

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES

Spécialité : CHIMIE

Option : Physico- Chimie Des Matériaux

Présentée par :

M^{me} HOUARI TAOUS

Sujet intitulé :

Synthèse de matériaux moléculaires à base de fer (II), d'anions polynitrile fonctionnalisés et de ligands polyazotés : études cristallographiques et magnétiques.

Devant le jury composé de :

M^r GUERMOUCHE Hassane	Professeur	USTHB, Alger	Président
M^r YEFSAH Saïd	Professeur	UMM, Tizi-Ouzou	Rapporteur
M^r TRIKI Smail	Professeur	UBO, France	Co-Rapporteur
M^r BOUKHEDDADEN Kamel	Professeur	U. de Versailles, France	Examineur
M^{me} DERMECHE Leila	Professeur	UMM, Tizi-Ouzou	Examinatrice



Dédicaces

Je dédie cette thèse à

A la mémoire de mon cher frère YACINE je ne saurais exprimer mon chagrin en ton absence. J'aurais aimé que tu sois à mes cotés ce jour comme tes frères, que ce travail soit une prière pour le repos de ton âme

A mes chers parents ma mère et mon père, pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mes très chers frères et ma chère sœur

A ma belle famille, mon cher beau père Mohamed, mon beau frère et mes belles sœurs

A mes chères nièces et mes chers neveux

A mon cher HAKIM

Remerciements

Ce présent travail a été réalisé sous la direction de Monsieur Saïd Yefsah Professeur à la faculté des Sciences de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou et Smail Triki Professeur à l'université de Bretagne Occidentale Brest France dans le cadre d'une collaboration Franco –Algérienne (PHC Maghreb et TASSILI). Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leurs soutiens et pour m'avoir accordé leur confiance. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Smail Triki pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet passionnant et pour sa constante disponibilité au cours des stages que j'ai effectués au sein du laboratoire CEMCA UMR 6521.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Carlos J. Gomez Garcia, Professeur à l'Université de Valence (Espagne), pour avoir effectué la totalité des mesures magnétiques présentées dans cette thèse.

Je remercie, très sincèrement, Monsieur H. GUERMOUCHE professeur à l'USTHB qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Je remercie très respectueusement Monsieur K. BOUKHEDDADEN professeur à l'université de Versailles, qui a bien accepté de faire partie du jury de soutenance de ce travail.

Je suis honorée que Madame DERMECHE, Professeur à UMMTO, ait accepté de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement Professeur Philippe Schallameur, Directeur de laboratoire à l'université de Bretagne occidentale (France), je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique (UMR-CNRS 6521) de l'Université de Bretagne Occidentale, pour pouvoir effectuer ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier mes collègues de laboratoire physico-chimie des matériaux (LPCM) de l'université de Tizi Ouzou, Halit et Ait Medjber.

J'exprime toute mon amitié à tous les membres du laboratoire CEMCA ; chercheurs, étudiants, personnels techniques, pour leur aide, et la bonne ambiance qu'ils ont su créer. Je remercie, en particulier Massi, Mame, Abdallah, Donacier. Je remercie très chaleureusement François

Remerciements

Michaud pour avoir réalisé l'ensemble des résultats cristallographiques et pour toutes les discussions que j'ai eues avec lui sur la partie DRX.

Enfin, je termine par remercier mon incroyable famille. Tout d'abord, mille mercis à mes adorables parents et beaux-parents que j'aime énormément. Ils m'ont toujours fait confiance et ne cessent de me soutenir. Je remercie également infiniment ma chère sœur Fairouz mes frères Hacéne, Tarik, Amar, Nourredine et Ahmed, mon beau-frère Menouar, mes belles-sœurs Farida, Zahia, Nora, Rachida et Malika, ainsi que mes adorables neveux Yacine, Aksel, Adan, Momoh et mes chères nièces Yasmine et Aline, qui représentent tant à mes yeux. J'adresse mes remerciements plus particulièrement à mon cher époux, Hakim, qui a été toujours présent à mes côtés, à tous les instants pour m'apporter son aide, son soutien et son amour pour pouvoir franchir les plus durs moments de ma thèse. Je n'y serais pas arrivée sans toi.

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension sans limite.

Sommaire

Introduction générale	02
CHAPITRE 1 : Généralités sur le phénomène de transition de spin	
I-I- Théorie du champ cristallin	12
I-II-Modification physique des matériaux à transition de spin	16
I-II-1-Modification de la distance métal-ligand	16
I-II-2-Modification de l'angle N-métal-N.....	17
I-II-3-Modification de la maille cristalline	19
I-II-4-Modifications optiques et dispositifs d'affichage.....	19
I-II-5-Modification magnétique.....	20
I-III- Notion de coopérativité et caractéristique de transition de spin.....	22
I-III-1-Transition de spin graduel	23
I-III-2-Transition de spin abrupt.....	24
I-III-3-Transition avec hystérésis	25
I-III-4-Transition en plusieurs étapes	26
I-III-5-Transition de spin incomplet	27
I-III-6-Notion de la coopérativité	28
I-IV-Aspect thermodynamique et interactions intermoléculaires	29
I-IV-1- Système sans interaction: Approche de Gibbs-Boltzmann	29
I-IV-2-Système avec interaction: Approche de Slichter et Drickamer	31
I-V-Transition de spin induite par différentes perturbations	33
I-V-1- Effets de la pression sur la transition de spin	33
I-V-2- Effets d'un champ magnétique sur la transition de spin	34
I-V-3-Transition de spin induite par irradiation lumineuse	35
I-V-3-1-L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)	35
I-V-3-2- L'effet LD-LISC « ligand-driven light-induced spin changes ».....	39
I-VI-Facteurs chimiques influençant la transition de spin.....	41
I-VI-1-Effet des ligands.....	41
I-VI-2-Effet des contre ions	42
1-VI-3-Effet des solvants	43
I-VI-4-Effet des substituants	43

I-VI-5-Influence du polymorphisme.....	44
1-VII-Composés polymériques à transition de spin.....	46
I-VII-1-Composés unidimensionnels.....	46
I-VII-2-Composés bidimensionnels.....	48
I-VII-3-Composés tridimensionnels.....	49

Chapitre II : Étude du système Fe/dpaR/NCS⁻(R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇)

II-A-Méthodes de synthèse et de caractérisation des complexes Fe(II) /Ligand/ Anion....64

II-A-1- Synthèse des ligands.....	64
II-A-2- Synthèse des complexes.....	64
II-A-3-Cristallogénèse.....	65
II-A-4-Techniques de caractérisations.....	66

II-B- Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl –N-méthylamine (dpma)67

II-B-1-Synthèse du ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N- méthylamine (dpma).....	67
II-B-2- Synthèse du composé [Fe (dpma) ₂ (CNS) ₂] 1	67
II-B-3-Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé 1	68
II-B-4-Caractérisation structurale par DRX du composé 1	69
II-B-5-Empilements intermoléculaires.....	75
II-B-5-1-Interactions à caractère hydrogène.....	75
II-B-5-2-Etude des recouvrements entre ligands dpma.....	78
II-B-6-Propriétés magnétiques du complexe [Fe (dpma) ₂ (CNS) ₂] 1	80
II-B-7-Etude calorimétrique du complexe [Fe (dpma) ₂ (CNS) ₂] 1	82
II-B-8 -Relation structure – propriétés magnétiques.....	83

II-C- Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl –N-éthylamine (dpea)85

II-C-1-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (dpea).....	85
II-C-2-Cristallogénèse du complexe [Fe (dpea) ₂ (CNS) ₂] nommé composé 2	85
II-C-3-Caractérisations par spectroscopie infrarouge du composé 2	86
II-C-4-Caractérisation structurale du composé 2	87
II-C-5-Empilements intermoléculaires.....	92

II-C-5-1-Interactions à caractère hydrogène.....	92
II-C-5-2-Interactions à caractère π entre ligands dpea	95
II-C-6-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé 2	96
II-C-7-Etude calorimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]$ 2	98
II-C-8-Relation structure – propriétés magnétiques.....	99
II-D-Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa).....	100
II-D-1-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa)	100
II-D-2 Cristallogénèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$	101
II-D-3-Caractérisations par spectroscopie infrarouge	101
II-D-4-Caractérisation structurale du complexe 3a et 3b	104
II-D-5-Interactions intermoléculaires	109
II-D-5-1-Interactions à caractère hydrogène.....	109
Dans le composé 3a	109
Dans le composé 3b	111
II-D-5-2-Interactions à caractère π entre ligands dppa	113
Dans le composé 3a	113
Dans le composé 3b	115
II-D-6-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin des dérivés 3a et 3b	116
II-D-7-Etude calorimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$	118
II-D-8-Relations structures - propriétés magnétiques	119

Chapitre III : Etude de système $\text{Fe}/\text{dpaR}/\text{dca}^-$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$)

III-A-Etude du système $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})]_2(\text{ClO}_4)_{2n}$ 4	131
III-A-1- Cristallogénèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})]_2(\text{ClO}_4)_{2n}$ 4	131
III-A-2-Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé 4	131
III-A-3-Caractérisations structurales du dérivé 4	133
III-A-4-Empilements intermoléculaires dans le composé 4	139
III-A-4-1-Interactions à caractère hydrogène.....	139
III-A-4-2-Etude du recouvrement entre ligands dpma.....	143
III-A-5-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé 4	144

III-A-6- Relation structure –propriétés magnétiques	147
III-B-Etude du système [Fe(dpea) ₂ (dca) ₂]	148
III-B-1-Cristallogénèse du composé [Fe(dpea) ₂ (dca) ₂] 5	148
III-B-2-Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé 5	149
III-B-3-Caractérisations structurales du composé 5	150
III-B-4-Empilements intermoléculaires dans le composé 5	155
III-B-4-1-Interactions à caractère hydrogène	155
III-B-4-2-Interrelation à caractère π - π	157
III-B-5 -Evolution thermique des propriétés structurales du composé 5	158
III-C- étude du système [Fe(dppa) ₂ (dca) ₂].....	160
III-C-1- Cristallogénèse du complexe [Fe(dppa) ₂ (dca) ₂].....	160
III-C-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge	161
III-C-3-Caractérisation structurale des phases 6A et 6B	163
III-C-4-Empilements intermoléculaires	171
III-C-4-1- Interactions à caractère hydrogène dans le composé 6A	171
III-C-4-2- Interactions à caractère hydrogène dans le composé 6B	174
III-C-4-3-Interactions à caractère π - π dans le composé 6A	177
III-A-4-4-Interactions à caractère π - π dans le composé 6B	178
III C-5- propriétés magnétiques.....	179

Chapitre IV : Partie expérimentale

Introduction

IV-1 - Caractérisations et mesures physiques.....	190
IV-1-1 - Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR).....	190
IV-1-2 - Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	190
IV-1-3-Analyse élémentaire.....	191
IV-1-4-Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX) sur un monocristal.....	191
IV-1-5- Les mesures de susceptibilités magnétiques	191
IV-1-6 - Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	191

IV-2-Synthèse des dérivés de 2,2'dipyridylamine (dpa)	192
IV-2-1-Synthèse du ligand neutre 2,2'-dipyridyl -N- méthylamine (dpma)	193
IV-2-2-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa).....	195
IV-2-3-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa).....	197
IV-3- Synthèses des complexes à base de Fe(II) et de l'anion thiocyanate	199
IV-3-1- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ (1)	200
IV-3-2- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]$ (2)	200
IV-3-3-Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{CNS})_2]$ (3)	201
IV-4- Synthèses des complexes à base de Fe(II) et de l'anion dycyanamide	202
V-4-1-Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (4)	202
V-4-2- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$ (5)	203
V-4-3- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$ (6A) et $\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})][\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})](\mu\text{-dca})$ (6B)	203
 Conclusion générale	 207

Introduction générale

Aujourd'hui, l'idée que les assemblages moléculaires pourraient être utilisés comme composants actifs dans des dispositifs électroniques ou pour la préparation de matériaux intelligents stimule l'activité scientifique dans de nombreux laboratoires à travers le monde. Par exemple, l'électronique moléculaire consiste à mettre à profit les propriétés physicochimiques des molécules pour concevoir des dispositifs plus performants voire présentant de nouvelles fonctionnalités. En effet, les objets moléculaires possèdent des dimensions réduites, leurs propriétés sont modulables et les multiples fonctions qu'ils peuvent remplir ainsi que leur faible coût de production les rendent particulièrement attractifs en vue de les exploiter dans des technologies nouvelles. En particulier, l'utilisation de molécules commutables (interrupteurs moléculaires) apparaît particulièrement attractive : ces molécules peuvent exister sous différents états physico-chimiques distincts et stables pouvant être inter convertis sous l'effet de stimulus externes ; elles présentent donc un intérêt certain pour le stockage de données à haute densité ou encore pour la conception de matériaux adaptables. Aujourd'hui, de nombreuses molécules commutables sont en cours de développement ^[1].

L'électronique moléculaire n'est pas seulement la communication des informations *via* des "nanodispositifs" ou nanocomposants, mais également le stockage de cette information ^[2].

Dans cette optique, les composés à transition de spin présentent des potentialités intéressantes. Ces matériaux ont la caractéristique de pouvoir exister dans deux états différents. De plus, la commutation d'un état à l'autre est réalisable à l'aide d'une perturbation extérieure (lumière, température, pression). Des propriétés thermochrome, photochrome, piezochrome et magnétochrome sont associées à cette commutation. Parmi l'ensemble des ions métalliques présentant une transition de spin, les composés à base d'ions Fe(II) sont particulièrement intéressants. La commutation se fait entre un état magnétique (état Haut Spin, HS) et un état non magnétique (état Bas Spin, BS) et s'accompagne d'un changement de couleur et de volume. 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 ^[3-6].

Introduction générale

Dans le but de concevoir des matériaux moléculaires magnétiques, les systèmes ternaires de type M(II)/ligand anionique/Ligand polyazoté (avec M = métal de la première série des métaux de transition) font l'objet d'études au sein de notre groupe depuis plusieurs années. Afin d'obtenir des composés à structure étendue se caractérisant par des propriétés magnétiques originales, différents ligands polyazotés ont été utilisés. Notamment le N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino) pyridin-2-yl) pyridin-2-yl) pyridin-2-amine (bapbpy) et le dipyridine amine (dpa) ^[7,9](Schéma 1).

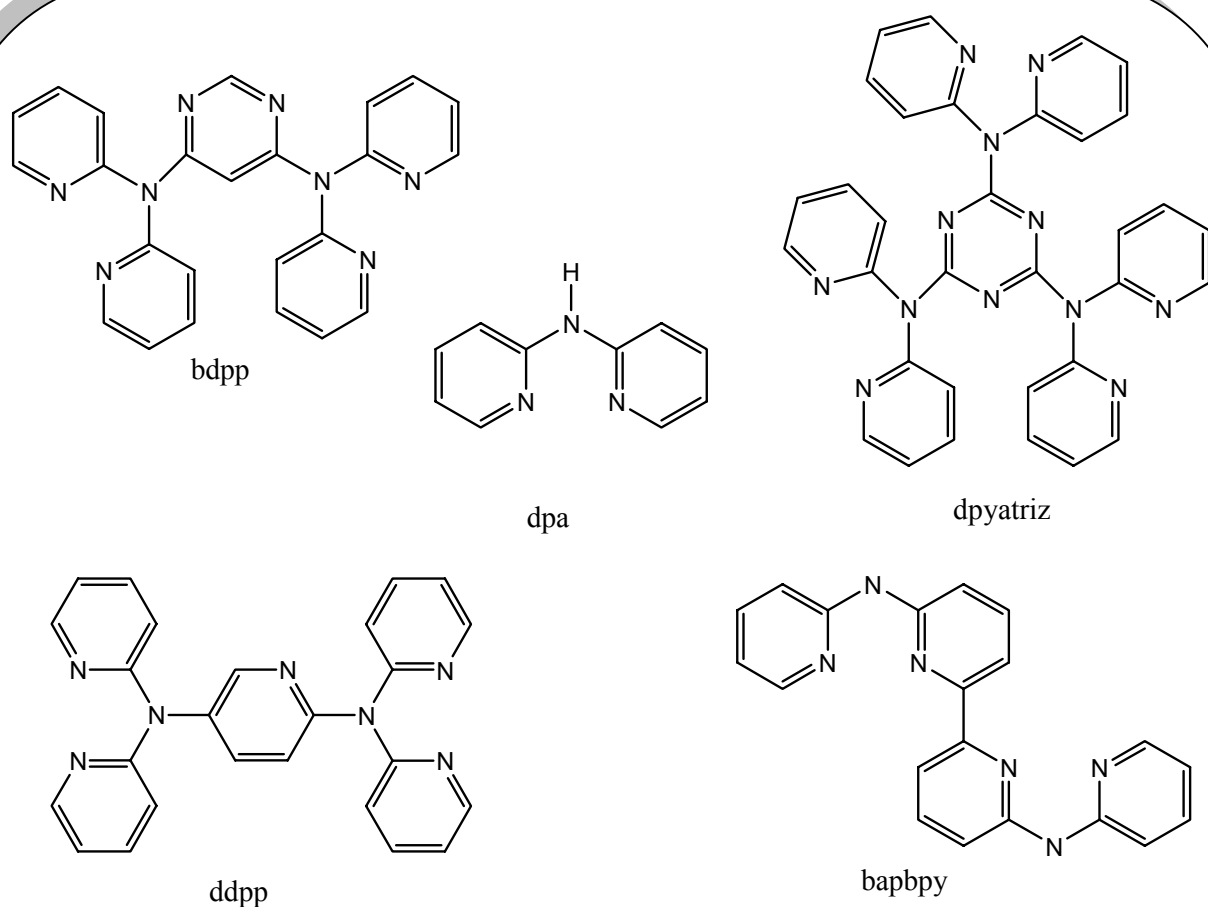


Schéma 1. Ligands neutres polyazotés utilisés au laboratoire

Préparé un nouveau ligand rigide N- (6- (6- (pyridin-2-ylamino) pyridin-2-yl) pyridin-2-yl) pyridin-2-amine (bapbpy, schéma 1), composé par deux unités dpa directement liées, susceptibles d'induire des interactions intermoléculaires plus fortes. Ce dernier a conduit au nouveau complexe de Fe (II), $[\text{Fe}(\text{bapbpy})_2(\text{NCS})_2]$, présentant une transition de spin en deux étapes avec une phase intermédiaire $[\text{HS} - \text{LS} - \text{LS}]$ [9].

Les complexes de Fe(II) comportant le co-ligand chélate 2,2'-dipyridylamine (dpa) (schéma 1) et des ligands anioniques, NCS^- et dca^{10} ont été réalisés également.

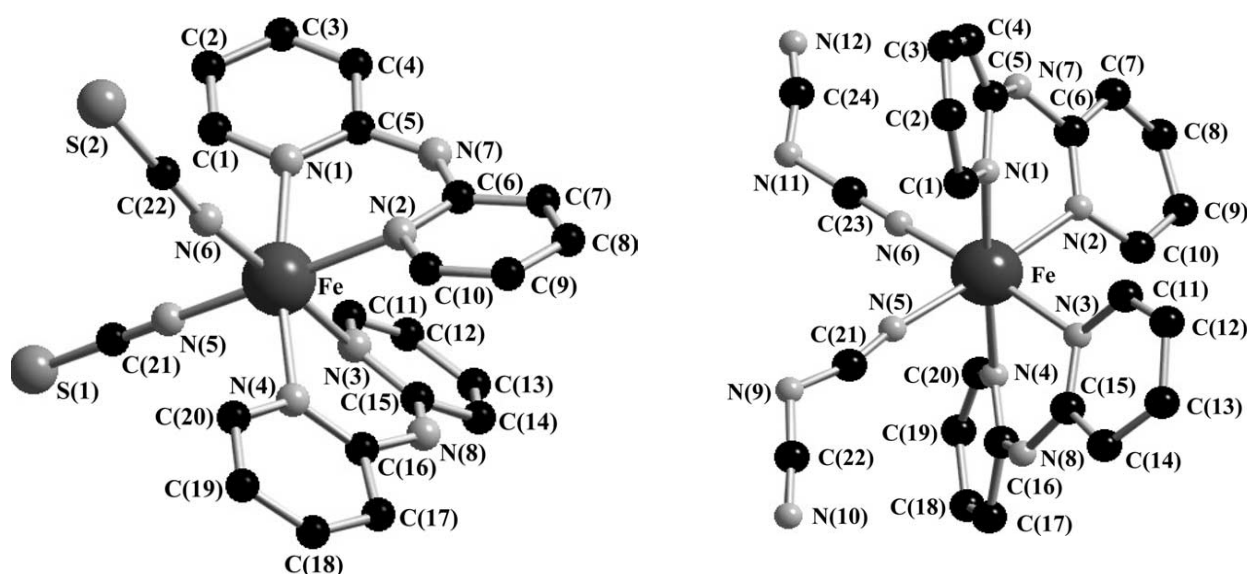


Figure 1. Structure moléculaire du complexe $[\text{Fe}(\text{dpa})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Fe}(\text{dpa})_2(\text{N}(\text{CN})_2)_2]$

Ces composés présentent des structures mononucléaires et discrètes, avec des interactions intermoléculaires faibles de type van der Waals.

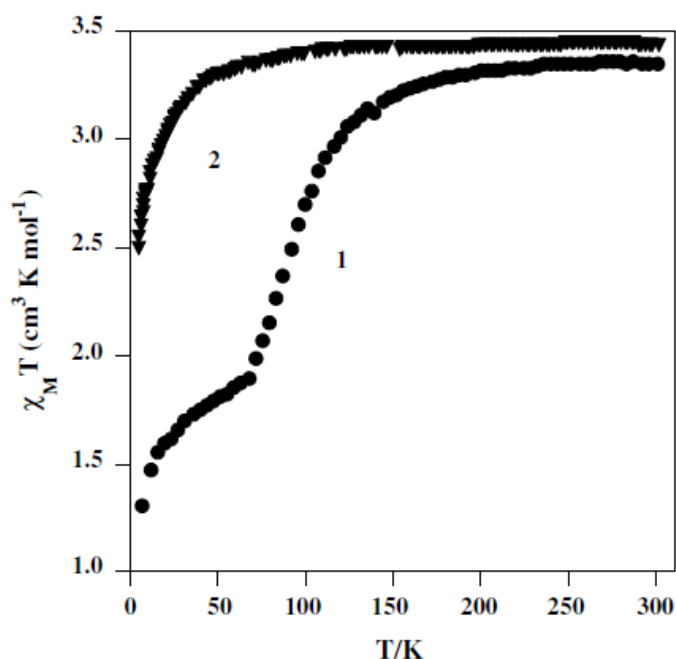


Figure 2. Propriétés magnétique du complexe $[\text{Fe}(\text{dpa})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (1) et $[\text{Fe}(\text{dpa})_2(\text{N}(\text{CN})_2)_2]$ (2)

Ces composés présentent une transition de spin graduelle et incomplète ; la valeur du produit $\chi_m T$ est égale à 3, 4 et $3,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mol}^{-1}$ respectivement pour 1 et 2 ; synonyme d'un état 100 % HS pour les deux composés. Au fur et à mesure que la température baisse, le $\chi_m T$ reste pratiquement constant jusqu'à 145 K pour les deux complexes. Une diminution progressive de ce produit est observée au-dessous de 145K, due à une transition de spin. La température de transition $T_{1/2}$ est égale à 88K pour 1. La diminution de $\chi_m T$ au-dessous de 25 K est due à une levée de dégénérescence à champ nul (ZFS : Zero Field Splitting) peuplant majoritairement le doublet de Kramers correspondant à $S = 1/2$.^[11] En dessous de 30 K, la valeur de $\chi_m T$ décroît et atteint la valeur de $2,5 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K pour **2**, cette décroissance est due, à de possibles faibles interactions antiferromagnétiques.

Les ions Fe(II) sont dans l'état HS dans le domaine de température étudié (2-300K) pour le composé **2**.

Dans notre travail nous avons envisagé de remplacer dans les composés **1** et **2**, cités plus haut, le co-ligand neutre 2,2'-dipyridylamine (dpa) par d'autres ligands neutres dotés de groupements alkyles, synthétisés au laboratoire, afin d'étudier leur incidence sur les propriétés structurales et magnétiques. Notre choix s'est porté sur les groupements méthyle, éthyle et propyle.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera dédié à l'étude de phénomène de transition de spin et la présentation des différents paramètres structuraux et chimiques définissant les relations structure – propriétés magnétiques des complexes à transition de spin.

Le deuxième chapitre sera dédié à une série de complexes neutre de formule générale $[\text{Fe}(\text{Rdpa})_2(\text{A})_2]$ comprenant l'anion NCS^- et les co-ligands neutres $\text{Rdpa}(\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7)$. Dans cette série seront étudiées les relations existant entre les structures et les propriétés magnétiques grâce à une étude détaillée de l'empilement moléculaire de chaque complexe ainsi que des paramètres structuraux vus précédemment, d'autre part l'effet de la longueur de la chaîne alkyle des ligands neutres utilisés sur ces structures moléculaires et par conséquent, sur les caractéristiques de la transition de spin.

Dans le chapitre suivant (**le troisième**) nous avons envisagé de remplacer l'anion simple NCS^- par un autre anion plus volumineux tel que le dicyanamide (dca^- ou $\text{N}(\text{CN})_2^-$) se distinguant par deux groupements CN^- coordonnant. Cette extension nous a conduit à un polymère de coordination monodimensionnel, de formule $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2]_2(\text{ClO}_4)_2\text{n}$, générée par le mode de coordination pontant de l'anion dca^- . Nous détaillons également dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation structurale de complexes de formule $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$, $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})][\text{Fe}(\text{dppa})(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})](\mu\text{-dca})$. Ces trois dérivés ont été obtenus à partir de deux ligands chélates dpea , dppa et l'anion dca^- . Les études de cristallographie à basse température, à température ambiante et magnétique seront utilisées pour comprendre les relations structure - propriétés magnétiques.

Dans le **quatrième chapitre** (partie expérimentale) nous développons les synthèses de tous les ligands neutres polyazotés et tous les complexes utilisés dans cette thèse.

Pour finir la conclusion générale reprend les résultats principaux obtenus, permettant de terminer sur des perspectives de recherche dans la continuité de ce travail.

Bibliographie

- [1] G. Moore, E. IEEE Inter. Conv. Record **1995**, p 44.
- [2] ARAGO Electronique moléculaire. Masson: Paris, Milan, Barcelone, Mexico, 1988.
- [3] J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, Science **1995**, 268, 265–267.
- [4] J. F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in Spin Crossover Transit. Met. Compd. III, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, v. 221–249.
- [5] K. S. Murray, C. J. Kepert, in Spin Crossover Transit. Met. Compd. I (Eds.: P. Gutlich, H.A. Goodwin), Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 195–228.
- [6] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, Chem. Soc. Rev. **2011**, 40, 3313.
- [7] A. B. Gaspar, B.; Agustí, G.; Martínez, V.; Muñoz, M.C.; Levchenko, G.; Real, J.A. [Spin crossover behaviour in the iron(II)-2,2-dipyridilamine system: Synthesis, X-ray structure and magnetic studies]. Inorg. Chim. Acta **2005**, 358, 4089–4094.
- [8] A.B. Gaspar; K senofontov, V.; Real, J.A.; Gütlich, P. Coexistence of spin-crossover and antiferromagnetic coupling phenomena in the novel dinuclear Fe(II) complex [Fe(dpa)(NCS)₂]₂bpym. Chem. Phys. Lett. **2003**, 373, 385–391.
- [9] S. Bonnet, A.; Siegler, M.A.; Sanchez Costa, J.; Molnar, G.; Bousseksou, A.; Spek, A.L.; Gamez, P.; Reedijk, J. A two-step spin crossover mononuclear iron (II) complex with a [HS–LS–LS] intermediate phase. Chem. Commun. **2008**, 5619–5621.
- [10] A.B. Gaspar, G. Agustí, V. Martínez, M.C. Muñoz, G. Levchenko, J. A. Real, Inorganica Chimica Acta. **2007**, 370, 4089- 4091.
- [11] F. Zarembowitch, J.; Kahn, O. Inorg. Chem. **1984**, 23, 589-593.

CHAPITRE 1

Généralités sur le phénomène de transition de spin

SOMMAIRE

Introduction

I-I- Théorie du champ cristallin

I-II-Modification physique des matériaux à transition de spin

I-II-1-Modification de la distance métal-ligand

I-II-2-Modification de l'angle N-métal-N

I-II-3-Modification de la maille cristalline

I-II-4-Modifications optiques et dispositifs d'affichage

I-II-5-Modification magnétique

I-III- Notion de coopérativité et caractéristique de transition de spin

I-III-1-Transition de spin graduelle

I-III-2-Transition de spin abrupte

I-III-3-Transition avec hystérésis

I-III-4-Transition en plusieurs étapes

I-III-5-Transition de spin incomplète

I-III-6-Origine de la coopérativité

I-IV-Aspect thermodynamique et interactions intermoléculaires

I-IV-1- Système sans interaction: Approche de Gibbs-Boltzmann

I-IV-2-Systeme avec interaction: Approche de Slichter et Drickamer

I-V-Transition de spin induite par différentes perturbations

I-V-1- Effets de la pression sur la transition de spin

I-V-2- Effets d'un champ magnétique sur la transition de spin

I-V-3-Transition de spin induite par irradiation lumineuse

I-V-3-1-L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)

I-V-3-2- L'effet LD-LISC « ligand-driven light-induced spin changes »

I-VI-Facteurs chimiques influençant la transition de spin

I-VI-1-Effet des ligands

I-VI-2-Effet des contre ions

I-VI-3-Effet des solvants

I-VI-4-Effet des substituant

I-VI-5-Influence du polymorphisme

1-VII-Composés polymériques à transition de spin

I-VII-1-Composés unidimensionnels

I-VII-2-Composés bidimensionnels

I-VII-3-Composés tridimensionnels

Introduction au phénomène de transition de spin

Le phénomène de transition de spin a été observé pour la première fois en 1931 sur des tridithiocarbonates de Fer(III)^[1] qui montraient un « comportement magnétique anormal ». Vingt-cinq ans plus tard, en 1956 la notion d'équilibre de spin fut évoquée^[2]. En 1959, cette notion d'équilibre de spin est expliquée par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux triplet et singulet^[3] lors d'une étude sur des complexes tétracoordonnés du Nickel (II). Les auteurs de ces travaux suggéraient qu'une conversion de spin peut être induite sous l'effet de la température par peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. Cette hypothèse fut vérifiée en 1961 par le suivi du moment magnétique du composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2] \text{I}_2$ ^[4] (PdAdH = 2,6-pyridindialdihydrazone).

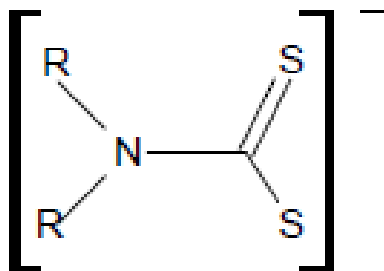


Schéma1 :di-thiocarbonates

Ainsi, il est maintenant admis que le phénomène de transition de spin peut s'observer lorsque la force du champ de ligands est du même ordre de grandeur que l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d.

Ce phénomène peut intervenir pour certain nombre d'ions métalliques appartenant à la première série des métaux de transition et plus particulièrement pour les métaux ayant la configuration $3d^4$ à $3d^8$. Le phénomène de transition de spin a été observé, par exemple, dans des complexes de métaux comme le Fer(III)^[5-9] le cobalt(III)^[10], le manganèse(III)^[11], le manganèse(II)^[12], le nickel(II)^[7,13], le cobalt(II)^[14], le chrome(II)^[15] et le Fer(II)^[16,17]. Ce dernier est le plus étudié à ce jour, tant les propriétés et la diversité des comportements observés sont riches.

Le premier composé à transition de spin du fer(II), $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, découvert en 1964^[18], sert encore de référence dans le domaine des composés à transition de spin.

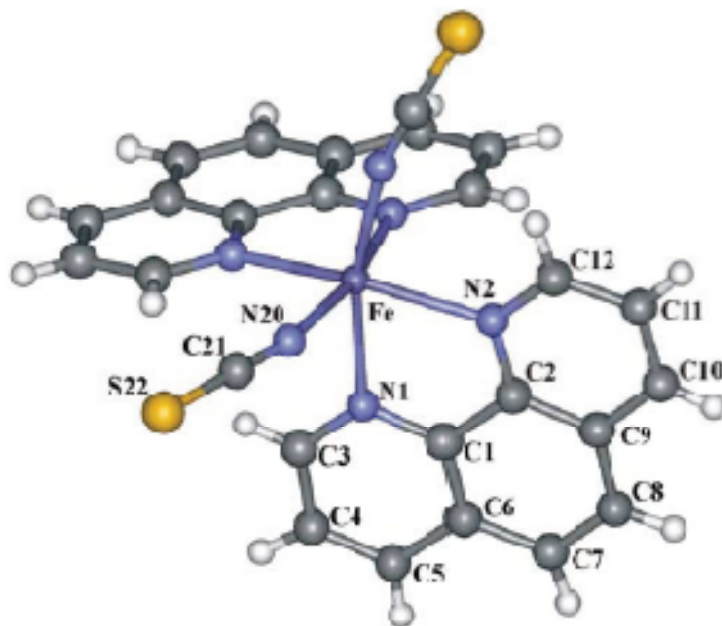


Figure 1 : $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [phen = 1,10-phénanthroline]

Afin de comprendre l'origine de la transition de spin, les scientifiques se sont basés sur la théorie du champ cristallin et la théorie du champ de ligand.

I-I- Théorie du champ cristallin

Proposée par H. B. Bethe et J. H. Van Vleck vers les années 30, cette théorie est fondée sur l'existence d'une interaction purement électrostatique entre le métal et le ligand ^[19].

Les ligands sont considérés comme des charges électrostatiques ponctuelles qui vont perturber la structure électronique de l'ion libre, et plus particulièrement ses orbitales d ou f (figure2). Ce modèle, relativement simple, permet une approche qualitative et une première explication du phénomène de la transition de spin.

Ainsi, en géométrie octaédrique, le cation Fe (II), de configuration électronique $[\text{Ar}]3d^64s^0$, peut exister dans deux états électroniques en fonction de la force du champ du ligand (Δ_o) par rapport à l'énergie d'appariement des électrons (P). En effet, en symétrie octaédrique on observe un éclatement des niveaux des orbitales d (dégénérées dans le cas de l'ion libre) en trois orbitales t_{2g} non liantes de plus basse énergie (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et deux orbitales e_g^* antiliantes de plus haute énergie (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Les deux niveaux sont séparés par une barrière

énergétique de $10 Dq$ aussi appelée paramètre du champ cristallin Δ_o (figure 2). Celle-ci dépend évidemment de la nature des ligands qui l'entourent.

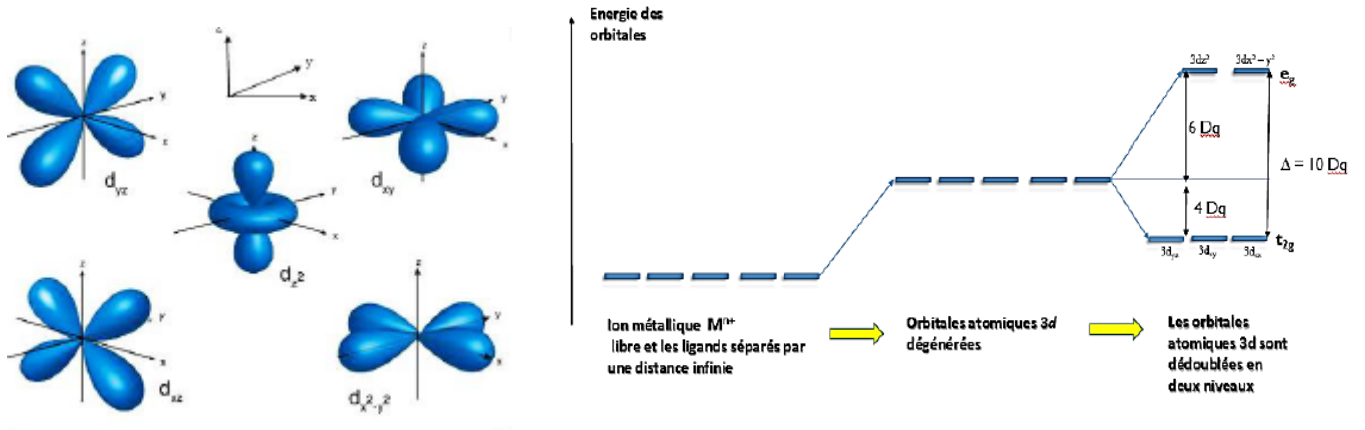


Figure 2. Orbitales d et leurs niveaux d'énergie dans un champ sphérique et octaédrique.

