864. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom. Une base de SCHIFF est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde, dont l'un des constituants sur N ou sur C est un groupement aromatique. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction imine (*Schémas III-1*):

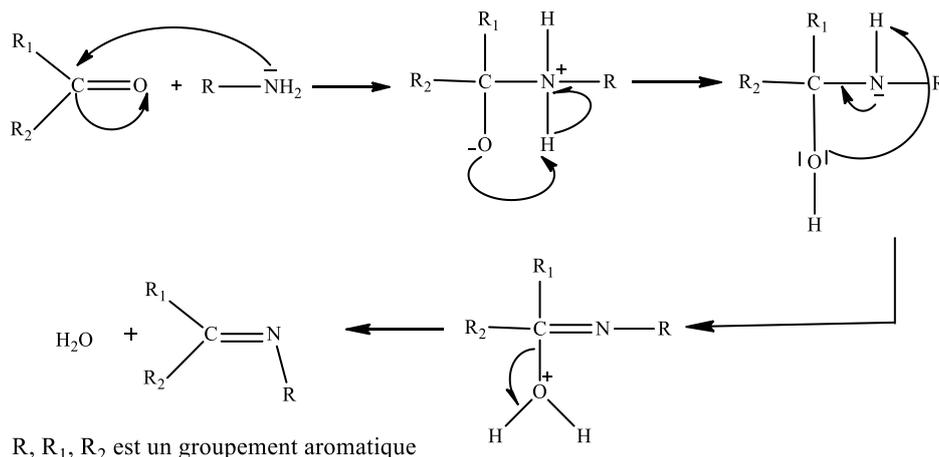


Schéma III-1: Réaction de formation d'une base de SCHIFF [4]

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine, qui est la base de SCHIFF. La présence du doublet de l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques: il se forme des imines stables «les bases de SCHIFF» [5]. Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, où au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide). La première étape dans cette réaction est l'attaque du nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux groupements électroattracteurs (la fonction hydroxyle (-OH) et la fonction amine NHR).

La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ. Après l'élimination du groupement hydroxyle, la fonction imine C=N est aussitôt formée [6,7] et la base de SCHIFF est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter cette réaction de condensation, par exemple le pH de la solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence des protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinoamine conduisant à la formation de la base de SCHIFF et l'eau. C'est pourquoi on la catalyse avec quelques gouttes d'acide acétique glacial. [8]

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions de condensation puisque la base de SCHIFF résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe

carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine est régulée en tant que telle [9].

Les bases de SCHIFF sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration.

En général dans ces réactions catalytiques, des quantités infimes de catalyseur sont indispensables afin d'activer le carbonyle facilitant l'attaque de l'amine pour conduire à la base de SCHIFF [10].

Le mécanisme se résume en six grandes étapes :

- ❖ Activation du caractère électrophile du dérivé carbonylé par protonation de l'atome d'oxygène.
- ❖ Attaque nucléophile de l'amine sur le dérivé carbonylé protoné.
- ❖ Déprotonation.
- ❖ Protonation de l'atome d'oxygène
- ❖ Elimination intramoléculaire d'eau.
- ❖ Déprotonation de l'imine [11].

Ainsi, les bases de SCHIFF peuvent avoir de nombreux sites de coordination : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate etc....

Les complexes bases de SCHIFF, jouent un rôle essentiel spécialement dans la médecine, les systèmes biologiques et les industries. Le champ de la médecine a été témoin d'une augmentation du nombre de complexes avec la valeur thérapeutique, par exemple: comme nucléase artificielle, catalyseur chimique imagerie médicale, analyse biomédicale, photothérapie du cancer, chimiocenseurs luminescents etc...) [12,13].

Nous donnons ici quelques exemples de ligands de base de SCHIFF mono, bi, tri, tétra, penta dentâtes.

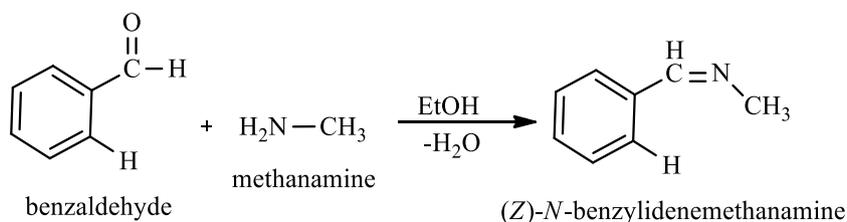


Schéma III-2: Base de SCHIFF monodentate [14].

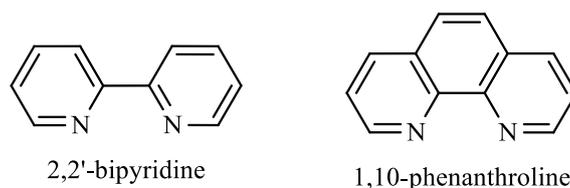


Figure III-2: Exemples de bases de SCHIFF bidentates [15].

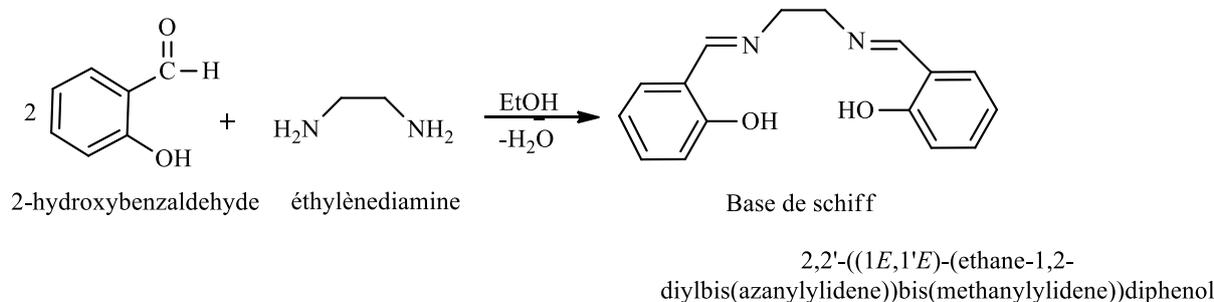


Schéma III-3: Exemple de base de SCHIFF tétradentate (N2O2 donneurs) [16].

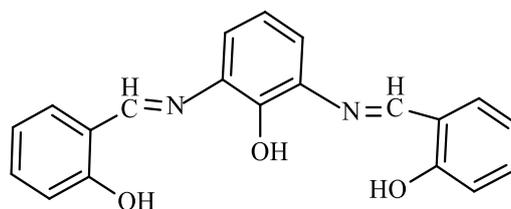


Figure III-3: Exemple de base de SCHIFF (N2O3 donneurs) [17].

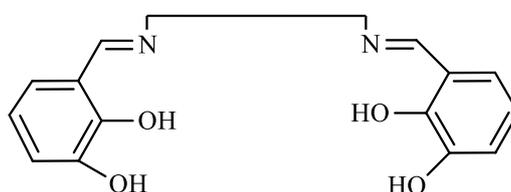


Figure III-4: Exemple de base de SCHIFF hexadentate [18,19].

III.2.1.2. Les complexes base de SCHIFF

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme un des fondateurs de la chimie de coordination. A la fin du 19^{ème} siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transition, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$.

Ainsi Ettling isole le produit cristallin vert-foncé de la réaction de l'acétate de cuivre, du salicylaldehyde et de l'ammoniaque [20]. SCHIFF prépara des complexes métalliques de salicylaldehyde avec des amines primaires [21].

Plus tard, il a préparé des complexes à partir de la condensation de l'urée et du salicylaldehyde.

Depline a préparé des complexes en faisant réagir des sels métalliques, le salicylaldehyde et une amine primaire dans l'alcool avec une proportion 2/1 [22]. Cependant, il n'y avait aucune étude jusqu'au travail préparatif et systématique de Pfeiffer et al. Pfeiffer et al ont rapporté une série des complexes base de SCHIFF dérivé à partir de salicylaldehyde différemment substitués, [23-25]. Dubsy et Sokol. ont isolé les complexes N-N-bis-salicylaldehyde éthylenediamine de Cu(II) et Ni(II) et donné leurs structures [26].

III.2.1.3 Formation des complexes de coordination et exemples

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de *paires d'électrons*, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence [27]. La liaison de coordination est une mise en commun d'un ou plusieurs paires d'électrons du ligand, avec des orbitales vides du métal.

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

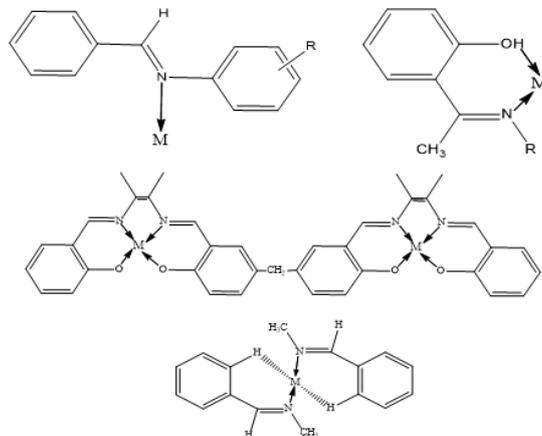


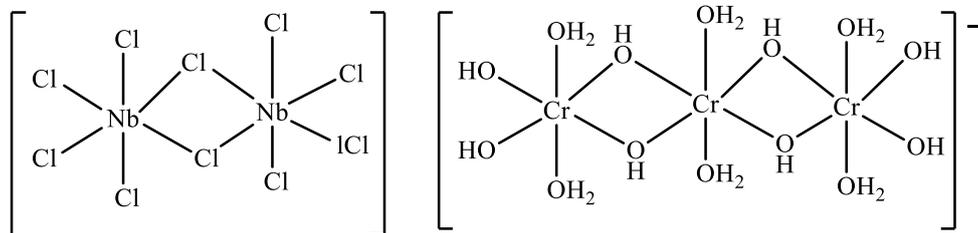
Figure III-5: Quelques exemples de complexes base de SCHIFF [28-31]

Lorsqu'un ion métallique s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

III.2.1.4 Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus (**figure III-6**) sont

organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).



Complexe bimétallique de Nb

complexe trimétallique de Cr

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé **Agrégat** (cluster en anglais).

III.2.2 Résumé

L'objectif de ces rappels sur les ligands base de SCHIFF, est de dégager quelques notions fondamentales pour la compréhension de cette partie de ce travail. Ainsi, en chimie de coordination, un choix judicieux du ligand organique est une étape importante pour la réussite de ce travail. Dès lors, on peut avoir les ligands bases de SCHIFF mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentates.

Afin de bien élaborer ces systèmes, le choix du centre métallique peut permettre l'obtention de matériaux supramoléculaires multifonctionnels, pouvant atteindre des tailles nanométriques. Dans ce domaine, les éléments de transition (métaux de transition) sont les éléments les plus communément utilisés pour la construction d'assemblages car leur géométrie de coordination permet de prévoir la structure finale de manière relativement précise. La partie suivante sera consacrée sur la préparation et l'étude des complexes à base de SCHIFF.

III.3 PREPARATION ET ETUDES DES COMPLEXES A BASE DE SCHIFF

III.3.1 Synthèse du ligand (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₂L)

Mode opératoire:

Dans un ballon de 100 ml, contenant 20 ml de méthanol est introduit successivement le thiosemicarbazide (3,45g ; 25 mmol) et le 2-hydroxybenzaldehyde (3,05g, 25 mmol). Le mélange a été porté à reflux sous argon pendant 2 heures avec une agitation. Après filtration à chaud du mélange, une poudre blanche a été récupérée. Ce précipité a été lavé avec du méthanol et séché sous P₂O₅, R = 76,69 %.

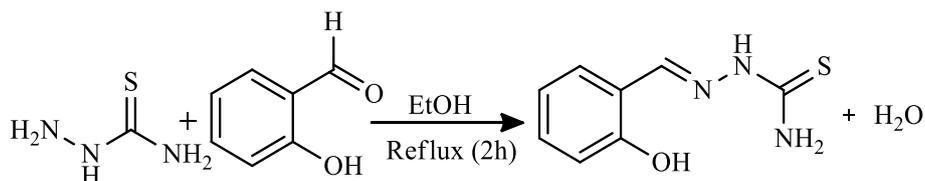


Schéma III-4: Synthèse du (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₂L)

III.3.2 Synthèse du complexe avec le ligand (H₂L)

Mode opératoire:

Dans un ballon de 100 ml, on introduit le ligand H₂L (0,58g, 3 mmol) avec 10 ml de méthanol. On y ajoute le chlorure de zinc (ZnCl₂) (0,41g ; 3 mmol) préalablement dissout dans 10 ml de méthanol. Le mélange réactionnel qui précipite instantanément a été chauffé au reflux du méthanol pendant 2 heures et le contenu du ballon filtré à chaud. Le filtrat est laissé sous évaporation lente à température ambiante et le précipité est récupéré et séché sous P₂O₅. Après trois semaines, des cristaux de couleur jaune sont récupérés dans le filtrat.

Tous les complexes obtenus avec les ligands (E)-1-(2-hydroxybenzylidene) thiosemicarbazide (H₂L) et (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₁L) sont synthétisés suivant la même méthode.