- ✚ Quand $\Delta_o \ll P$, le champ est faible, les électrons se répartissent sur l'ensemble des niveaux d'énergie en suivant la règle de Hund. Toutes les orbitales sont donc occupées selon la configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$, configuration caractérisée par une valeur de spin électronique total, $S = 2$, (état paramagnétique, HS, de symétrie $^5T_{2g}$).
- ✚ Quand $\Delta_o \gg P$, le champ est fort, les six électrons s'apparient et seul le niveau non liant t_{2g} est occupé, selon la configuration $t_{2g}^6 e_g^0$ qui est caractérisée par une valeur du spin électronique total nul $S = 0$ (état diamagnétique, BS, de symétrie $^1A_{1g}$).
- ✚ Quand $\Delta_o \approx P$, pour un même complexe, les deux états (HS ou BS) sont possibles. Dans ce cas, l'ion Fe(II) pourra facilement passer d'un état de spin vers un autre sous l'effet de perturbations extérieures telles que la température, la pression, le champ magnétique ou l'irradiation lumineuse.

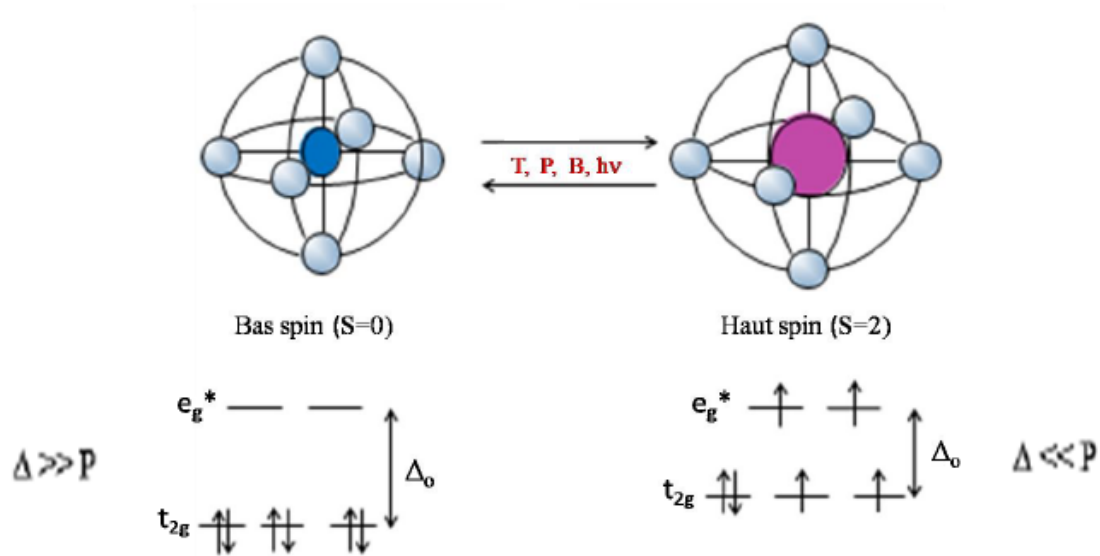


Schéma 2. États de spin de l'ion fer (II) dans un environnement octaédrique

Par ailleurs l'analyse du diagramme de Tanabe -Sugano, (Figure 3) illustrant la variation d'énergie des premiers termes spectroscopiques ^{2S+1}L d'un ion d^6 en environnement octaédrique en fonction de la force du champ cristallin (Δ_0), permet de déduire si un complexe présente une valeur du champ cristallin proche du seuil critique. Le composé peut se trouver soit à l'état HS ($^5T_{2g}$) soit à l'état BS ($^1A_{1g}$) et, sous contrainte, passer d'un état à l'autre.

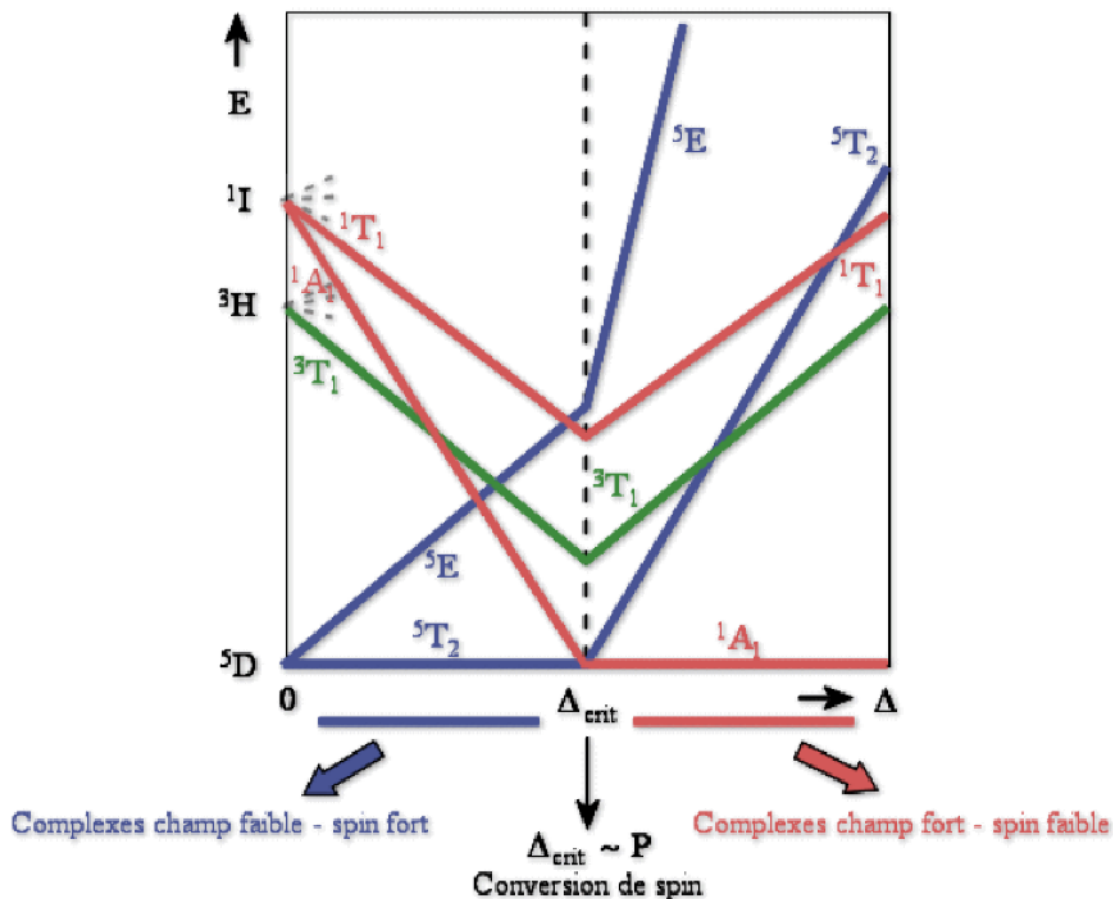


Figure 3. Diagramme simplifié de Tanabe-Sugano pour un ion d^6 en symétrie octaédrique ^[20].

Afin d'expliciter le diagramme ci-dessus nous avons pris quelques exemples qui mettent en évidence la corrélation entre Δ_o et l'énergie d'appariement (P) des électrons et la conséquence sur la transition de spin ^[21].

Pour $\Delta_o < 10000 \text{ cm}^{-1}$ l'état HS est thermodynamiquement stable à toute température.

Pour $\Delta_o > 23000 \text{ cm}^{-1}$, l'état fondamental BS reste stable pour de très hautes températures .comme il a été observé sur le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ avec une valeur de $\Delta_o = 33000 \text{ cm}^{-1}$.

En revanche au voisinage du seuil critique (Δ_{crit}), le phénomène de transition de spin thermo-induite peut avoir lieu, citons par exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, pour lequel $\Delta_o = 11900 \text{ cm}^{-1}$.

Notons cependant que l'intervalle d'énergie pour observer une transition de spin est très étroit, il est compris entre 10000-20000 cm^{-1} ; ce qui explique le nombre restreint de composés à transition de spin par rapport à l'ensemble des complexes connus à base de Fe (II).

Le phénomène de transition s'accompagne de modifications réversibles des propriétés structurales, magnétiques et optiques. Ces différentes modifications réversibles seront illustrées dans la suite de ce manuscrit.

Par ailleurs il faut noter que la nature du ligand peut affecter fortement les caractéristiques de la transition de spin. En outre, les entités non coordonnées, comme les anions ou les molécules de solvant, peuvent avoir une incidence sur la sphère de coordination, via des interactions faibles, et ainsi modifier les caractéristiques de la transition de spin.

I-II-Modification physique des matériaux à transition de spin

Le comportement des matériaux à transition de spin est fortement influencé et modulé par des interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin. De nombreuses propriétés physiques présentent des modifications importantes lors du changement d'état de spin d'un système, si bien que des techniques d'analyse très variées (la mesure de la susceptibilité magnétique molaire, la spectroscopie Mössbauer, la DRX) ont été mises à profit pour sonder l'état de spin et caractériser ces matériaux. Il est ainsi possible d'étudier la signature structurale, optique et magnétique.

I-II-1-Modification de la distance métal-ligand

L'étude des données cristallographiques d'un grand nombre de complexes du fer(II) montre que les distances métal ligand^[22] sont nettement plus grandes à haut spin qu'à bas spin. Généralement la longueur de liaison Fe-ligand moyenne vaut de 1,95 à 2,00 Å à bas spin et de 2,12 à 2,18 Å à haut spin^[23] (figure4). Cela représente donc une variation de 0,2 Å ou environ 10% pour un complexe de fer(II) subissant une transition de spin (pour Fe(III), cette variation est de l'ordre de 0,15 Å et pour Co(II) de 0,10Å. Cela provient du fait que les orbitales antiliantes (e_g) sont occupées par deux électrons quand le complexe est à haut spin alors qu'elles sont vacantes à bas spin, ce qui affaiblit la liaison chimique métal-ligand. Cet affaiblissement est en outre accentué par la moindre occupation des orbitales (t_{2g}) à bas spin qui réduit la rétro-donation entre l'ion métallique et les orbitales vacantes des ligands.

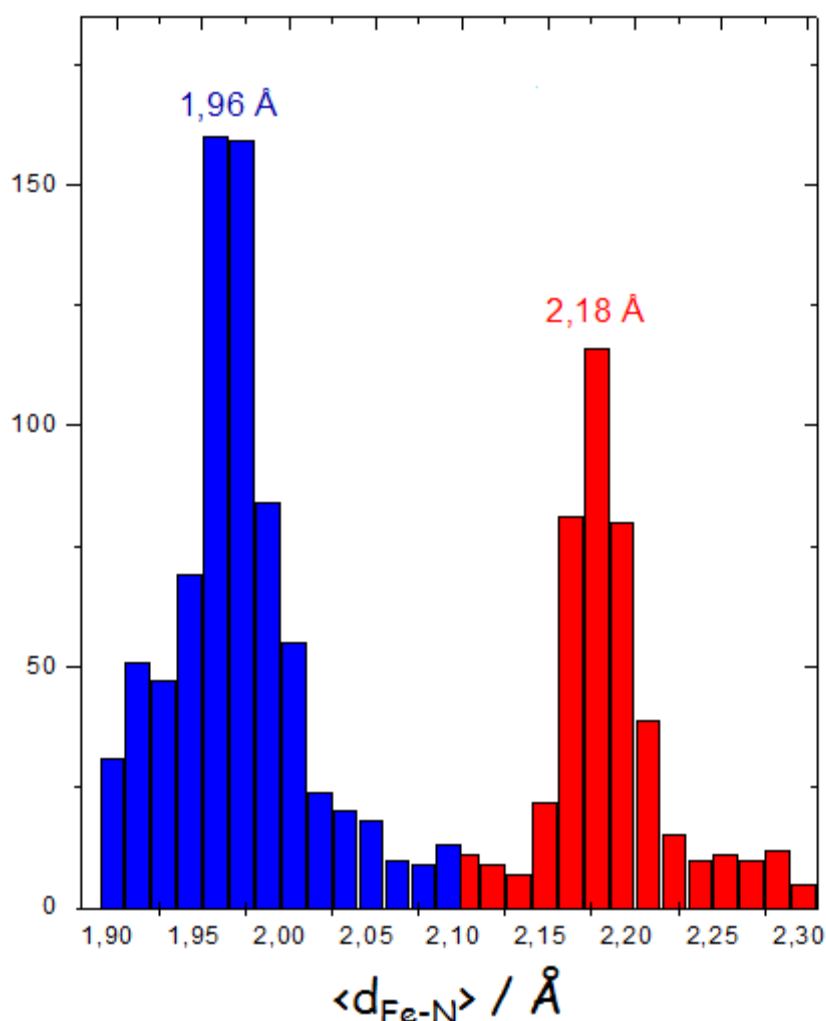


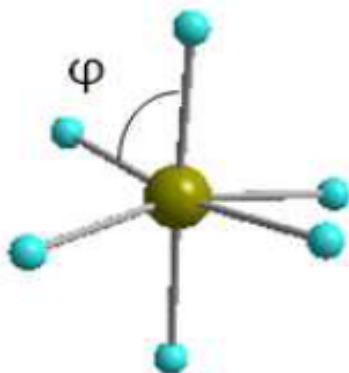
Figure 4. Distribution des distances Fe-N moyennes pour les complexes du Fe(II) ^[23].

I-II-2-Modification de l'angle N-métal-N

En plus de la variation des longueurs de liaisons entre le métal et les ligands, il est également observé une modification des angles (N-MÉTAL-N) cette modification se traduit par une déformation de l'octaèdre.

En effet dans le cas des complexes de Fe (II), le passage de BS vers HS entraine une modification des angles N-MÉTAL-N de 60° à 100° suivant la géométrie des ligands.

Cette modification se traduit par une augmentation ou une diminution des angles par rapport à leur valeur initiale de 90. À fin d'évaluer la distorsion de la sphère de coordination du métal par rapport à l'octaèdre régulier, on introduit un paramètre Σ capable de mesurer cet écart. Il s'agit de la somme des écarts à 90 des 12 angles de l'octaèdre ^[24]. Ce paramètre est défini de la façon suivante :



$$\Sigma = \sum | \varphi_i - 90 |$$

Figure 5. Expression du paramètre et représentation d'un angle φ .

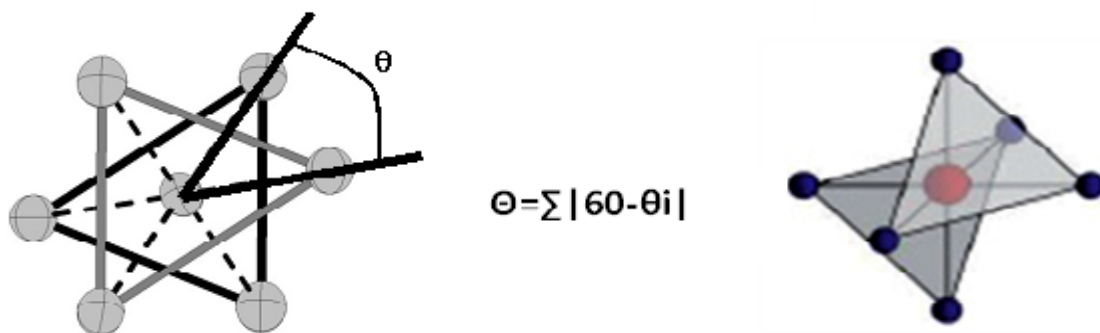
Compte tenu de sa définition, plus Σ sera élevé plus l'octaèdre de coordination sera déformé, l'écart à la géométrie octaédrique a déjà été évalué grâce à ce paramètre pour de nombreux systèmes à transition de spin.

Σ est toujours beaucoup plus élevé pour l'état HS que pour l'état BS. Il est important de noter que les valeurs de Σ sont très dépendantes du type de ligands utilisés. Les ligands plus contraignants conduisent bien évidemment à des déformations plus importantes. Ainsi il est utile de classer les complexes étudiés en fonction des types de ligands utilisés ^[25] : nous donnons plus bas quelques valeurs de Σ en fonction de la denticité du ligand.

- ✚ monodente : $\Sigma_{BS} = 10^\circ$; $\Sigma_{HS} = 15 - 30^\circ$
- ✚ bidente : $\Sigma_{BS} = 40 - 50^\circ$; $\Sigma_{HS} = 70 - 80^\circ$
- ✚ tridentate : $\Sigma_{BS} = 90^\circ$; $\Sigma_{HS} = 140^\circ$

Il existe encore un autre moyen d'étudier la distorsion de l'octaèdre, qui consiste à examiner l'évaluation d'un angle dérivé des deux bases triangulaire de l'octaèdre. Lorsque l'octaèdre est projeté selon l'axe 3, les trois atomes d'azote définissant le triangle supérieur, et l'atome de fer seront projeté perpendiculairement sur le plan qui est défini par les trois atomes d'azote décrivant le triangle inférieur. Nous obtenons 24 valeurs d'angles θ ^[26,27].

Pour un octaèdre régulier, les angles sont égaux entre eux et ont une valeur de 60° , par contre pour un octaèdre déformé les valeurs des angles sont différentes entre elles et différentes de 60° . Ainsi un paramètre Θ a été défini par la relation suivante :



Pour un octaèdre régulier $\Theta=0$

Pour un octaèdre déformé $\Theta>0$

Il a été constaté que plus Θ est élevé, plus la variation de la sphère de coordination du cation métallique par rapport à un octaèdre régulier est importante.

I-II-3-Modification de la maille cristalline

L'augmentation des distances de coordination Fe – N de l'état BS vers l'état HS induit également une augmentation du volume de l'octaèdre FeN₆ d'environ 25%, ce qui représente une hausse du volume de la maille cristalline d'environ 5% [28]. On comprend donc aisément l'importance des paramètres structuraux, et par la même des caractérisations structurales, pour appréhender le phénomène de transition de spin à l'état solide.

Les variations de volume de maille cristalline peuvent être déduites de l'évolution des paramètres de maille du composé en fonction de la température.

Ainsi, l'influence des modifications structurales au niveau local sur l'arrangement de l'ensemble du réseau cristallin a pu être mis en évidence par des études de contractions des mailles cristallines effectuées sur certains complexes à transition de spin. Elles ont montré, par exemple, que l'amplitude de la contraction de la maille était bien plus importante que celle attendue lors d'une contraction purement thermique.

I-II-4-Modifications optiques

Une transition de spin est en souvent accompagnée d'un changement de couleur du matériau. De manière générale, la couleur du complexe à l'état BS est toujours plus foncée, que celle observée pour l'état HS. Dans le cas des complexes de fer (II), et notamment ceux basés sur les anions polynitrile, les matériaux sont très souvent rouges à l'état BS et jaunes à l'état HS.

Le composé $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$ en est un exemple (abpt : 4-amino-3,5-bis(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole ; tcpd^{2-} : 2-dicyanomethylene-1,1,3,3-tetracyano-propenediure ; (Figure 6)^[29].

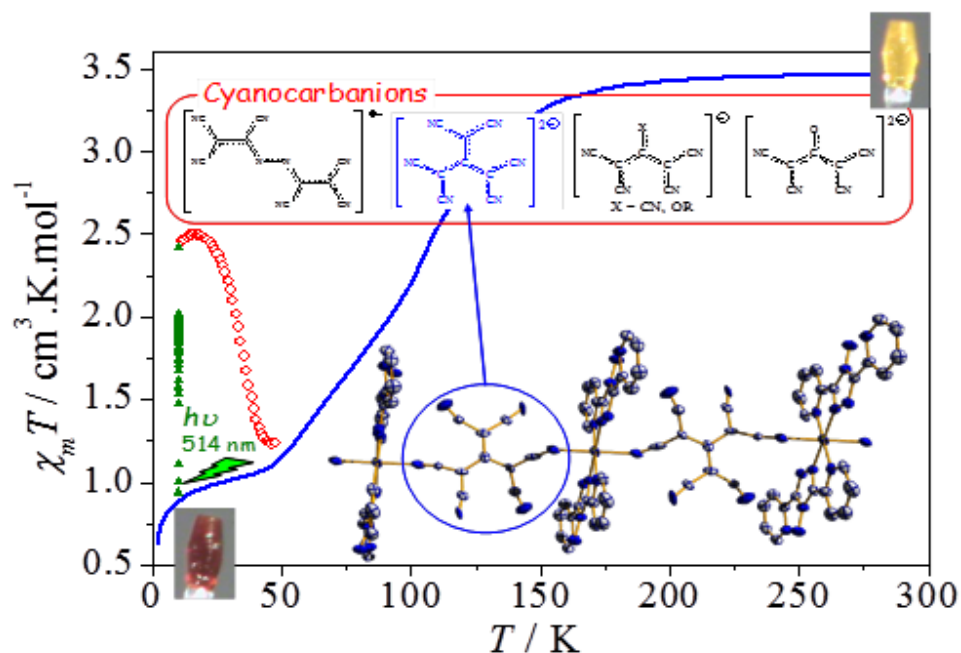


Figure 6. Structure et variation thermique du produit susceptibilité magnétique molaire $\chi_m T$ en fonction de la température T de $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$ et photos du cristal à 293 K (HS jaune) et à 100 K (BS rouge).

I-II-5-Modification magnétique

L'une des caractéristiques de la transition de spin est la signature magnétique, qui peut être illustrée à l'aide de la représentation graphique de la variation thermique du produit de susceptibilité magnétique molaire $\chi_m T$ en fonction de la température (noté $\chi_m T$). Une autre représentation, fréquemment utilisée, est la variation de la fraction l'état Haut Spin (notée γ_{HS}) en fonction de la température telle qu'illustrée sur la (Figure 7). La température notée $T_{1/2}$ correspond à la température pour laquelle la moitié des molécules du système basculent d'un état de spin vers un autre.

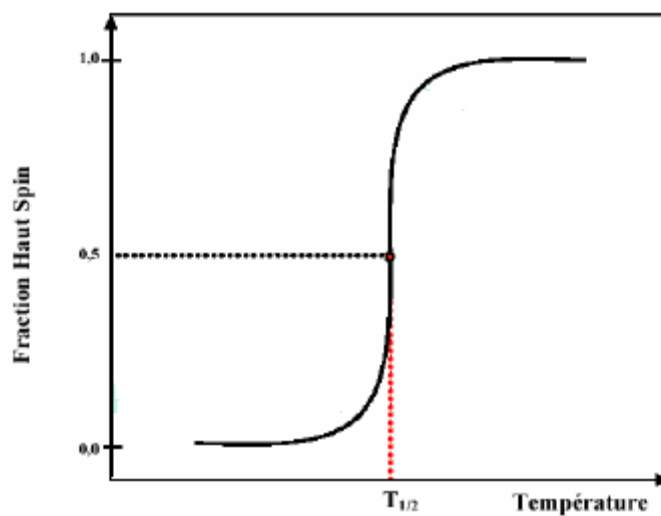


Figure 7. Signature magnétique de la transition de spin : Suivi de l'évolution de la fraction HS en fonction de la température.

Au bout des années 1990, Olivier Kahn avait pressenti les potentialités du phénomène de transition de spin pour le traitement moléculaire de l'information. Après avoir longtemps appartenu au domaine de l'imaginaire, puis à celui des préoccupations académiques, ces matériaux peuvent aujourd'hui commencer à trouver leur place dans de véritables dispositifs. L'adressage thermique des composés à transition de spin a été testé en partenariat avec Philips et France Télécom. En termes d'applications, le critère le plus important est la présence du domaine de bistabilité qui confère à ces matériaux un (effet mémoire) entre $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$, l'état HS ou BS du système dépend de son état, c'est –à –dire de l'information qui a été stockée.

La (figure 8) présente un système d'affichage réalisé par le laboratoire Philips. Un substrat d'alumine, recouvert d'une couche mince du composé thermochrome, est équipé d'une matrice de plots(A). Ces plots, commandés séparément, peuvent chacun dissiper de la chaleur. Au départ, le composé est dans l'état non magnétique, de couleur rose (B). Par adressage thermique de certains plots, le produit déposé sur ces plots passe dans l'état magnétique, de couleur blanche. On peut ainsi inscrire une information, ici en exemple l'inscription du chiffre 7 (C). L'effacement s'obtient grâce un dispositif de refroidissement situé sous le substrat. La figure présente aussi un autre type de système d'affichage réalisé dans le groupe de Sciences Moléculaire. L'adressage est effectué à l'aide d'une plaque chauffée contenant l'inscription.

Ces deux exemples de dispositifs d'affichage démontrent la faisabilité de tels systèmes. Actuellement au sein du réseau européen TMR-TOSS, différentes équipes tentent d'unir leur effort pour accroître la largeur de l'hystérésis aux environs de 100K. Ce critère est indispensable à l'utilisation des matériaux à transition de spin dans des dispositifs d'affichage ou de stockage d'information par voie thermique.

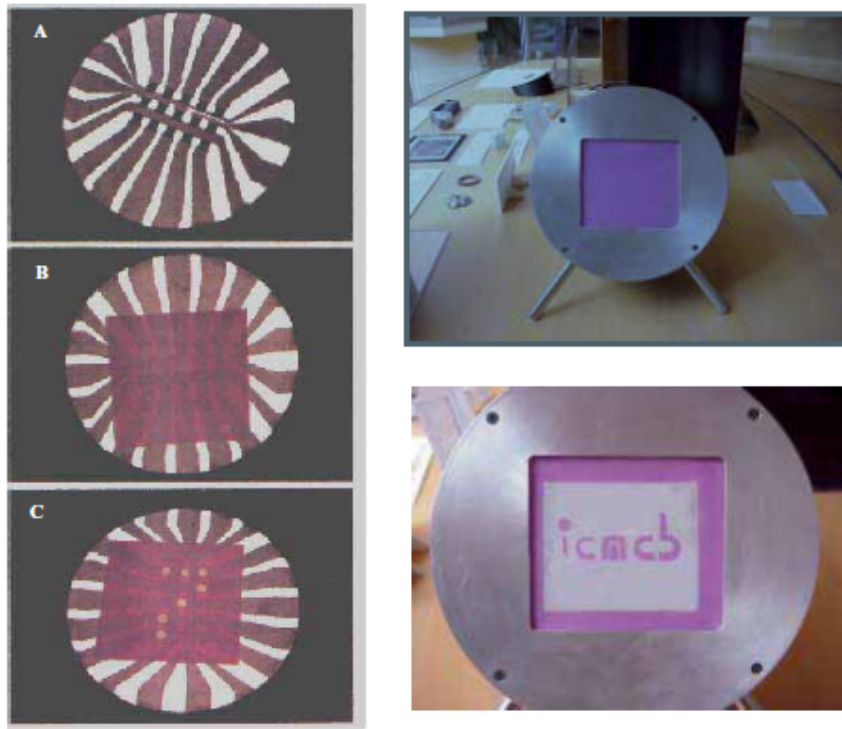


Figure 8. Systèmes d'affichages ^[100]

I-III-Notion de coopérativité et caractéristique de transition de spin

En phase liquide, le phénomène de changement d'état de spin s'effectue toujours selon une statistique de Boltzmann. La transition est en conséquence très graduelle, on parle alors de *conversion de spin*. En phase solide, l'apparition d'interactions intermoléculaires entraîne une série de comportements forts différents. Dans certains cas, le changement d'état de spin ne suit plus une statistique de Boltzmann, on parle alors de *transition de spin*. La (figure 9) rassemble les cinq grandes classes de transition rapportées jusqu'à présent.

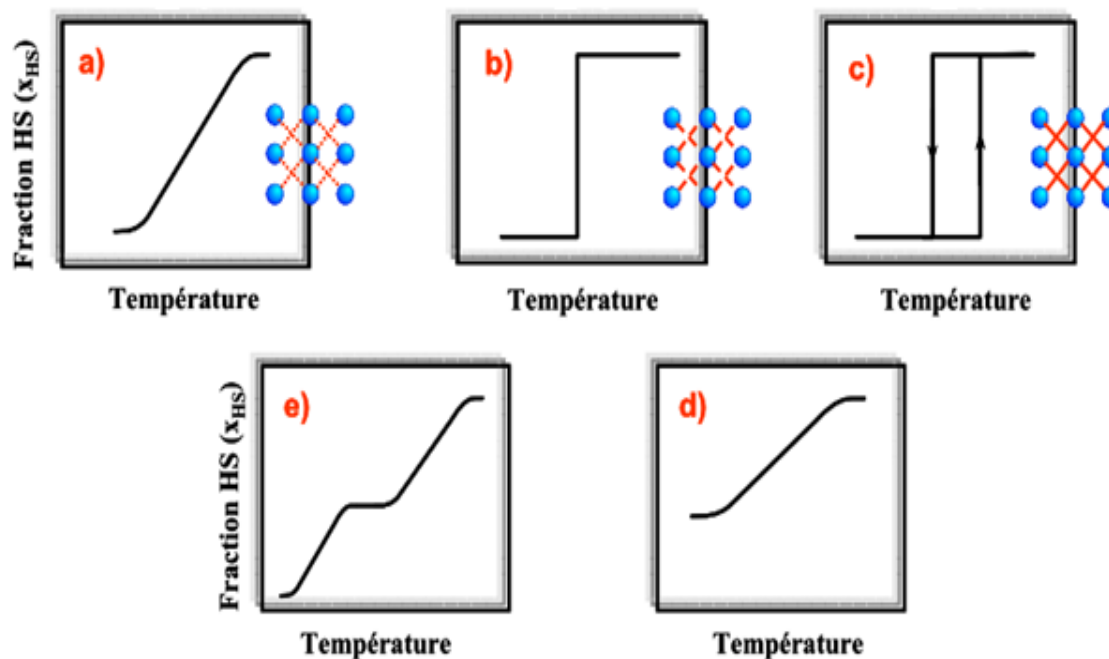


Figure 9. Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. a) graduelle, b) abrupte, c) avec hystérésis, d) en plusieurs étapes et e) incomplète. x_{HS} = taux de molécules dans l'état haut spin.

I-III-1-Transition de spin graduelle

Il existe une forte corrélation entre le comportement observé et la force des interactions intermoléculaires. Une transition de spin graduelle correspond à des systèmes possédant de très faibles interactions ou à des systèmes fortement dilués (anions, métal, ligand). Chaque centre Fe(II) subit alors le phénomène de transition de spin indépendamment de son voisin. Des exemples de composés ayant de telles transitions, les complexes $[\text{Fe(L)}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe(L)}_3](\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Fe(L)}_3](\text{ClO}_4)_2$ avec $\text{L} = 2\text{-(2'-pyridyl)benzimidazole}$. En outre, La figure 2 présente les propriétés magnétiques du système $[\text{Fe(2-amp)}_3](\text{ClO}_4)_2$ (2-amp = 2-aminométhylpyridine) qui présente une transition de spin très graduelle autour de 240 K^[30].

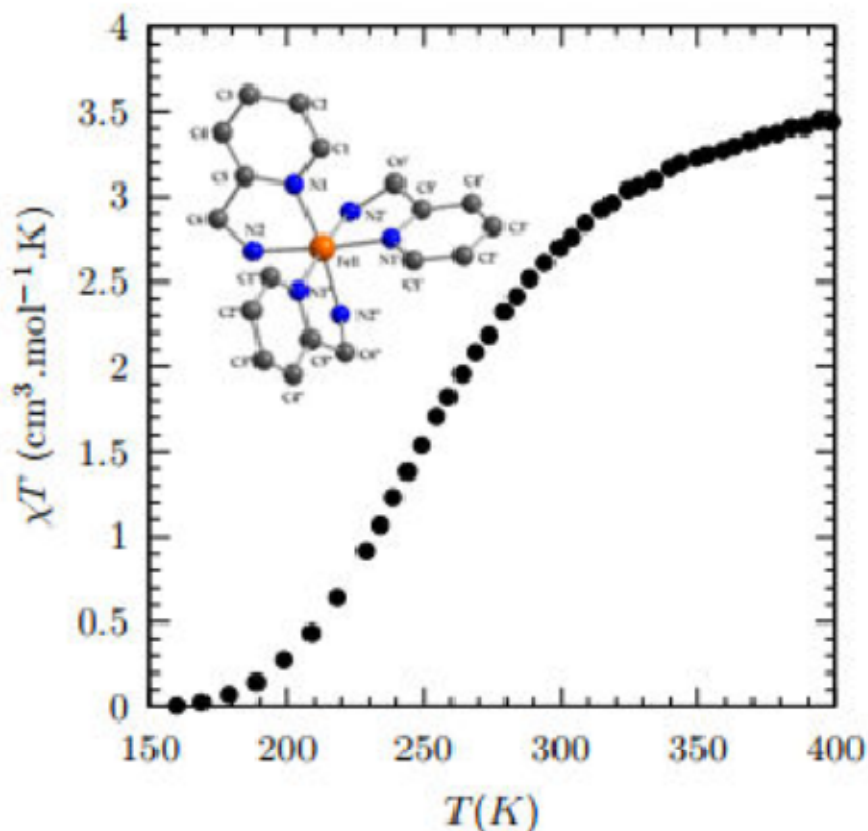


Figure 10. Variation de la χT en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^[30].

I-III-2-Transition de spin abrupte

A l'inverse, une transition de spin abrupte est la signature d'un système beaucoup plus coopératif possédant des interactions très fortes. Chaque centre métallique est fortement associé aux autres et subit l'influence de la modification d'état de spin de ces voisins. La première transition de ce type a été observée en 1964 par Baker et al.

Pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [phen = 1,10-phénanthroline] ^[31]. Un autre exemple concernant un nouveau système polymérique récemment synthétisé au sein du groupe de Matouzenko de formule $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ (aqin = 8-aminoquinoline), présente une transition de spin abrupte avec $T_{1/2} = 160 \text{ K}$ environ ^[32].

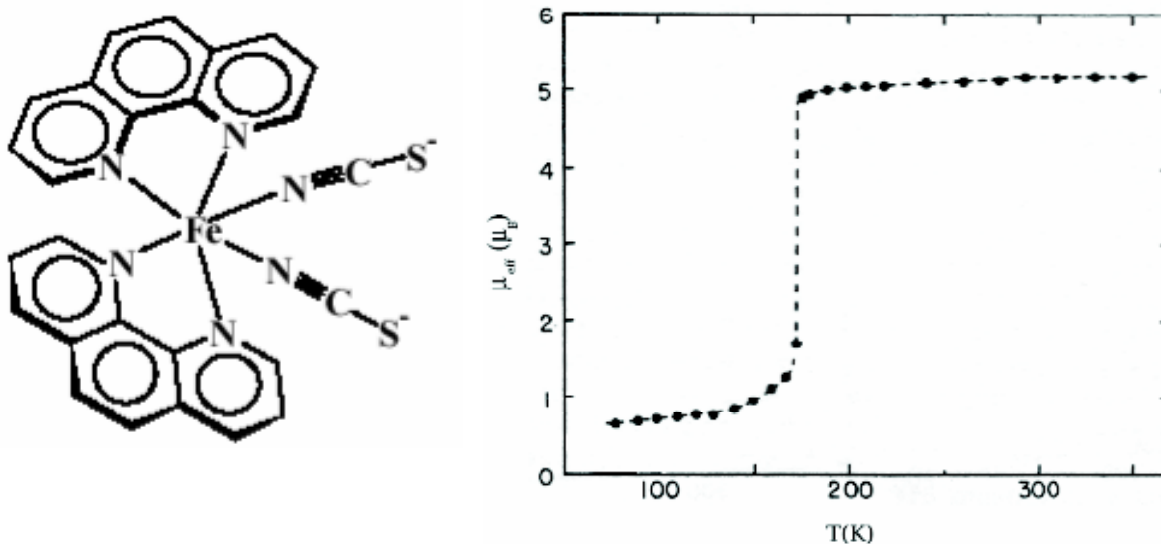


Figure 11. Variation du moment magnétique en fonction de T pour le composé [Fe(phen)₂(NCS)₂].

I-III-3-Transition avec hystérésis

Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérésis thermique (c). La première hystérésis de ce type a été décrite par König et Ritter en 1976 pour le complexe [Fe(4,7-(CH₃)₂-phen)₂(NCS)₂] (4,7-(CH₃)₂-phen = 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline)^[33]. Ce comportement confère au matériau son principal intérêt dans le stockage de l'information. De façon générale, la présence d'une hystérésis peut être associée soit à un changement de phase cristallographique, soit à la présence de fortes interactions à longue distance au sein du matériau. Dans ce cas, le système est dit fortement coopératif. La présence d'une TS avec boucle d'hystérésis est une caractéristique recherchée pour l'élaboration de matériaux en vue d'applications en électronique moléculaire notamment dans le domaine du stockage d'informations. Un exemple concernant un nouveau système polymérique récemment synthétisé au sein de formule [Fe(Htrz)₂trz](BF₄).H₂O (avec Htrz=4H-1,2,4-triazole et trz=1,2,4 triazolato, qui présente une transition de spin avec hystérésis^[34] (figure 12).

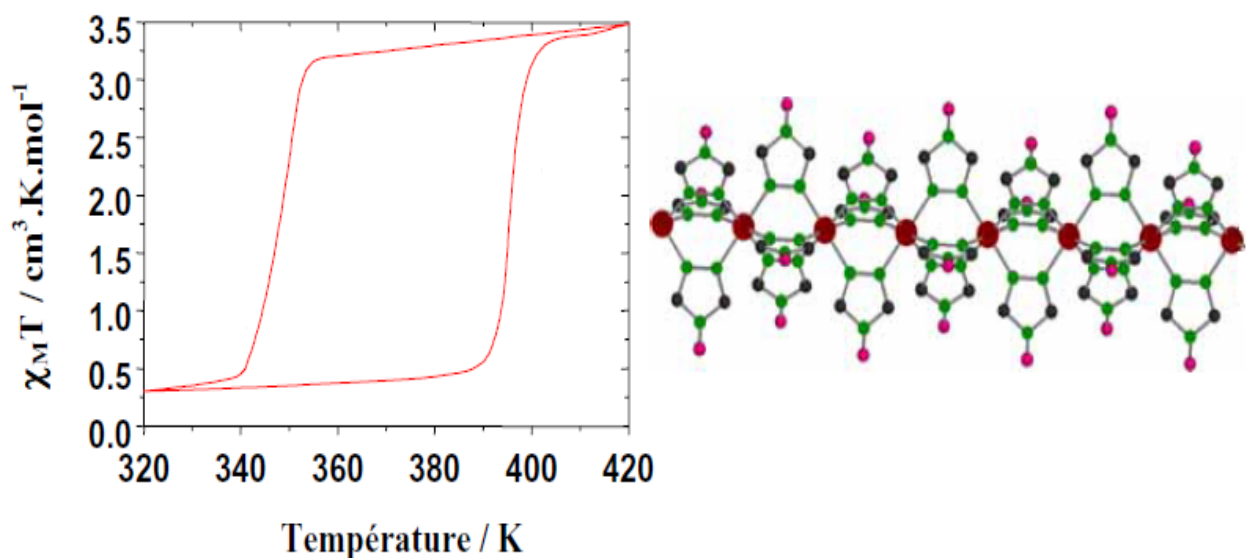


Figure12 ; variation thermique du produit $\chi_M T$ du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$
(Avec Htrz=4H-1, 2,4-triazole et trz=1, 2,4triazolato.

I-III-4-Transition en plusieurs étapes

Le quatrième comportement est une transition de spin en plusieurs étapes (**d**). La présence de plateaux peut provenir, par exemple, de la présence de sites de coordination symétriquement indépendants. Ce phénomène fut découvert pour la première fois sur un complexe de Fe(III) en 1981 par Zelentsov ^[35]. Le complexe $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ (2-pic = 2-picolylamine) découvert par Köppen et al, en 1982, fut le premier complexe de Fe(II) à présenter une transition de spin en deux étapes ^[36]. L'origine de ce phénomène est généralement liée à l'existence de deux sites cristallographiques différents dans le système. Il peut provenir également d'un désordre d'un ligand par exemple, l'unité asymétrique du dérivé $[\text{Fe}(\text{2,5-di-(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole})_2(\text{NCS})_2]$ comporte deux cations métalliques cristallographiquement différents et dont les températures de transition sont distinctes 167 et 112 K. Ceci explique le comportement en deux étapes observé. Des études par spectroscopie Mössbauer ont montré que le plateau à $1,95 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à une phase 50 % HS + 50 % BS.

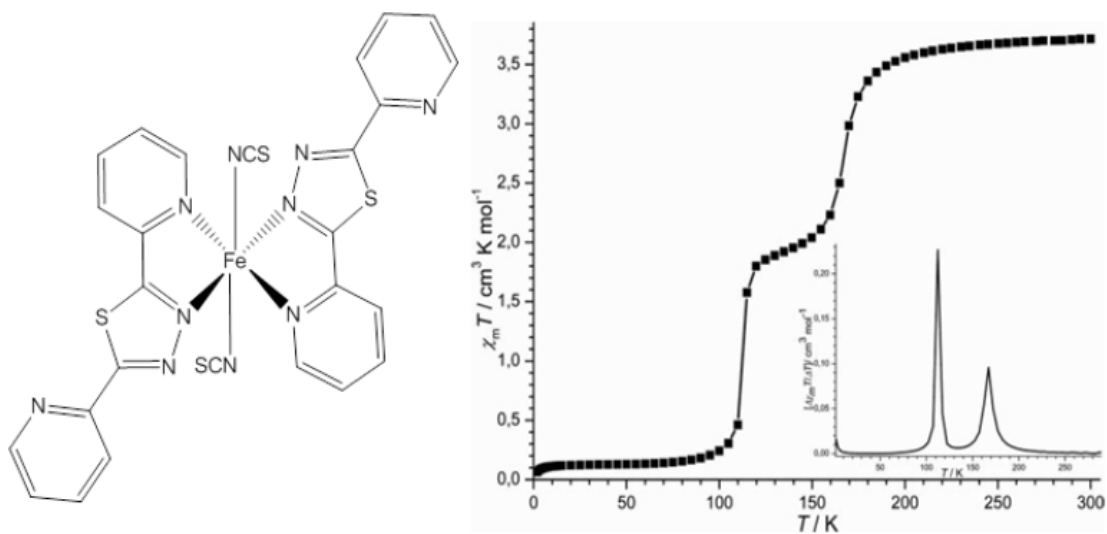


Figure 13. Structure variation thermique du produit $\chi_m T$ du complexe $[\text{Fe}(2,5\text{-di-(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole})_2(\text{NCS})_2]$ [37]

I-III-5-Transition de spin incomplet

La dernière classe correspond à une transition de spin incomplète (e). Ce phénomène peut être expliqué en termes de cinétique de transition. A basse température, la cinétique de transition HS - BS serait suffisamment lente pour autoriser un blocage de l'état haut spin par un pseudo-effet de trempe (phénomène de « spin freezing ») [38]. Des études réalisées par l'équipe de Gülich ont permis de modifier une transition incomplète en transition complète par une augmentation de pression. Ces études furent menées en 1998 par Kahn et Gutlich sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PMA})_2(\text{NCS})_2]$ (avec PM-A = N-(2'-pyridylméthylène)-aniline) [39]. Ce phénomène de transition incomplète a été également observé dans le cas de dinucléaires $[(\mu\text{-bpy})\{\text{Fe}(\text{pypzH})(\text{NCS})_2\}_2]$ avec une transition de spin est observée à $T_{1/2}=150$ K, mais en dessous de 100, le produit $\chi_m T$ reste constant à $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ jusqu'à 15 K, ce qui correspond à une fraction HS résiduelle de presque 50% (Figure 14).

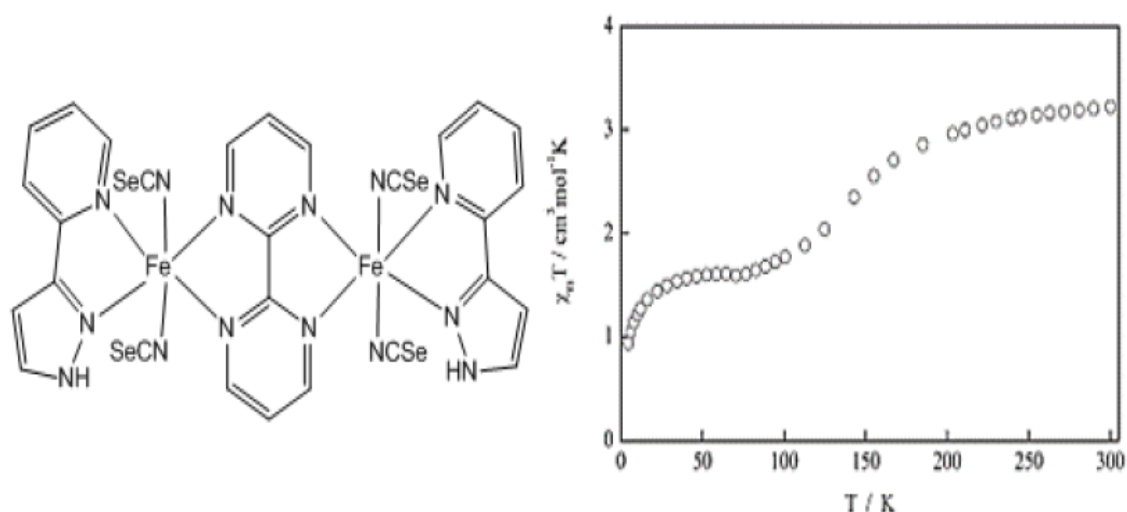


Figure 14. Structure et variation thermique du produit $\chi_m T$ du complexe dinucléaire $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{pypzH})(\text{NCSe})_2\}_2]$. (pypzH : 3-(2-pyridyl)pyrazole)

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

I-III-6- Notion de coopérativité

Les travaux de Sorai et Séki mentionnent que la transition d'une molécule induit celle des molécules voisines par l'intermédiaire des effets électroniques ^[40] ; c'est à dire du couplage entre les électrons et les phonons du réseau. Ce couplage conduirait à la formation de domaines constitués de molécules de même état de spin. Ces domaines grossiraient grâce à un processus de nucléation – croissance, les centres de nucléation étant localisés au voisinage des défauts cristallins ainsi qu'à la surface des cristallites. Plus la taille des domaines serait importante, plus la transition de spin serait abrupte.

Les effets stériques ont été pris en compte par la modèle proposé par Spireing et colle ^[41]. Cette approche est intéressante car elle introduit l'élasticité du matériau. Les transitions de spin s'accompagnant de variations des distances métal-ligand importantes, il apparait évident que l'élasticité du matériau joue un rôle dans la coopérativité du phénomène. Dans ce modèle, les centres métalliques sont considérés comme des sphères dures immergées dans une

molécule lors de la transition de spin provoquant une pression interne qui est ressentie à travers l'ensemble du réseau cristallin conduisant à une propagation de la modification de l'état de spin.

Il a également été suggéré que les interactions d'origine électrostatique entre les molécules pouvaient contribuer à la coopérativité, celle ci résultant du fait que l'interaction entre une molécule BS et une molécule HS est plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même spin ^[42].

I-IV-Aspect thermodynamique et interactions intermoléculaires

L'influence de la variation de la température sur la transition de spin souligne un phénomène fortement dépendant de la variation d'entropie du système lors de cette conversion. La transition de spin peut être décrite, en effet, selon les lois de la thermodynamique.

I-IV-1- Système sans interaction: Approche de Gibbs-Boltzmann.

Cette approche décrit le phénomène de transition de spin en solution et dans les systèmes solides hautement dilués, où les centres métalliques sont éloignés les uns des autres. Dans le cas d' un ensemble de complexes isolés, le phénomène de transition de spin peut être décrit thermodynamiquement comme un équilibre physique entre l' espèce BS et l' espèce HS.



Cet équilibre est régi par la variation d' enthalpie libre, ou énergie de Gibbs, ΔG (E.1), ou $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$ et $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$ sont respectivement les variations d' enthalpie et d' entropie du système. Ces deux grandeurs sont positives et en première approximation constantes.

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{E.1})$$

A basse température, le terme enthalpie domine, ΔG est positif et l' état fondamental est BS. A haute température au contraire, le terme entropique $T \Delta S$ devient dominant, ΔG est négatif et l' état fondamental est HS. Il existe donc une température d' équilibre notée $T_{1/2}$ ou ΔG s' annule et pour laquelle il existe autant d' entités dans l' état BS que HS. La température de transition $T_{1/2}$ est définie par :

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S \quad (\text{E.2})$$

Les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS se décomposent en deux contributions ; l'une électronique (ΔH_{el} et ΔS_{el}) et l'autre vibrationnelle (ΔH_{vib} et ΔS_{vib}). La variation d'enthalpie ΔH est très variable avec les composés. La contribution électronique a été estimée à 1000 cm^{-1} environ, la contribution vibrationnelle a été estimée à 100 cm^{-1} pour la composante intramoléculaire et 10 cm^{-1} pour la composante intermoléculaire. Ainsi, la variation d'enthalpie ΔH peut être directement reliée à la contribution électronique ΔH_{el} , estimée à 1000 cm^{-1} [43,44].

La variation d'entropie ΔS est également la somme de deux contributions, d'une part électronique et d'autre part vibrationnelle [45-47].

La variation d'entropie d'origine électronique (ΔS_{el}) est elle-même la somme de contributions tenant compte respectivement, des changements de spin (ΔS_{el}^{spin}) et de moment orbital (ΔS_{el}^{orb}). Cette contribution orbitale est généralement négligée du fait de l'abaissement de la symétrie autour de l'ion fer(II) [43,44].

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb}$$

$$\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin}$$

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} = R [\ln\{(2S+1)HS/(2S+1)BS\}] = R \ln 5 = 13.38 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

La contribution d'origine électronique étant constante, seule la contribution d'origine vibrationnelle (ΔS_{vib}) influe sur la variation totale de l'entropie. Etant donné que ΔS_{el} et ΔS_{vib} sont toujours positives par conséquent ΔS peut être considérée comme la force motrice de la TS. La transition de spin thermo-induite est donc un processus moléculaire pilote par l'entropie, à l'image de toutes les transitions thermiques.

$$\updownarrow T > T_{1/2} : T\Delta S > \Delta H, \Delta G_{BS-HS} < 0 \quad \text{HS stable}$$

$$\updownarrow T = T_{1/2} : T\Delta S = \Delta H, \Delta G_{BS-HS} = 0 \quad \text{HS et BS en même proportions}$$

$$\updownarrow T < T_{1/2} : T\Delta S < \Delta H, \Delta G_{BS-HS} < 0 \quad \text{BS stable}$$

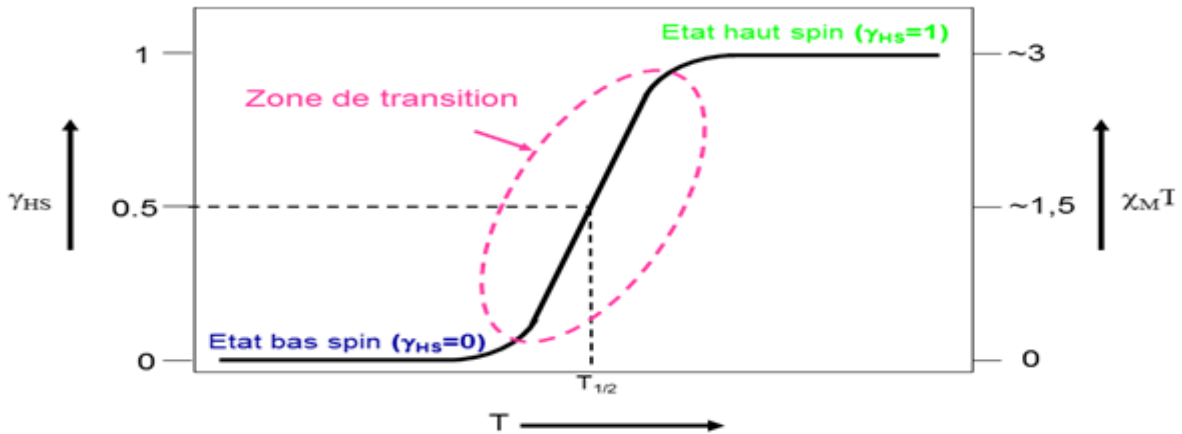


Figure 15. Représentations schématiques d’une courbe de transition de spin pour l’ion Fe (II).

I-IV-2-Système avec interaction: Approche de Slichter et Drickamer.

Afin de représenter théoriquement le phénomène de transition de spin divers modèle ont été introduits. Parmi eux le modèle macroscopique de Slichter et Drickmer ^[48] permet d’expliquer l’ensemble des divers comportements rencontrés en phase solide. Ce modèle est basé sur une répartition aléatoire des états hauts spin et bas spin dans un solide. Il utilise une constante appelée Γ représentant les interactions intermoléculaires et le terme, S_{mix} , désignant l’entropie du mélange HS/BS. La valeur de S_{mix} est obtenue grâce aux résultats de la mécanique statistique et donnée par l’équation 1,2:

$$S_{mix} = -R [\gamma_{BS} \ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS})] \quad (1,2)$$

L’expression de l’enthalpie libre devient alors :

$$G = \gamma_{BS} G_{BS} + \gamma_{HS} G_{HS} - TS + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) \quad (1,3)$$

Si G_{BS} est pris comme origine des énergies, l’équation (1,3) conduit à l’expression

$$G = \gamma_{HS} \Delta H + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) - RT [(1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \Delta S/R] \quad (1,4)$$

La condition d’équilibre du système est alors donnée par la résolution de l’équation

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}} \right)_{T,P} = 0. \text{ La fraction haut spin du système peut ainsi s'exprimer en fonction de la}$$

température. Dans le cas limite où les interactions intermoléculaires sont considérées comme nulles, le terme Γ disparaît et la résolution de l’équation précédente donne le résultat suivant :

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (1,5)$$

Le terme $T_{1/2}$ correspond à la température où la forme haut spin est équiprobable face à la forme bas spin. Il est introduit en posant $\Delta G_{1/2} = \Delta H - T_{1/2} \Delta S = 0$, soit $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$.

Dans le cas où les interactions intermoléculaires sont prises en considération, le terme Γ prend toute son importance et la résolution de l'équation $\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0$ devient plus compliquée. Il est impossible d'exprimer directement la fraction haut spin en fonction de la température. En revanche, il est possible la température en fonction de γ_{HS} . Ce qui présente l'avantage d'illustrer les différentes évolutions attendues de γ_{HS} en fonction de T et de Γ .

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (1,6)$$

La (figure16) représente l'allure de la courbe obtenue grâce à une telle équation suivant la valeur du terme d'interaction intermoléculaire Γ , le comportement du système à transition de spin évolue d'une graduelle ($\Gamma < 2RT_{1/2}$), vers un comportement abrupt ($\Gamma = 2RT_{1/2}$), puis vers hystérésis au delà de $\Gamma > 2RT_{1/2}$, comme l'illustre la (figure 16).

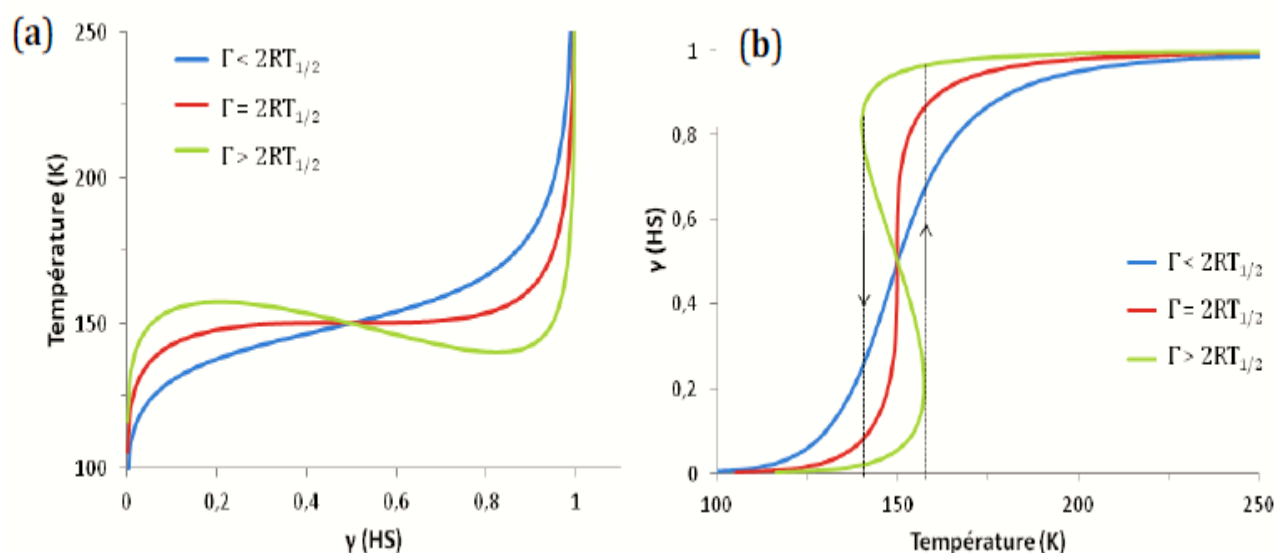


Figure 16. Variation thermique de la température en fonction de la fraction haut spin (a) pour un système avec interaction intermoléculaire Γ (2500 J. mol^{-1}) : $T_{1/2}=150\text{K}$ et $\Delta H=12 \text{ KJ. mol}^{-1}$. Les axes x et y peuvent être inversés (b) afin d'obtenir une version plus réaliste de phénomène ^[49].

I-V-Transition de spin induite par différentes perturbations

Jusqu'à présent nous avons illustré la transition de spin induite par la variation de la température, alors que d'autres stimuli extérieurs peuvent la provoquer. Nous pouvons citer la pression, le champ magnétique ou encore l'irradiation lumineuse qui seront décrits dans la suite de ce chapitre.

I-V-1- Effets de la pression sur la transition de spin

La pression est une variable physique assez peu explorée pour l'étude physique des matériaux à TS. Le passage de l'état HS à l'état BS est accompagné d'une variation de la longueur des liaisons Fe-ligand, et donc de volume moléculaire. Il est donc clair qu'une telle transition ne peut pas être insensible aux effets de la pression. Ainsi, l'application de la pression provoque une diminution des distances Fe-ligand et par conséquent, une augmentation de la force de champ du ligand. Ce dernier aura tendance à stabiliser l'état BS à plus haute température. La (figure16) montre l'exemple de complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ (ptz = 1-n-propyl-tétrazole) ^[49].

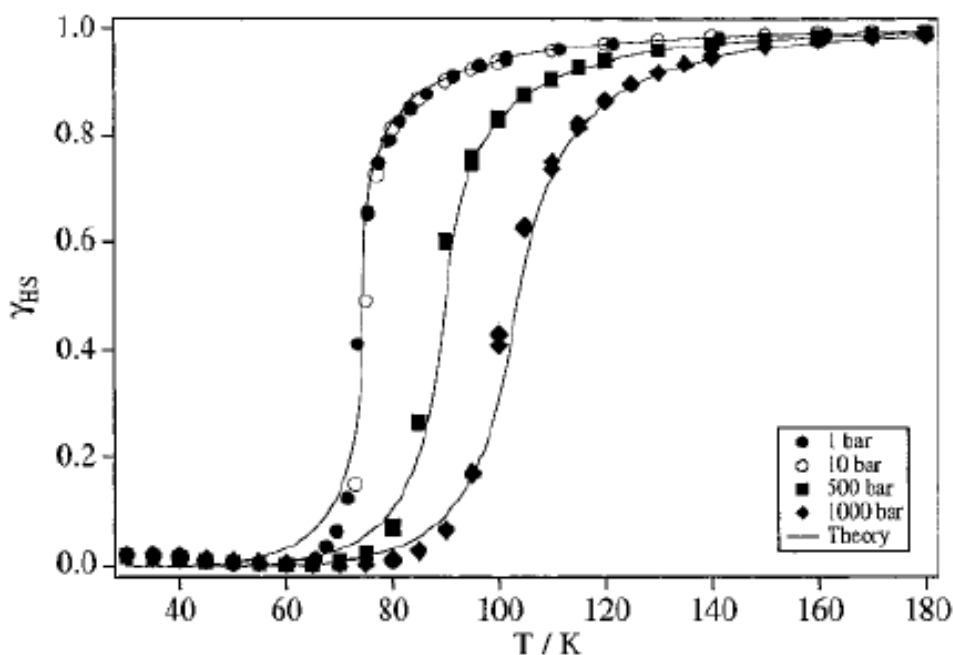


Figure 17. Effet de la pression sur le complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ ^[50].

L'effet de la pression sur la TS peut se résumer en trois points principaux :

- ✚ On observe une augmentation de la température de transition $T_{1/2}$ en fonction de la pression, la relation entre la pression et la température $T_{1/2}$ est donnée par l'expression suivante ^[51] :

$$\gamma T_{1/2} = \gamma P \Delta V_{\text{HS}} / \Delta S_{\text{HS}} \text{ relation de Clapeyron}$$

Où ΔV_{HS} et ΔS_{HS} sont respectivement les variations du volume et de l'entropie des espèces HS ;

- ✚ Les courbes de TS sont en général beaucoup plus graduelles sous pression appliquée que celle obtenues à la pression atmosphérique ^[52].
- ✚ La pression influence aussi la boucle d'hystérésis présente dans des complexes à fortes coopérativités. La plupart du temps, la largeur de l'hystérésis diminue considérablement avec l'augmentation de la pression jusqu'à être nulle ^[53].

I-V-2- Effets d'un champ magnétique sur la transition de spin

De même que la pression, le champ magnétique à lui aussi une influence sur la transition de spin, car il stabilise l'état HS par effet Zeeman. L'application d'un champ magnétique

provoque donc un glissement de la température de transition $T_{1/2}$ vers les basses températures. Historiquement cet effet a été constaté par la première fois en 1983 par Qi et al ; qui réalisèrent des expériences en champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[54] (figure 18). Ils observèrent un déplacement de la température de transition de -0,10K. Récemment, cette étude a été approfondie par l'équipe de A.Bousseksou sur le même système par l'application d'un champ magnétique intense de 32 Tesla. Le déplacement de la température de transition fut de 2 K ($\Delta T_{1/2}=2\text{K}$) conformément à la valeur prédite ^[55]. Donc l'influence du champ magnétique sur la TS peut se traduire par la stabilisation de l'état HS et la diminution de la température de transition $T_{1/2}$ vers les basses températures, dû à l'éclatement des niveaux d'énergie par l'effet Zeeman.

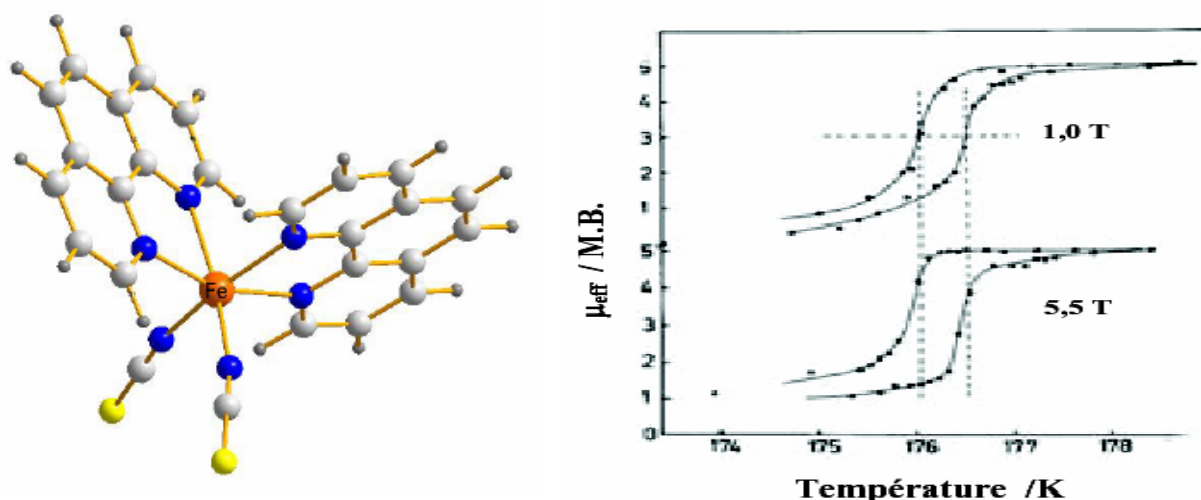


Figure 18. Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[54].

I-V-3-Transition de spin induite par irradiation lumineuse

L'action de la lumière est plus complexe que celle des autres paramètres physiques. Les deux principaux moyens d'induire la transition de spin suite à une irradiation lumineuse consistent à agir soit sur le ligand (LD-LISC), soit directement sur le métal (LIESST), à l'aide de rayonnements UV et visible.

I-V-3-1-L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)

La première étude en phase solide remonte aux travaux de Decurtins et coll ^[56] en 1984. Ces auteurs ont rapporté que l'irradiation à 530 nm de cristaux de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans l'état BS

à basse température (20 K) permettait la population d'un état excité à durée de vie supérieure à 10^6 s. Par la suite, cet état métastable a été attribué à l'état HS 5T_2 [57]. En 1986, Hauser a démontré que ce processus était réversible (reverse-LIESST ou LIESST inverse) [58]. Ainsi l'état HS piégé par effet LIESST pouvait être converti en état BS par une irradiation dans le proche infra-rouge.

Le mécanisme proposé, illustré sur la (figure 19), fait intervenir deux passages inter systèmes successifs, comme l'avait suggéré McGarvey [59]. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS peuple les niveaux excités 1T_1 (ou 1T_2). Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet, 3T_1 (ou 3T_2), puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS, 5T_2 . Le retour de l'état HS vers l'état BS peut s'effectuer - soit par relaxation non-radiative $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$, - soit par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ($^5T_2 \rightarrow ^5E$). Dans ce dernier cas, le recouvrement spectral entre la transition $^5T_2 \rightarrow ^5E$ et les transitions $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ et $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ de faibles intensités à 980 et 670 nm, conduit à un taux de conversion de 0,9. L'existence de l'état triplet intermédiaire a été démontrée par la conversion directe BS \rightarrow HS à 980 nm.

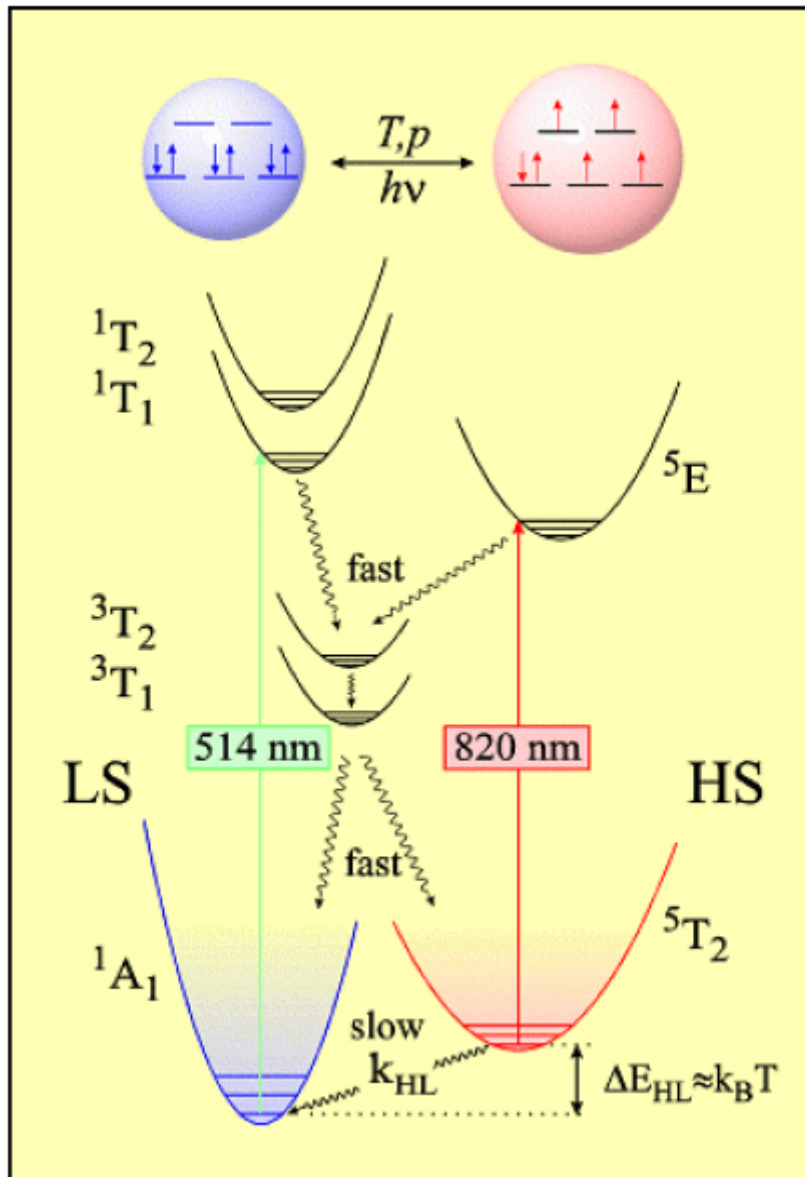


Figure 19. Illustration schématique de l'effet LIESST et de l'inverse-LIESST ^[60].

La (figure 20) illustre schématiquement une expérience type réalisée au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID. Le composé, généralement dans son état HS, est placé dans le SQUID à température ambiante. La température est ensuite lentement abaissée (10 K/min) pour éviter tout piégeage de fraction HS. Le composé passe de son état HS à son état BS à une température $T_{1/2}$. Afin de pouvoir comparer les divers composés entre eux, un protocole unique et reproductible, a été mis en place pour la mesure des propriétés photo-induites.

L'échantillon est irradié à 10 K en choisissant, à partir de son spectre d'absorption UV-Vis, la longueur d'onde appropriée. Une fois l'état photo stationnaire atteint (généralement au bout d'une heure), l'irradiation lumineuse est stoppée. Dans ce protocole la température est alors

augmentée à une vitesse constante fixée à 0,3 K/min. Le point d'inflexion de la relaxation HS \rightarrow BS donne la valeur de la température limite de photo- inscription, notée T(LIESST). Cette valeur représente, en quelque sorte, la limite d'utilisation pour un matériau en vue d'une application photomagnétique. Elle est utilisée pour diagnostiquer l'aptitude d'un composé à transition de spin à conserver l'information photo-induite. Il est évident que la maîtrise et surtout l'optimisation de cette valeur limite de stockage de l'information photo-inscrite, T(LIESST), est un défi pour les chercheurs.

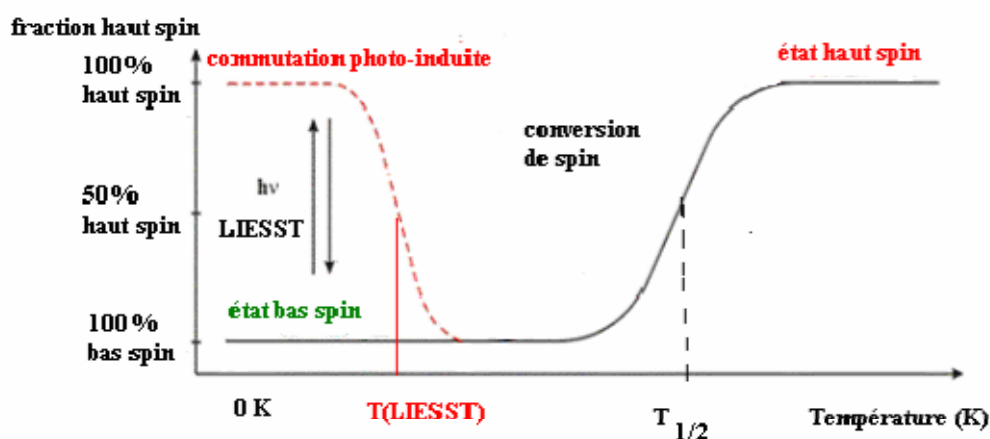


Figure 20. Schéma du protocole expérimental de la mesure du T (LIESST)^[61].

Grâce à cette détermination systématique de la T(LIESST) pour différentes familles de composés à transition de spin, il a été constaté la corrélation entre T(LIESST) et $T_{1/2}$. Ces deux températures sont reliées par la relation : $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$,^[62,63] T_0 étant une constante qui varie d'une famille de complexe à l'autre, en liaison avec la denticité des ligands impliqués dans la sphère de coordination. Dans ce contexte, les travaux de thèse de S. Marcenont permis de mettre en évidence le rôle majeur de l'influence de la sphère de coordination sur la durée de vie de l'état métastable photo-induit. En effet, on observe sur la (figure 21), que les T(LIESST) les plus élevées sont obtenues pour des composés à base de ligands de denticité élevée^[63].