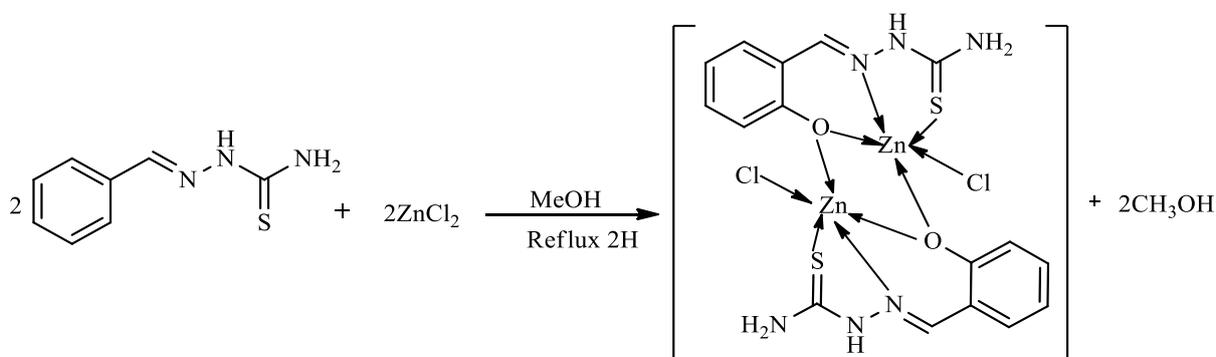
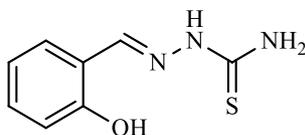


Schéma III-5: Synthèse du complexe avec le (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₂L).

III.3.3. Etude du ligand (H₂L)

L'ensemble des ligands synthétisés a été caractérisé sur la base des analyses spectroscopiques IR et RMN.



(E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide

Le spectre IR du ligand (**figure III-6**) présente dans la zone des hautes fréquences une bande large de faible intensité $3439,08\text{cm}^{-1}$. Cette bande est attribuée à la vibration de valence OH. La bande double de faible intensité à $3193,23\text{ cm}^{-1}$ et à $3173,87\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de valence NH₂. Une bande de faible intensité à $3312,74\text{ cm}^{-1}$ est affectée à la vibration de valence de N-H. La bande $1601,88\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration C=N. Les absences de la bande de vibration 1650 cm^{-1} à 1730 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'aldéhyde de départ et de la bande 3275 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_2)$ de l'amine corrélée à l'apparition de la bande $1601,88\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la liaison C=N imine expliquent bien que la réaction de condensation entre ces deux fonctions a eu lieu. Les bandes à $1537,27\text{ cm}^{-1}$ d'une part et les bandes à $1489,05\text{ cm}^{-1}$ et $1463,01\text{ cm}^{-1}$ d'autre part sont attribuées à la vibration de la liaison C=C du noyau aromatique. La bande à $1364,34\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de la liaison C-N imine. La bande à $1214,19\text{ cm}^{-1}$ est affectée à la vibration C-OH du phénol. La bande à $1148,81\text{ cm}^{-1}$ est affectée à la vibration de valence de la liaison C=S (**Tableau III-1**).

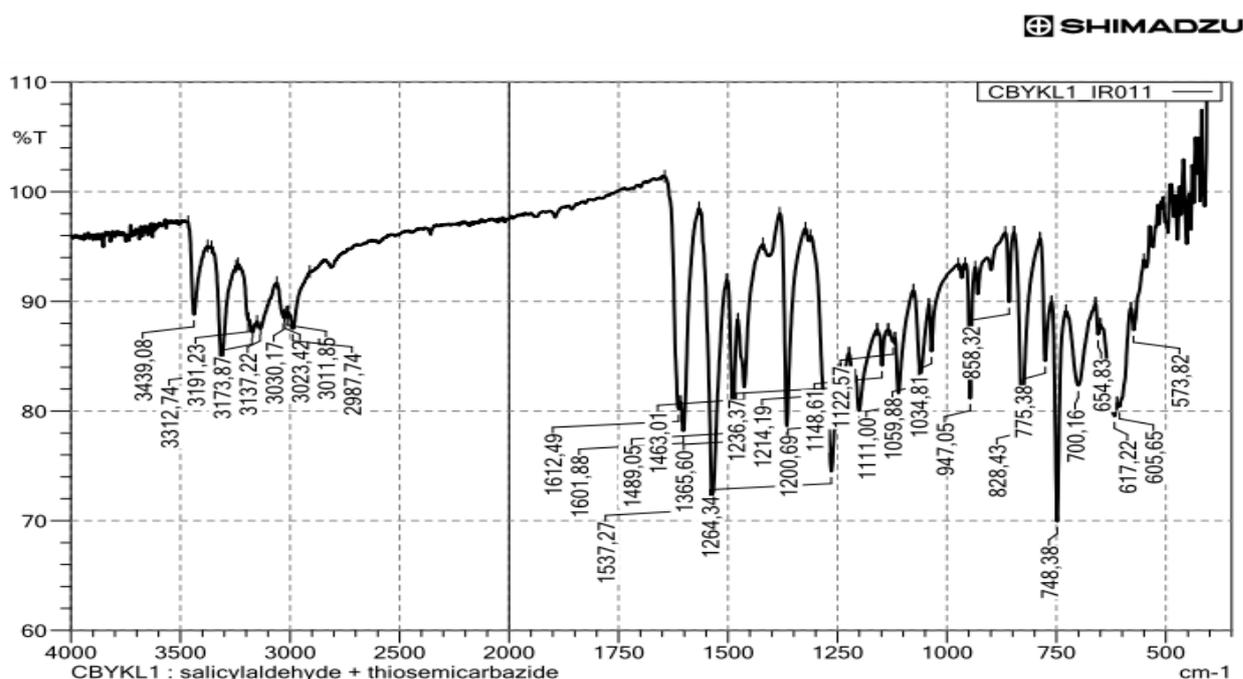
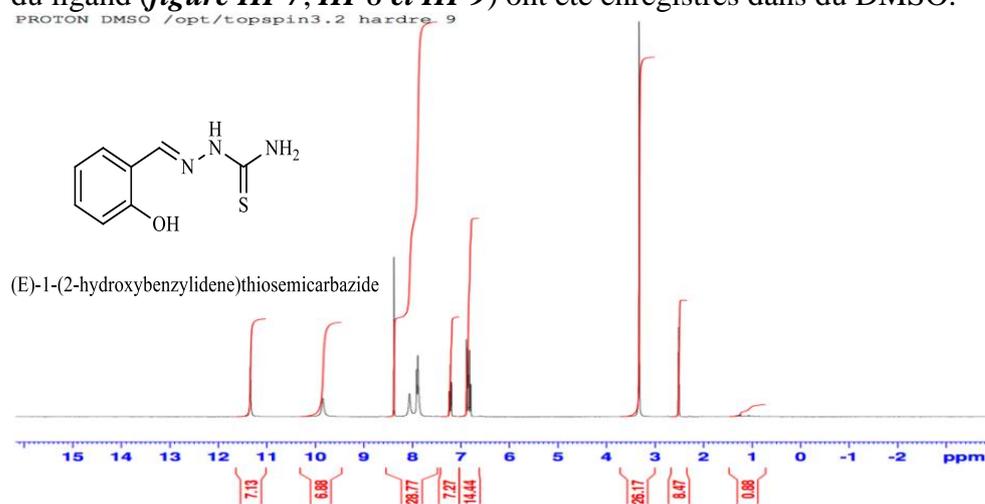


Figure III-7: Spectre IR du (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₂L)

Tableau III-1: Bandes de vibrations caractéristiques du Ligand (H_2L)

Fonction	Bande d'absorption (cm^{-1})	Intensité
$\nu(C-OH)_{\text{phénol}}$	1214,19	Forte
$\nu(OH)$	3439,08	faible
$\nu(C=N)_{\text{imine}}$	1601,88	Forte
$\nu(C=C)$	1537,27	Forte
$\nu_s(N-H)$	3312,74	faible
$\nu_s(NH_2)$	3193,23 et 3173,87	faible double
$\nu(C=S)$	1148,81	faible

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN du proton 1H , du carbone ^{13}C et le DEPT 135° du ligand (**figure III-7, III-8 et III-9**) ont été enregistrés dans du DMSO.

**Figure III-8:** Spectre RMN 1H du Ligand (*E*)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_2L)

Les signaux apparus entre 7,3 ppm; 7,8 ppm et à 8,1 ppm sont attribués aux protons du noyau aromatique. Le signal apparu à 8,3 ppm est attribué au proton imine CH=N. Un singulet à un proton (s, 1H) sort à 9,8 ppm et est attribué au proton de la fonction N-H. Le signal sous forme de singulet (s, 2H) à 6,8 ppm correspond aux deux protons de NH₂. Le signal (s, 1H) observé à 11,4 ppm est attribué au proton de la fonction hydroxyde OH. Les signaux à 2,5 et à 3,4 ppm sont attribués aux protons du solvant (H₂O et DMSO).

RMN 1H (DMSO, δ , ppm, 400 MHz): 11,4 (s, 1H, OH) ; 9,8 (s, 1H, NH) ; 7,3 (s, 1H, CH=N); 7,4-8,1 (m, 4H, CH_{Ar}) ; 6,8 (1s 2H, NH₂).

Analyse élémentaire de $C_8H_9N_3OS$: % calculé: C(49,21); H(4,65); N(21,52); S(16,42) et % trouvé: C(49,12); H(4,56); N(21,43); S(16,31).

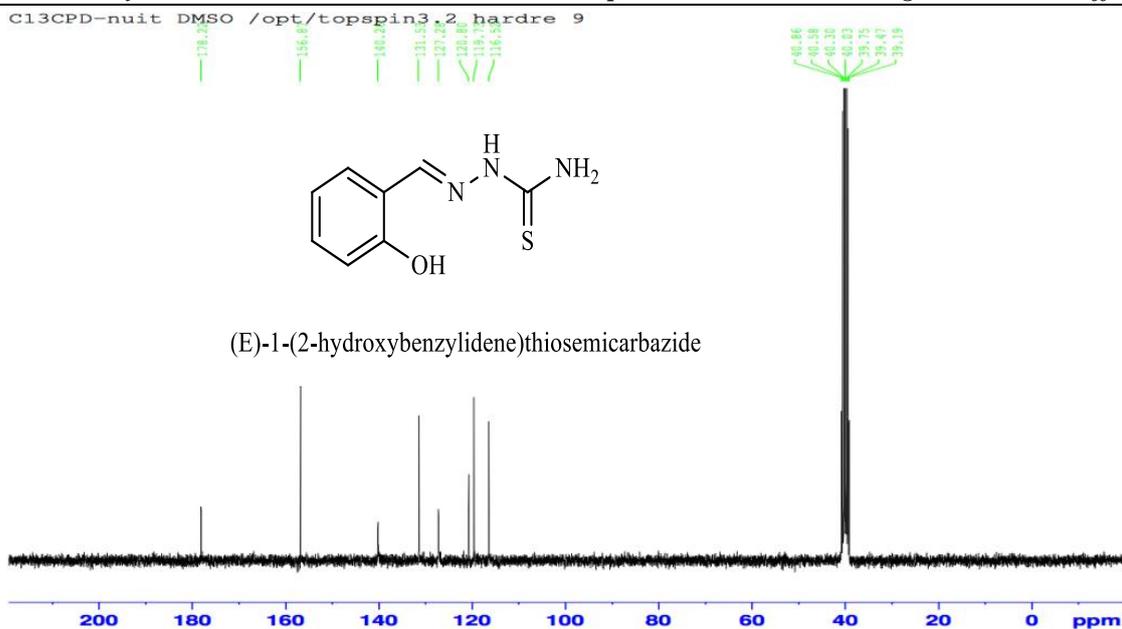


Figure III-9: Spectre RMN ^{13}C du ligand (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide

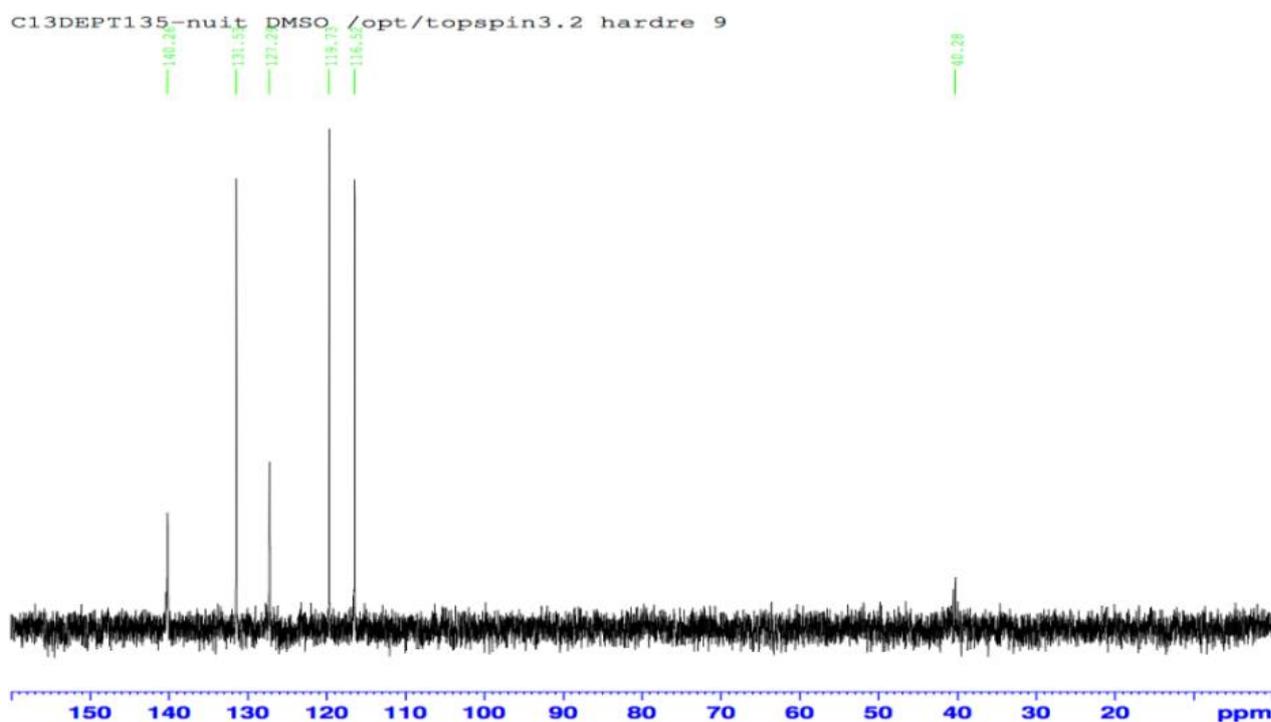


Figure III-10: Spectre DEPT 135° du ligand (E)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide

La résonance magnétique nucléaire du ^{13}C et le DEPT 135° ont été réalisées (*figure III-8 et III-9*). Le spectre du ^{13}C révèle huit signaux qui correspondent aux signaux des huit(8) atomes de carbones de la molécule. Sur le DEPT 135° cinq signaux sont des atomes de carbone hydrogénés. Ces signaux qui apparaissent à 117 ppm; 120 ppm; 127 ppm; 132 ppm; et à 140 ppm correspondent respectivement aux signaux des atomes de carbone du noyau phénolique et de celui de l'imine (CH=NH-). Les signaux observés à 157 ppm, 178 ppm et à 119 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone $\text{C}_{\text{ar}}\text{-OH}$, $\text{C}=\text{S}$ et au premier atome de carbone $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}=\text{N}$ du noyau phénolique lié à l'imine. Les trois analyses combinées à savoir

l'analyse de la microanalyse, la RMN (RMN¹H, RMN ¹³C) et le DEPT 135° nous ont permis non seulement de s'assurer de la formation du ligand mais aussi de sa pureté.

RMN¹³C (DMSO, δ , ppm, 100 MHz): 178 (C=S); 157 (C_{Ar}-OH); 140 (CH=N); 117- 132 - 127 - 120 (CH_{Ar}) et 119 (C_{Ar}-CH=).

Une éventuelle recristallisation de ce ligand a été réalisée par le groupe CSM (Chimie du Solide et des Matériaux) et les données cristallographiques du ligand sont représentés dans le **tableau III-2**. Le ligand cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace C2/c, avec les paramètres de maille suivants: a=28.1819(5) Å, b=6.7094(2) Å, c=19.4084(3) Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=93.745(2)$. La **figure III-10** représente l'unité asymétrique du cristal et un aperçu du ligand. Il est composé de deux molécules ou entités (H₂L) qui ont le pouvoir de se complexés via les groupements hydroxyles, les atomes de soufre, et les atomes d'azote des deux entités. Ces derniers sont des porteurs de paires d'électrons, leur donnant une grande habilité à coordonner avec une grande stabilité des complexes résultants. Ces données viennent confirmer et compléter rigoureusement la formation du ligand et ont renforcé les résultats obtenus lors des études spectroscopiques de ce ligand (**figure III-10**).

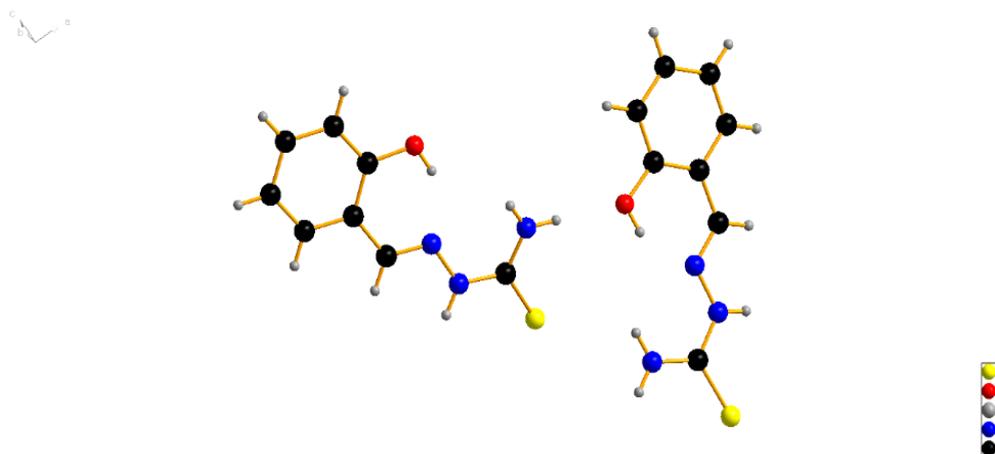


Figure III-11: La structure cristallographique du ligand (H₂L).

Tableau III-2: Données cristallographiques du ligand H₂L

Température (K)	100
Formule chimique	C ₈ H ₉ N ₃ OS
Masse molaire/g.mol ⁻¹	195.24
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
Z	16
a(Å)	28.1819(5)
b (Å)	6.7094(2)
c(Å)	19.4084(3)
$\alpha/\gamma/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	93.745(2)
Volume /Å ³	3656.7 (2)
Taille du cristal	0.55 × 0.28 × 0.18
Nombre de réflexions	3570
F000	1632.0
F000'	1641.59 (---)
h, k, l max	35, 8, 24
R(reflections)= 0.1121(3717)	wR2(reflections)= 0.1384(3752)

III.3.4. le complexe de chlorure de Zinc avec le ligand (H₂L)

III.3.4.1 Analyse structurale du complexe Zn (H₂L)

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique de type (Mo K α $\lambda = 0,71073$ Å) à une température de 100K. La structure est résolue et affinée respectivement par les méthodes de l'espace dual (*intrinsic phasing*, programme SHELXT) et des *moindres carrés* (programme SHELXTL) en utilisant le logiciel Olex2 [32]. Les données expérimentales ainsi que les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblées dans le **tableau III-3**.

Tableau III-3: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements

1-Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ O ₂ S ₂ Zn ₂ ·2(CH ₄ O)
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	654,19
Système cristallin	Quadratique
Groupe spatial	I4 ₁ cd
a, c (Å)	14,13678 (4); 24,9563 (5)
V (Å ³)	4987,48 (5)
Z	8
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,742
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	2,34
Morphologie	Prisme
Dimension (mm)	0,73 × 0,54 × 0,33
2-Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	SuperNova, Dual, Atlas
Radiation	Mo Kα (λ= 0,71073 Å)
Température (K)	100
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,926
Correction d'absorption	Intégration Gaussienne
Facteurs de transmission T _{min} /T _{max}	0,064; 1,000
Nombre de réflexions mesurées	60679
Nombre de réflexions indépendantes	8128
Facteur d'accord interne R _{int}	0,062
3-Conditions d'affinement	
Facteurs de reliabilité RI[F ² > 2σ(F ²)], wR2(F ²), S	0,033; 0,081; 1,09
Nombre de réflexions	8128
Nombre de réflexions utilisées	7305 [F ² > 2σ(F ²)]
Nombre de variables affinées	159
Nombre de contraintes	2
Paramètre de Flack	-0,007(5)
Densités résiduelles maximale et minimale Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1,25; -0,74

L'analyse de la structure cristalline de ce composé montre qu'il est de nature dimérique. Il cristallise dans le système quadratique avec un groupe d'espace non-centrosymétrique **I4₁cd**. L'unité asymétrique représentée sur la **figure III-11**, est constituée d'un ion Zn²⁺, d'un ligand (HL⁻) tétradentate chélatant, d'un ion chlorure (Cl⁻) et d'une molécule de méthanol (MeOH). Les deux unités asymétriques formant le dimère sont reliées par un axe binaire, se trouvant au centre d'un cycle à quatre formé par deux atomes de zinc (Zn1, Zn1ⁱ) équivalents et deux atomes d'oxygène (O1, O1ⁱ) provenant de deux ligands HL⁻ équivalents. Une vue *Diamond* du dimère

et du polyèdre de coordination est présentée sur la **Figure III-12**. Chaque ion Zn^{2+} est coordonné par deux ligands HL^- équivalents et un ligand chloro (Cl^-), ce qui donne un polyèdre de coordination pyramidale à base carrée. L'atome de chlore (Cl1) occupe la position axiale avec une distance $Zn-Cl$ égale à 2,314(6) Å et les atomes O1, O1ⁱ, N1 et S1 forment le plan de la base en position équatoriale. Le calcul du paramètre structural angulaire (**Figure III-12**) τ égal à 0,098 (paramètre de trigonalité $\tau = (\beta - \alpha)/60$) [33,34] dans le polyèdre indique que la géométrie pyramidale carrée est légèrement déformée.

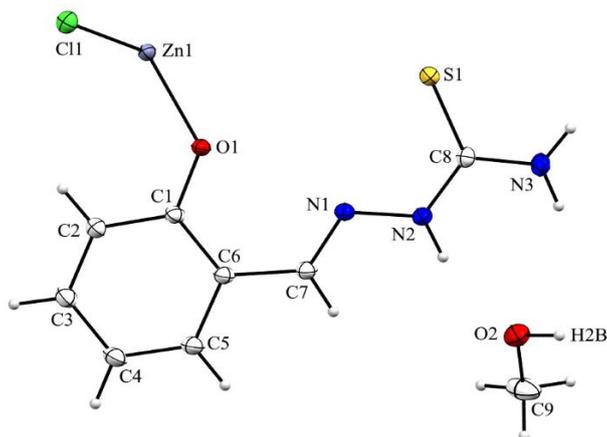


Figure III-12: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury)

Tableau III-4: Distances interatomiques (Å) autour du Zn^{2+}

Zn1—S1 ⁱ	2,381 (6)	Zn1—O1	2,038 (1)
Zn1—Cl1	2,314 (6)	Zn1—N1 ⁱ	2,136 (2)
Zn1—O1 ⁱ	2,032 (1)		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+2, z$.

Tableau III-5: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.

Cl1—Zn1—S1 ⁱ	110,48 (2)	O1 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ	83,81 (6)
O1 ⁱ —Zn1—S1 ⁱ	147,72 (6)	O1—Zn1—N1 ⁱ	141,86 (7)
O1—Zn1—S1 ⁱ	97,47 (5)	N1 ⁱ —Zn1—S1 ⁱ	81,56 (5)
O1—Zn1—Cl1	109,59 (6)	N1 ⁱ —Zn1—Cl1	106,28 (5)
O1 ⁱ —Zn1—Cl1	101,19 (6)	C8—S1—Zn1 ⁱ	98,04 (7)
O1 ⁱ —Zn1—O1	77,04 (6)		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+2, z$.

Comme indiqué plus haut, le ligand HL^- est coordonné en mode tétradentate η^4-O,O,N,S chélatant via ses atomes O1, N1 et S1, entraînant la formation de deux métallos-cycles: un cycle à six (A, salicylidène) et un cycle à cinq (B, thiosemicarbazide), (**Figure III-12**).

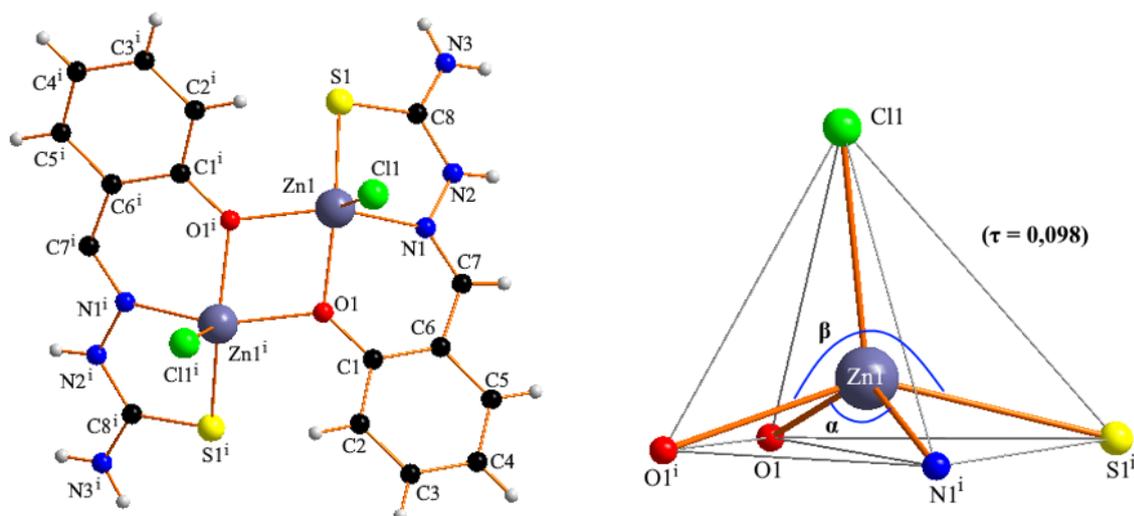


Figure III-13: Représentation du dimère (à gauche) et du polyèdre de coordination du Zn^{2+} (à droite) (programme Diamond)

Le ligand H_2L est déprotoné au niveau de son groupement OH phénolique. Comme le cation métallique est dans un état d'oxydation +2 (Zn^{2+}), l'électroneutralité du composé est assurée par l'ion chlorure (Cl^-) et l'oxygène chargé négativement (O^{-1}). Ce qui démontre qu'il n'y a pas une déprotonation supplémentaire et que donc l'atome d'azote N2 est bien protoné, c'est-à-dire le ligand ne s'est pas thio-énolisé.

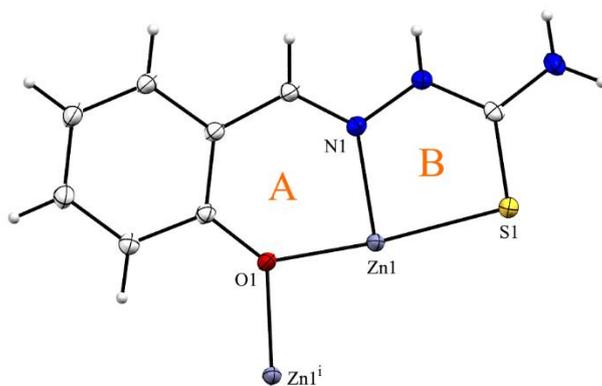


Figure III-14: Mode de coordination tétradentate η^4-O,O,N,S chélatant du ligand HL^- avec les métallo-cycles A et B

III.3.4.2 Caractéristiques supramoléculaires

L'empilement cristallin de ce complexe base de SCHIFF est déterminé par un large réseau de liaisons hydrogène: l'hydrogène de H3A de l'atome d'azote N3 de la partie thiosemi-carbamide du ligand HL^- forme une liaison avec le Cl1 et l'oxygène O2 de la molécule de méthanol. Les valeurs des distances correspondantes sont indiquées dans le **Tableau III-6**. La projection de la structure dans le plan (\vec{a} , \vec{c}) montre une disposition alternée des dimères formant une couche supramoléculaire 2D à travers trois types de liaisons hydrogène $O-H \cdots Cl$, $N-$

H...Cl et N—H...O (**Figure III-14**). Ces couches 2D sont à leur tour reliées par les mêmes types d'interactions supramoléculaires dans la troisième direction pour engendrer la structure 3D finale.