Il est intéressant de noter que la plus haute T(LIESST) mesurée pour un complexe constitué de six ligands monodentates est de 60 K. Cette valeur a été mesurée pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, se situant sur la droite $T_0 = 100$ K. Dans le cas des ligands bidentates, le complexe avec la plus haute T(LIESST) (78 K) est le système $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. Ce composé se positionne sur la droite $T_0 = 120$ K. Pour les complexes à base de ligands

tridentes, la plus haute T(LIESST) (110 K) est celle de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ qui se place sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. Pour la droite $T_0 = 180 \text{ K}$ le complexe $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ à base d'un ligand pentadentate présente la plus haute T(LIESST) (130 K). Enfin le composé $[\text{Na}_{0,37}\text{Co}_{1,37}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4,8\text{H}_2\text{O}$ qui présente un réseau tridimensionnel se positionne sur la droite $T_0 = 200 \text{ K}$.

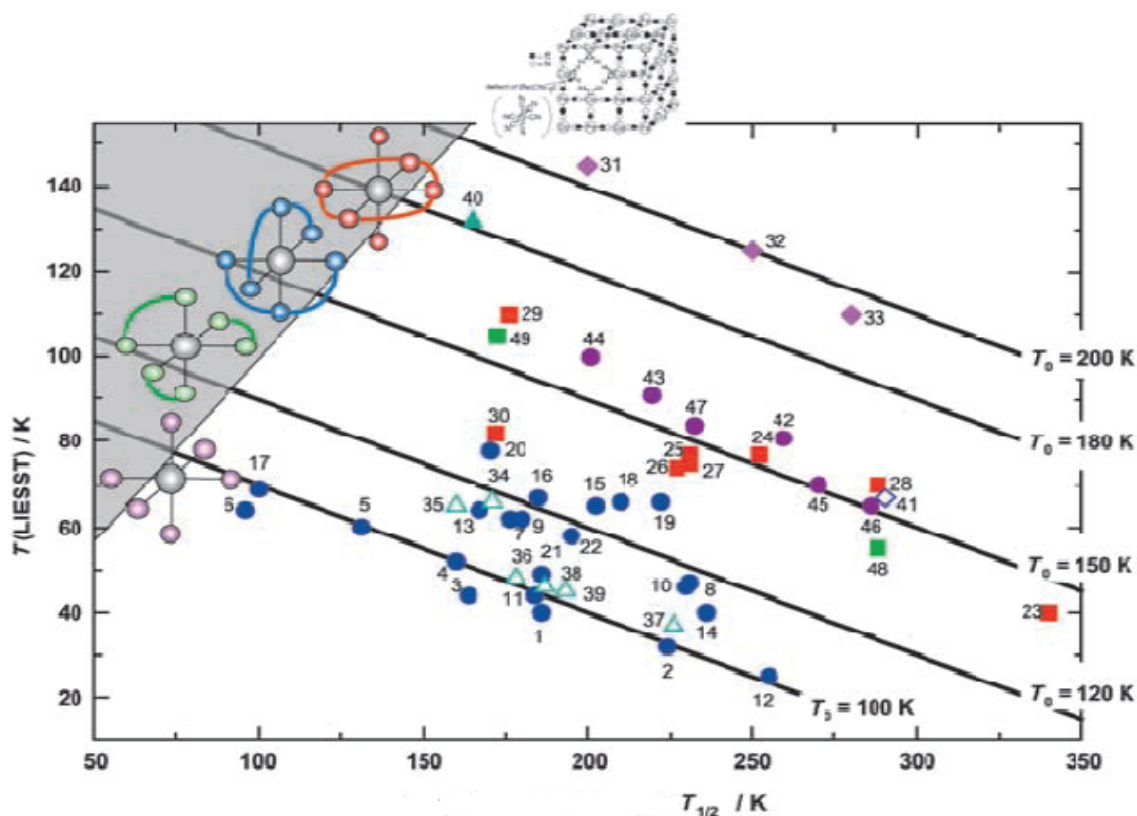


Figure 21. T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ pour une série de complexes de Fe(II) à base de ligands à denticité variée.

Pour avoir des valeurs T(LIESST) élevées il faut alors d'une part, travailler avec des ligands à denticité élevée (utilisation de ligands hexadentates par exemple) et d'autre part concevoir des systèmes de dimensionnalité élevée.

I-V-3-2-Effet LD-LISC « ligand-driven light-induced spin changes »

La transition de spin induite par la modification du ligand sous irradiation, ou LD-LISC (Ligand Driven - Light-Induced Spin Crossover) constitue un autre type de transition induite par la lumière. Cette méthode, imaginée à l'origine par J. Zarembowitch,^[65] permet le changement de spin induit par la lumière même à des températures élevées. Elle s'appuie sur une perturbation photochimique des ligands, qui modifie suffisamment le champ des ligands pour changer le comportement magnétique du complexe. L'approche LD-LISC est donc basée

sur l'inter dépendance entre les ions à transition de spin ^[66] et un certain nombre de ligands photo sensibles.

La première réaction mise en œuvre dans le but d'observer un effet LD-LISC a été la photo-isomérisation *cis-trans* du ligand 4-styrylpyridine ^[67] coordonné au Fe(II) (Figure 22).

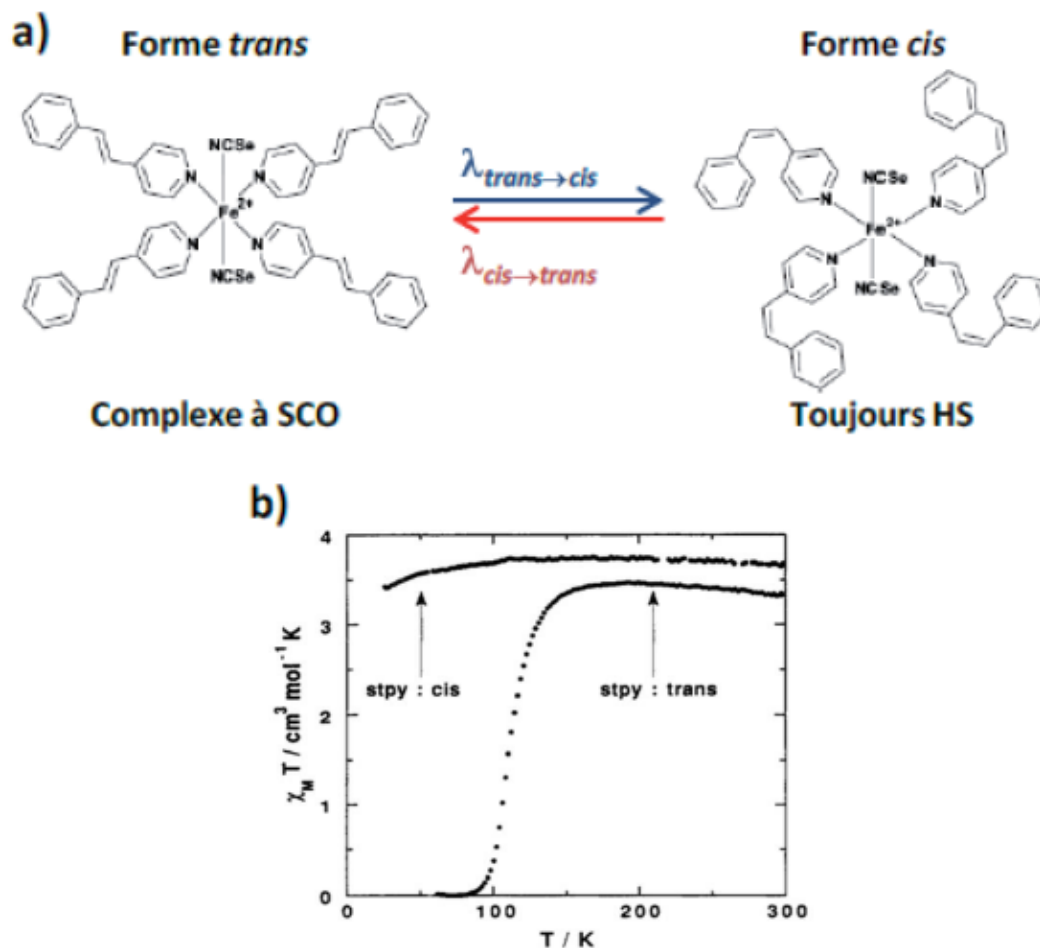


Figure 22. Structure cristallographique des complexes $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ et propriétés magnétiques associées à ces deux complexes.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ présente une TS centrée autour de 108 K alors que le complexe $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ reste à HS de 10 à 300 K (Figure 22). Cette différence de propriété magnétique est attribuée au changement des propriétés structurales du ligand qui influence directement sur le champ des ligands. Le champ du ligand *trans* 4-styrylpyridine est ainsi plus fort que celui de l'isomère *cis*.

I-VI-Facteurs chimiques influençant la transition de spin

Le phénomène de transition de spin (TS) peut être sensible à des influences physiques comme décrit précédemment. Elle peut être aussi influencée par des facteurs chimiques comme :

- ✚ La nature de ligand,
- ✚ La présence de contre – ion,
- ✚ La présence de molécules solvatées,
- ✚ Les substitutions sur le ligand.
- ✚ Influence du polymorphisme

Ces influences sont généralement associées à une modification de la sphère de coordination de Fe(II).

I-VI-1-Effet des ligands

Le ligand lié au métal tient un rôle prépondérant dans le contrôle de la transition de spin (TS). Lors de la synthèse, il est bien souvent hasardeux de prévoir si un composé va présenter ou non une TS. Par conséquent, diverses stratégies ont été proposées afin de mieux comprendre ce phénomène au niveau des modifications chimiques des complexes formes de co-ligands neutres et de ligands anioniques.

La première stratégie consiste à jouer sur la nature du co-ligand neutre. En effet, le choix du co-ligand est crucial car il influe sur le champ de ligands et permet d'obtenir un champ intermédiaire favorisant l'existence d'une transition de spin. L'étude des composés à TS à base de Fe(II) montre clairement que les six atomes de la sphère de coordination sont préférentiellement des atomes d'azote ^[68].

Il est aussi intéressant de jouer sur la denticité du co-ligand. La distorsion de l'octaèdre est très dépendante de la nature du ligand implique dans la coordination au métal. En effet, la denticité du ligand est un paramètre qui influence énormément la déformation de l'octaèdre; un ligand bidenté, possédant un angle chélate, entraîne une déformation plus importante qu'un ligand monodenté. De plus, modifier la denticité du co-ligand permet de modifier les températures $T_{1/2}$ et T(LIESST) ^[69]. Il a été montré aussi que la capacité de réorganisation, ou la souplesse du ligand, joue également un rôle important dans cette déformation ^[70].

Modifier la nature du co-ligand peut permettre la création de réseaux étendus. Ainsi, il est intéressant de jouer sur les interactions intra et intermoléculaires dans les composés, également sur les interactions de type π - π entre cycles aromatiques et/ou celles de type hydrogène ou électrostatique. Aujourd'hui, l'utilisation de ligands à fortes interactions π - π

intermoléculaires a permis d'obtenir des édifices mononucléaires avec des hystérésis thermiques de plus de 40 K [71, 72, 73].

Enfin, une autre approche consiste à relier les atomes métalliques entre eux par des ponts chimiques. Le premier composé de ce type a été le système $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4-bis-1,2,4-triazole) décrit par Haasnoot [74]. Ce composé présente une transition de spin très abrupte ($T_{1/2} = 144,5 \text{ K}$ et $T_{1/2} = 123,5 \text{ K}$) avec une hystérésis de 21 K. Chaque ion $\text{Fe}(\text{II})$ est entouré par quatre ligands btr dans un réseau bidimensionnel. Un autre exemple est la famille des composés $[\text{Fe}(\text{pyrazine})-(\text{M}(\text{CN})_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) qui sont formes de réseaux tridimensionnels générés à la fois par les ponts pyrazine et par les anions nitrile. [75, 76] Ces composés possèdent des transitions de spin avec hystérésis, le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4)]$ présentant, de plus, une transition centrée autour de la température ambiante.

Il apparait clairement que la nature des ligands et des co-ligands joue un rôle très important pour l'obtention des systèmes très coopératifs à transition de spin.

I-VI-2-Effet des contre ions

Les complexes du $\text{Fe}(\text{II})$ non chargés possèdent des ligands anioniques directement coordonnés au métal. Bien entendu, la nature de ceux-ci modifie les propriétés magnétiques du composé. Mais pour les composés chargés, les contre-ions, non directement coordonnés, jouent aussi un rôle important. En effet ils modifient l'empilement cristallin en fonction de leur taille et de leur capacité à former des liaisons intermoléculaires, ce qui influence grandement les propriétés magnétiques du composé. Notamment lorsque les interactions créées forment un réseau de liaisons hydrogène. La modification du contre-ion peut entraîner un déplacement de $T_{1/2}$, comme l'illustre l'étude de la série de complexes $[\text{Fe}(\text{4-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$ avec $\text{A} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , triflate ou para toluène sulfonate [77]. Les courbes de susceptibilité magnétique de ces composés sont représentées dans la (figure 23).

Le passage du perchlorate au para toluène sulfonate entraîne une remontée de $T_{1/2}$ de près de 150 K. La transition est également plus graduelle dans cette famille avec l'ion ClO_4^- qu'avec les autres ions. Une corrélation entre rayon du contre anion et $T_{1/2}$ a également été mise en évidence pour la famille de complexes polynucléaires triazoliques $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole, $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^-). [78]

Cet exemple, comme bien d'autres, montre que la connaissance du rôle des contre-ions est nécessaire à la compréhension globale du phénomène de transition de spin.

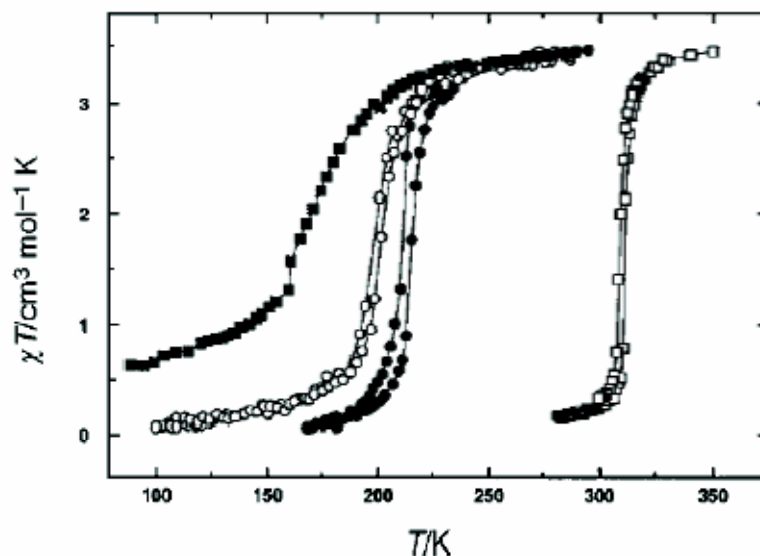


Figure 23. Courbes de susceptibilité magnétique pour les composés $[\text{Fe}(\text{4-amyI-trz})_3](\text{A}_2)$
 $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ (■), BF_4^- (○), triflate (●), p-toluènesulfonate (□).

1-VI-3-Effet des solvants

Le choix du solvant de synthèse est aussi un paramètre à prendre en compte lors de la synthèse de complexes. Il a un rôle bien entendu pour les complexes que l'on veut utiliser en solution, mais aussi pour les composés cristallisés. En effet les molécules de solvant de cristallisation sont partie intégrante de l'empilement cristallin. Elles influencent directement les propriétés magnétiques du composé via les interactions intermoléculaires même si elles ne sont pas directement coordonnées. Du reste, elles aussi modifient l'empilement cristallin en fonction de leur encombrement stérique. Ce cas de figure est rencontré, par exemple, dans le système $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{sol}$ (sol = éthanol, méthanol et eau) pour lequel la température de transition dépend fortement de la nature du solvant ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (121 K) < CH_3OH (150 K) < $2\text{H}_2\text{O}$ (hystérésis, $T_{1/2}^{\downarrow} = 204$ K, $T_{1/2}^{\uparrow} = 295$ K) [79].

1-VI-4-Effet des substituant

Les substitutions sur le ligand peuvent être déterminantes pour la transition de spin (TS). Des changements mineurs peuvent produire des complexes dans l'état BS ou HS ou bien présentant une TS qui, elle-même, peut différer de par le type de transition, la température de transition. Plusieurs substitutions sont par exemple possibles pour le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à transition de spin. Cependant le $[\text{Fe}(\text{mephen})_2(\text{NCS})_2]$ (me pour méthyle) est toujours dans un état HS [80]. Par contre les complexes $[\text{Fe}(\text{4-mephen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{4,7-dimephen})_2(\text{NCS})_2]$ pour lesquels les substituants ne présentent pas de barrière stérique pour

la coordination, le phénomène de transition de spin existe ^[81,82]. De plus si les ligands NCS^- sont remplacés par des ligands à fort champ tels que les ions cyanures CN^- , le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ sera toujours dans l'état BS, et s'ils sont remplacés par des ligands à faible champ comme les ions chlorures Cl^- , le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]$ sera toujours dans l'état HS ^[83]. Pour une substitution des ligands NCS^- par des ligands NCSe^- , le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ aura une température de transition plus haute que celle du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

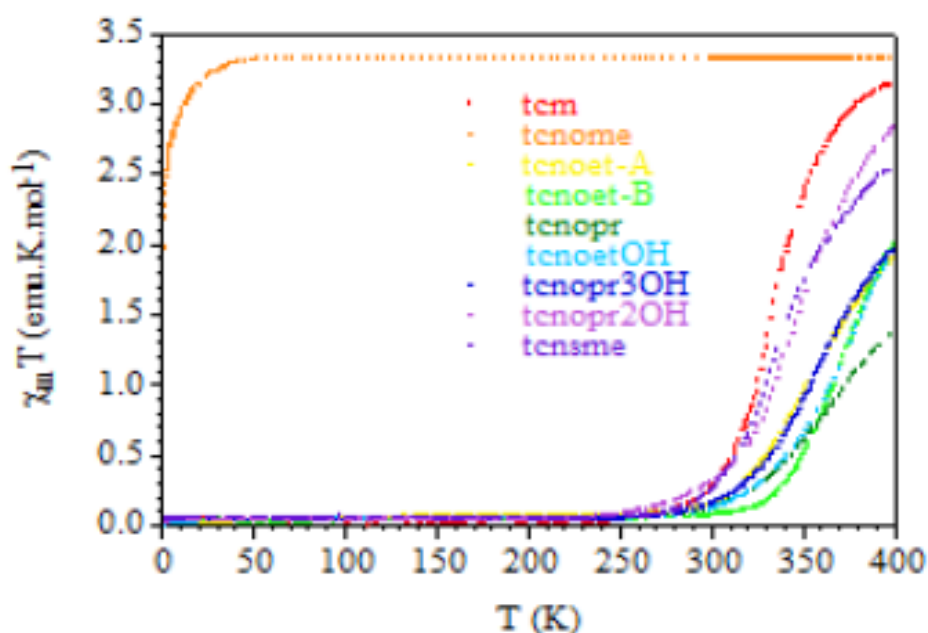


Figure 24. Illustration de l'influence de la substitution et la nature du ligand dans les complexes neutres $[\text{Fe}(\text{abpt})_2\text{A}_2]$ sur la propriété de la transition de spin ^[84].

I-VI-5-Influence du polymorphisme

L'influence du polymorphisme sur la réponse magnétique de composé a été montré par Marchivie et al en 2003 ^[67], sur le composé $[\text{Fe}(\text{PM-Bia})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-Bia = N-2-pyridylméthylène-4-aminobiphenyl). Ce composé existe sous deux formes. La première forme orthorhombique (polymorphe I) présente une transition abrupte à 67 K avec une hystérèse de 10 K alors que l'autre forme monoclinique (polymorphe II) présente une transition graduelle autour de 205 K (figure 25).

Ils ont montré que, lors de la transition, les caractéristiques structurales (la distance Fe-N et le volume) sont similaires dans les deux phases. Pour expliquer les différences, ils introduisent

deux facteurs. Le premier est d'ordre intermoléculaire puisqu'il existe des liaisons hydrogène spécifiques au polymorphe I qui peuvent expliquer la coopérativité observée. Le second est d'ordre intramoléculaire car la déformation de la sphère de coordination est plus importante dans le polymorphe I, ce qui peut expliquer une coopérativité plus élevée.

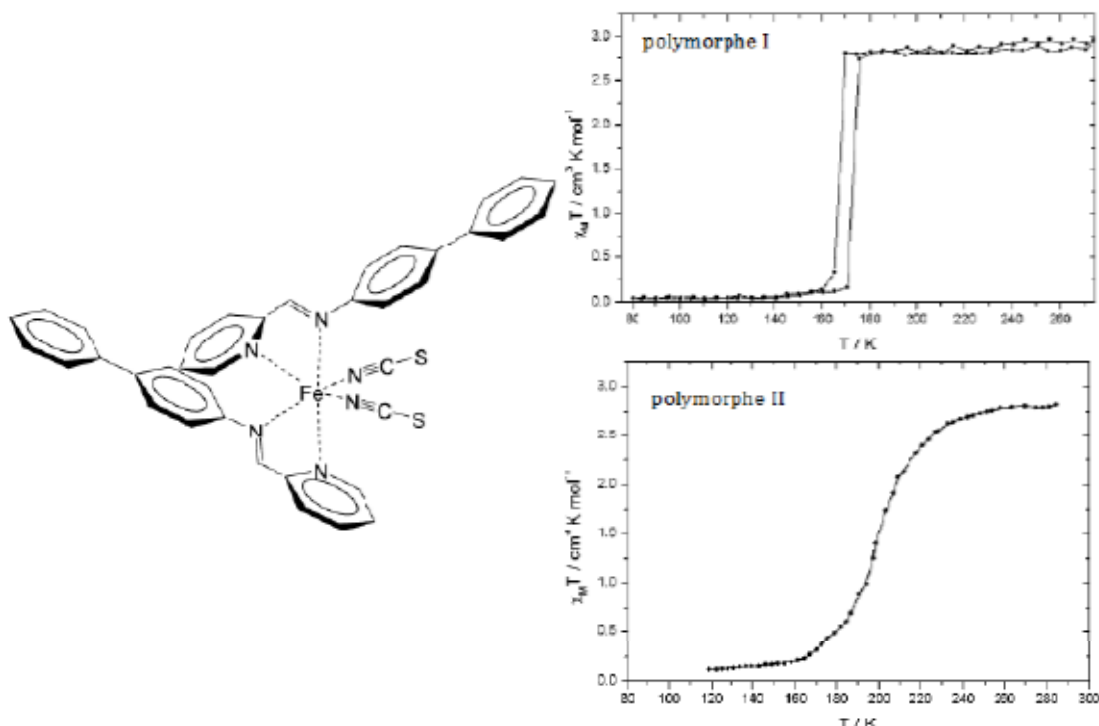


Figure 25. Structure moléculaire du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-Bia})_2(\text{NCS})_2]$ et propriétés magnétiques du polymorphe I et II^[67].

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

1-VII-Composés polymériques à transition de spin

Il a été observé sur des complexes monomériques une corrélation entre la coopérativité et la transition de spin d'où l'idée que la coopérativité peut être augmentée significativement dans des complexes polymériques obtenus par l'utilisation de ligands pontants. Dans ce cas, la propagation des changements structuraux moléculaires provoqués par le changement de l'état de spin devrait avoir lieu d'une façon plus efficace, compte tenu du fait que les interactions entre les centres métalliques qui changent d'état de spin sont connectées par des liaisons de coordination, plus fortes et plus prédictibles que les interactions intermoléculaires. Dans ce paragraphe on traite de composés polymériques de dimension croissante jusqu'au composé tridimensionnel.

I-VII-1-Composés unidimensionnels

Les composés à base de triazoles, tétrazoles ou pyridine représentent les trois grandes familles de composés à transition de spin à une dimension (1D). Elles se distinguent par la nature du groupe donneur azoté impliqué dans les ponts liants. La famille des triazoles est l'une des familles les plus étudiées dans la littérature dans le domaine de la TS. Le premier composé 1D à transition de spin, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ où Htrz = 1,2,4-triazole et trz- = l'ion triazolate, a été rapporté par Haasnoot et *al.* en 1977^[85]. Des mesures EXAFS^[86] (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy)^[87] ont permis d'avoir des informations sur la structure de ce composé monocristallin. Ces matériaux sont constitués de chaînes linéaires au sein desquelles les ions métalliques fer(II) sont liés par 3 ponts N1, N2-1,2,4-triazole bidente. Les sels de ce polymère cationique avec ClO_4^- et PF_6^- comme contre-anion ont été publiés par Sugiyarto et Goodwin^[88].

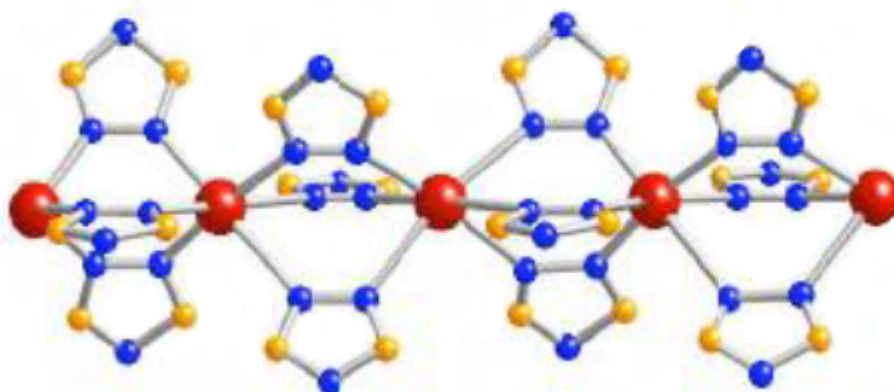


Figure 26. Fragment du polymère 1D $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$.

Van Koning Sbruggen et *al* ^[89] ont étudié des polymères possédant des groupements tétrazoles tels que les composés polymériques 1D $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^[90] et $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$ ^[91] (btzp = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane, btze = (1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane). Ces complexes présentent une transition de spin graduelle et incomplète avec une température $T_{1/2}$ de 148 K et 140 K, respectivement et le dérivé btzp montre un effet LIESST et une température $T(\text{LIESST})$ de 50 K. Les transitions de spin graduelles et incomplètes observées traduisent une coopérativité relativement faible de ces deux composés. Cette dernière a été attribuée par les auteurs à la flexibilité trop importante des groupements 1,2-propane et 1,2-éthylène pontant les unités tétrazole de plus liberté de rotation de l'axe (tétrazole)-C-C-(tétrazole) absorbe les changements structuraux des sites actifs $[\text{FeN}_6]$ lors de la TS.

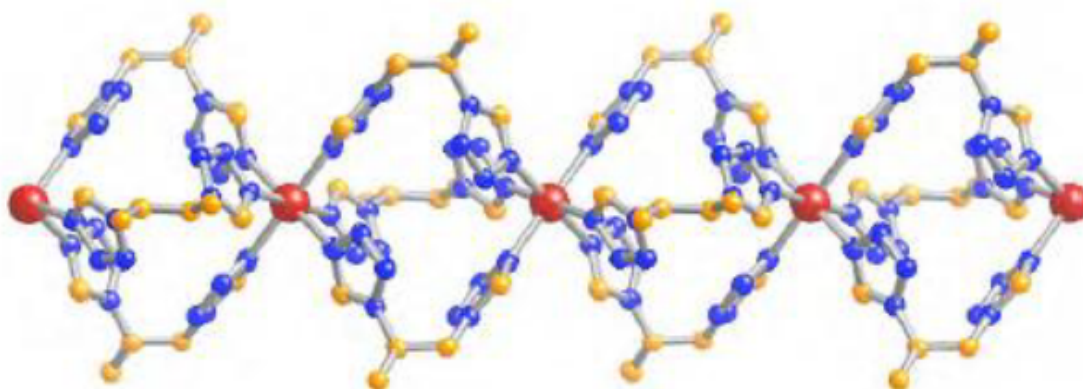


Figure 27. Fragment du polymère 1D $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}$.

Concernant les complexes polymériques 1D, à base de ligands dérivés de la pyridine, très peu d'exemples ont été recensés. N. Moliner et al ^[92], ont synthétisé les premiers complexes $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ avec $X = \text{S}$ ou Se (**figure 28**), et ces derniers présentent une transition de spin incomplète à 60 ($X = \text{S}$) et 120 ($X = \text{Se}$) K.

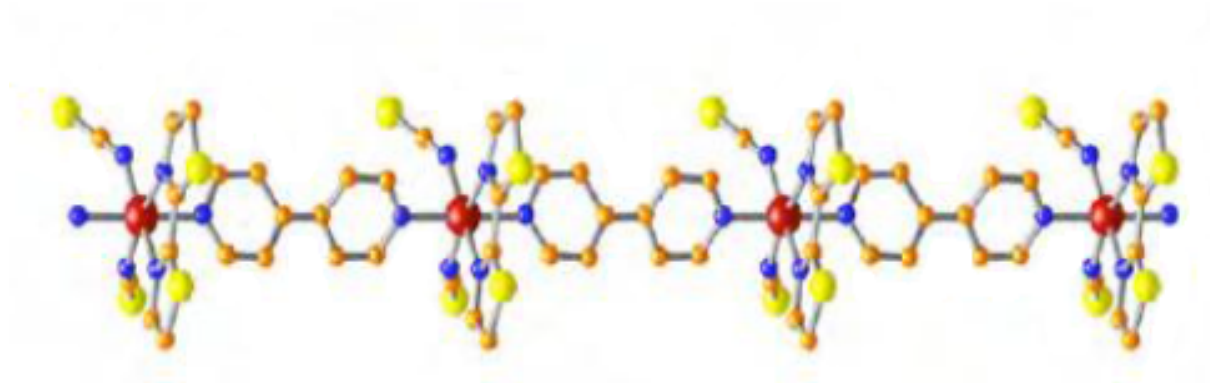


Figure 28. Fragment des polymères 1D $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$

I-VII-2-Composés bidimensionnels

Le premier complexe polymérique 2D à transition de spin sous la forme $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[93] a été synthétisé grâce à l'auto-assemblage du sel de fer(II) de l'ion thiocyanate et du ligand btr. Ce dernier ayant été obtenu par la condensation de deux cycles 1, 2,4-triazole *via* le groupe amine en position 4 qui donne le ligand bis-monodendate 4,4'-bis-1, 2,4-triazole (btr) ^[94]. Dans ce complexe les ions fer(II) sont dans un environnement octaédrique distordu dont les positions équatoriales sont occupées par les ligands btr, ces derniers connectent 2 ions fer(II) afin de définir un plan ou réseau moléculaire. Les 2 groupes thiocyanates se placent sur les positions axiales (**figure 29-a**).

Le composé montre une transition abrupte centrée à 134 K avec une large hystérèse de 21 K (**Figure 29-b**). De même, le dérivé sélénié iso-structural présente également un caractère coopératif avec une transition de spin à 214 K avec une hystérèse de 6 K. ^[95]

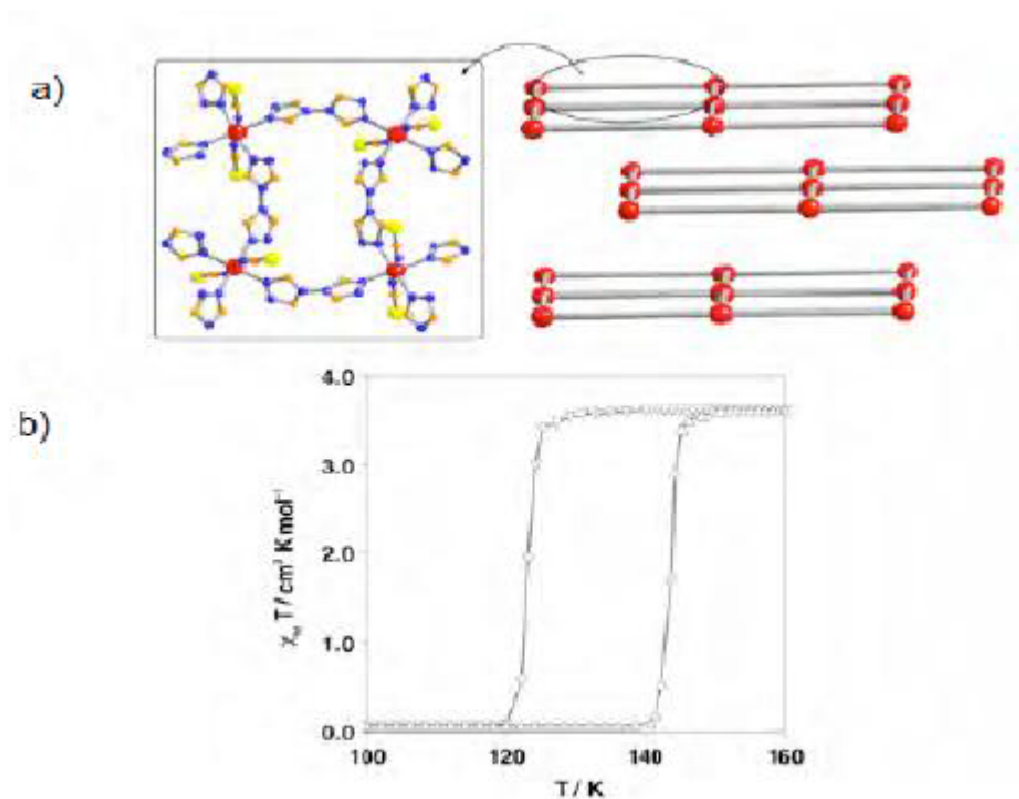


Figure 29. Fragment des plans et leur empilement (a) et propriétés magnétiques (b) de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$.

I-VII-3-Composés tridimensionnels

Diverses stratégies ont été utilisées pour tenter d'obtenir des polymères de coordination 3D. Concernant les ligands triazole et tétrazole, à notre connaissance, seuls deux exemples ont été décrits: $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$ (btzp = 1,4- bis(tétrazole-1-yl)butane ; A = ClO_4^- [sans Solv] ou PF_6^- [Solv = MeOH, H_2O]). La structure du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ présente des centres métalliques interconnectés par le ligand btr dans les trois directions de l'espace et les interstices sont comblés par l'ion ClO_4^- ^[96].

Les ions fer(II) sont dans deux sites cristallographiques différents et la transition de spin se produit en deux étapes. L'origine de l'apparition de deux températures critiques est la conséquence d'un champ de ligands légèrement différents pour chaque type de centre fer(II). Concernant le composé $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$, celui-ci présente une structure similaire à celle du dérivé btr. Le ligand btzp présente un encombrement stérique plus important et de ce fait, le composé est configuré selon une triple interpénétration de trois réseaux identiques

$\{[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}\}_\infty$. L'utilisation d'anion perchlorate conduit à un matériau présentant une conversion incomplète, tandis que la présence de l'anion PF_6^- conduit à un complexe avec une transition de spin en deux étapes avec des transitions abruptes ^[97]. Weinberger et al ont associé la coopérativité de ces systèmes à l'arrangement compact en trois dimensions plutôt qu'à la rigidité du ligand.