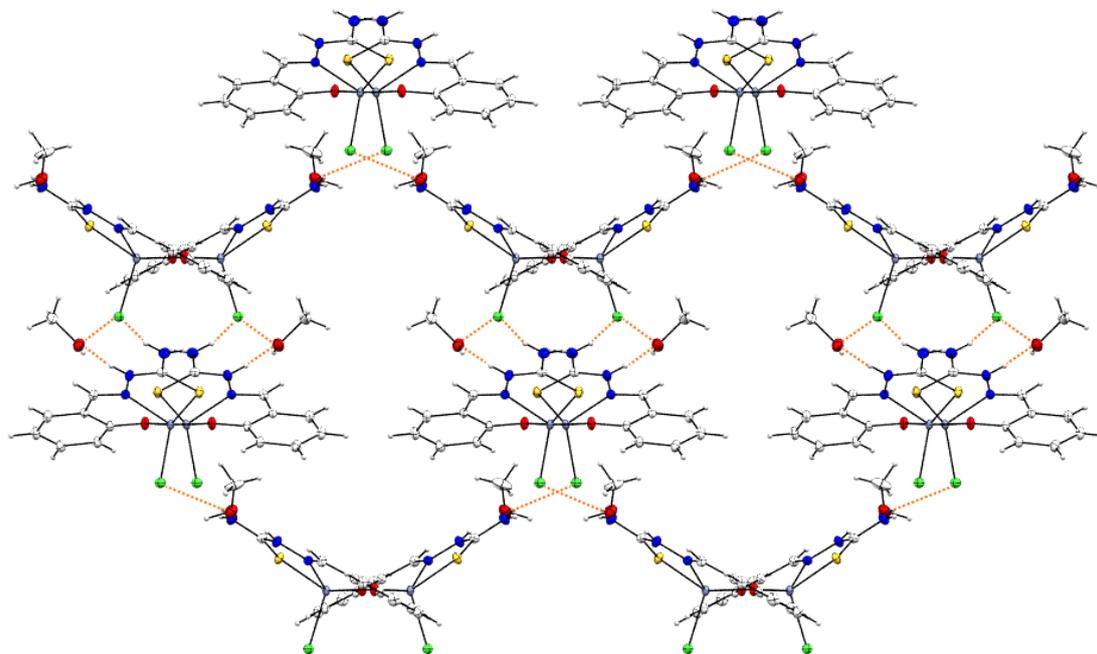


Figure III-15: Dimères formant une couche 2D dans la structure du composé montrant les liaisons hydrogène N2—H2...O2 et O2—H2B...Cl1 inter-dimères

Une particularité très intéressante de ce composé est la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires D—H...Cl (D = O et N) impliquant un atome accepteur de doublet lié au cation métallique Zn²⁺ (**Figure III-15**). Les ligands chloromonodentates liés aux métaux ont été récemment identifiés comme de très bons accepteurs de liaison hydrogène, ayant le potentiel d'interagir avec les donneurs de liaison hydrogène de manière forte et anisotrope [35]. La distance Zn—Cl de 2,314 (6) Å (**Tableau III-4**) trouvée pour ce composé est en parfait accord avec celles trouvées dans la littérature [36,37]. Dans ce complexe, le ligand chloro Cl⁻ est impliqué dans deux types de liaison hydrogène: des liaisons hydrogène avec les méthanol (O2—H2B...Cl1) inclus dans le réseau cristallin comme solvant et des liaisons hydrogène avec l'atome d'azote N3 du ligand H₂L N3—H3A...Cl1 et N3—H3B...Cl1. La nature des forces d'interaction peut être décrite à l'aide du paramètre r_{D-Cl} selon la convention utilisée par Mandal et Ghosh [38,39] et pour décrire des interactions similaires; la valeur de r_{O-Cl} est définie par $r_{O-Cl} = d_{O-Cl}/(r_O + r_{Cl})$, où d_{O-Cl} est la distance entre les atomes O et Cl et r_O, r_{Cl} représentent les rayons de van der Waals pour les atomes respectifs. Pour l'interaction intramoléculaire O...Cl r_{O-Cl} est 0,97, d'où une interaction intermoléculaire O—H...Cl modérée. Pour les liaisons hydrogène N—H...Cl nous avons également calculé les valeurs des interactions

intermoléculaires. Les valeurs de r_{N-Cl} sont égales respectivement à de 1,04 et 1,01 pour les interactions $N3-H3A \cdots Cl1$ et $N3-H3B \cdots Cl1$ indiquant que le chlore $Cl1$ lié au cation métallique Zn^{2+} agit comme un accepteur de liaisons hydrogène faible vis-à-vis de l'atome donneur d'azote $N3$.

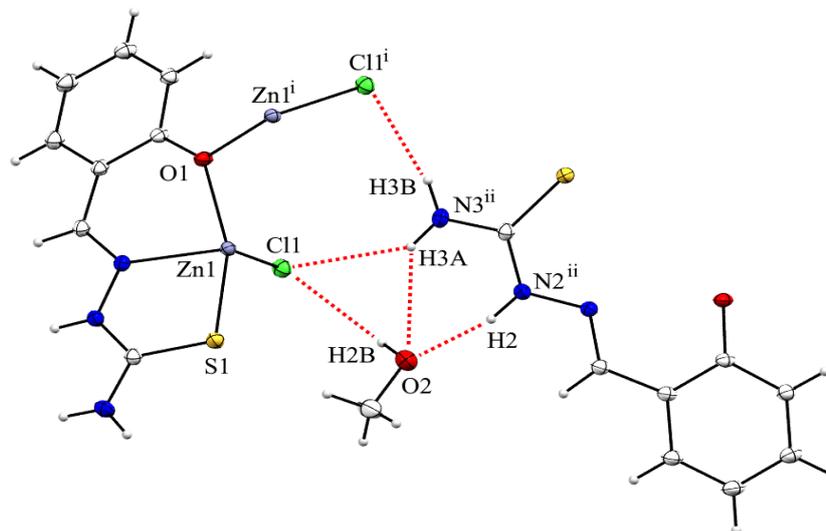


Figure III-16: Différents types de liaisons hydrogène présents dans la structure cristalline du complexe base de SCHIFF

Tableau III-6: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$N2-H2 \cdots O2$	0,86	1,96	2,789 (3)	162
$O2^i-H2B \cdots Cl1$	0,98 (3)	2,56 (5)	3,222 (2)	125 (4)
$N3-H3A \cdots O2$	0,86	2,51	3,207 (3)	139
$N3^i-H3A \cdots Cl1$	0,86	2,74	3,452 (2)	141
$N3^{ii}-H3B \cdots Cl1$	0,86	2,53	3,337 (2)	156

Codes de symétrie : (i) $y, x+1/2, z-1/4$; (ii) $-y+2, -x+3/2, z-1/4$.

III.3.5 le complexe de chlorure de fer avec le ligand (H_2L)

L'étude du spectre IR (*figure III-16*) montre que le complexe de $Fe(II)$ présente les mêmes bandes pour les différentes fonctions identifiées au niveau du ligand. Ainsi, à $3028,24 \text{ cm}^{-1}$, nous notons une bande faible attribuable aux vibrations de valence de la fonction $\nu(N-H)$ alors qu'elle était pointée à $3030,17 \text{ cm}^{-1}$ pour le ligand libre. Une bande forte à $1601,88 \text{ cm}^{-1}$ est affectée aux vibrations $\nu(-C=N)$ imine. La bande qui sort à $3312,73 \text{ cm}^{-1}$ est affectée à la vibration $\nu(OH)$. Les bandes à $1365,60 \text{ cm}^{-1}$, à $1489,05 \text{ cm}^{-1}$ et à $1537,27 \text{ cm}^{-1}$, sont attribuables à la vibration $\nu(C=C)$ du noyau aromatique.

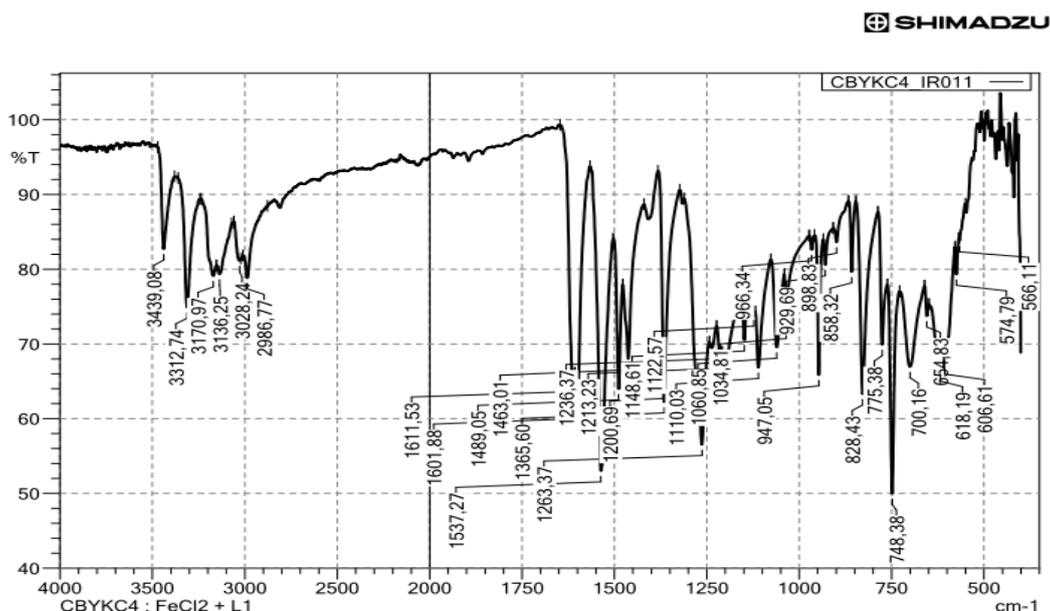


Figure III-17: Spectre IR du complexe de chlorure de Fe (II) avec (H_2L)

Tableau III-6: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Fe (II)

Fonctions	Bandes d'absorption (cm^{-1})	Intensités
$\nu(OH)$	3312,73	forte
$\nu_s(NH_2)$	3170,97 et à 3136,25	faible
$\nu(C=N)$	1601,88	Forte
$\nu(N-H)$	3028,24	moyenne
$\nu(C=C)$	1365,60-1537,27	moyennes
$\nu(C=S)$	1197.79	faible
$\nu(O-Fe)$	606.61	moyenne
$\nu(N-Fe)$	748.38	forte

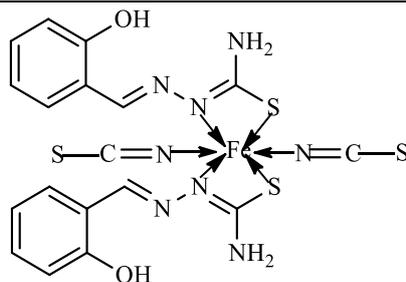


Figure III- 18: Structure proposée du complexe de fer Fe(II) avec le (*E*)-1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_2L)

III.3.6 le complexe de chlorure de cuivre avec le ligand (H_2L)

L'étude des spectres infrarouge (*figure III-18*) montre que le complexe de cuivre présente les mêmes bandes pour les différentes fonctions identifiées au niveau du ligand. Ainsi, l'absence de la bande $3439,08\text{ cm}^{-1}$, nous confirme l'implication du groupe hydroxyde (OH) dans la coordination. La vibration de la fonction amine (N-H) est pointée à $3080,25\text{ cm}^{-1}$. Une bande forte à $1573,91\text{ cm}^{-1}$ est affectée aux vibrations $\nu(C=N)$ imine alors qu'elle était pointée à $1601,88\text{ cm}^{-1}$ pour le ligand seul. Entre $1373,32$

cm^{-1} et $1573,91 \text{ cm}^{-1}$, on note deux bandes qui sont attribuables à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ du noyau aromatique. La bande à $1197,79 \text{ cm}^{-1}$ est attribuable à $\nu(\text{C}=\text{S})$. La vibration $\nu(\text{N}-\text{Cu})$ est pointée à $744,52 \text{ cm}^{-1}$. La même observation est notée pour la fréquence $\nu(\text{C}-\text{O})$ phénolique, qui passe de $1264,34 \text{ cm}^{-1}$ pour le ligand à $1261,45 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe celle de $\nu(\text{O}-\text{Cu})$ à $607,58 \text{ cm}^{-1}$ [40]. Les bandes caractéristiques de vibration du complexe ont été consignées dans le **tableau III-7**.

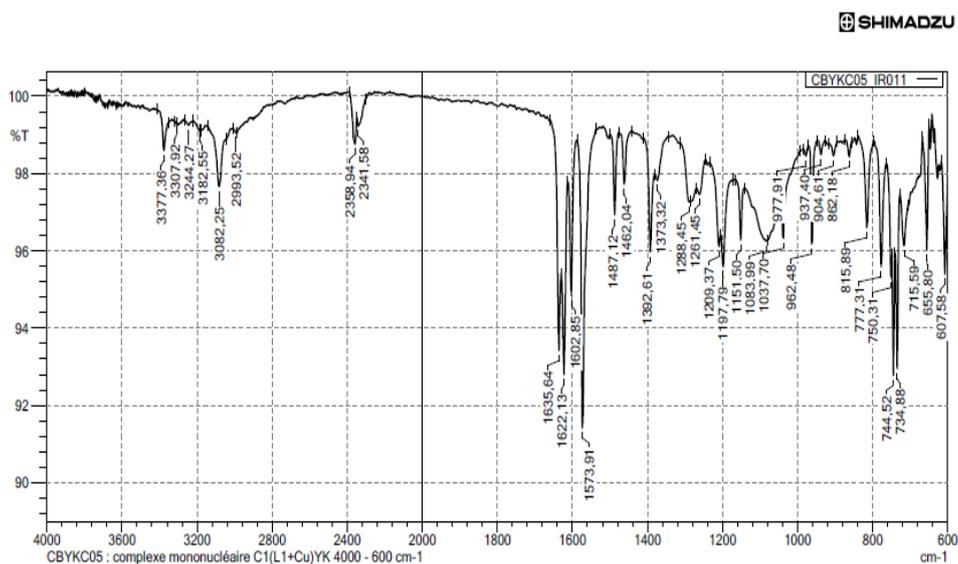


Figure III-19: Spectre IR du complexe de chlorure de cuivre Cu(II) avec (H_2L)

Tableau III-7: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Cuivre (II)

Fonctions	Bandes d'absorption (cm^{-1})	Intensités
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3307,92 et à 3244,27	faible
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1573,91	Forte
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3080,25	moyenne
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1373,32, 1573,91	moyennes
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1197,79	faible
$\nu(\text{O}-\text{Cu})$	607,58	moyenne
$\nu(\text{N}-\text{Cu})$	744,52	forte

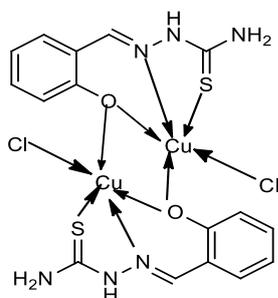


Figure III-20: Structure proposée du complexe de chlorure cuivre Cu(II) avec (H_2L)

III.3.7 le complexe de chlorure de cobalt avec le ligand (H₂L)

L'analyse de ce spectre IR du complexe de cobalt nous révèle la présence d'une bande forte à 1600,92 cm⁻¹ attribuable à la vibration de l'imine C=N liée alors qu'elle sortait à 1612,49 cm⁻¹ pour le ligand (*figure III-20*). L'absence de la bande ν(OH) libre à 3439,08 cm⁻¹ confirme l'implication dans la coordination du groupe (C_{Ar}-O) phénolique. Cette bande correspond à ν(O-Co) et sort entre 680 cm⁻¹. La bande faible ν(C=S) sort à 1153.43 cm⁻¹. Les bandes moyennes à 1338.60 cm⁻¹ et 1257.59 cm⁻¹ correspondent à la vibration de ν(C-N) et ν(C-O) respectivement. La bande ν(N-Co) sort à 758.02 cm⁻¹.

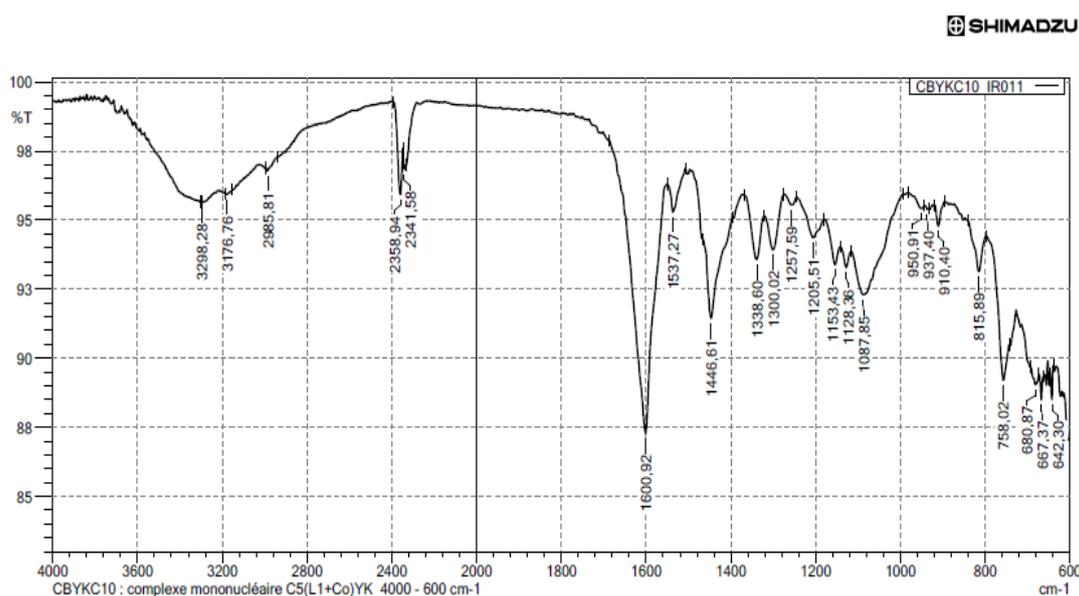


Figure III-21: Spectre IR du complexe de chlorure de cobalt Co(II) avec (H₂L)

Tableau III-8: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Cobalt (II) avec (H₂L)

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensités
ν _s (NH ₂)	3298,28 et 3176,76	faibles
ν(C=N)	1600,92	Forte
ν(C-O)	1257.59	faible
ν(C-N)	1338.60	moyenne
ν(C=S)	1171,76	faible
ν(N-Co)	758.02	moyenne
ν(O-Co)	600-680	moyenne

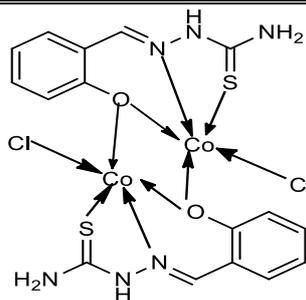


Figure III-22: Structure proposée du complexe de chlorure cobalt Co(II) avec (H₂L)

III.4 Synthèse du (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₁L)

Mode opératoire:

Dans un ballon contenant 20 mL d'éthanol est dissous 2,275g (25mmol) de thiosemicarbazide. Une solution éthanolique de 10 mL contenant 3,4g (25mmol) de salicyaldéhyde est ajoutée suivie de quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange obtenu est porté à reflux pendant deux heures (2h). Il apparaît un précipité jaunâtre qui est filtré et lavé à l'éthanol pour récupérer H₁L avec un rendement R = 76,46%.

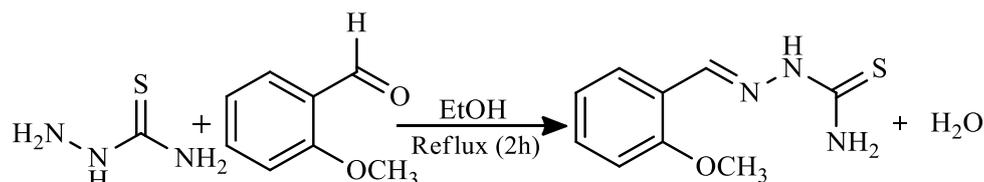
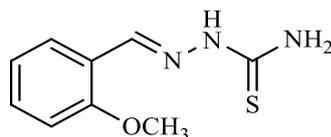


Schéma III-6: Synthèse du (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₁L)

III.4.1 Etude du ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide



(E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide

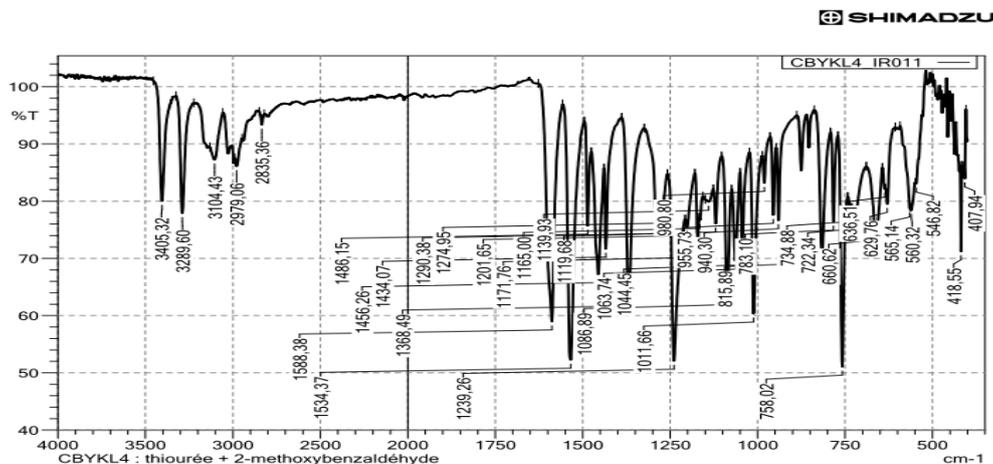


Figure III-23: Spectre IR du ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H₁L)

Le spectre IR du ligand (**Figure III-22**) présente dans la zone des hautes fréquences deux bandes d'intensité moyenne à 3405,32 cm⁻¹ et à 3289,60 cm⁻¹ correspondantes à la vibration de la liaison NH₂. La bande forte à 1588,38 cm⁻¹ est affectée à la vibration de valence C=N imine. Les bandes à 1456,62 cm⁻¹, à 1437,07 cm⁻¹ et 1456,26 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration de la liaison C=C du noyau aromatique. L'absence de la bande 1650 cm⁻¹ à 1765 cm⁻¹ affectée à la vibration de la liaison C=O de l'aldéhyde et celle de 3275 cm⁻¹ de NH₂ de l'amine explique la réaction entre les deux fonctions. Les bandes à 660,62 cm⁻¹ et 734,88 cm⁻¹ d'une part et la

bande $815,89\text{cm}^{-1}$ d'autre part sont attribuées à $\nu(\text{NH}_2)$. La bande La bande CH méthylique $\nu(-\text{CH}_3)$ est pointé $2835,36\text{cm}^{-1}$. [40, 41] Les bandes de vibration de ce ligand (H_1L) ont été regroupées dans le **tableau III-10** suivant.

Tableau III-9: Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide

Fonction	Bande d'absorption (cm^{-1})	Intensité
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3405,32 et à 3289,60	moyenne
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1588,38	Forte
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{torsion}}$	660,62, 734,88 et 815,89	faible
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1456,62, 1437,07 et 1456,26	moyenne
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1171,76	faible
$\nu(-\text{CH}_3)$	2836,35	faible

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C du ligand et DEPT 135° (**figure III-23**, **III-24** et **III-25**) ont été enregistrés dans du DMSO.

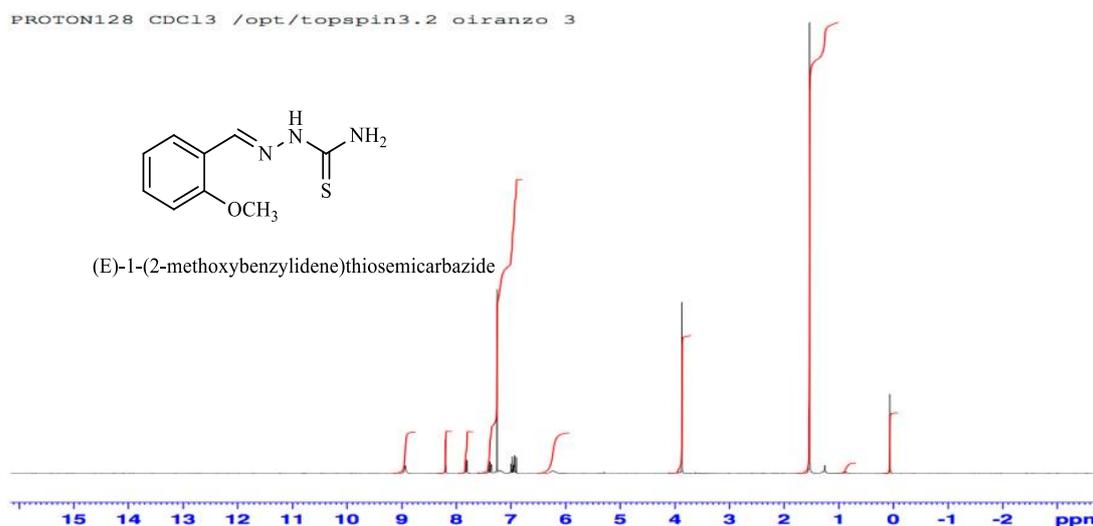


Figure III-24: Spectre RMN ^1H du Ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_1L)

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du ligand a été enregistré dans du DMSO. Sur ce spectre, nous relevons un singulet (s) donnant trois protons (3H) qui sort à 3,8 ppm; ce signal correspond aux protons du groupe $-\text{OCH}_3$ (s, 3H, $-\text{OCH}_3$) (**figure III-23**). A 8,3 ppm apparait un singulet (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$) que l'on attribue aux protons de l'imine $\text{CH}=\text{N}$. Nous relevons un singulet à deux protons (2H) qui sort à 6,3 ppm; ce signal correspond aux protons NH_2 . Le proton NH de l'imine à son signal qui apparait à 8,9 ppm. Les signaux des protons du noyau aromatique apparaissent à: 6,9ppm; 7,0ppm ; 7,3 ppm et 7,8ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm, 400 MHz): 8,9 (s, 1H, NH); 8,3 (s, 1H, CH=N); 6,9-7,8 (m, 4H, CH_{Ar}); 6,3 (1s 2H, NH_2); 3,8 (s, 3H, OCH_3).

Analyse élémentaire de $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$: % calculé: C(51,66); H(5,27); N(20,11); S(15,32) et % trouvé: C(51,63); H(5,54); N(19,74); S(9,24).