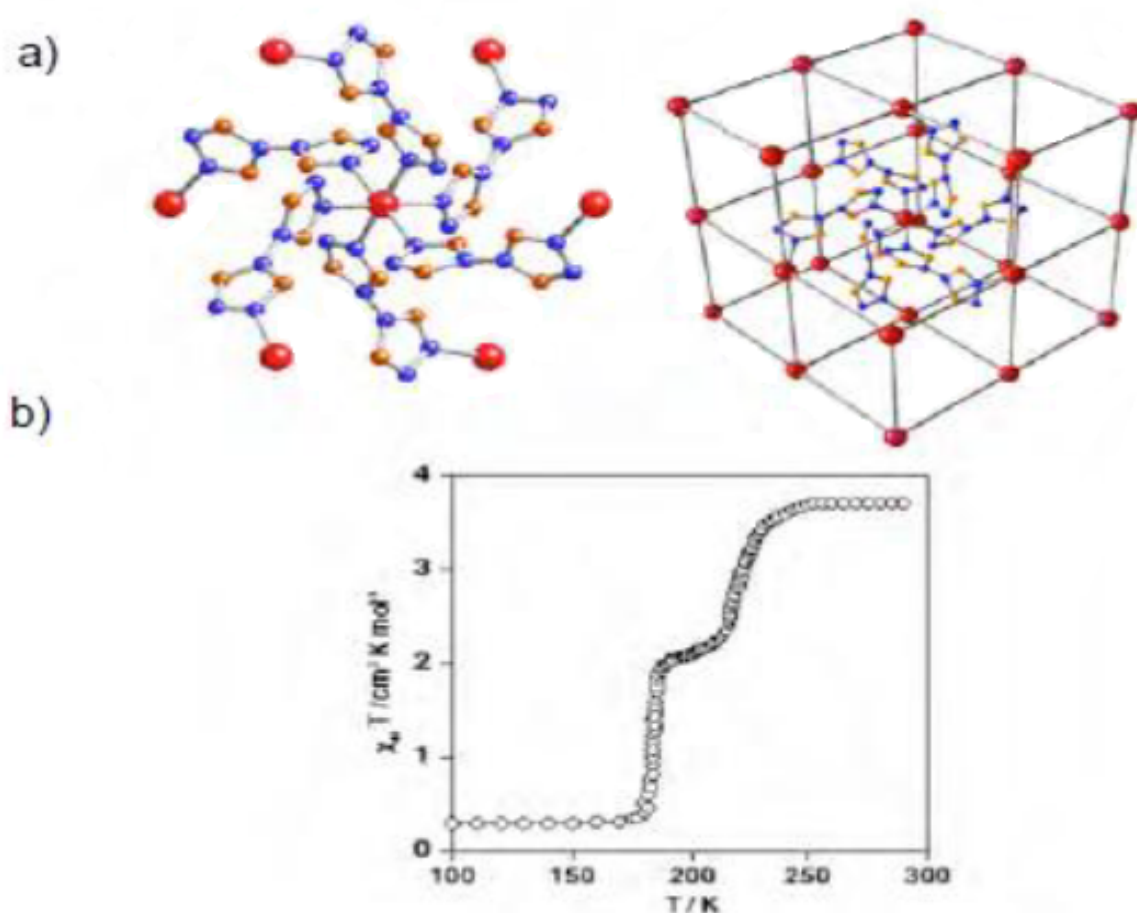


Figure 30. a) Sphère de coordination du centre Fe(II) et sa connectivité dans les trois directions au sein du polymère $[\text{Fe}(\text{btr})_3]^{2+}$ et b) propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btr})_3]\text{ClO}_4^-$.

Enfin, une nouvelle famille de composés 3D a pu être synthétisée en remplaçant le ligand pyridine monodentate des systèmes 2D $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni , Pd , Pt) par le ligand pyrazine bidentate. Cette substitution a conduit à une nouvelle famille de composés 3D $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})_2[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni , Pd , Pt) ^[98,99] dans lesquels la pyrazine joue le rôle d'un ligand pontant (Figure 31). L'ensemble de ces composés présente des transitions de spin avec hystérésis. Leur comparaison avec les systèmes $\{\text{Fe}(\text{pyridine})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni , Pd , Pt), montre que les dérivés 3D présentent des transitions de spin plus coopératives

que leurs homologues 2D, avec une boucle d'hystérésis très large (entre 20-40 K, alors qu'elle est au maximum de 9 K pour les dérivés de la pyridine) et à plus haute température. L'augmentation significative des valeurs $T_{1/2}$ observées pour les dérivés de pyrazine, comparée aux homologues de pyridine, ne peut pas être expliquée par la théorie du champ de ligand, puisque la pyridine provoque un champ plus fort que la pyrazine. En revanche, la pression interne induite par la structure 3D plus rigide, peut expliquer la stabilisation de l'état BS dans le cas de la pyrazine.

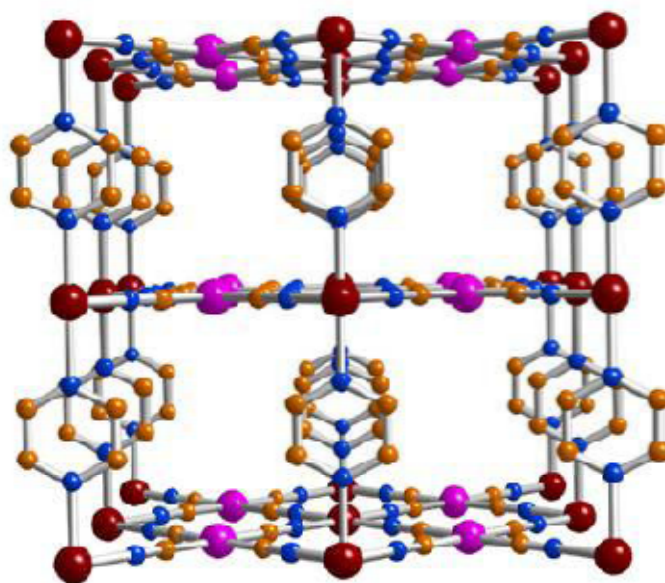


Figure 31. Structure du complexe $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

Les exemples précédents ont montré que les systèmes polymériques présentent une coopérativité plus importante par rapport aux systèmes monomériques. En outre la possibilité de contrôler leurs propriétés magnétiques ($T_{1/2}$, TLIESST et la largeur de l'hystérésis) rend ces matériaux très intéressants. Actuellement il n'existe qu'un nombre restreint de composés 3D présentant une transition de spin. Il apparaît nécessaire de synthétiser à partir de nouvelles familles de ligands d'autres systèmes polymériques 3D.

Bibliographie :

- [1] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 259; L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809; L. Cambi, L. Szego, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1932**, 15, 266; L. Cambi, L. Szego, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1932**, 15, 329; L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70B, 2067.
- [2] J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc.* **1956**, 235A, 23.
- [3] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 538–542.
- [4] R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3732–3734.
- [5] K.A. Reeder, E.V. Dose, L.J. Wilson, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1071.
- [6] M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 131.
- [7] H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem., Dalton Trans.* **1987**, 1341.
- [8] S. Schenker, A. Hauser, R.M. Dyson, *Inorg. Chem.* (1996) 35, 4676.
- [9] S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. Sutter, R. K. Szilagy, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13651–13661.
- [10] W. Klau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 700–700.
- [11] P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) 103, 241.
- [12] D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* **1987**, 6, 1912–1917.
- [13] H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 27, 27- 42.
- [14] S. Hayami, M. R. Karim, Y. H. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 683–696.
- [15] J. Jubb, L. F. Larkworthy, L. F. Oliver, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2045–2050.
- [16] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184–1188.
- [17] E. König, G. Ritter, *Solid State Commun.*, **1976**, 18, 279-282.
- [18] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1964**, 280, 235–257.
- [19] R. Schlapp, W. G. Penney, *Phys. Rev.* **1932**, 42, 666.
- [20] L. Capes, Adressage Optique Des Materiaux A Transition de Spin Du Fer (II), Université de Bordeaux, **2000**.
- [21] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Chimie Inorganique*, **1996**.
- [22] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- [23] M. Konno, M. Mimami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 339.

- [24] J. I. Musher, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2335; Purcell, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5147; J. K. McCusker, A. L. Rheingold, M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1035; D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2100.
- [25] Guionneau, P., Brigouleix, C., Barrans, Y., Goeta, A. E., Létard, J. - F., Howard, J. A. K., Gaultier, J., Chasseau, D. (2001). High pressure and very low temperature effects on the crystal structures of some iron(II) complexes. *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences - Series IIC: Chemistry*, 4(2), 161-171
- [26] M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1035-1038.
- [27] K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5147-5152 ; J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2100-2112; J. Musher, I. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2335-2340.
- [28] P. Guionneau, Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D., (2004) Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe(II)Ln(NCS)₂] Complexes. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vol. 234, Springer-Verlag
- [29] G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, S. Pillet, C. Lecomte, J.-F. Letard, *Chem. Commun.* **2009**, 3404–3406.
- [30]. C. Genre ; *Thèse de doctorat, Université de Lyon - École normale supérieure de Lyon*, **2007**.
- [31] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.
- [32] Genre, C.; Jeanneau, E.; Bousseksou, A.; Luneau, D.; Borshch, S. A.; Matouzenko, G. S. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 697.
- [33] König, E.; Ritter, G. J. *Solid. State. Comm.* **1976**, 18, 279.
- [34] a) A. Michalowiez, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* 7(1995)1833; b) A. Michalowiez et al, 3rd TMR-TOSS Midterm Review Meeting, 5th Spin Crossover Family Meeting, 5-7 Mai 2000.
- [35] Zelentsov, V. V. *Sov. Sci. Rev B. Chem.* **1981**, 81, 543.
- [36] H Koppen,.; Muller, E. W.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gutlich, P. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 91, 348.
- [37] J. Klingele, D. Kaase, M. H. Klingele, J. Lach, S. Demeshko, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1689–1691.
- [38] A. Bousseksou; Constant-Macuada, H.; Varret, F. *J. Phys. I Fr.* **1995**, 747.
- [39] P. Gülich in *Structure and Bonding, Springer-Verlag: Berlin*, **1981**, 2, 83.

- [40] a) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn* **1972**, 33, 575, b) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555.
- [41](b)H.Spiring,
Meissner,H.Koppen,E.W.Muller,P.Gutlich,*J.Chem.Phys*,68(**1982**)65 ;(b)N.Willenbacher,H.S
piring,*J.Phys.C :Solid State Phys* ;21(**1988**)1423.
- [42]H.Bolvin,O.Kahn,*Mol.Crist.Liq.Cryst* ;234(**1993**)275.
- [43] Roux, C.; Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1992; Roux, C.;
Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg.Chem.* 1994, 33, 2273.
- [44] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.
- [45] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids.* **1974**, 35, 555.
- [46] A. Bousseksou, J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. Dennis, M.-L.
Boillot,*Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 409.
- [47] J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J McGarvey, F. Varret, *Top. Curr.Chem.*
2004,235, 85.
- [48] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- [49] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers: New York, Chapter 4, **1993**
- [50] J. Jetric, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3080.
- [51] C.P. Kohler, R. Jakobo, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gultich, *J. Phys. Chem.*
Solids.**1990**, 51, 239.
- [52] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gultich, *J. Mat. Chem.* **2000**, 10, 2274.
- [53] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J.F. Letard, Y. Bouhedja, O.
Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 6, 545.
- [54] Qi, Y. ; Müller, E.W. ; Spiering, H. ; Gütlich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 503.
- [55] A.Bousseksou; Boukheddaden, K. ; Goiran, M. ; Consejo, C. ; Boillot, M.-L. ;
Tuchagues,J.-P. *Phys. Rev. B.* **2002**, 65, 172412.
- [56] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*,
1984, 139, 1; S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, H. Spiering and A. Hauser, *Inorg.*
Chem., **1985**, 24, 2174.
- [57] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543
- [58] A. Hauser, *J. Chem. Phys.***1991**, 94, 2741-2748.
- [59] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 906.
- [60] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- [61] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. Goeta, D. Chasseau, O.
Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.

- [62] J. F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115.
- [63] S. Marcén, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, **2002**.
- [64] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. Sanchez Costa, S. Marcen, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Capes, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4582.
- [65] J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928, **1992**. 65
- [66] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York. **1993**; P. Gülich, H.A. Goodwin (Eds.), Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top.Curr. Chem. vols. 233 et 235*, Springer-Verlag, **2004**.
- [67] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2273; 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.
- [68] R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukhdaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4442; T. Kitaziwa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 119.
- [69] M Marchivie,.; Guionneau, P.; Letard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2003**, B59, 479.
- [70] M, Marchivie, M.; Guionneau, P.; Letard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2005**, B61, 25.
- [71] Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gutlich, P.; Letard, J. F.; Bouhedja, Y. Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 545; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Gutlich, P. *Top. Curr. Chem.* 2004, 23, 235.
- [72] Usha, S.; Srinivasan, R.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys.* **1985**, 100, 447; Konno, M.; Mikami-Kido, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 339; Konig, E.; Ritter, G.; Grunsteudel, H.; Dengler, J.; Nelson, J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 837; Guionneau, P.; Brigouleix, C.; Barrans, Y.; Goeta, A. E.; Letard, J. F.; Howard, J. A. K.; Gaultier, J.; Chasseau, D. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **2001**, 4, 161.
- [73] T Buchen,.; Gutlich, P.; Sugiyarto, K. H.; Goodwin, H. A. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1134; Ritter, G.; Konig, E.; Irlner, W.; Goodwin, H. A. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 224; Zhong, Z. J.; Tao, J. Q.; Yu, Z.; Chun-Ying, D.; Yong-Jian, L.; Xiao-Zeng, Y. *Dalton Comm.* **1998**, 327; Letard, J. F.; Guionneau, P.; Codjovi, E.; Lavastre, O.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10861.
- [74] W Vreugdenhil,.; Van Diemen, J. H.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Van der Kraan, A. M.; Kahn, O.; Zarembowitch, J. *Polyhedron.* **1990**, 9, 2971.
- [75] Bonhommeau, S.; Molnar, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J. J.;

- Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4069.
- [76] V Niel,.; Martinez-Agudo, J. M.; Munoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838.
- [77] O Roubaix,.; Alcazar Gomez, J. M.; Balskus, E.; Kolnaar, J. J. A.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *New J. Chem.* 2001, 25, 144.
- [78] Y Garcia,.; Van Koningsbruggen, P. J.; Lapouyade, R.; Rabardel, L.; Kahn, O.; Wieczorek, M.; Bronisz, R.; Ciunik, Z.; Rudolf, M. L. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série Iic.* **1998**, 523.
- [79] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062.
- [80] E, Konig ; Ritter, G.; Madeja, K.; Rosenkranz, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 2877.
- [81] E, Konig; Ritter, G. *J. Solid. State. Comm.* **1976**, 18, 279.
- [82] E, Konig ; Ritter, G.; Irlor, W.; Kanellakopoulos, B. *J. Phys. Solid State Phys.* **1977**, 10 C, 603.
- [83] K, Madeja ; Konig, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 377.
- [84] G, Dupouy ; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, C.J.Y.; Gómez-García, C.J.; Guionneau, P. The Key Role of the Intermolecular $\pi\cdots\pi$ Interactions on the Presence of Spin Crossover in Neutral [Fe(abpt)2A2] Complexes (A = terminal monoanion N-ligand). *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8921–8931.
- [85] a J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, 32, 1421.
- [86] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1833.
- [87] A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV*, **1997**, 1, 633.
- [88] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, 47, 236.
- [89] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, 233, 123.
- [90] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, L. Fournès, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 891.
- [91] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 339, 297.
- [92] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, L. Salmon, J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6997.
- [93] R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1664.
- [94] W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5272.

- [95] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3167.
- [96] Y. García, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4663.
- [97]a) P. J. van Koningsbruggen, Y. García, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 466; b) C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 155.
- [98] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838.
- [99] E. König, Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes, in *Structure and Bonding*, volume 76, page 51, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1991**.
- [100] (a) A. Hauser, *Adv Polym Sci.*, **2004**, *233*, 49.; (b) N. Figgis, M. A. Hitchman, "Ligand Field Theory and its Applications", Wiley, **1966**.

Chapitre II

Étude du système Fe/dpaR/NCS⁻

(R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇)

II-A-Méthodes de synthèse et de caractérisation des complexes Fe(II) /Ligand/ Anion.

II-A-1- Synthèse des ligands.

II-A-2- Synthèse des complexes.

II-A-3-Cristallogénèse

II-A-4-Techniques de caractérisation.

II-B- Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl –N-méthylamine (dpma).

II-B-1-Synthèse du ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N- méthylamine (dpma).

II-B-2- Cristallogénèse du composé $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ **1**

II-B-3-Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **1**

II-B-4-Caractérisation structurale par DRX du composé **1**

II-B-5-Empilements intermoléculaires

II-B-5-1-Interactions à caractère hydrogène

II-B-5-2-Etude des recouvrements entre ligands dpma

II-B-6-Propriétés magnétiques du complexe **1**

II-B-7-Etude calorimétrique du complexe **1**

II-B-8 -Relation structure – propriétés magnétiques.

II-C- Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl –N-éthylamine (dpea)

II-C-1-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (dpea).

II-C-2-Cristallogénèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]$ nommé composé **2**

II-C-3-Caractérisations par spectroscopie infrarouge du composé **2**

II-C-4-Caractérisation structurale du composé **2**

II-C-5-Empilements intermoléculaires

II-C-5-1-Interactions à caractère hydrogène.

II-C-5-2-Interactions à caractère π entre ligands dpea

II-C-6-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé **2**

II-C-7-Etude calorimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]_2$

II-C-8-Relation structure – propriétés magnétiques.

II-D-Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa).

II-D-1-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa).

II-D-2 Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$.

II-D-3-Characterisations par spectroscopie infrarouge

II-D-4-Characterisation structurale du complexe **3a** et **3b**

II-D-5-Interactions intermoléculaires.

II-D-5-1-Interactions à caractère hydrogène

Dans le composé **3a**

Dans le composé **3b**

II-D-5-2-Interactions à caractère π entre ligands dppa

Dans le composé **3a**

Dans le composé **3b**

II-D-6-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin des dérivés **3a** et **3b**

II-D-7-Etude calorimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$

II-D-8-Relations structures - propriétés magnétiques

Conclusion

Comme il est détaillé dans le chapitre I, la propriété de conversion de spin s'observe pour les complexes de métaux de transition de configuration électronique allant de d^4 à d^7 , lorsque l'énergie d'appariement (P) est proche de l'énergie du champ cristallin octaédrique (Δ_o). Cependant, les complexes faisant intervenir le cation Fe(II) de configuration d^6 ($t_{2g}^4 e_g^2$) sont, de loin, les plus étudiés. Ces complexes se caractérisent par une transition de type "*paramagnétique/diamagnétique*" entre l'état Haut Spin (HS, $S = 2$, $^5T_{2g}$) et l'état Bas Spin (BS, $S = 0$, $^1A_{1g}$).^[1, 2, 3, 4, 5, 6,7] Parmi les systèmes à base de Fe(II), un certain nombre d'entre eux se distinguent, à basse température, par des transitions photo-induites, en particulier entre l'état stable BS et l'état HS métastable photo-induit. L'obtention de ces propriétés photomagnétiques dépend généralement de la rigidité de l'environnement du site actif Fe(II) mais aussi d'une « dose » de flexibilité du réseau cristallin permettant des réarrangements ou des déformations réversibles.

Dans le but de concevoir des matériaux moléculaires magnétiques, les systèmes de type M(II)/ligand anionique/Ligand polyazoté (avec $M = Fe(II)$) font l'objet d'études au sein de notre groupe depuis plusieurs années. Afin d'obtenir des composés à structure étendue se caractérisant par des propriétés magnétiques originales. Différents ligands polyazotés ont été synthétisés. Tels que la 2,2'-dipyridylamine (dpa)^[8,9], le tris (2-pyridyl) méthane (tpc)^[10, 11,12], et le tris (2-pyridylméthyl) amine (tpma)^[13, 14,15-18].

Les complexes de Fe(II) comportant le ligand chélate 2,2'-dipyridylamine (dpa) et des ligands anioniques, ont été explorés en raison de leurs propriétés magnétiques originales. On cite l'exemple de $[Fe(dpa)_2(NCS)_2] \cdot 0,5 H_2O$, qui présente une structure mononucléaire discrète, avec de faibles interactions intermoléculaires.

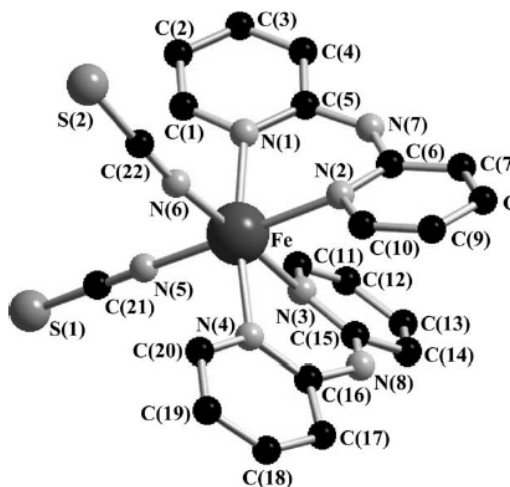


Schéma 1. Structure moléculaire du complexe $[\text{Fe}(\text{dpa})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. [8,9]

Ce composé présente une transition de spin graduelle et incomplète (figure 1), au-dessous de 70K plus de 50% des molécules sont à l'état HS (la décroissance de $\chi_m T$ au-dessous de 25K est due au phénomène ZFS pour les ions Fe(II) qui restent à l'état HS).

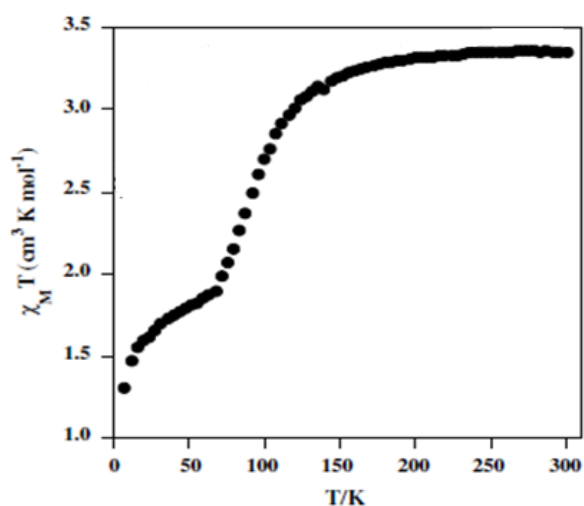


Figure 1. Variations thermiques du produit $\chi_m T$ pour le complexe $[\text{Fe}(\text{dpa})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. [21,22]

Dans ce travail nous nous sommes proposé de remplacer le ligand neutre 2,2'-dipyridylamine (dpa) dans le système Fe(II)/dpa/NCS⁻ déjà étudié ^[8,9] par d'autres ligands neutres polyazotés, synthétisés au laboratoire qui sont dotés de groupements alkyles (méthyle, éthyle et propyle), afin d'étudier l'incidence de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés structurales et magnétiques du système Fe(II)/alkyles/NCS⁻.

II-A-Méthodes de synthèse et de caractérisation des complexes Fe(II) /Ligand/ Anion

Notre travail a commencé par la synthèse des ligands dpma , dpea et dppea une fois synthétisés ces derniers ont été utilisés pour l'élaboration des différents systèmes Fe(II)/Anion/ligand.

II-A-1- Synthèse des ligands.

Les ligands ont été préparés en substituant l'hydrogène du dpa par les alkyles (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7) comme indiqué dans le (schéma 2). Le détail de l'expérimentation est présenté dans l'annexe.

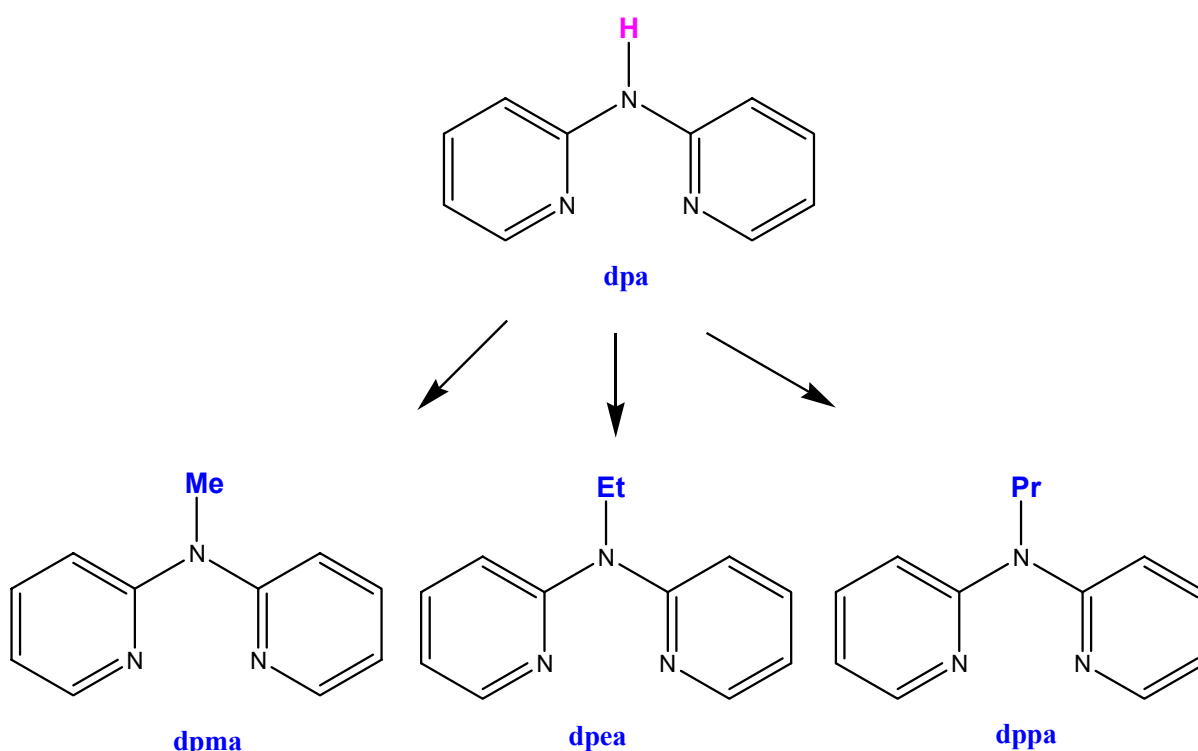


Schéma 2. Représentation schématique des trois ligands

II-A-2- Synthèse des complexes.

Les complexes ont été obtenus en effectuant des réactions de complexation par diffusion lente dans un tube fin (figure 2) de trois réactifs, en testant plusieurs sels de Fer et plusieurs mélanges de solvants.

Les solvants utilisés ont été distillés afin d'améliorer l'état de pureté. Les réactifs de départ ont été achetés auprès de sources commerciales (sigma-Aldrich (saint –Quentin Fallavier, Isère, France), Acros (Illkirch, Bas-Rhin, France)), et Alfa Aesar (Zeppelinstraße, Karlsruhe, Germany)). Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants deutérés ont été achetés chez Sigma-Aldrich et Cambridge Isotope Laboratoire.

Le schéma général de la synthèse des complexes est présenté ci-dessous (schéma 3).

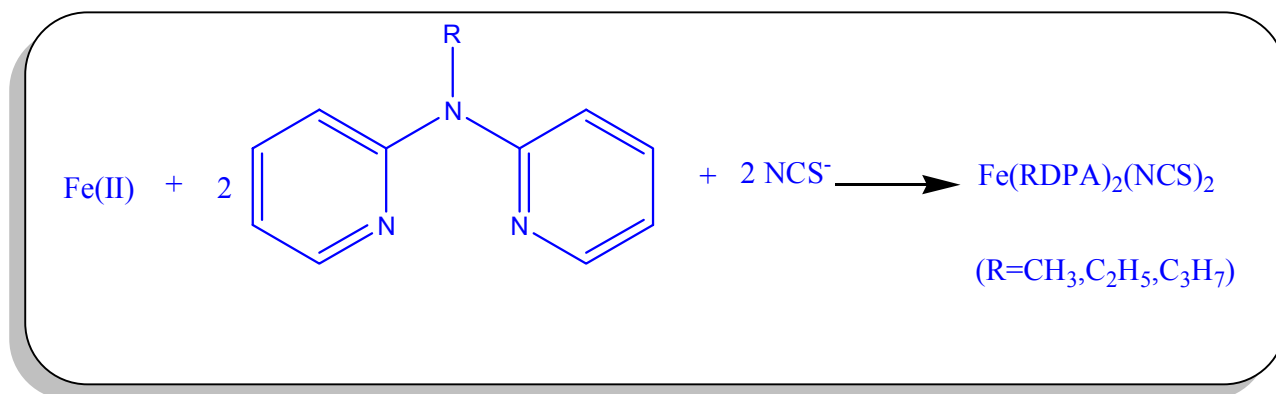


Schéma 3. Schéma général de la synthèse des complexes

II-A-3-Cristallogénèse

Afin d'avoir des monocristaux exploitables à l'aide des rayons X, nous avons envisagé une technique plus récente qui est la cristallisation en tube fin (Figure 2), cette dernière a permis l'obtention de cristaux de meilleure qualité par rapport aux autres méthodes telles que la cristallisation en gel, en tube H et en solution dans des béchers, la méthode la plus ancienne.

Le principe de la cristallisation en tube fin est la diffusion liquide-liquide. Dans un tube en verre de 3 mm de diamètre et de 20 cm de longueur, on fait diffuser une solution contenant l'un des réactifs (Anion) dans une solution introduite précédemment et contenant les autres réactifs (mélange Fe(II)-ligand neutre). La diffusion commence à opérer par capillarité. Les solvants utilisés doivent être miscibles et de densités différentes. Les solutions dans le tube fin sont de préférence séparées par une fine couche de solvant afin de ralentir la diffusion. Les cristaux se forment à l'interface des deux solutions, et leur croissance se fait progressivement.



Figure 2 : Tubes fins

Le nombre de solvants utilisé dépend de la solubilité des ligands (neutres et anioniques) et de leurs miscibilités respectives.

En faisant réagir un équivalent de sel de Fe(II) avec deux équivalents de ligand dpaR et deux équivalents de l'anion NCS^- , nous avons obtenu des monocristaux qui ont été caractérisés ultérieurement par plusieurs méthodes.

II-A-4-Techniques de caractérisation.

La caractérisation des ligands et des complexes a été réalisée à l'aide de méthodes chimiques et physiques: l'Analyse élémentaire, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Spectroscopie par Infra-Rouge (IR), Magnétomètre (SQUID), Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) et par diffraction de rayons X. Concernant le détail des résultats obtenus par diffraction de rayons X tels que les paramètres de maille, les résultats d'affinement, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et les longueurs et angles de liaison des structures étudiées dans ce mémoire sont compilées en annexe.

II-B- Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N-méthylamine (dpma).

II-B-1-Synthèse duligand neutre 2,2'-dipyridyl-N- méthylamine (dpma).

Le ligand 2,2'-dipyridyl-N- méthylamine (dpma) a été préparé selon le mode opératoire décrit par Rauterkus et al en 2003 ^[21]. Le ligand est obtenu en une seule étape.

Le ligand 2,2'-dipyridyl-N- méthylamine (dpma) a été préparé à reflux à partir du composé 2,2'-dipyridylamine (dpa) et de l'Iodométhane (CH₃I), en présence de l'hydrure de sodium, dans le toluène, selon le schéma réactionnel ci-dessous (Schéma3). La synthèse détaillée est décrite dans la partie expérimentale.

Le ligand ainsi préparé a été caractérisé par IR, RMN du proton et du carbone (cf partie expérimentale).

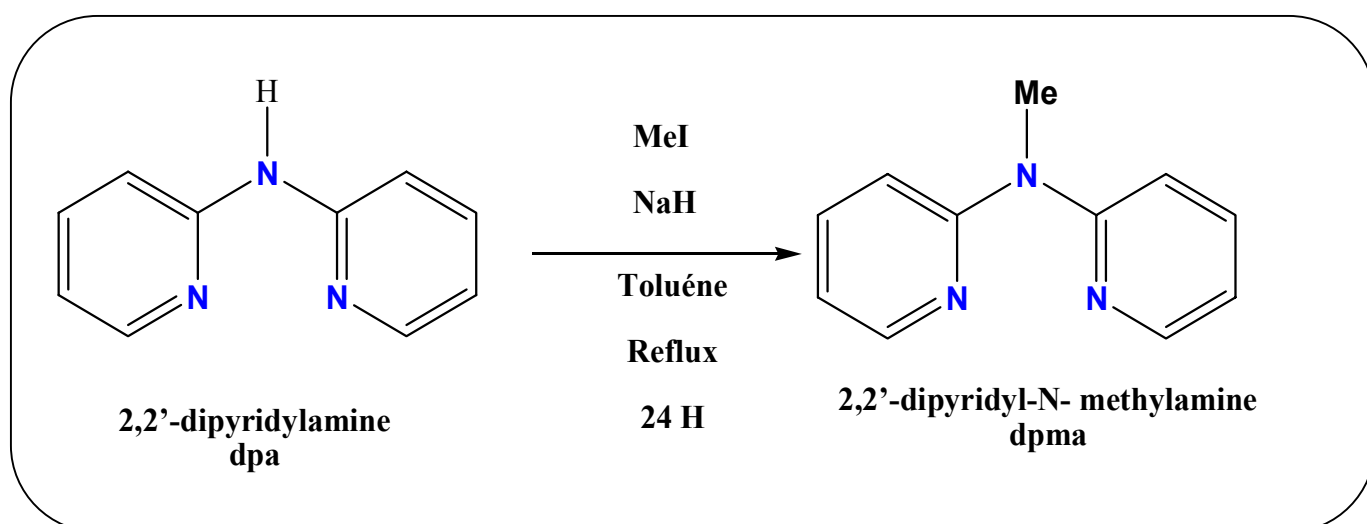


Schéma 4. Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N- méthylamine (dpma). ^[34]

II-B-2- Synthèse du composé [Fe (dpma)₂(CNS)₂].

Nous avons réalisé cette complexation en tube fin en adoptant la stratégie suivante : La première consiste à introduire en premier lieu, une solution aqueuse du l'anion NCS⁻ dans le tube fin, puis le co-ligand dpma et le fer (II) en solution éthanoïque et aqueuse respectivement. Au bout d'un certain temps il s'est formé dans le tube fin des monocristaux en forme de prisme de couleur jaune. Cette phase est caractérisée par le chiffre1.

II-B-3-Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé 1.

Les résultats obtenus après analyse par spectroscopie IR sont consignés dans le tableau 1 et le spectre est représenté sur la (figure 3). La présence des bandes caractéristiques $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ des cycles pyridine (1595 et 1574 cm^{-1}) à des valeurs légèrement différentes de celles observées pour la molécule dpma (1581 et 1560 cm^{-1}) confirme la présence et la coordination du co-ligand neutre dpma dans le complexe 1. L'existence de deux bandes dans la région caractéristique des bandes de vibration $\nu_{C\equiv N}$ (2072 et 2052 cm^{-1}) indique la coordination des anions NCS^{-} ^[23,24]. Afin de compléter l'étude effectuée par spectroscopie infrarouge et préciser le mode de coordination de l'anion et du co-ligand dans le complexe, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal.

Tableau1. Vibrations infrarouges dans le spectre de KNCS, dpma et le complexe 1 (en cm^{-1}).

(F : forte ; m : moyenne)

Composé	KSCN	Dpma	1
$\nu_{C\equiv N}$ (cm^{-1})	2041 F		2072m
	2003 F	-	2052F
$\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ (cm^{-1}) des cycles pyridine		1581F	1595m
	-	1560F	1574F

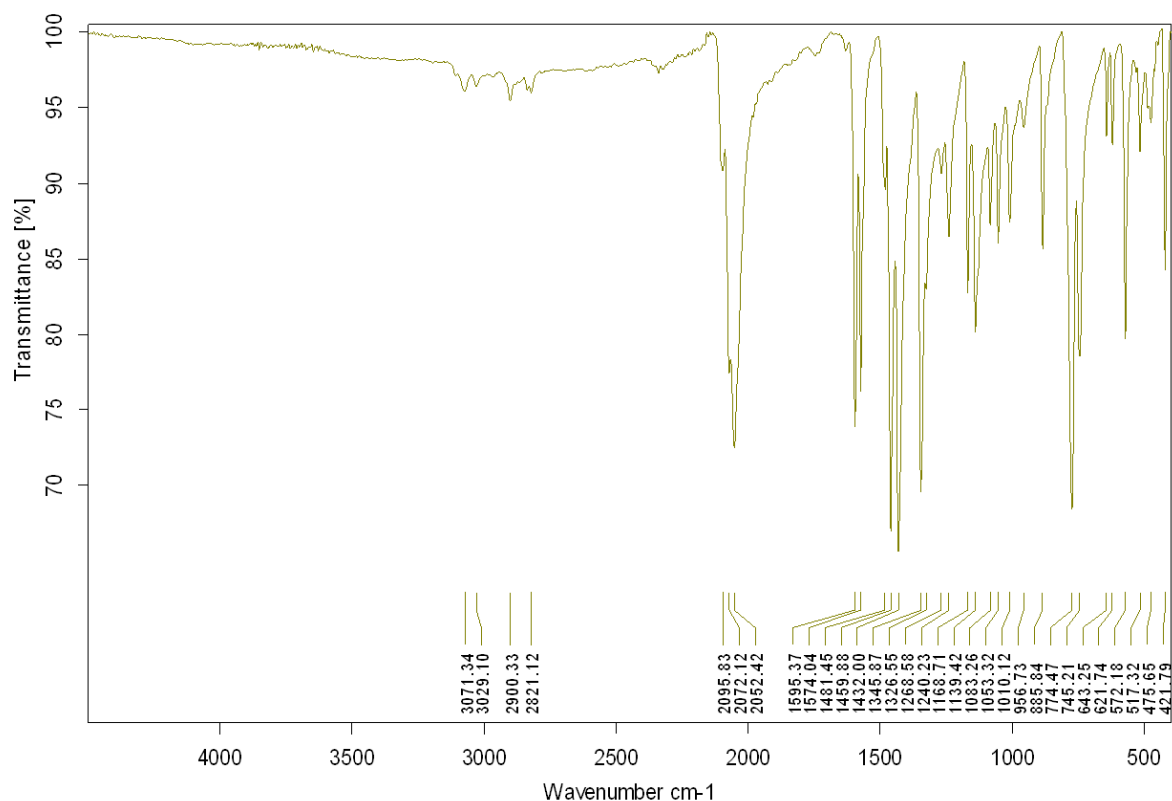


Figure 3 : Spectre IR du complexe $[Fe(dpma)_2(CNS)_2]1$

II-B-4-Caractérisation structurale par DRX du composé 1

L'étude structurale du complexe **1** a été réalisée par diffraction de rayons X sur monocristal. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à la température ambiante et à basse température (170K). Les données cristallographiques les plus pertinentes sont consignées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Paramètres structuraux et résultats d'affinements les plus pertinents pour le complexe $[Fe(dpma)_2(CNS)_2](1)$ à 170 K et à 296 K

Complexes	$[Fe(dpma)_2(NCS)_2]$.	$[Fe(dpma)_2(NCS)_2]$.
Formule	$C_{24}H_{22}FeN_8S_2$	$C_{24}H_{22}FeN_8S_2$
Température(K)	170	296
M (g.mol ⁻¹)	558.47	558.47
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1

a (Å)	9.6984(18)	9.815(8)
b (Å)	11.2950(18)	11.736(6)
c (Å)	11.7903(16)	12.227(5)
α (°)	88.792(12)	87.48(4)
β (°)	90.180(13)	89.52(5)
γ (°)	73.136(15)	73.06(6)
V (Å ³)	1235.68	1346.04
Z	2	2
Couleur	Rouge	Jaune
R1(F)	0.2547	0.0880
R2(F ²)	0.3123	0.1887
GOF	1.620	0.904

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}$$

$$R2 = \left\{ \frac{\sum [W(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [W(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$GOF = \left\{ \frac{\sum [W(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{obs} - N_{var})} \right\}^{1/2}$$

Les données du **Tableau2** montrent qu'il n'y a pas de changement de phase cristallographique, le complexe cristallise dans le système triclinique avec le groupe P-1 à basse et à température ambiante.

Les résultats obtenus, à l'aide de la diffraction de rayons X a permis de représenter l'unité asymétrique de ce composé ([Figure 4](#)). L'unité asymétrique est formée d'un seul site de fer (II).

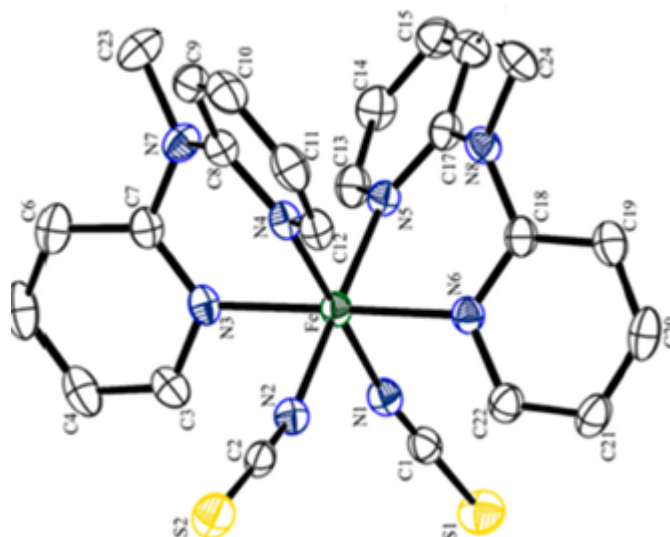


Figure 4. Unité asymétrique du dérivé $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ (**1**) à 170K.

On note que la sphère de coordination du cation métallique présente une symétrie pseudo-octaédrique de type FeN_6 . Chaque ion $\text{Fe}(\text{II})$ est lié à quatre atomes d'azote provenant de deux ligands neutres dpma coordonnés en mode chélate en position cis(cf. schéma 4) et à deux atomes d'azote provenant, de deux anions NCS^- coordonnés en mode N-terminal en position cis. Ce mode de coordination est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie I.R.

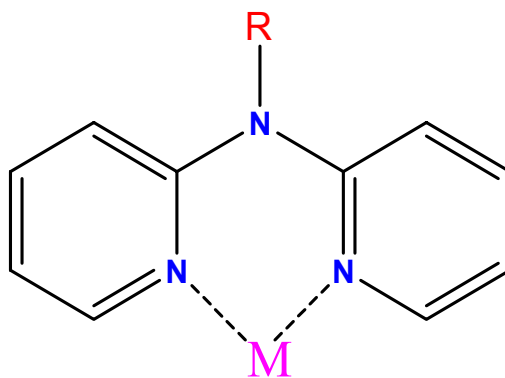


Schéma 5. Représentation du mode de coordination chélate du ligand dpma ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{M}=\text{Fe}(\text{II})$)

Le ligand anionique (NCS)⁻ se caractérise par trois modes de coordination différents (deux modes de coordination terminaux et un mode de coordination pontant). Ces différents modes de coordination sont représentés sur le (schéma 6) ^[19]. Ces trois modes de coordination sont les plus observés. Les extrémités de ce ligand portant les atomes d'azote et de soufre sont des bases dures et molles, respectivement ^[20].

Le thiocyanate se coordonne généralement aux ions métalliques acides durs et mous via les atomes N et S respectivement. D'autres facteurs tels que l'encombrement stérique, la structure électronique des ligands auxiliaires, le type de solvant et même les ions non coordonnés peuvent influencer sur le mode de coordination final du ligand thiocyanate. En particulier lorsque l'ion métallique a un caractère acide dur à mou intermédiaire.

Le thiocyanate lié par l'azote au cation a joué un rôle important dans le domaine des matériaux à transition de spin, qui sont des systèmes commutables et qui présentent des effets de spin réversibles.

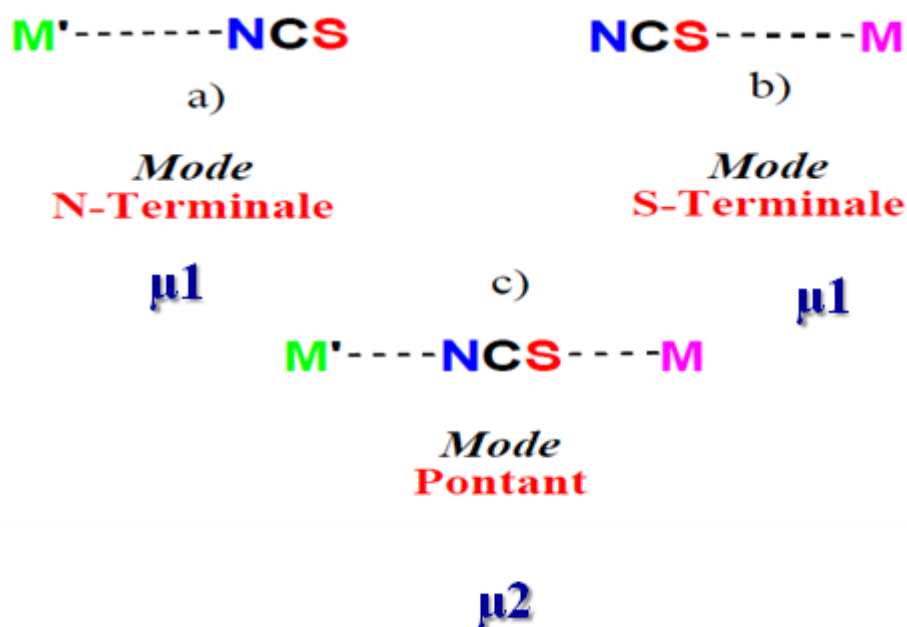


Schéma6. Les différents modes de coordination du ligand anionique NCS⁻.

En plus de la représentation de l'unité asymétrique l'étude cristallographique donne les distances métal-ligand ainsi que les angles de liaisons dans la sphère de coordination (**Tableau 3**).

L'examen des longueurs de liaisons Fe-N et angles de liaisons N-Fe-N, récapitulés dans le **Tableau 3**, confirme que le cation Fe(II) est situé au sein d'un environnement octaédrique déformé.

Tableau 3. Distances Fe-N (Å) et angle N-Fe-N (°) dans le composé [Fe (dpma)₂(CNS)₂] (1) à 170 K et à 296 K.

Distance	(1) 170K	Distance	(1) 296K
Fe-N1	1.947	Fe-N1	2.171
Fe-N2	1.962	Fe-N2	2.232
Fe-N3	1.998	Fe-N3	2.191
Fe-N4	1.975	Fe-N4	2.183
Fe-N5	1.962	Fe-N5	2.175
Fe-N6	2.007	Fe-N6	2.244
<Fe-N>	1.975	<Fe-N>	2.202
Angles (°)	(1) 170K	Angles (°)	(1) 296K
N1- Fe- N5	89.16	N1- Fe- N5	85.68
N1- Fe- N6	87.30	N1- Fe- N6	89.18
N2- Fe- N3	88.30	N2- Fe- N3	88.04
N2- Fe- N4	87.98	N2- Fe- N4	88.79
N2- Fe- N6	92.78	N2- Fe- N6	98.01
N3- Fe- N4	86.42	N3- Fe- N4	80.50
N3- Fe- N5	91.77	N3- Fe- N5	95.32
N4- Fe- N5	90.89	N4- Fe- N5	88.38
N4- Fe- N6	92.90	N4- Fe- N6	93.69
N5- Fe- N6	87.14	N5- Fe- N6	78.36
N1- Fe- N3	93.38	N1- Fe- N3	95.90
N1- Fe- N2	91.97	N1- Fe- N2	91.97
Σ	27.39	Σ	55.60

La moyenne des quatre distances Fe-N (Fe-N3, Fe-N4, Fe-N5, Fe-N6) à 170 K, sont significativement plus longues $\langle \text{Fe-N} \rangle = 1,988 \text{ \AA}$, que les deux distances impliquant les deux anions NCS⁻ (Fe-N1 = 1,947 Å, Fe-N2 = 1,962 Å). De telles distances ont été observées dans d'autres complexes de Fe(II) impliquant des ligands rigides à base de pyridine et des groupements NCS⁻ coordonnés en mode N-Terminal. La moyenne des six distances Fe-N du cation Fe(II) à 296K est de l'ordre de $\langle \text{Fe-N} \rangle = 2,202 \text{ \AA}$, une telle valeur indique que le cation de fer est à l'état haut spin (configuration $(t_{2g})^4(e_g)^2, {}^5T_{2g}, S = 2$). Dans le complexe **1**, les liaisons Fe-N formées avec le ligand dpma sont relativement longues à l'exception des distances Fe-N1(2,171) et Fe-N5 (2,175). Ainsi, on peut conclure que pour le composé **1**, les longueurs de liaisons Fe-N présentent une évolution notable entre la température ambiante et 170 K ($\langle \text{Fe-N} \rangle = 2,202 \text{ \AA}$ à 296 K et 1,975 Å à 170 K) ($\Delta \text{Fe-N} = 0,2 \text{ \AA}$). Une telle différence est caractéristique des composés présentant une transition de spin de type (HS/BS).

Par ailleurs le ligand neutre dpma exerce une certaine contrainte sur la sphère de coordination du cation métallique Fe(II) à la température de 296K. Ce qui se traduit par les valeurs angulaires N5-Fe-N6 (78,36°) et N3-Fe-N4 (80,50°) qui s'écartent significativement de 90°, angle caractéristique d'un octaèdre régulier, et par une valeur élevée du paramètre de distorsion $\Sigma = 55,60$. Alors que ce paramètre Σ n'est que de 27,39 à 170K. Une telle différence de l'ordre de 28.21 est clairement en accord avec la présence d'une transition de spin de type HS/BS dans ce dérivé. Dans ce composé, les deux anions NCS⁻ sont presque perpendiculaires car l'angle N1-Fe-N2 formé avec le cation Fer est de (91,97°) et cet angle ne change pas avec la température. Par ailleurs l'examen des angles Fe-N-CS dans le complexe **1** montre clairement la linéarité de l'anion NCS⁻ puisque Fe-N1-C1 et Fe-N2-C2 sont de 172,3(14)° et 168,1(16)° respectivement.

Les distances $\langle \text{Fe-N} \rangle$ obtenues pour ce système sont compatibles avec celles rapportées dans la littérature. En effet en 2004, tous les systèmes de formule $[\text{Fe}(\text{L})_n(\text{NCS})_2]$ HS à température ambiante ont été répertoriés [32]. Cette étude a mis en évidence la présence de deux groupes de distances, les distances Fe-N(NCS) (2,013-2,155 Å) plus courtes que les quatre liaisons Fe-N(Ligand) (2,120-2,412 Å). A notre connaissance, les dérivés décrits depuis présentent les mêmes caractéristiques structurales [33-36,37].

II-B-5-Empilements intermoléculaires

Dans le complexe discret $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{NCS})_2]$ nommé **1** la cohésion entre les molécules est assurée essentiellement par des interactions à caractère hydrogène et à caractère π .

II-B-5-1-Interactions à caractère hydrogène

D'après T. Steiner, ^[22] les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories, en fonction des distances entre l'atome accepteur A et l'atome d'hydrogène [A...H] d'une part, entre le groupe donneur D et l'atome accepteur [D...A] d'autre part, et aussi par l'angle 'D-H...A' formé entre l'atome donneur, l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur. Les caractéristiques de ces trois catégories sont mentionnées dans le tableau 4.

Tableau 4. Classification de Steiner pour la force des liaisons Hydrogène. ^[22]

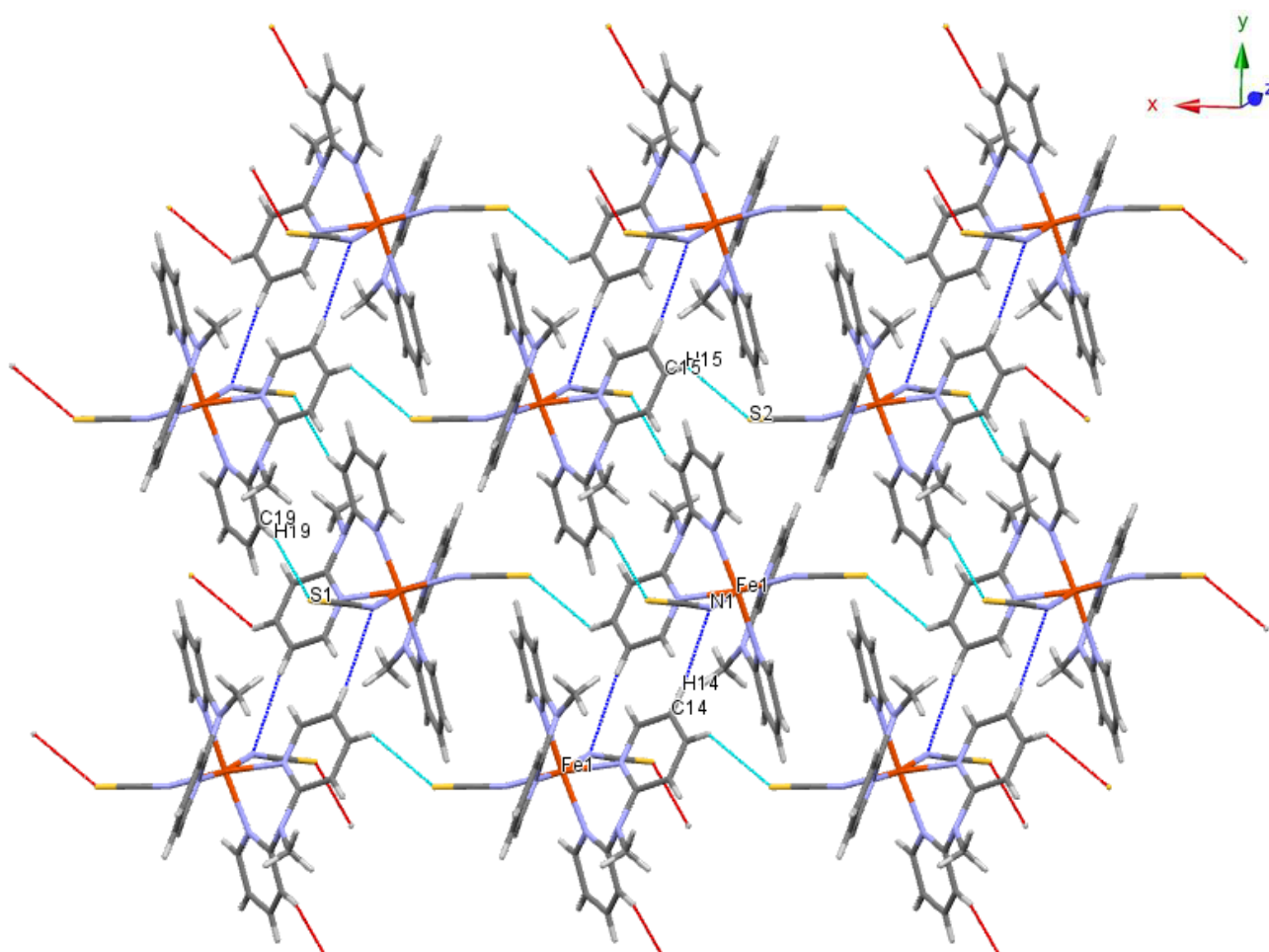
Force de la liaison hydrogène	Faible	Modérée	Forte
D...A (Å)	> 3,2	2,5 - 3,2	2,2 - 2,5
Angles (°)	> 90	> 130	170 – 180

Dans le complexe **1** des liaisons hydrogène se créent entre l'hydrogène des cycles pyridine du dpma, l'azote de l'anion NCS^- et un atome de soufre du même anion NCS^- . L'ensemble de ces contacts hydrogène a généré un réseau tridimensionnel (figure 5).

Au vu des valeurs consignées dans le **Tableau 5**, il est clair que dans le composé **1**, les liaisons hydrogène sont de force faible puisque les distances D...A sont supérieures à 3,20 Å et les angles D-H...A varient entre 127 et 174°. De telles valeurs caractéristiques d'interactions faibles à modérées expliqueraient l'absence de transition structurale lors du passage de la basse température à température ambiante observée au paragraphe précédent.

Tableau 5. Distances et angles des liaisons hydrogène D-H...A à 296 K dans le composé **1**

D—H...A	D—H (Å)	H...A(Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C15—H15...S2	0.93	2.973	3.616	127.47
C19—H19...S1	0.93	2.930	3.818	160.2
C14—H14...N1	0.93	2.878	3.804	174.43

**Figure 5.** Réseau tridimensionnel de la structure du composé **1** généré par des ponts hydrogène. Les contacts N...H sont représentés en bleu et les contacts S...H en vert.

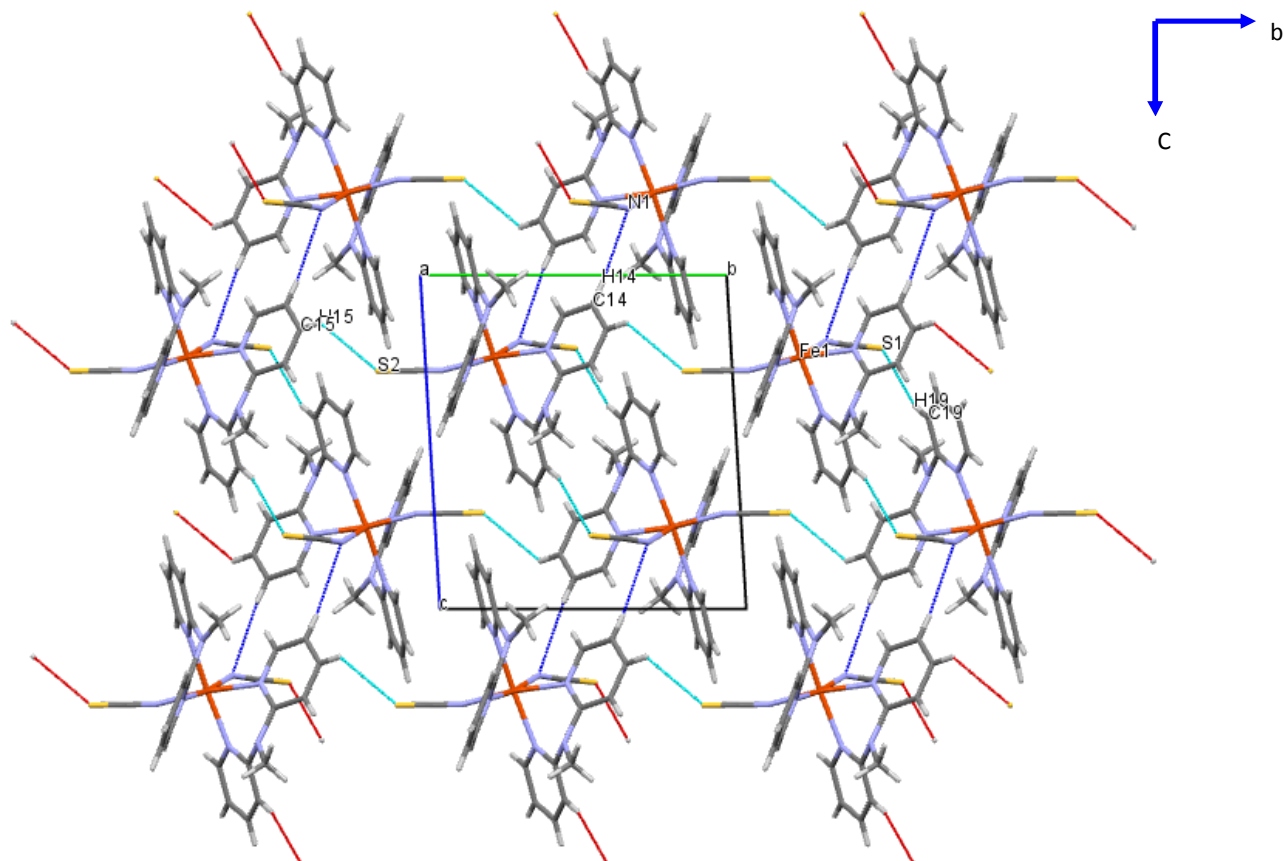


Figure 6. Projection dans le plan *bc* du réseau dans le composé **1**.

Les contacts N...H sont représentés en indigo et les contacts S...H en bleu.

Dans ce complexe mononucléaire on observe deux types de contacts à savoir N...H et S...H : le contact N...H représenté par les atomes N1...H14 sur la (figure 6) permet la formation de plans parallèles. Ces derniers sont connectés entre eux via l'interaction de type S...H représentés sur la figure 8 par les atomes S1...H19 et S2...H15. Les valeurs des distances de ces contacts sont consignées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6. Contacts intermoléculaires dans le complexe **1**.

Contacts	distances (Å)
N1...H14	2.878
S1...H19	2.930
S2...H15	2.973

Compte tenu des distances intermoléculaires (**Tableau 6**), comprises entre 2.873 et 2.973, les interactions qu'elles induisent sont faibles comparées à celles trouvées dans d'autres composés à transition de spin contenant l'anion NCS^- comme dans le cas de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ ^[38,39]. Par ailleurs dans le composé **1**, les cations métalliques $\text{Fe}(\text{II})$ sont relativement éloignés les uns des autres. La plus courte distance $\text{Fe}(\text{II})\dots\text{Fe}(\text{II})$ correspond dans ce cas à 8,398 Å° presque la même longueur que le paramètre **a** de la maille triclinique observée pour ce complexe.

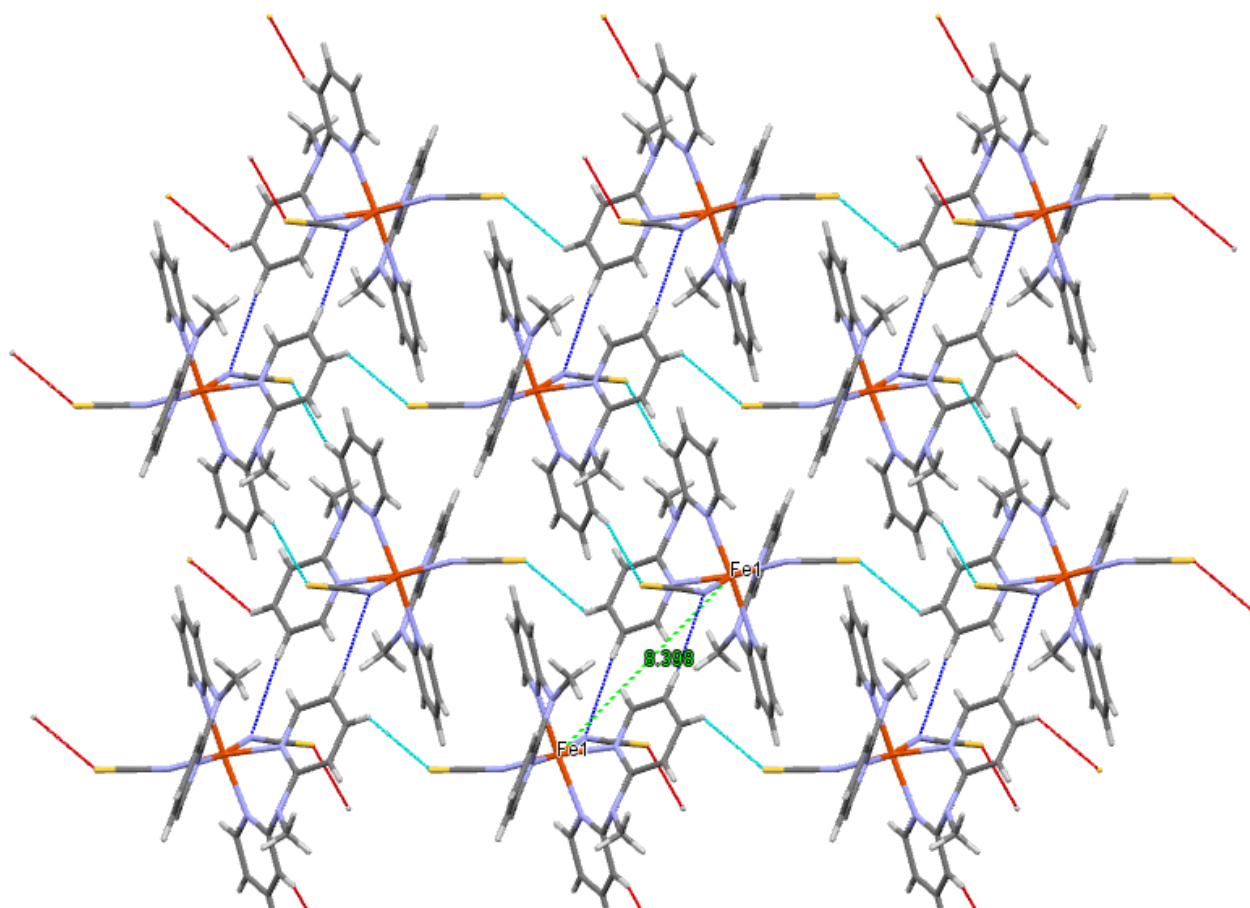


Figure 7. Distances minimale $\text{Fe}(\text{II})\dots\text{Fe}(\text{II})$ générées par les liaisons hydrogène dans **1**.

II-B-5-2-Etude des recouvrements entre ligands dpma

La seconde interaction qui peut exister dans ce genre de complexes est un recouvrement de type π - π entre ligands dpma de molécules adjacentes. Comme pour les liaisons hydrogène, l'examen de la structure moléculaire du complexe **1** révèle l'existence d'interactions π - π dans, (**figure 6**). Nous constatons que les ligands dpma se recouvrent partiellement ; un des cycles pyridine de chaque dpma participe à l'interaction, ce recouvrement sera appelé « décalé ».

Il n'engendre plus que quelques courts contacts entre les atomes des ligands dpma et nous ne parlons donc plus de distance entre plans moyens mais simplement des distances concernant ces contacts dont la valeur est de 4,09 Å. Une telle distance est caractéristique d'interactions faibles de type π - π .

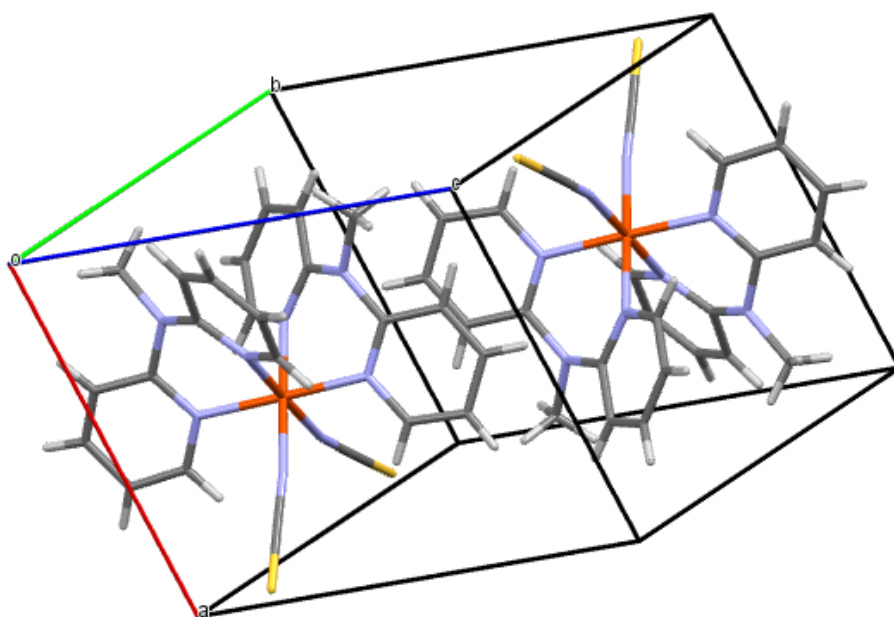


Figure 8. Représentation des deux motifs $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]\mathbf{1}$ dans la maille

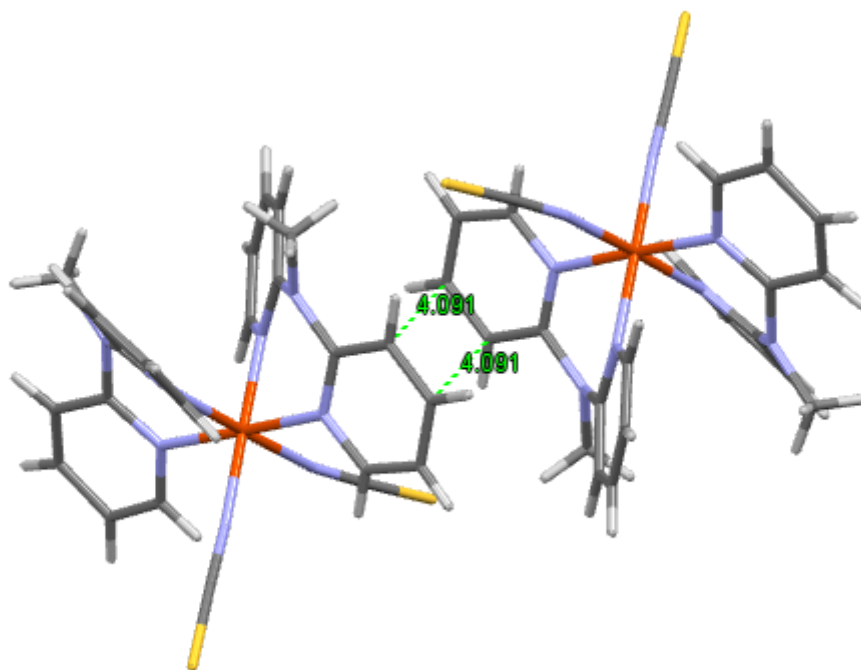


Figure 9. Interactions π - π entre ligands dpma dans le composé **1** à 170K.

II-B-6-Propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ (**1**).

Les mesures de susceptibilité magnétique du composé **1** ont été effectuées dans un champ magnétique d'intensité 0,1T. Elles sont présentées sous la forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T , dans l'intervalle 2-340 K (figure 10).

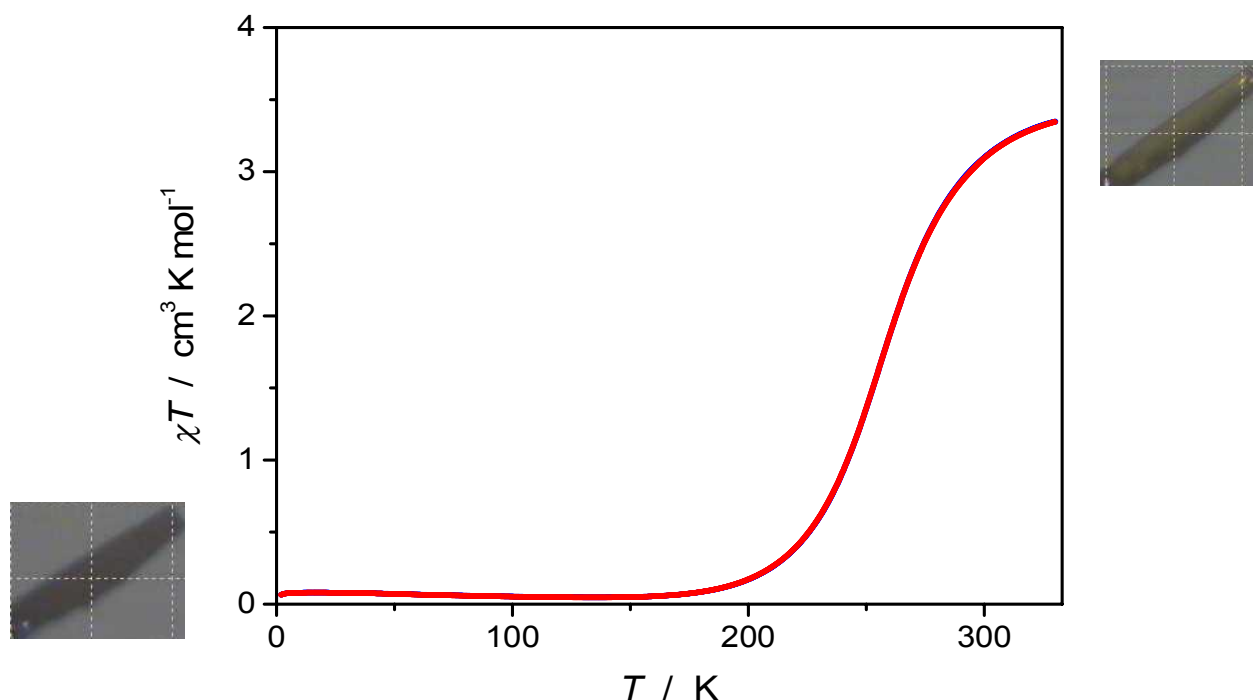


Figure 10. Variation thermique du produit $\chi_m T$ du complexe $[[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ (**1**).

On observe sur la courbe qu'à la température de 340 K la valeur du produit $\chi_m T$ est de $3,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Une telle valeur, caractéristique d'une transition complète, est en accord avec celle attendue pour un cation Fe(II) dans un état HS ($S=2$) magnétiquement isolé [26-28]. Dans l'intervalle de température 320-200 K, le produit $\chi_m T$ diminue graduellement pour atteindre une valeur de l'ordre de $0,30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ensuite il décroît très progressivement et tend vers $0,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à partir de 150 K. L'allure de la courbe est en accord avec une transition de spin, moyennement graduelle, caractérisée par une température de transition ($T_{1/2}$) de 260 K. En refroidissant puis en chauffant le composé aucune hystérésis n'a été détectée. Cette transition, en accord avec les observations structurales discutées précédemment, est clairement confirmée par le thermochromisme observé sur le dérivé **1** (jaune à 293 K et rouge en-dessous de 170 K).

Comme nous l'avons signalé plus haut les interactions moléculaires sont faibles et les distances Fe...Fe sont relativement longues pour générer une forte coopérativité. Ce qui explique une transition de spin graduelle pour le composé **1**.

II-B-7-Etude calorimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$. 1

Le complexe **1a** a été également étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans l'intervalle de température 300-170 K. Lors du refroidissement, un pic exothermique situé à 254,16 K sur l'échelle des températures a été observé. Lorsque l'échantillon a été ensuite chauffé de 170 à 290 K, un pic endothermique apparaît à une température $T = 254,86$ K (Figure 11). Ce comportement thermique confirme la présence de la transition de spin observée (figure 10). On note cependant un faible décalage d'environ 0,7K entre le processus de chauffage et le processus de refroidissement de l'échantillon du dérivé **1**.