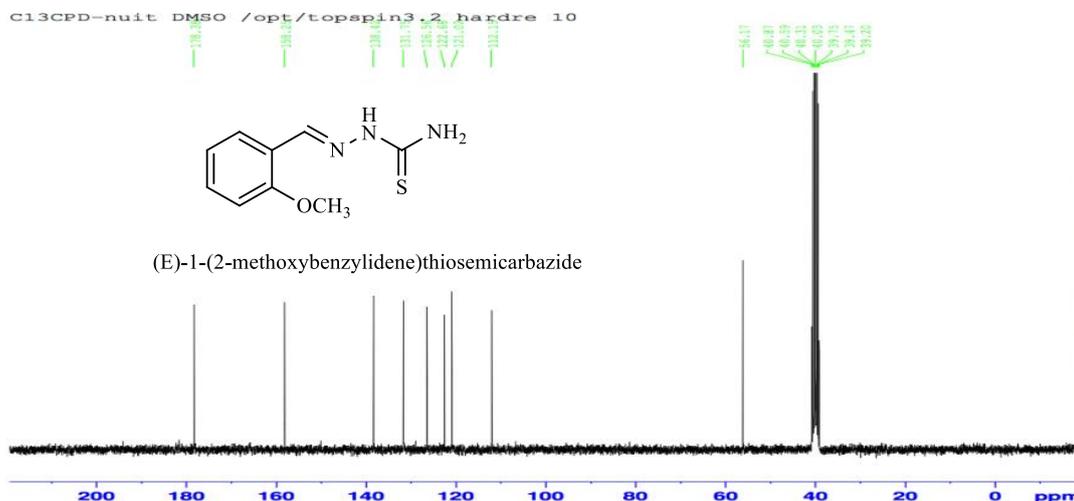


Figure III-25: Spectre RMN ^{13}C du Ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide

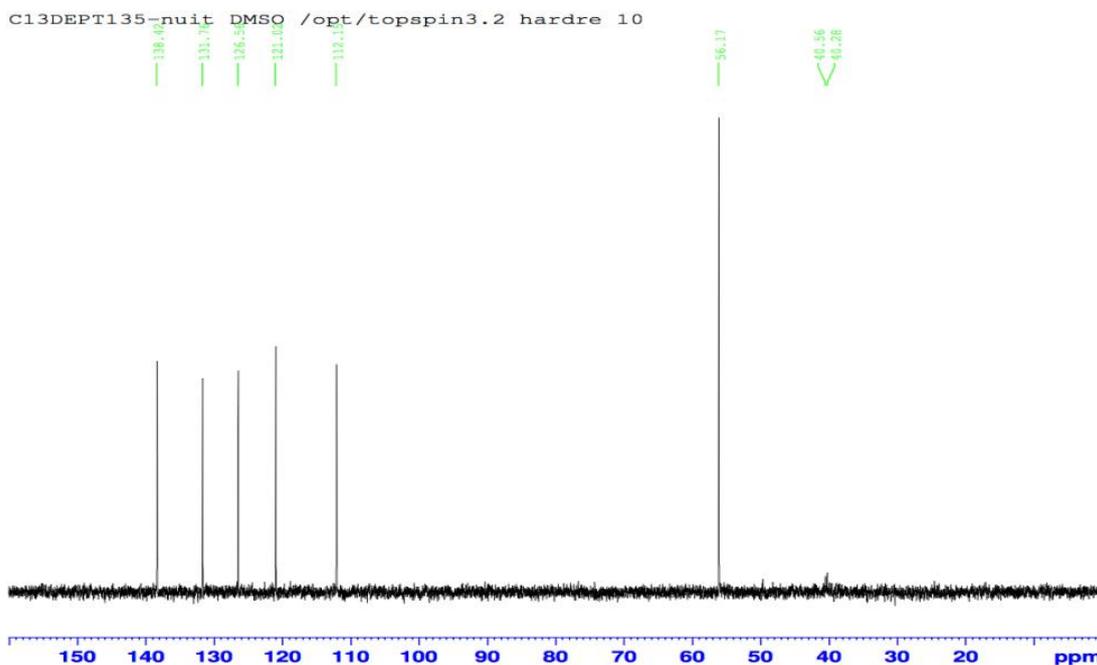


Figure III-26: Spectre DEPT 135° du Ligand (E)-1-(2-methoxybenzylidene)thiosemicarbazide (H_1L)

Le spectre de RMN du ^{13}C présente neuf (9) pics caractérisant les atomes de carbone constituant le squelette de la molécule et le spectre DEPT 135 présente 6 pics caractérisant les atomes de carbone porteurs d'hydrogène -CH et -CH $_3$ (figures III-24 et III-25). A 56,10 ppm apparaît un signal attribué au carbone du métoxy (-OCH $_3$). Dans le domaine des champs forts nous identifions les signaux des atomes du noyau aromatique, 112 ppm; 121 ppm; 123 ppm;

126,5 ppm; 132 ppm. Les signaux observés à 138 ppm; 158 ppm; et à 178 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone (CH=N) imine, (C_{ar}-O-), (C=S).

¹³C-NMR (DMSO, δ, ppm, 400 MHz): 178 (C=S); 158 (C_{Ar}-O-); 138 (CH=N); 132- 126, 5-122-112 (CH_{Ar}); 123 (C_{Ar}-CH=) et 56 (O-CH₃).

III.4.2 le complexe de chlorure de manganèse avec le ligand (H₁L)

Le spectre IR du complexe de manganèse (*figure III-27*) présente dans la zone des hautes fréquences deux bandes d'intensité moyenne à 3410,15 cm⁻¹ et à 3292,49 cm⁻¹ correspondantes à la vibration de la liaison ν(N-H). La bande attribuée à l'imine C=N sort à 1597,06 cm⁻¹. Les bandes qui sont attribuables à la vibration ν(C=C) du noyau aromatique sortent entre 1371,32 cm⁻¹ et 151541,12 cm⁻¹. Les bandes à 1371,39 cm⁻¹ et 1240,23 cm⁻¹ sont attribuables aux vibrations ν(C-N) et ν(C-O) respectivement. Les bandes de liaisons métal-ligands ν(N-Mn), et ν(C-O-Mn) lié sont pointées à 759.96 cm⁻¹ et 1201.65 cm⁻¹ [40, 41]. Les bandes de vibration caractéristiques du complexe (H₁L) ont été regroupées dans le **tableau III-11**.

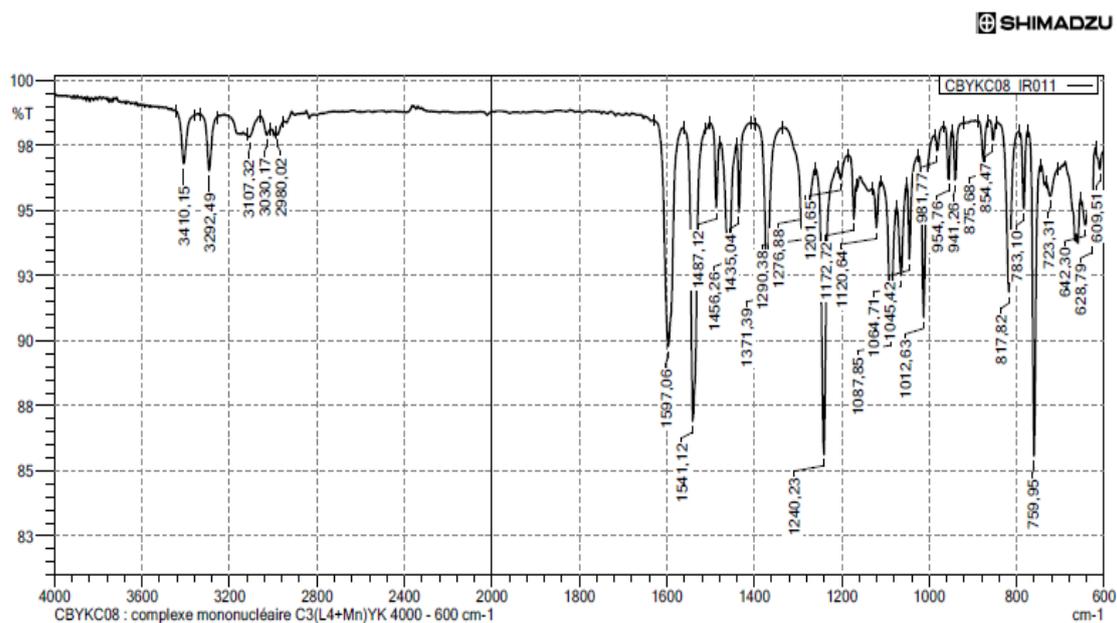
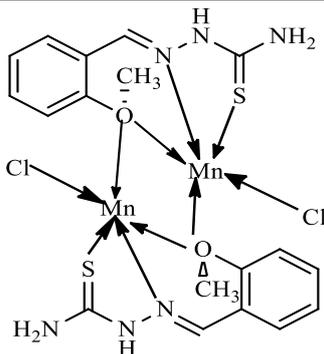


Figure III-27: Spectre IR du complexe de chlorure de manganèse Mn(II) (H₁L)

Tableau III-10: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Manganèse (II)

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensités
v _s (NH)	3410,15-3280,02	moyenne
v(C=N)	1597,06	Forte
v(C=C)	1456,22-1487,12 et 1541,12	moyenne
v(C=S)	1172,72	faible
v(C-N)	1371,39	moyenne
v(C-O)	1240,23	forte
v(N-Mn)	759.96	forte
v(O-Mn)	642.30	moyenne

Figure III-28: Structure proposée du complexe de chlorure manganèse Mn(II) avec (H₁L)

III.4.3 le complexe de chlorure de cuivre avec le ligand (H₁L)

L'analyse de ce spectre IR du complexe de cuivre nous révèle la présence d'une bande forte à 1508,99 cm⁻¹ attribuable à la vibration de l'imine C=N liée alors qu'elle sortait à 1612,49 cm⁻¹ pour le ligand. La bande v(-CH₃) sort à 2835.36 cm⁻¹. Les bandes de vibration des liaisons v(N-Cu) et v(-C-O-Cu) lié sortent à 759.95 cm⁻¹ et à 1204,58 cm⁻¹ respectivement. A 1373,32 cm⁻¹ et à 1172,72 cm⁻¹ sortent les vibrations v(C-N) et v(C=S). [40]

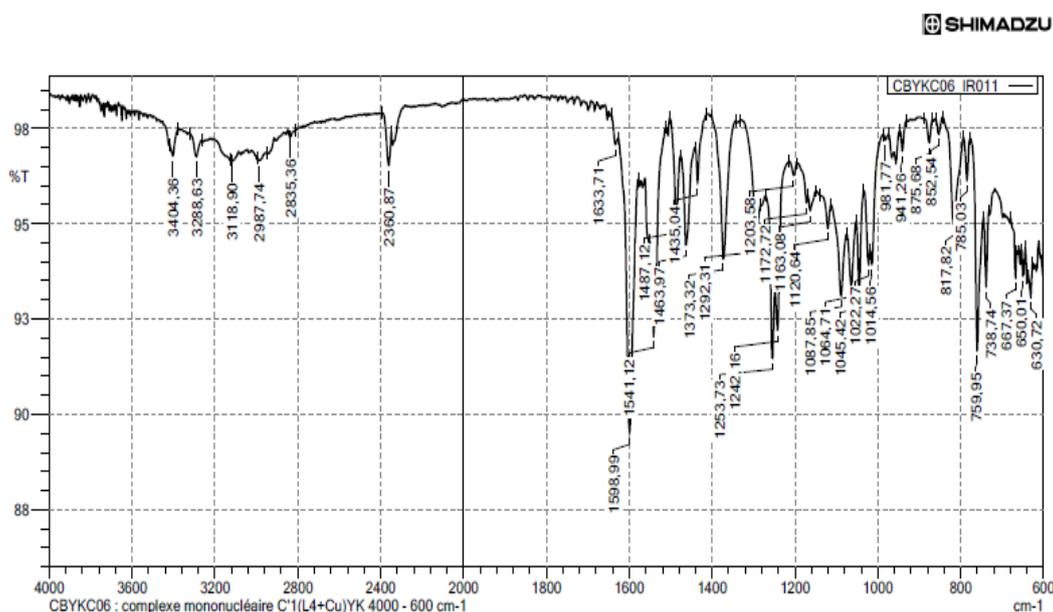
Figure III-29: Spectre IR du complexe de chlorure de cuivre Cu(II) avec (H₁L)

Tableau III-11: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de cuivre (II)

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensités
v _s (NH)	3404,15-3288,82	moyenne
v(C=N)	1508,99	Forte
v(C=C)	1453,97-1487,12 et 1541,12	moyenne
v(C=S)	1172,72	faible
v(C-N)	1373,32	moyenne
v(C-O)	1253,73	forte
v(N-Cu)	759,95	forte
v(O-Cu)	630,72-650,01	moyenne

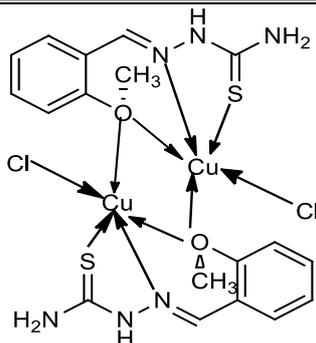


Figure III-29: Structure proposée du complexe de chlorure de cuivre Cu(II) avec (H1L)

III.5 Synthèse du ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline

Mode opératoire:

A une solution de 2-pyridinecarbaldéhyde (0.02 mol, 1.9mL) avec quelques gouttes d'acide acétique glaciale dans du méthanol (MeOH) est ajouté, 0.02mol (1.82mL) d'une solution d'aniline solubilisé dans du méthanol. Le mélange obtenu est porté à reflux pendant six heures (6H). Après refroidissement du milieu réactionnel, on obtient une solution de couleur rougeâtre qui est évaporée puis solubilisée dans 60 mL de méthanol.

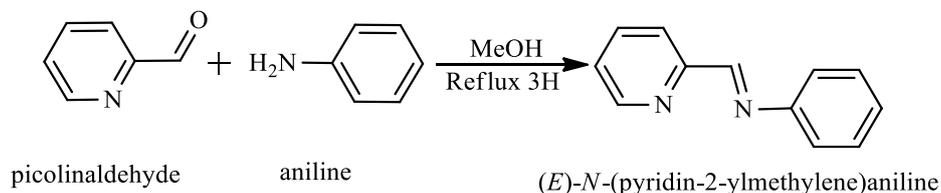


Schéma III-7: Synthèse du ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline

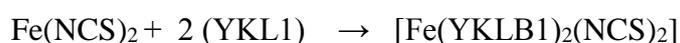
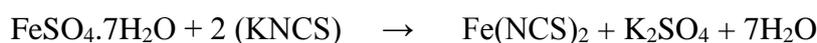
III.5.1 Synthèse complexe de fer (II) avec le ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline

Mode opératoire:

Dans un premier ballon, 0.3475g (125.10⁻⁵mol) de FeSO₄.7H₂O; 0.2429g (25.10⁻⁴mol) de KNCS et quelques milligrammes d'acide ascorbique sont solubilisés dans du méthanol. L'ensemble est mis sous agitation dans un bain de 70°C pendant 20 minutes. Cette solution est

ensuite filtrée permettant ainsi de piéger du K_2SO_4 et seul le filtrat $Fe(NCS)_2$ est récupéré. Dans le second ballon, deux équivalents molaires du ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline 0.455g ($25 \cdot 10^{-4}$ mol) sont solubilisés dans du méthanol. Le filtrat $Fe(NCS)_2$ obtenu au départ est ajouté ensuite à la solution du ligand. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 1heure ($80^\circ C$ environ). Après refroidissement du milieu réactionnel, le précipité formé, de couleur verte est filtré puis séché sous vide. Tous les autres complexes sont préparés de la même manière.

Le mécanisme réactionnel est donné par les équations suivantes:



III.5.2 Etude du complexe de fer (II) avec le ligand (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline

L'analyse du spectre IR de ce complexe nous révèle l'engagement des atomes d'azote dans les liaisons métal-ligand. La bande qui sort à $1595,13 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation de l'imine $C=N$ alors qu'elle doit sortir entre 1640 cm^{-1} à 1690 cm^{-1} . Cela confirme la liaison $C=N-Me$. La bande qui sort entre $1438,90 \text{ cm}^{-1}$ et $1517,98 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation de $C=C$ aromatique. Les deux bandes $2362,80 \text{ cm}^{-1} - 2343,51 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux bandes de la pyridine. La bande de vibration $\nu(S-C)_{thiocyanate}$ est pointé à $808,17 \text{ cm}^{-1}$. Il faut rappeler que l'analyse des fréquences de vibration des groupements NCS permet notamment d'obtenir des informations structurales sur la conformation moléculaire et l'état de spin de l'ion $Fe(II)$ des complexes. En effet d'après la littérature, en général les bandes de vibrations des groupements NCS en position *cis* forment un doublet, alors qu'en position *trans* elles sont sous forme d'un singulet vers 2100 cm^{-1} dans l'état BS et vers 2060 cm^{-1} dans l'état HS [41, 42,43]. Ainsi la bande à $2058,05 \text{ cm}^{-1}$ peut être affectée à la vibration du NCS dans l'état Haut Spin.

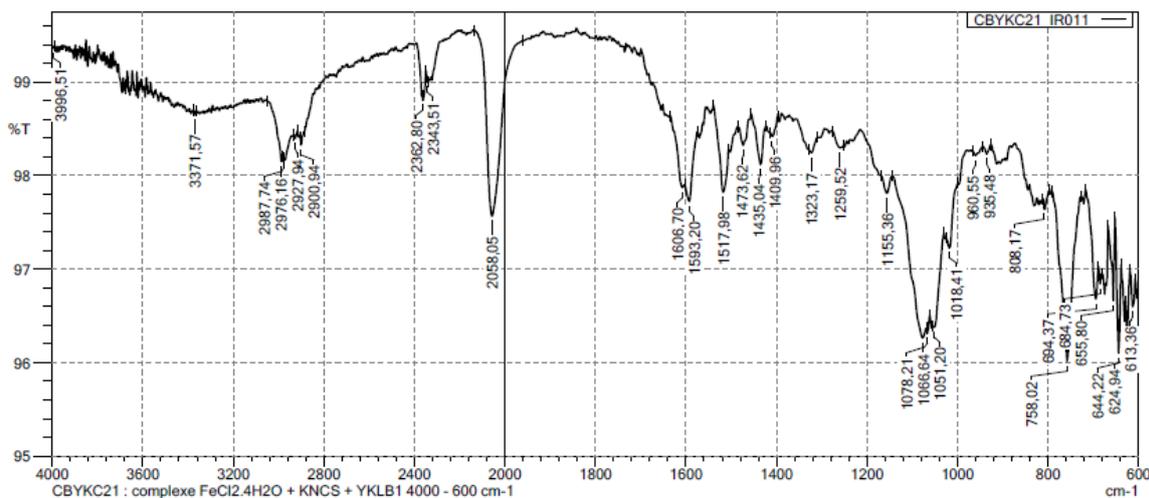


Figure III-30: Spectre IR du complexe de chlorure de fer Fe(II) avec le (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline

Tableau III-12: Bandes de vibrations caractéristiques du complexe de Fe(II)

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensités
v _s (NCS)	2058.05 cm ⁻¹	Forte
v(C=N)	1595,13	Forte
v(C=C)	1438,90-1517,98	moyenne
v(C-N)	1373,32	moyenne
v(Cycle) _{pyr}	2362.80 cm ⁻¹ – 2343.51	faible
v(S-C) _{thiocyanate}	808.17	faible

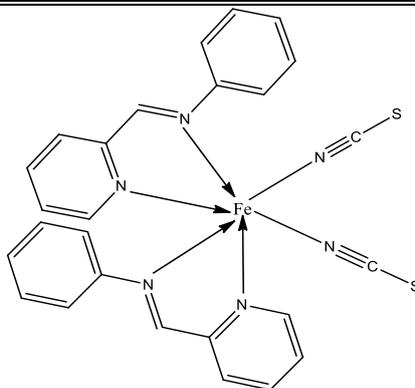


Figure III-31: Structure proposée du complexe de chlorure de fer Fe(II) avec (E)-N-(pyridin-2-ylmethylene) aniline

III.6 Résumé

Au cours de ce chapitre nous avons pu synthétiser et caractériser de nouveaux ligands à base de SCHIFF dans la perspective d'élaborer des complexes avec des propriétés magnétiques et photomagnétiques optimisées. Les premiers essais de complexation sur les ions Zn(II), Mn(II), Cu(II) et Fe(II) laissent supposer la formation de complexes mono ou binucléaires. Des propositions de structures, à prendre avec des pincettes, ont été faites sur la base des résultats issus des analyses spectroscopiques. Des confirmations sont attendues des analyses chimiques et cristallographiques en cours à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Aussi, des structures similaires, à partir de ligands base de SCHIFF, ont été obtenues par Ruben *et al.* [44] dans les mêmes conditions de synthèse que les nôtres. Rappelons que l'objectif poursuivi dans cette partie est la synthèse et la caractérisation des propriétés physiques (magnétiques et photomagnétiques) de nouveaux édifices de métaux de transition à ligands base de SCHIFF. Seules les études spectroscopiques ont été réalisées à ce jour. Sur le plan cristallographique, une étude complète a été menée sur le composé à base de chlorure de zinc avec des propositions de structures sur la base des analyses spectroscopiques. Il reste évident que des efforts doivent être poursuivis afin d'élaborer de nouveaux composés polynucléaires qui pourraient ouvrir des perspectives probantes pour la suite de ces travaux.

En définitive, le travail présenté dans cette partie a le mérite de poser les bases de l'étude des complexes à ligands base de SCHIFF et de leurs possibles propriétés magnétiques et photomagnétiques. Outre ces possibilités excitantes, ces complexes montrent des activités catalytiques qu'il sera intéressant d'étudier.

Une partie de ce travail a fait l'objet d'une publication dans le Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie (*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2020), 050 : 11 - 22).

REFERENCES III

- [1] J.F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real, O. Kahn., *Chem. Phys. Lett.*, (1999), 313, 115-120.
- [2] S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, (2001), 40, 3240.
- [3] N. Shimamoto, S. S. Ohkoshi, O. Sato, (ashimoto, K. *Inorg. Chem.*, (2002), 41, 678-684. (a) R. Lebris., C. Mathonière, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* (2006), 426, 380-386). (b)
- [4] S. Dyagi, et Y. Degani; *The chemistry of the carbone –nitrogen double bond*, (1970), 71.
- [5] N.L. Allinger et coll.; *Chimie organique, Edition MC Graw-Hill, Paris*, (1976).
- [6] L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, (2001), 30, 287–302,
- [7] R. J Fessenden, J. S Fessenden., *Organic Chemistry, Ed. 6th, Brooks/Cole Publishing Company, USA*, (1998), 563-564
- [8] A. Streitwieser; C. H. Heathcock, E. M. Kosower., *Introduction to organic Chemistry, Ed. 4Th. Prentice hall. New Jersey USA*. (1998).
- [9] L. Liu, Z. Yulan et X. Qian; *Dyes Pigments*, (2004), 60, 17-21.
- [10] S. Dyagi, et Y. Degani; *The chemistry of the carbone –nitrogen double bond*, (1970), 71.
- [11] R. J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1996), 940.
- [12] S. Dyagi, et Y. Degani; *The chemistry of the carbone –nitrogen double bond*, (1970), 71.
- [13] N. L. Allinger et coll.; *Chimie organique, Edition MC Graw-Hill, Paris*, (1976).
- [14] Université de Fribourg ; *Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS)*, Copyright (2005).
- [15] C. Y. Wong et R. Mc Donald; *Inorg. Chem.*, (1996), 35, 325.
- [16] M. Mikuriya et A. Kawamori; *Chem. Lett.*, (1995), 1095.
- [17] L. Salmon et all; *Chem. Com.*, (2003), 762.
- [18] T. Le Borgne et all ; *Chem, Eur, J.*, (2002), 8, 773.
- [19] S. Salehzadeh, S. M. Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh ; *Polyhedron*, (2005), 24, 1478.
- [20] C. Ettl, *Ann. Chem. Pharm.*, (1840), 35. 241.
- [21] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.*, (1869), 150, 193.
- [22] M. Delepine, *Bull. Soc. Chim.*, (1899), 21, 943.
- [23] P. Pfeiffer, E. Buchholz et O. Bayer, *J. prakt, Chem.*, (1931), 129, 163.
- [24] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe et T. Tsumaki, *Ann. Chem. Pharm.*, (1933), 84, 503.
- [25] F. Zetzsche, H. silberman et G. Vieli, *helv. Chim. Acta.*, (1925), 8, 596.
- [26] J. V. Dubbsky et A. Sokol, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, (1931), 3, 548.
- [27] M. Gerloch et E. C. Constable ; *Transition metal chemistry*, Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo, (2000), 211.
- [28] T. Le Borgne et all ; *Chem, Eur, J.*, (2002), 8, 773.
- [29] S. Salehzadeh, S. M. Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh ; *Polyhedron.*, (2005), 24, 1478.
- [30] T. Hirao, *J. Inorg. Biochem.* (2000), 80, 27-330.
- [31] C. J. Chans, J. A. Labinger et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, (1997), 36, 5827-5930.
- [32] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr.*, (2009), 42(2), 339-41.
- [33] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J Chem Soc, Dalton Trans.*, (1984), 7, 1349-56.

- [34] A. Bhunia, P. Vojtišek, V. Bertolasi, S. C Manna, *Journal of Molecular Structure* (2019), 1189, 94-101.
- [35] F. M Nie, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Eur J Inorg. Chem.*, (2007), (9), 1233-9.
- [36] A. R. Tapia-Benavides, M. Tlahuextl, H. Tlahuext, C. Galan Vidal, *Cambridge Crystallographic Data Centre* (2009).
- [37] J. C. M Rivas, R. Prabakaran, R. T. M. de Rosales, Metteau L, S. L. Parsons, *Dalton Trans.*, (2004), 17, 2800-7.
- [38] A. Mandal, B. K Patel, R. Shukla, D. Chopra, *Crys.tEng.Comm.*, (2017), 19(12), 1607-19.
- [39] B. N. Ghosh, M. Lahtinen, E. Kalenius, P. Mal, K. Rissanen, *Crystal Growth & Design.*, (2016), 16(5), 2527-34.
- [40]. M. Kumagai, M. Sakamoto, K. Tsuchiya, H. Sakiyama and Nishida *Synth. React., Inorg. Met.-Org.Chem.*, (1998) 28 (7), 1065-1077.
- [41]. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compound second edition* (1969) 187-191.
- [42] Thèse Université Bordeaux 1, Chérif Baldé, Etudes des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans les matériaux à transition de spin: effets de la dilution de l'ion métallique, (2008).
- [43] D. Zhu, Y. Xu, Z. Yu, Z. Guo, H. Sang, T. Liu, X. You, *Chem. Mater.*, (2002), 14, 838.
- [44] K. S. Kumar, Y. Bayeh, T. Gebretsadik, F. Elemen, M. Gebrezgiabher, M. Thomas and M. Ruben. *Dalton Trans.*, (2019), 48, 15321.