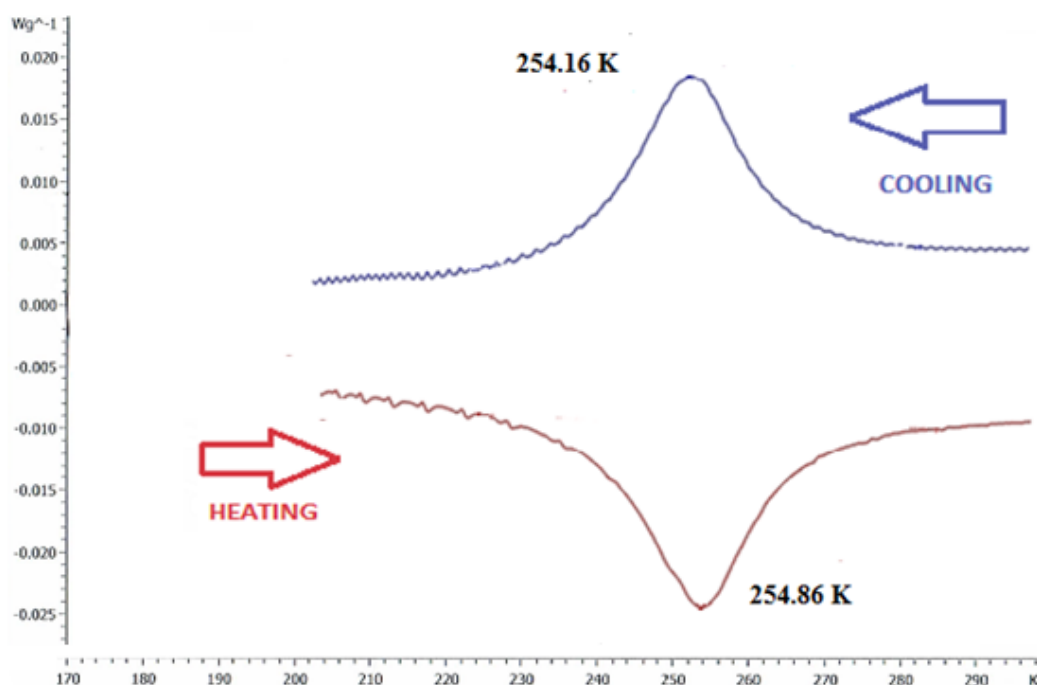


Figure 11. Profil de DSC du complexe **1** à vitesse de balayage 4 K/min.

II-B-8 -Relation structure – propriétés magnétiques.

Nous avons rassemblé dans le tableau 8 les caractéristiques essentielles de la sphère de coordination en fonction de l'état de spin du complexe **1**.

Tableau 7 : caractéristiques structurales de la sphère de coordination du complexe 1

Complexes	T(K)	Groupe d'espace	<Fe-N> (Å)	Σ (°)	Etat de spin
1	170	P-1	1.977	27.39	BS
	296	P-1	2.202	55.60	HS
$\Delta\Sigma$				28.21	

Les distances <Fe-N> (Å) à l'état HS et BS sont conformes à celles rapportées dans les tables 1,96 Å et 2,18 Å [25]. Par ailleurs les valeurs des angles N5-Fe-N6 (78,36°) et N3-Fe-N4 (80.50°) à 296K s'écartent significativement de 90° ce qui traduit une forte déformation de la sphère de coordination du cation métallique Fe(II). Cette dernière est la conséquence d'une contrainte exercée par le ligand neutre dpma. L'augmentation du paramètre Σ (°) 27,39 à 170K et 55,60 à 296 K, entraînant une différence $\Delta\Sigma = 28,21$ est conforme à l'apparition d'une TS dans le composé. Une telle différence est souvent observée lors d'une TS abrupte alors que ce n'est pas le cas pour ce complexe. Ce qui est lié aux faibles interactions intermoléculaires type hydrogène et type $\pi - \pi$ d'une part et une faible coopérativité des centres métalliques Fe...Fe très distants les uns des autres d'autre part.

La transition de spin HS→BS est accompagnée d'une contraction anisotrope du réseau. On note une diminution de l'ordre de 3,80 % des paramètres **b** et **c** et une légère diminution (1,20%) du paramètre **a** ce qui donne une diminution du volume de la maille 8,93% (Tableau 8).

Tableau 8. Évolutions thermiques des paramètres de maille lors de la transition pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**).

	[[Fe (dpma) ₂ (CNS) ₂] 1H ₂ O] (1).	
T/K (état de spin)	296	170
Couleur	Jaune	Rouge
Groupe d'espace	p-1	
a / Å	9.815(8)	9.6984(18)
Variation du HS au BS	-1.20%	
b / Å	11.736(6)	11.2950(18)
Variation du HS au BS	-3.90%	
c / Å	12.227(5)	11.7903(16)
Variation du HS au BS	-3.70%	
Volume/Å ³	1346.04	1235.65
Variation du HS au BS	-8.93%	

De telles mesures sont bien cohérentes avec les mesures magnétiques. Le réarrangement structural peut être décrit comme étant une contraction du plan (**b**, **c**), correspondant à la direction présentant les interactions intermoléculaires les plus significatives. Ces dernières n'affectent que très légèrement le paramètre **a**. Le système cristallin, en revanche, ne change pas lors de la TS. Le composé cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P.1 dans l'état HS et dans l'état BS.

II-C- Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (dpea)

II-C-1-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (dpea)

Le ligand 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (dpea) a été préparé en deux étapes ^[21] : dans un premier temps, on fait réagir un équivalent de 2,2'-dipyridylamine avec l'hydroxyde de potassium dans le DMSO à température ambiante ; dans un second temps, l'iodure de méthyle réagit avec le composé intermédiaire à reflux pour donner le 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (schéma 7). La synthèse détaillée est décrite dans la partie expérimentale (chapitre IV).

Le ligand dpea a été caractérisé par IR (Tableau9) et par RMN du proton et du carbone (partie expérimentale).

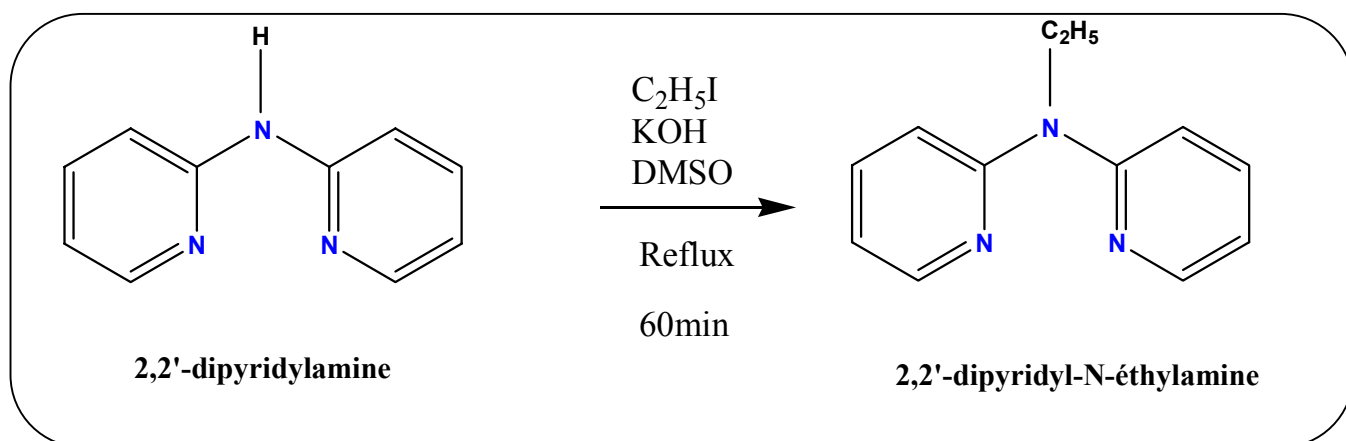


Schéma 7 : Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine.

II-C-2-Cristallogénèse du complexe [Fe (dpea)₂(CNS)₂] nommé composé 2.

Le composé [Fe (dpea)₂(CNS)₂] (2) a été obtenu en suivant la même procédure que celle décrite au paragraphe II-A-3 basée sur le principe de la diffusion lente en tube fin entre une solution contenant d'une part le sel métallique et le co-ligand et d'autre part une solution contenant l'anion.

On mélange la solution aqueuse de FeCl₂•4H₂O et avec une solution éthanoïque de ligand neutre dpea (solution 1), puis le (KNCS) dans une solution aqueuse (solution 2). On remplit la moitié du tube par la phase la plus dense (solution 2) et on complète par l'autre phase (solution 1).

Au bout de quelques jours, on obtient des monocristaux du dérivé **2** au niveau de l'interface entre les deux solutions ;(cubes oranges). Ces derniers ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IR) et par diffraction de rayons X sur monocristal.

II-C-3-Caractérisations par spectroscopie infrarouge du composé **2**.

Le composé **2** a été étudié par spectroscopie infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} , zone où sont observées les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements CN. Les résultats sont consignés dans le tableau 8 et le spectre est porté sur la figure 12.

Tableau 9. Vibrations infrarouges dans le spectre de KNCS, dpea et le complexe **2**.

(F : forte ; m : moyenne)

Anion	NCS ⁻		
Composés	NCS ⁻	Dpea	2
Bandes	2041F	-	2049F
ν_{CN} (cm^{-1})	2003F		2087F
$\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ (cm^{-1}) des cycles pyridine	-	1581m 1559m	1594F 1573m

Comme déjà expliqué sur le schéma 6, le ligand (NCS)⁻ se caractérise par trois modes de coordination différents (Schéma 5). Le mode de coordination pour lequel l'anion (NCS)⁻ est lié par l'atome d'azote se caractérise par une bande de vibration d'élongation $\nu(\text{C-N})$ située autour de 2070 cm^{-1} ; quant au mode de coordination pour lequel l'anion (NCS)⁻ est lié par l'atome S, la vibration d'élongation atteint 2100 cm^{-1} ^[23,24]. Le troisième mode de coordination concerne celui où l'anion est lié en même temps par les deux types d'atomes.

D'après les données du spectre infrarouge, nous n'observons que le composé **2** présente deux bandes intenses dans la région caractéristique des bandes de vibration $\nu_{\text{C=N}}$ (2087 et 2049 cm^{-1}) indique la coordination des anions NCS⁻ par l'atome d'azote.

Le décalage des bandes $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ des cycles pyridines vers des valeurs de nombres d'ondes plus élevées pour le spectre de composé **2** (cristaux : 1594 et 1573 cm^{-1}); par rapport au spectre du ligand seul (1581 et 1559 cm^{-1}) atteste la coordination du fer (II) par le ligand dpea.

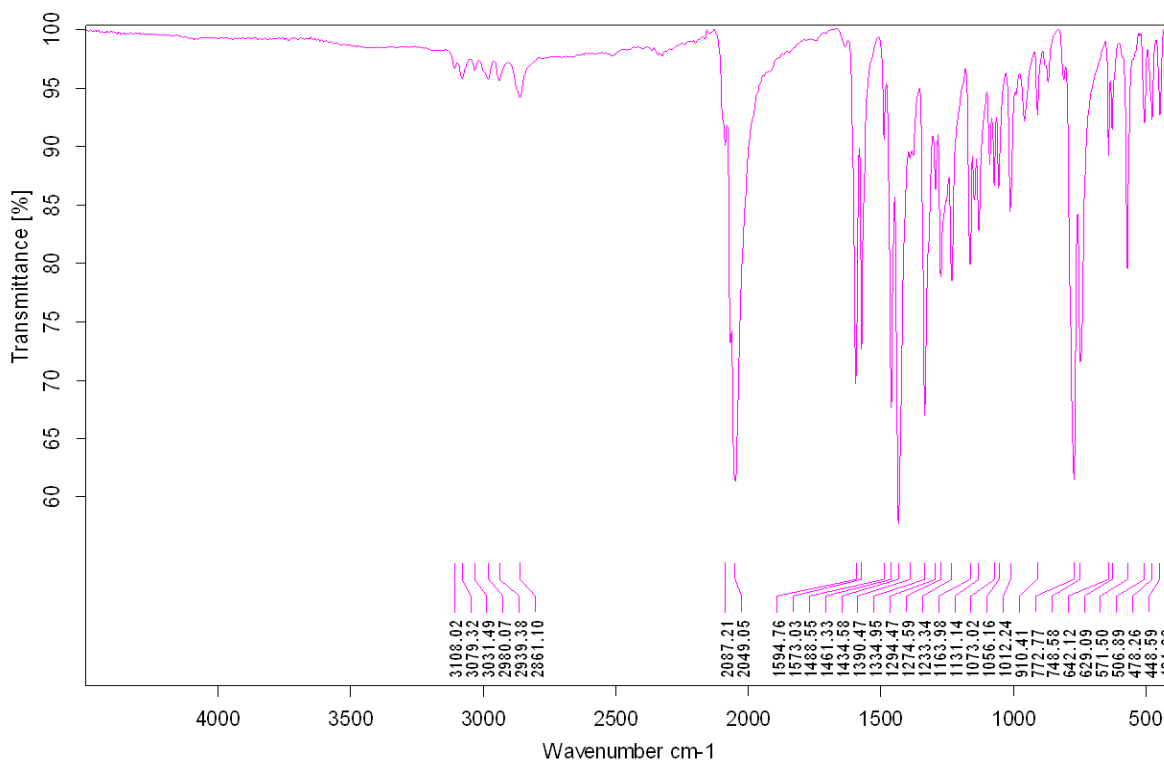


Figure12 : Spectre IR du complexe [Fe (dpea)₂(CNS)₂] (2)

II-C-4-Caractérisation structurale du composé 2.

Le composé **2** a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal et les mesures cristallographiques ont été effectuées à la température ambiante et à 170 K. Dans le **Tableau 9** nous avons consigné les données cristallographiques les plus pertinentes.

Tableau 10. Principaux paramètres structuraux et résultats des affinements pour le complexe **2** à 170 et à 296 K.

Complexes	[Fe (dpea) ₂ (CNS) ₂](2).	
Température(K)	170	296
Formule	C ₂₆ H ₂₆ FeN ₈ S ₂	C ₂₆ H ₂₈ FeN ₈ S ₂
M (g.mol ⁻¹)	570.52	570.52
Couleur	Rouge	Jaune
Système	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	P n a 2 ₁	P n a 2 ₁

a (Å)	18.8753(4)	18.4762(10)
b (Å)	11.3230(3)	11.7696(5)
c (Å)	12.0873(3)	12.3397(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	2583.36	2683.36
Z	4	4
R1	0.0301	0.04
R2	0.0353	0.06
GOF	1.038	1.014

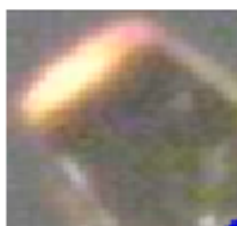
$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$$

$$R2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

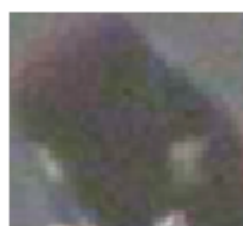
$$GOF = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$$

Ces données montrent qu'il n'y a pas de changement de phase cristallographique, le complexe cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe P n a 2₁ dans les deux états de spin.

Les données du tableau montrent clairement qu'il y a un allongement de trois paramètres de la maille (a, b, c) entre 170 K et 296 K. Un tel allongement des paramètres de maille est synonyme d'une transition de spin. Par ailleurs un changement de coloration a également été observé, le composé passe d'un jaune clair à température ambiante à un rouge foncé à basse température confirmant ainsi la transition de spin (figure 13).



HS



BS

Figure 13. Couleurs des monocristaux à 296 et 170 K du complexe **2**.

Les mesures cristallographiques permettent la représentation de l'unité asymétrique du composé **2** qui est représentée sur la figure **14**. On note que le cation fer (II) adopte un environnement pseudo-octaédrique de type FeN₆ (figure **14**), quatre atomes d'azote provenant de deux ligands dpea coordonnés en mode chélate (N₃, N₄, N₅ et N₆) en position cis, et de deux atomes d'azote (N₁ et N₂) provenant de deux mono-anions thiocyanates NCS⁻ coordonnés en mode N-terminal en position cis. Ce type de coordination déduit par spectroscopie IR est ainsi confirmé par l'étude par diffraction de rayons X sur le monocristal du composé **2**. Ce composé présente une structure moléculaire similaire à celle du composé **1** bien qu'ils cristallisent dans des systèmes différents, système orthorhombique pour le composé **2** et système monoclinique pour le composé **1**.

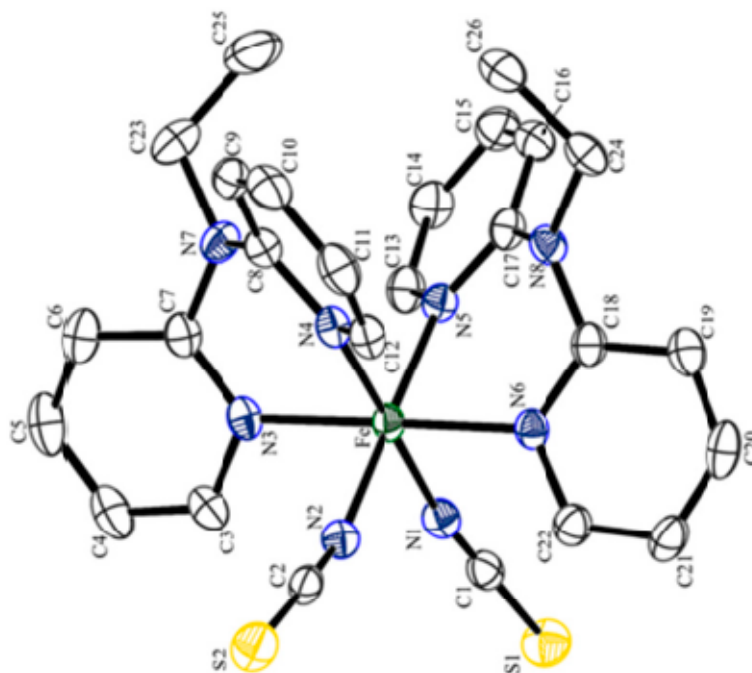


Figure14. Représentation ORTEP de la molécule de $[Fe(dpea)_2(CNS)_2]$ (**2**) à température 170K.

Outre la représentation de l'unité asymétrique l'étude cristallographique donne les longueurs et angles de liaison dans la sphère de coordination et qui sont consignés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11. Distances (Å) et angles (°) dans la sphère de coordination du métal à 170 K et à 296 K.

Distance	(2) 170K	Distance	(2) 296K
Fe-N1	1.971(3)	Fe-N1	2.150(5)
Fe-N2	1.968(3)	Fe-N2	2.102(4)
Fe-N3	1.983(3)	Fe-N3	2.151(5)
Fe-N4	1.986(3)	Fe-N4	2.198(4)
Fe-N5	1.976(2)	Fe-N5	2.179(4)
Fe-N6	1.978(3)	Fe-N6	2.162(4)
<Fe-N>	1.977(3)	<Fe-N>	2.157(5)
Angles (°)	(2) 170K	Angles (°)	(2) 296K
N5- Fe- N6	86.74(11)	N5- Fe- N6	80.05(18)

N5- Fe- N1	89.07(10)	N5- Fe- N1	89.94(15)
N5- Fe- N4	90.63(10)	N5- Fe- N4	89.23(13)
N5- Fe- N3	93.83(11)	N5- Fe- N3	94.29(17)
N6- Fe- N1	86.98(11)	N6- Fe- N1	89.42(17)
N6- Fe- N2	91.23(11)	N6- Fe- N2	93.07(17)
N6- Fe- N4	94.10(11)	N6- Fe- N4	94.90(15)
N1- Fe- N2	93.36(11)	N1- Fe- N2	94.10(17)
N1- Fe- N3	92.50(11)	N1- Fe- N3	94.29(18)
N2- Fe- N4	86.98(11)	N2- Fe- N4	87.28(16)
N2- Fe- N3	88.22(11)	N2- Fe- N3	92.31(17)
N4- Fe- N3	86.42(11)	N4- Fe- N3	81.24(17)
Σ	31.24	Σ	45.80

La distance moyenne Fe-N est de 2,157(5) Å à 296 K, et de 1,977(3) Å à 170 K. La variation de la distance moyenne Fe-N à température ambiante et à basse température est d'environ 0,2 Å^[25], elle est du même ordre de grandeur que celle attendue lors du passage de l'état haut spin à l'état bas spin dans le cas des cations Fe(II) à transition de spin.

Pour les angles de liaisons, nous remarquons qu'à 296K et à 170K, la majorité des angles s'écarte sensiblement de l'angle 90° définissant un octaèdre régulier. Cet écart conduit à l'augmentation du paramètre Σ dont la valeur passe de 31,24° à 170 K à 45,80° à 296 K.

Le paramètre de distorsion Σ lors du passage de l'état HS à l'état BS est relativement faible pour ce complexe traduisant une faible déformation de la sphère de coordination qui accompagne la transition de spin. Il convient de noter que le composé **1** présente une déformation plus importante ($\Delta\Sigma = 28$) que le composé **2** ($\Delta\Sigma = 14,56$).

Nous constatons que la transition de spin (BS → HS) du composé **2** s'accompagne d'un allongement des paramètres de maille, des liaisons métal-ligand dans notre cas Fe-N et d'une déformation de la sphère de coordination qui se traduit par l'augmentation du paramètre Σ. Ces modifications structurales sont en accord avec celles observées habituellement dans les complexes à transition de spin^[25].

Un examen plus fin de la structure **2** révèle que l'anion NCS^- se coordine de la même façon que dans le composé **1**. En effet l'anion est lié au métal Fe(II) via un atome d'azote. Le mode de coordination cis de deux anions thiocyanates avec le cation Fe(II) forme un angle (N1-Fe-N2) de 93.37° à 170K légèrement supérieur à celui observé pour le complexe **1** et les deux angles Fe-N1-C1 et Fe-N2-C2 sont $171,51(19)$ et $161,58^\circ$ respectivement, ces valeurs sont proches de la linéarité de l'anion NCS^- dans ce complexe.

II-C-5-Empilements intermoléculaires

L'étude de l'empilement intermoléculaire consiste à chercher la présence de liaisons covalente ou hydrogène et éventuellement des interactions à caractère π .

II-C-5-1-Interactions à caractère hydrogène.

De manière générale, les liaisons hydrogène se créent entre un atome de soufre de l'anion NCS^- et un hydrogène aromatique provenant d'un cycle pyridine en position méta par rapport à l'atome N (figure 15).

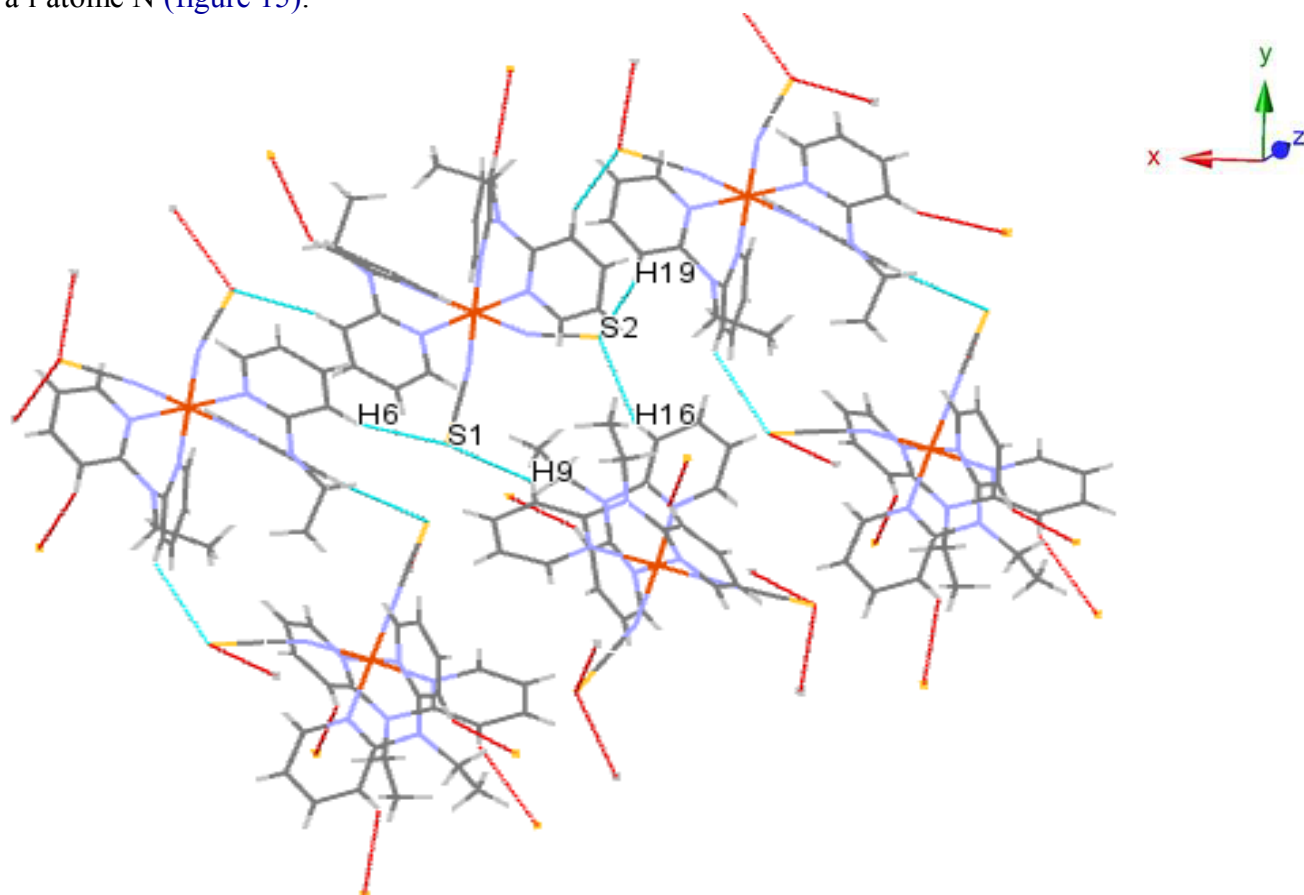


Figure 15. Représentation des liaisons hydrogène S...H dans le composé **2**.

Les liaisons hydrogène du composé **2** génèrent une chaîne monodimensionnelle dans laquelle les cations Fe(II) sont alignés. La distance (figure 16) entre les centres métalliques est de l'ordre de 8,29Å, un peu plus courte que celle observée pour le composé **1**(8,398).

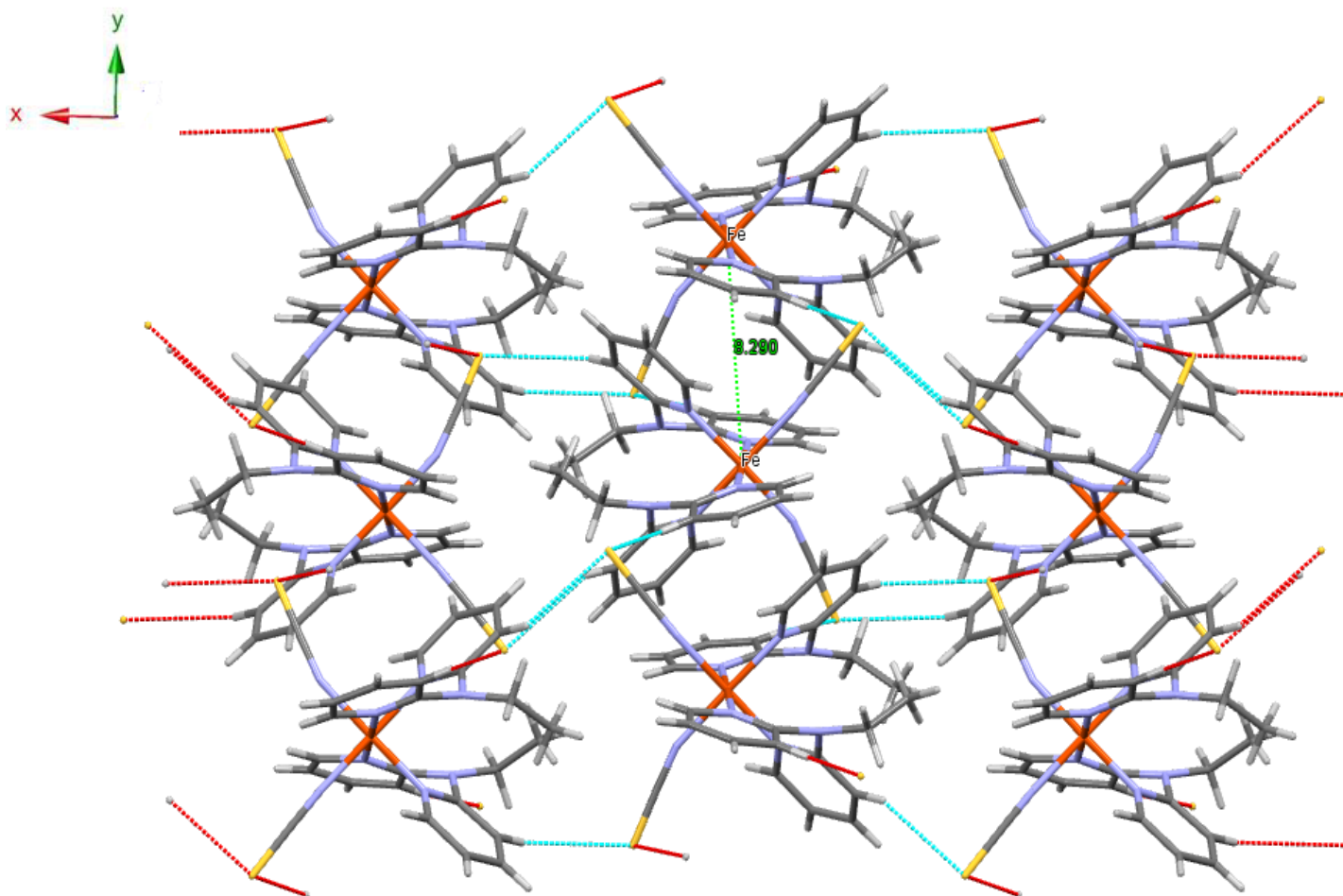


Figure 16. Empilement monodimensionnel des cations Fe(II) par liaisons hydrogène dans le composé **2**

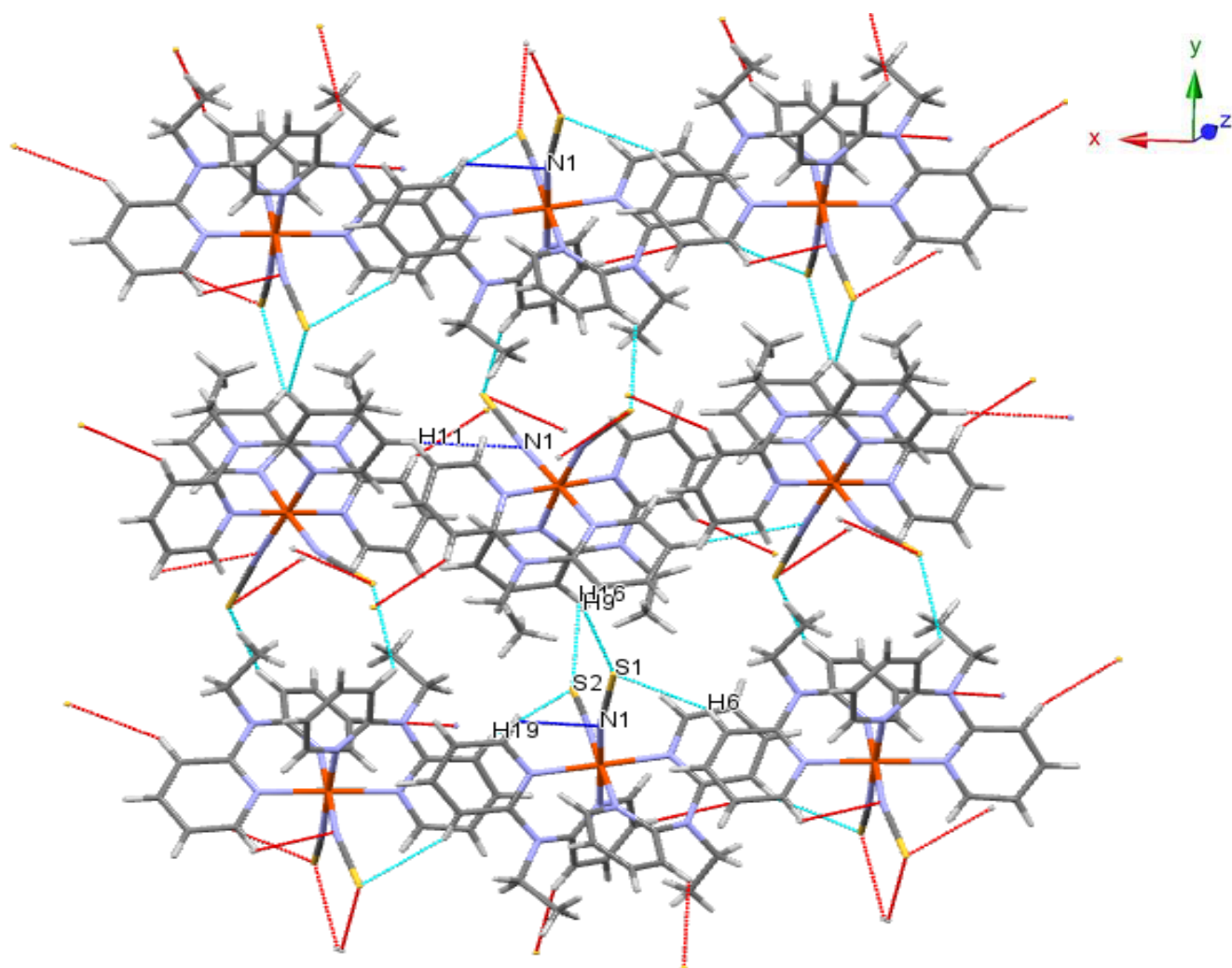


Figure 17 : Réseau généré par les liaisons hydrogène dans le composé **2**

L'examen du réseau (figure17) du dérivé (**2**), révèle la présence d'interactions établies, entre l'atome de soufre (S) du ligand isothiocyanate et l'hydrogène (H) du ligand dpea dans le complexe. Les caractéristiques des liaisons hydrogène dans le complexe **2** sont récapitulées dans le tableau11.

Tableau 12. Interactions inter-chaines dans le complexe **2**.

Complexe	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
2	⁽ⁱⁱⁱ⁾ C9—H9...S1	0.951	3.037	3.692	133.92
	⁽ⁱ⁾ C6—H6...S1	0.950	2.999	3.755	144.89
	C16—H16...S2	0.950	2.979	3.606	124.71
	^(v) C19—H19...S2	0.951	2.873	3.702	153.75

En comparant les valeurs du **Tableau 12** et celles du tableau **5**, on note que les distances D...A varient entre 3,606 Å et 3,915 Å pour le composé **2** alors que celles du composé **1** varient entre 3,61 Å et 3,80 Å. Les angles D-H...A en majorité sont supérieurs à 130° pour les deux composés. De telles valeurs des distances et des angles sont caractéristiques d'interactions modérées selon la classification de Steiner ^[22]. Compte tenu de ces valeurs le complexe devrait donc présenter une transition de spin graduelle.

II-C-5-2-Interactions à caractère π entre ligands dpea

La seconde interaction à laquelle il faut s'attendre est un recouvrement de type π entre ligands dpea de molécules adjacentes. Un examen plus fin de l'empilement moléculaire dans la maille révèle l'existence de faibles interactions à caractère π entre ces ligands dpea avec une distance de 3,61 Å (figure 18).