CONCLUSION GENERALE

Le travail exposé dans ce manuscrit, avait pour objectif principal de corrélérer les propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un système à sa structure moléculaire en jouant sur la distorsion de la sphère de coordination autour de l'ion fer(II) et l'intensité du champ cristallin autour de ce même centre métallique. En d'autres termes, il s'agissait d'évaluer l'influence d'une modification chimique des ligands sur les propriétés magnétiques, optiques et photomagnétiques. Cette analyse s'inscrit dans le cadre plus général d'une recherche de compréhension des phénomènes qui gouvernent les processus qui fondent l'ingénierie moléculaire. A terme, le but est d'obtenir un certain nombre d'informations utilisables pour l'élaboration sur demande de systèmes polynucléaires à partir de molécules possédant des propriétés optimisées. Cette étude a été réalisée autour de deux familles de complexe: des complexes $[\text{Fe}(\text{X})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et des complexes à base de nouveaux ligands base de SCHIFF.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à la présentation générale des propriétés des composés du Fe(II) à transition de spin en phase solide. Nous avons, ainsi fait, un tour d'horizon global mais non exhaustif du phénomène, des moyens de commutation et des interprétations théoriques. En effet, bien que le phénomène de TS soit de nature purement électronique, le comportement d'une assemblée de molécules en phase solide est fortement dépendant de la nature des interactions intermoléculaires. Par ailleurs, il ressort que différents stimuli externes peuvent être utilisés pour induire le phénomène de transition de spin. Nous avons présenté notamment les effets de la température et de la pression. Nous avons montré que la transition de spin peut être induite également par le champ magnétique. Nous nous sommes penchés aussi sur la transition de spin photo-induite par effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) qui avait une place importante dans ses travaux. La notion de coopérativité a été également abordée, il ressort ici, que les processus de relaxation $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$ étaient fortement dépendants de la nature des interactions. Les composés peu coopératifs présentent des relaxations obéissant à une cinétique du premier ordre, plus ou moins "étirée" en raison d'inhomogénéités de constitution. Les composés coopératifs, quant à eux, sont très sensibles aux pressions internes et présentent un comportement sigmoïdal.

Dans la deuxième partie nous avons présenté l'étude et les résultats expérimentaux sur les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2\text{phen}]$ avec L = pyridine ou dérivées de la picoline. Notamment la synthèse et les caractérisations des propriétés magnétiques et photomagnétiques en déterminant systématiquement la température de transition de spin thermique, $T_{1/2}$, et la température de relaxation de l'état de spin élevé photo-induit, T (LIESST) de cette famille $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2\text{phen}]$.

Pour l'ensemble des composés étudiés dans cette partie, comme pour les complexes $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, les études de diffraction des rayons X ont montré que le composé $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ montre la meilleure cristallinité, illustré notamment par les largeurs des pics plus petites et les comptages plus importants pour ce composé que pour les deux autres composés. En revanche, le composé $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ montre une meilleure cristallinité par rapport au composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

Les résultats expérimentaux par rapport aux propriétés et photomagnétiques ont montré que le $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ présente une transition de spin abrupte, avec un $T_{1/2}$ de 106 K. Ceci montre l'existence de coopérativité au sein de ce système. Il a une valeur de $T(\text{LIESST})$ de 53K. Le système $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ quant à lui observe une transition de spin graduelle et/ ou incomplète. Il présente une température de transition $T_{1/2}$ de 112 K et une valeur de $T(\text{LIESST})$ de 54K. Ce système présente donc une coopérativité beaucoup plus faible et/ou une absence de coopérativité. Le composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, avec le ligand $L = 4\text{-éthylpy}$, quant à lui, ne présente pas de transition de spin. Le système reste dans l'état HS sur toute la gamme de température étudiée.

Des cinétiques de relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ ont été réalisées sur les composés $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel obtenus expérimentalement sont: $E_a = 350\text{cm}^{-1}$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 10\text{ s}^{-1}$ pour le $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$ et pour le $[\text{Fe}(4\text{-pico})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, $E_a = 347\text{ cm}^{-1}$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 18.2\text{ s}^{-1}$.

Malgré l'agencement moléculaire similaire, l'élongation des ligands aromatiques dans la famille $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2\text{phen}]$ entraîne la stabilisation de l'état BS avec un déplacement de la température de transition vers les hautes températures, alors que le composé $[\text{Fe}(4\text{-éthylpy})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$, reste dans l'état HS. Ceci aura pour impact des transitions de plus en plus graduelles, entraînant ainsi une perte de coopérativité au cours de la substitution du ligand L. Le substituant méthyl sur le cycle pyridine ayant un effet inductif +I, aura pour conséquence d'augmenter légèrement la charge partielle au niveau de l'azote, et donc de stabiliser un peu plus l'état BS.

En somme, au regard des travaux réalisés dans cette partie, nous pouvons remarquer clairement et incontestablement que la nature des ligands aromatiques et ou/ les ligands organiques photosensibles influence fortement les propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés de la famille $[\text{Fe}(\text{X})_2(\text{NCS})_2\text{phen}]$.

Nous avons également tenté d'élaborer de nouveaux composés polynucléaires, qui ouvrent de nouvelles perspectives. C'est la dernière partie de ce manuscrit, dont l'objet est d'élucider les relations structure-propriété avec la synthèse et la caractérisation de nouveaux édifices de fer(II) en particulier et de métaux de transition en général à ligands Base de SCHIFF. Particulièrement, la préparation de nouveaux complexes à ligand macrocyclique de type base de SCHIFF afin d'obtenir des complexes polynucléaires affichant les T(LIESST) les plus élevées possibles.

Enfin, par le biais de l'ingénierie moléculaire, des efforts doivent être poursuivis, en combinant deux approches bottom-up et synthèse afin d'arriver à des clusters polynucléaires à TS de taille contrôlée.

PARTIE IV: ANNEXES

VI.1 Partie expérimentale:

- **Les analyses chimiques (CHNS)**

Les analyses C, H,N,S ont été réalisées à l'ICMCB, sur un analyseur élémentaire automatique FlashEATM1112. L'échantillon (1 à 2) mg d'échantillon sont placés minutieusement dans une capsule d'étain, puis la capsule est introduite dans un four à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température entraîne une réaction exothermique, élevant ainsi la température à 1800 °C durant quelques secondes. Les composés organiques et inorganiques vont donc être transformés en gaz élémentaires, ces derniers subissant divers réductions / oxydations et se convertissant en N₂, CO₂, H₂O et SO₂. La séparation des différents gaz est effectuée grâce à une colonne chromatographique en phase gazeuse, et ces gaz séparés vont être détectés par conductivité thermique hautement sensible. La quantité de gaz mesuré permet de remonter au pourcentage massique de C, H, N et S.



Figure IV.1.1: *L'appareil de mesure des analyses élémentaires CHNS (ICMCB).*

- **Diffraction des rayons X sur monocristal**

Les données de diffraction X sur monocristal ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique de type Bruker-Nonius K-CCD (Mo K α $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à une température de

100K. La structure est résolue et affinée respectivement par les méthodes de l'espace dual (*intrinsic phasing*, programme SHELXT) et des *moindres carrés* (programme SHELXTL) en utilisant le logiciel Olex2.

- **Diffractions de Rayons X sur poudre**

Les diffractogrammes sur poudre ont été obtenus grâce à un diffractomètre sur poudre Philips PW1820, PANalytical X'Pert. La longueur d'onde monochromatique utilisée est celle du cuivre ($K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$)

- **Réflectivité Hélium**

Le montage de la réflectivité Hélium est constitué d'une lampe halogène (fiber Optic Illuminator Model 77501). La lumière réfléchie est recueillie à l'aide d'un photomultiplicateur. Un système cryogénique à hélium permet l'étude de 5 K à 280 K. Les variations de la réflectivité sont enregistrées en unités arbitraires (u.a.) en fonction de la température.



Figure IV.1.2: L'appareil de mesure de la réflectivité à hélium.

- **Mesures de susceptibilité magnétique**

Un susceptomètre à azote a été utilisé. Ce dernier permet d'effectuer des mesures dans la gamme 77 – 350 K ; il est équipé d'un cryostat à circulation continue d'azote liquide, d'un électroaimant Brüker (2 T) et d'un contrôleur de température de type TBT. La vitesse de variation de la température est de 3 K par minute. La réponse magnétique est obtenue par la mesure

de la force de compensation subie par un échantillon placé dans un gradient de champ magnétique.

- **Mesures photomagnétiques**

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID couplé à une source lumineuse, qui peut être soit un laser à gaz (Ar+/Kr+) aux longueurs d'ondes 514.5 nm, (501.7-472.2 nm) et 647 nm (676.4-752.5 nm), soit une diode laser qui émet à 830 nm. La canne porte-échantillon du SQUID permet le passage d'une fibre optique qui guide le faisceau vers l'échantillon dans une paille fixée à l'extrémité de la canne. Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0.1 mg) sur un support horizontal à l'intérieur de la paille (voir figure ci-dessous). Cette technique de préparation de l'échantillon permet de minimiser les effets d'absorption. Par contre le peu de matière présente nécessite l'utilisation d'un champ magnétique important (20 kOe) et ne permet pas une estimation précise de la masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la TS enregistrée préalablement à partir d'une masse m pesée exactement. L'intensité de l'irradiation est établie autour de 5 mW/cm² afin de minimiser les effets de chauffage de l'échantillon. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation nécessite la connaissance du spectre d'absorption du composé.

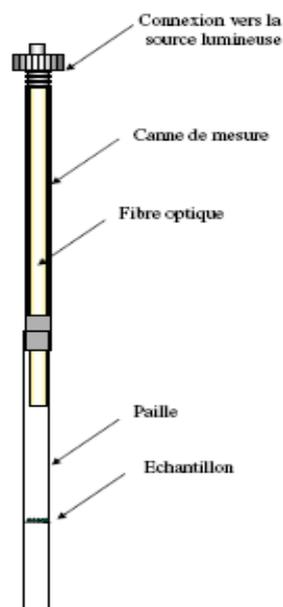


Figure IV.1.3: L'appareil de mesure des propriétés magnétiques et photomagnétiques: le magnétomètre SQUID

- **Spectroscopie Raman**

Les spectres Raman ont été réalisés à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, Bordeaux 1), dans le groupe de Spectroscopie Moléculaire par F. Guillaume. L'appareil utilisé est un Labram HR 800 (Horiba Jobin). L'excitation de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un Laser irradiant dans le vert (514 nm). L'échantillon a pu être refroidi à l'aide d'une platine Linkam permettant de descendre à la température de l'azote liquide (77 K).

IV.2: Liste des ligands utilisés:

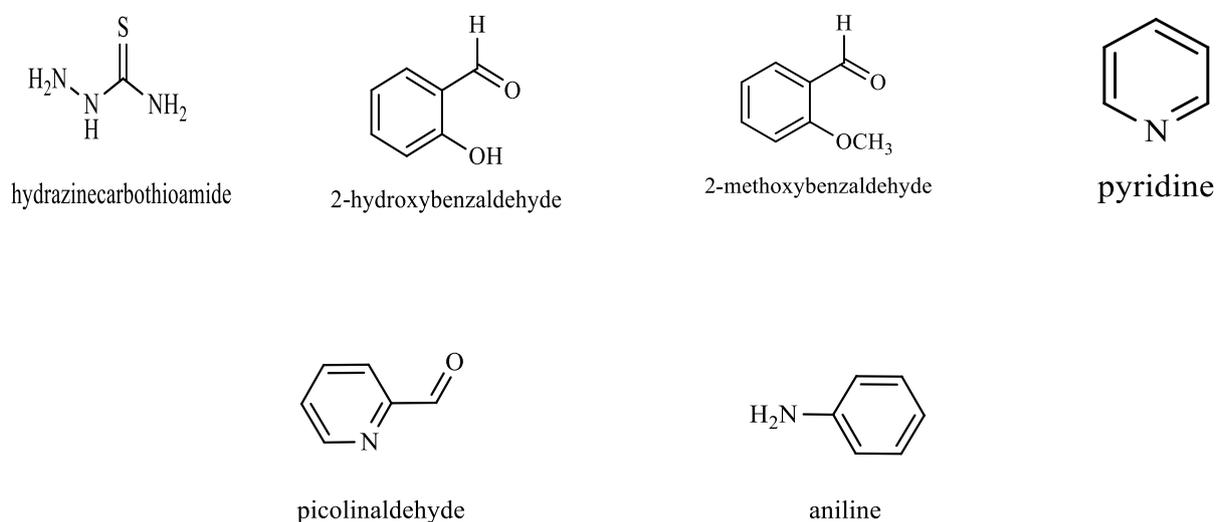
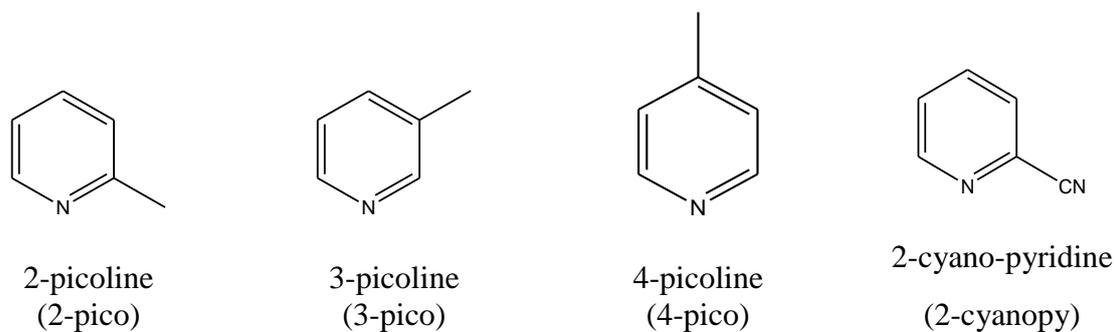
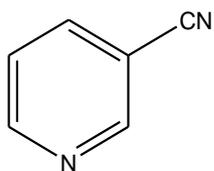
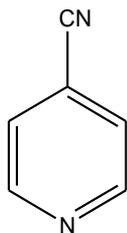


Figure IV.1.1: Les réactifs utilisés dans la préparation des ligands

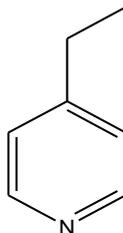




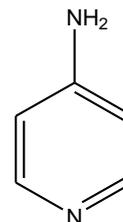
3-cyano-pyridine
(3-cyanopy)



4-cyano-pyridine
(4-cyanopy)



4-éthyl-pyridine
(4-éthylpy)



4-amino-pyridine
(4-aminopy)

Figure IV.1.2: Ligands commerciaux utilisés dans la préparation des complexes de la famille $[Fe(NCS)_2(L)_2phen]$.

PUBLICATIONS