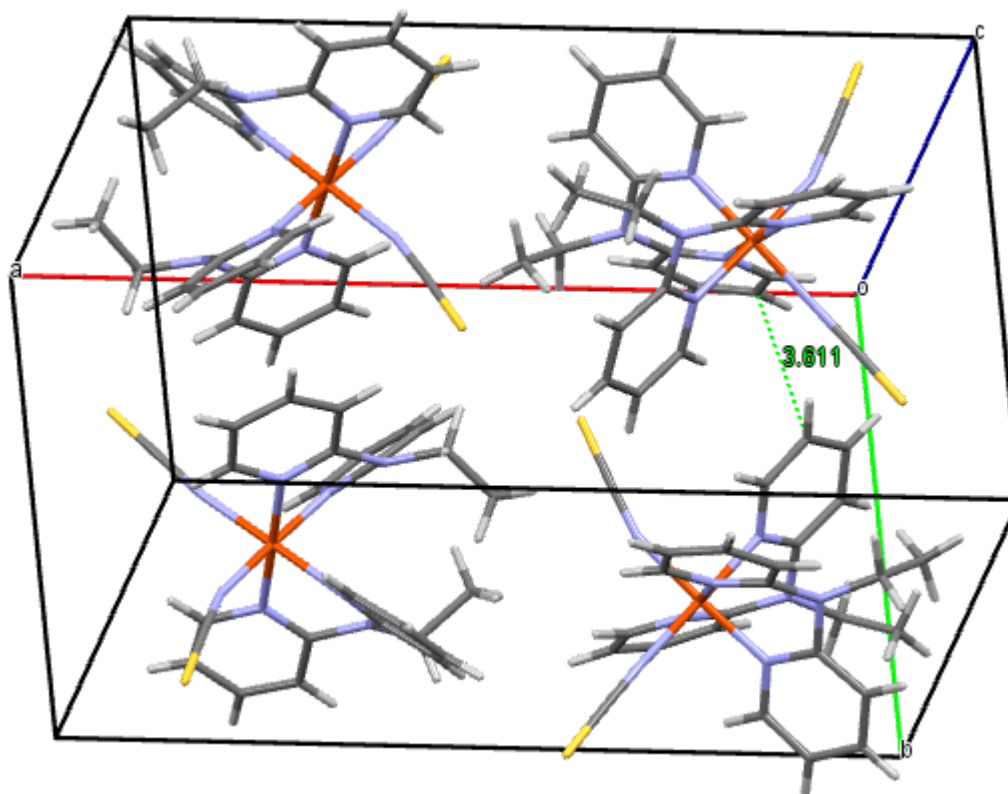


Figure 18. Recouvrements observés dans la maille du complexe **2**.

II-C-6-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé **2**

Les études magnétiques du dérivé (**2**) ont été réalisées entre 300 et 2 K. Les résultats ont été présentés, sur la (figure 19), sous forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température (T), χ_m étant la susceptibilité magnétique molaire.

Pour le dérivé **2**, la valeur du produit $\chi_m T$ est de $3,205 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur de spin calculée pour un ion de Fe(II) à haut spin magnétiquement isolé ($\chi_m T = 3,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S = 2$, $g = 2$) [26-28].

La valeur du produit $\chi_m T$ décroît graduellement jusqu'à 250 K, puis diminue d'une manière plus abrupte jusqu'à atteindre une valeur de $0,020 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 130K. En-dessous de cette valeur, le produit $\chi_m T$ demeure quasi-constant. Un tel comportement est caractéristique d'une transition de spin graduelle dont la température de transition ($T_{1/2}$) est située autour de 229K.

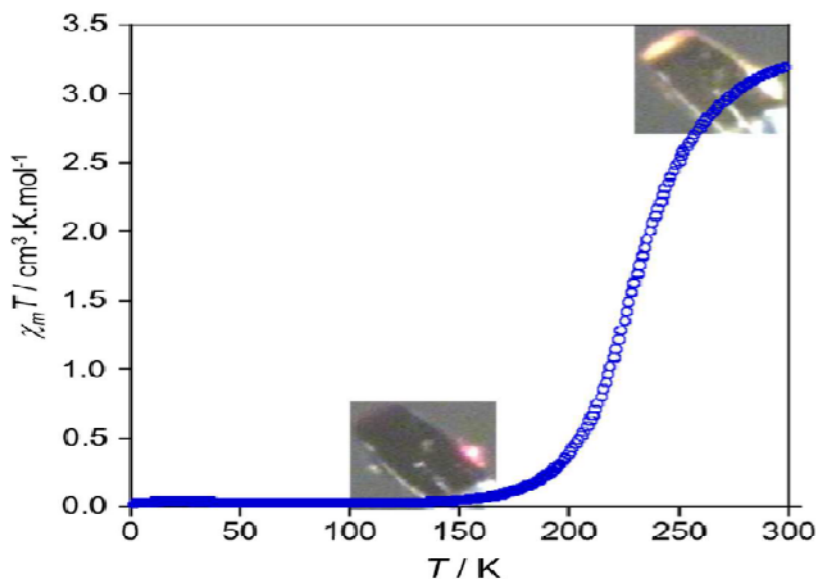


Figure 19.Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T du complexe **2**.

Cette transition, en accord avec les observations structurales discutées précédemment, est clairement confirmée par le thermo-chromisme observé sur le dérivé **2** (jaune à 296 K et rouge en-dessous de 170 K).

L'allure graduelle de cette transition est attendue, car cette phase se présente sous forme de complexe mononucléaire discret de Fe(II) et les distances Fe...Fe sont relativement longues pour générer de la coopérativité. En outre les interactions intermoléculaires se limitent à des interactions de type hydrogène de force faible et des interactions π - π également faibles.

Bien que les composés **1** et **2** aient des structures moléculaires similaires le champ octaédrique semble plus fort dans le composé **1** puisque la température de transition ne débute qu'à 170K avec $T_{1/2} = 260$ contrairement au composé **2** où il débute à 150K avec $T_{1/2} = 229$ K. Il apparaît clairement que le champ des ligands est plus fort dans le composé **1** par rapport à celui qui règne au tour de Fe(II) dans le composé **2**.

Par ailleurs nous n'observons pas d'hystérésis lors de la montée et de la descente en température du composé **2**.

Tableau 13. Évolutions thermiques des paramètres de maille lors de la transition pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]$ (**2**).

	[[Fe (dpea) ₂ (CNS) ₂] (2)	
T/K (état de spin)	296	170
Couleur	Jaune	Rouge
Groupe d'espace	Pna2 ₁	
a / Å Variation du HS au BS	18.4762(10)	18.8753(4)
	+2.11%	
b / Å Variation du HS au BS	11.7696(5)	11.3230(3)
	-3.94%	
c / Å Variation du HS au BS	12.3397(5)	12.0873(3)
	-2.08%	
Volume/Å ³ Variation du HS au BS	2683.36	2583.36
	-3.87%	

II-C-7-Etude calorimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$

Le complexe **2** a été également étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans l'intervalle de températures 290-140K. Un pic exothermique situé à 23,12 K a été observé lors du refroidissement de l'échantillon. Le même échantillon a été ensuite chauffé de 140 à 250 K. Un pic endothermique a été observé à T = 227.37 K (**Figure 20**). Un tel comportement thermique confirme la présence d'une transition de spin dans le composé **2**. Les pics exothermique et endothermique montre un décalage d'environ 4K.

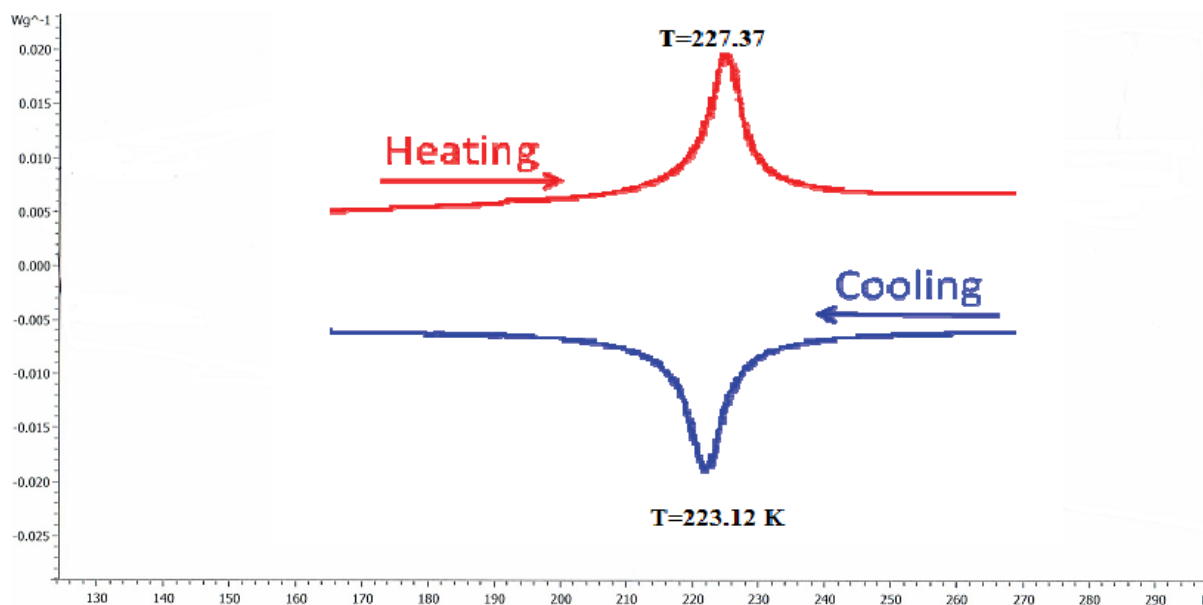


Figure 20. Profil de DSC du composé **2** à vitesse de balayage 10 K/min.

II-C-8-Relation structure – propriétés magnétiques.

Nous avons rassemblé dans le tableau 14 les caractéristiques essentielles de la sphère de coordination en fonction de l'état de spin du complexe **2**.

Tableau 14 : caractéristiques structurales de la sphère de coordination du complexe **2**

Complexe	T(K)	Groupe d'espace	<Fe-N> (Å)	Σ (°)	Etat de spin
2	170	P n a 2 ₁	1.977	31.24	BS
	296	P n a 2 ₁	2.157	45.80	HS

On note que les distances <Fe-N> (Å) dans le complexe **2** lorsqu'il est à l'état HS et l'état BS sont conformes aux valeurs 1,96 Å et 2,18 Å rapportées dans les tables [25]. Par ailleurs l'augmentation du paramètre Σ (°) est conforme à l'apparition d'une TS dans le composé. La valeur qui caractérise la déformation de la sphère de coordination à savoir $\Delta\Sigma = 14,69$ n'est pas importante. Elle correspond à une déformation relativement faible de la sphère de coordination. Une telle différence révèle que le ligand dpea est moins contraignant que le ligand dpma. A cela il faut ajouter comme nous l'avons souligné plus haut dans le texte les

faibles interactions intermoléculaires type Hydrogène et type π - π et les centres métalliques Fe...Fe très distants les uns des autres pour générer de la coopérativité.

Lors de la transition de spin on observe une contraction anisotrope qui se manifeste par une diminution des paramètres **b** et **c** respectivement de 3,94 % et 2,08 %. Le paramètre **a**, lui, augmente de 2,11 %. Une telle contraction est légèrement différente de celle observée pour le complexe $[[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ (**1**). Pour ce dernier, la transition de spin HS→BS provoque une diminution de 3,35 % des paramètres **b** et **c** et une légère diminution (1,1%) du paramètre **a**, induisant une contraction de la maille de 8,20 % alors qu'elle n'est que de 3,87 % pour le composé (**1**). La différence réside dans le réarrangement observé le long de l'axe **a** dans le dérivé **2**. On observe un allongement de +2,11 % du paramètre **a** lors de la transition HS→BS, alors que pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$, le paramètre **a** devient légèrement plus court (-1,1 %) lors du même processus thermique. Plus simplement, on peut ainsi considérer que, lors de la transition HS→BS, la contraction de la maille pour les deux dérivés $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$, et $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]$, se manifeste selon les deux directions [010] et [001].

La transition de spin n'a pas affecté le système cristallin du composé (**2**), il cristallise dans le même système cristallin et le même groupe d'espace à l'état HS et à l'état BS.

II-D-Etude du complexe de Fe (II) à base de thiocyanate et de ligand neutre 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa)

II-D-1-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa)

La voie de synthèse a été directement inspirée du protocole décrit par Rauterkus et al en 2003^[21].

Le ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa) a été préparé à la température ambiante à partir du 2,2'-dipyridylamine et de l'iodopropane ($\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$), en présence de L'hydroxyde de potassium (NaH), dans (DMSO) (Schéma 9). Le produit a été caractérisé par spectroscopies RMN ^1H , ^{13}C et infrarouge (Cf. détails dans la partie expérimentale en chapitre IV).

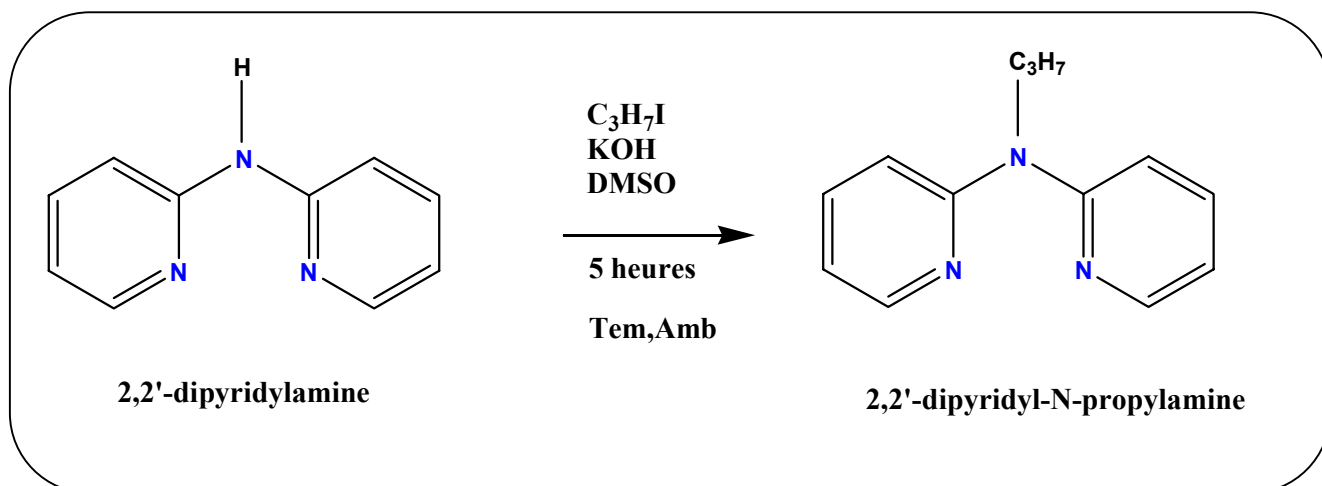


Schéma9. Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa) ^[21].

II-D-2 Cristallogénèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$.

On mélange le $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le ligand neutre dppa dans une solution éthanoïque (solution 1), puis le (KNCS) dans une solution aqueuse (solution 2). On remplit la moitié du tube par la phase la plus dense (solution 2) et on complète par l'autre phase (solution 1).

Au bout de quelques jours, on a obtenu deux types de monocristaux du dérivé **3** au niveau de l'interface entre les deux solutions : prismes oranges nommés composé **3a** et prismes jaunes nommés composé **3b**. Ces derniers ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IR) et par diffraction de rayons X sur monocristal.

II-D-3- Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Les composés KNCS, dppa et les complexes **3a** et **3b** ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 300 et 4000 cm^{-1} . Les résultats sont consignés dans le tableau 13 et les spectres sont représentés sur les (figures 21 et 22).

Tableau 13. Vibrations infrarouges dans le spectre des composés KNCS, dppa et les phases **3a** et **3b** (F : forte ; m : moyenne)

Anion	NCS ⁻			
Composés	NCS ⁻	Dppa	3a	3b
Bandes	2041F		2056F	2057F
ν_{CN} (cm⁻¹)	2003F	-	2088F	2086F
$\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ des cycles pyridine (cm⁻¹)	-	1581m 1559m	1595F 1573m	1595F 1572m

Le spectre infrarouge du sel KNCS révèle l'existence de deux bandes intenses ν_{CN} , la première à 2041 cm⁻¹ correspond aux groupements thiocyanate non coordonnés, la deuxième à 2003 cm⁻¹ est attribuée aux groupements NCS⁻ en légère interaction avec le cation K⁺.

Des bandes de vibration $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ des cycles pyridine de la molécule dppa, sont observées à (1569 et 1589 cm⁻¹).

Les spectres infrarouges des phases **3a** et **3b** présentent des bandes ν_{CN} décalées vers les nombres d'onde plus élevés (2056 et 2088 cm⁻¹ pour **3a**, et 2057 et 2086 cm⁻¹ pour **3b**) que celui du NCS⁻ non coordonné (2041 cm⁻¹). Ces deux bandes sont attribuées à un ou plusieurs groupements thiocyanates coordonnés en mode N-terminal, dans chacune des deux phases.

En outre les spectres des composés **3a** et **3b** présentent deux bandes d'intensités élevées par rapport à celles du ligand dppa seul et quasi égales (1573 ; 1595 cm⁻¹ pour le composé **3a** et 1572 ; 1595 cm⁻¹ pour le composé **3b**). Comparativement aux valeurs rapportées dans la littérature 1580 et 1560 cm⁻¹^[29-31] pour la coordination en mode chélate on peut déduire que le ligand dppa est en mode de coordination chélate dans les composés **3a** et **3b**.

Par ailleurs les spectres des complexes **3a** et **3b** sont quasiment identiques (figures 21 et 22), ce qui suggère des structures moléculaires similaires.

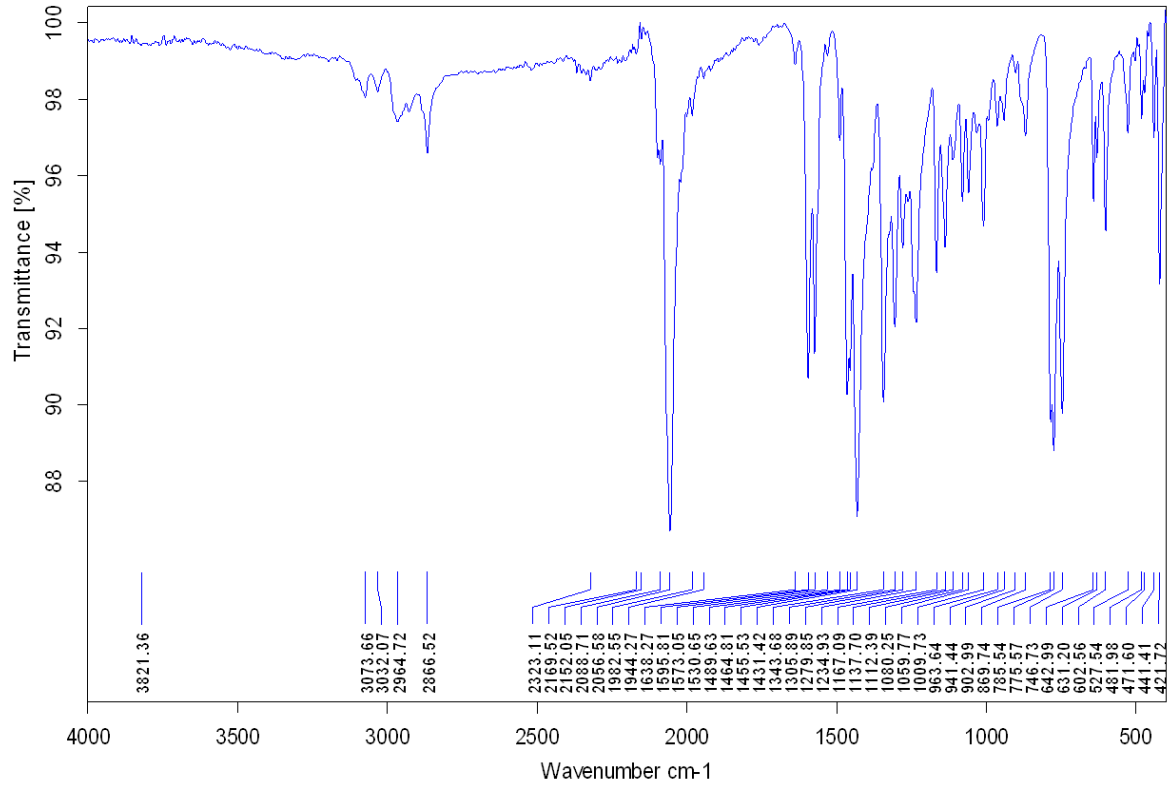


Figure 21 : Spectre IR du la phase 3a

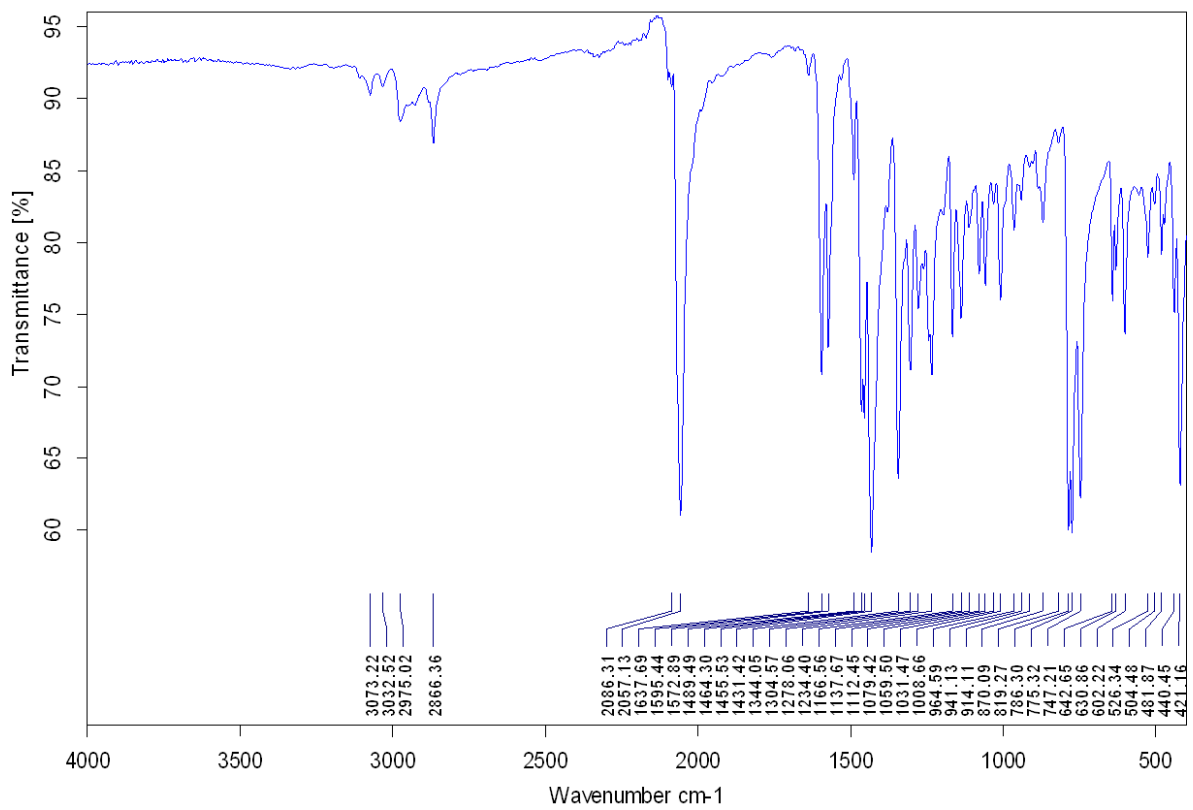


Figure22 : Spectre IR du la phase 3b

Afin de vérifier la coordination de l'anion NCS^- et du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine dans chaque phase ainsi que les différences existantes entre ces deux phases nous avons réalisé une étude structurale par DRX sur monocristal.

II-D-4-Caractérisation structurale des complexes **3a** et **3b**

Les deux phases **3a** et **3b**, ont été étudiées par diffraction de rayons X, les mesures cristallographiques ont été effectuées à la température ambiante et à 170 K. Les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents sont consignés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Principaux paramètres structuraux et résultats des affinements pour les composés **3a** et **3b** à 170 K.

Complexes	[Fe(dppa) ₂ (NCS) ₂] 3a	[Fe(dppa) ₂ (NCS) ₂] 3b
Température(K)	170	170
Formule brute	C ₂₈ H ₃₀ Fe N ₈ S ₂	C ₂₈ H ₃₀ Fe N ₈ S ₂
Forme	Rectangulaire	Prisme
M (g.mol ⁻¹)	598.57	598.57
Système	Orthorhombique	Triclinique
Groupe d'espace	P c c n	P -1
a (Å)	11.1465(3)	9.1603(7)
b (Å)	11.9640(4)	10.1973(9)
c (Å)	21.1526(6)	16.8680(12)
α(°)	90	89.911(6)
β(°)	90	89.874(6)
γ(°)	90	67.590(8)
V (Å ³)	2820.84(15)	1456.7(2)
Z	4	2
Couleur	Rouge	Rouge
R1	0.0436	0.0582
R2	0.1121	0.1288

GOF	1.082	1.063
-----	-------	-------

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}$$

$$R2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$GOF = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{obs} - N_{var})} \right\}^{1/2}$$

Bien que les deux phases présentent la même formule chimique $[Fe(dppa)_2(NCS)_2]$, elles cristallisent dans des systèmes cristallins différents. Il s'agit de deux composés polymorphes $[Fe(dppa)_2(NCS)_2]$ (**3a**) et $[Fe(dppa)_2(NCS)_2]$ (**3b**). La phase **3a** cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pccn$. La phase **3b** cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P_21 . Les phases **3a** et **3b** présentent une coloration rouge à basse température. A la température ambiante la coloration évolue au jaune pour le composé **3a** et à l'orange foncé pour le composé **3b**.

L'unité asymétrique, déduite des mesures cristallographiques, de **3a** est constituée d'un cation Fe (II), deux Co-ligands dppa coordonnés en position cis et deux anions isothiocyanates NCS^- coordonnés en position cis (figure 23).

L'unité asymétrique de **3b** (figure 24) comporte les mêmes entités que **3a**, deux ligands dppa coordonnés en position cis et deux anions isothiocyanates NCS^- coordonnés également en position cis.

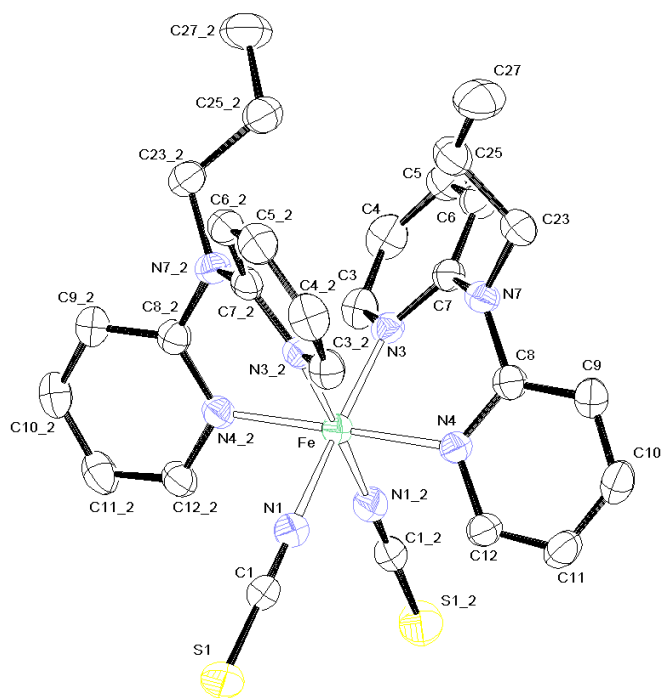


Figure 23. Représentation ORTEP de structure moléculaire de **3a**. Les ellipsoïdes représentent 40% de probabilité de présence des atomes.

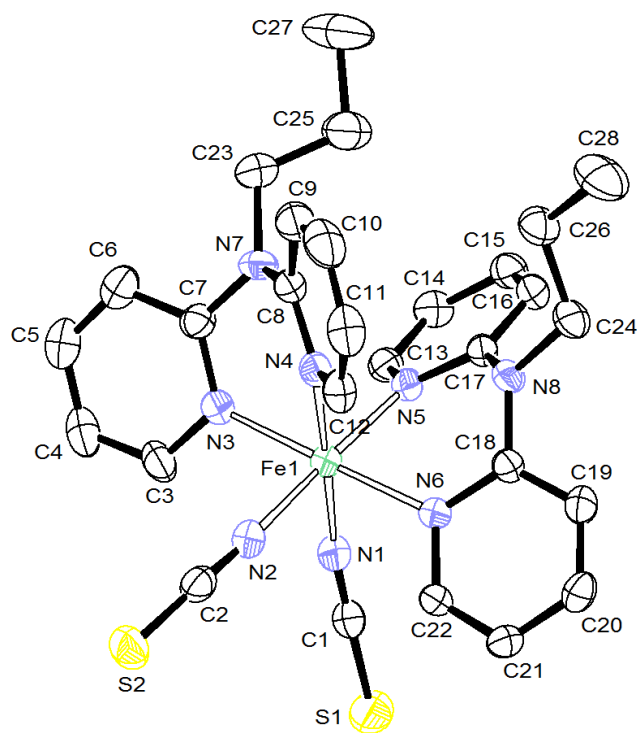


Figure 24. Représentation ORTEP de structure moléculaire de **3b** Les ellipsoïdes représentent 40% de probabilité de présence des atomes

Dans les deux cas, le cation fer (II) adopte un environnement pseudo-octaédrique de type FeN6 (figures 23 et 24), quatre atomes d'azote appartenant aux deux ligands dppa, présent dans la configuration cis, le ligand organique dppa intervient *via* ses deux atomes d'azotes en adoptant un mode de coordination bidentates (N3, N₃₋₂, N4 et N₄₋₂) pour **3a** et N3, N4, N5 et N6 pour **3b**, les deux autres atomes d'azotes provenant des deux ligands isothiocyanates adoptent un mode de coordination terminal de type "isothiocyanato" (lié par l'atome N),(N1 et N₁₋₂ pour **3a** et N1 et N2 pour **3b**. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par IR.

Outre les données nécessaires à la représentation de l'unité asymétrique l'étude cristallographique donne les distances métal-ligand ainsi que les angles de liaisons dans la sphère de coordination qui sont consignés dans le tableau 15.

Tableau 15. Distances (Å) et angles (°) dans la sphère de coordination du métal à 170 et 296K.

Distance (Å°)	3a		Distance (Å°)	3b	
Température(K)	170	296	Température(K)	170	296
Fe-N1	1.968(2)	2.137(3)	Fe1-N1	2.005(3)	2.123(3)
Fe-N3	1.990(2)	2.184(3)	Fe1-N2	2.004(3)	2.111(3)
Fe-N4	1.989(2)	2.204(2)	Fe1-N3	2.032(3)	2.175(3)
Fe-N1-2	1.968(2)	2.137(3)	Fe1-N4	2.017(3)	2.184(3)
Fe-N3-2	1.999(2)	2.184(3)	Fe1-N5	2.019(3)	2.174(3)
Fe-N4-2	1.989(2)	2.204(2)	Fe1-N6	2.034(3)	2.163(3)
<Fe-N>	1.982(2)	2.175(3)	<Fe-N>	2.018(3)	2.155(4)
Angles (°)	3a		Angles (°)	3b	
Température(K)	170	296	Température(K)	170	296
N1- Fe- N1-2	90.15(12)	91.21(17)	N1- Fe1- N2	89.70(12)	90.98(15)
N1-2- Fe- N3	87.72(8)	91.74(11)	N2 -Fe1- N4	89.40(11)	90.26(13)
N1- Fe- N3-2	87.92(8)	91.74(11)	N1- Fe1- N5	90.02(11)	89.69(13)
N3- Fe- N3-2	91.07(10)	92.04(11)	N2- Fe1- N3	88.16(11)	90.28(13)
N1-2- Fe- N4	91.67(8)	89.63(11)	N4- Fe1- N5	90.90(11)	89.54(12)
N1- Fe- N4	87.91(8)	88.98(9)	N1- Fe1- N3	93.52(11)	93.75(12)
N3- Fe- N4	94.21(7)	80.27(9)	N4- Fe1- N3	85.91(11)	80.52(11)
N3- Fe- N4-2	86.20(7)	95.15(9)	N5- Fe1- N3	93.73(10)	94.36(12)
N1- Fe- N4 -2	87.91(8)	89.63(11)	N1- Fe1- N6	87.23(11)	90.37(12)

N1-2- Fe- N4-2	91.67(8)	93.05(17)	N2- Fe1- N6	92.33(11)	94.85(13)
N3- Fe- N4-2	86.20(7)	95.15(9)	N4 -Fe1- N6	93.34(11)	95.22(12)
N3-2- Fe- N4-2	86.21(7)	80.27(9)	N5- Fe1- N6	85.78(10)	80.45(12)
Σ	25,79	41.08	Σ	27.66	39.87

On note que les distances Fe-N ligand (1,999 Å) du composé (**3a**) sont sensiblement plus longues que les distances Fe-N (anion) (1,968 Å) du composé (**3a**). Les moyennes $\langle \text{Fe-N} \rangle$ (1,982(3)Å) (**3a**) et 2,018(3) Å (**3b**) indiquent qu'à 170 K, le cation fer (II) est dans l'état BS, en accord avec la coloration rouge des cristaux pour cette famille de composés [38]. L'examen des angles de liaison dans l'octaèdre de coordination montre que de nombreux angles s'éloignent de la valeur attendue pour un octaèdre régulier (90°), entraînant des valeurs relativement élevées du paramètre Σ à la température ambiante par rapport à celles des basses températures (Tableau 16).

Cependant la variation, relativement faible, du paramètre de distorsion pendant la transition de spin $\Delta\Sigma = 15,29$ pour le composé 3a et $\Delta\Sigma = 12,21$ pour le composé 3b traduit une faible déformation de leurs sphères de coordination.

Elles ne sont nettement plus faibles que celle calculée pour le dérivé **1** ($\Delta\Sigma=28$). Ce qui indique que la majorité des contraintes observées dans leurs sphères de coordination est générée par la structure du ligand dppa. Notons également que l'angle SCN-Fe-NCS, qui est de 90,18° (1) dans **3a** et 89,69° (1) dans **3b** suggère une répulsion entre les groupements NCS⁻. Par ailleurs les valeurs des distances moyennes des longueurs de liaison Fe-N ainsi que celles de l'expansion du paramètre Σ (tableau 16) sont en accord avec les données caractéristiques d'une transition de spin.

Tableau 16. Distance moyenne de $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ et paramètre de distorsion du complexe **3a** et **3b** à 170 K et à 296 K.

Composé	3a		3b	
	170	296	170	296
Température(K)	170	296	170	296
$\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle (\text{Å})$	1.982(3)	2.175(3)	2.018(3)	2.155(3)
Σ	25,79	41.08	27,66	39.87
Etat de spin	BS	HS	BS	HS

Le changement de couleur (figure 25) des cristaux qui sont rouges à basse température pour les deux complexes et qui passent à 296 K au jaune pour le composé **3a** et à l'orange pour le composé **3b** plaide en faveur d'une transition de spin dans ces deux composés.

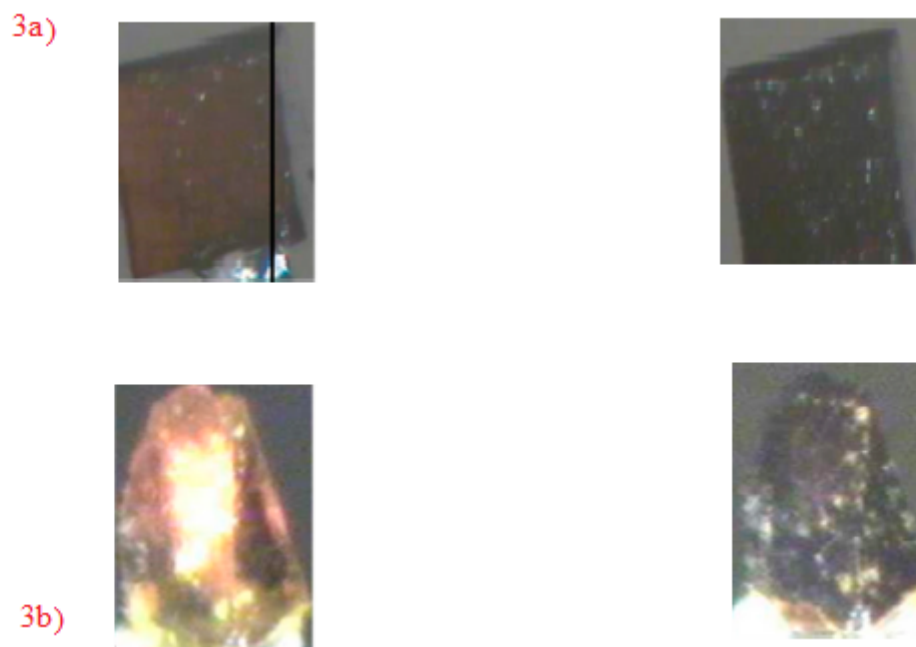


Figure 25. Changement de coloration de deux phases **3a** et **3b** à 296K et 170K

II-D-5-Interactions intermoléculaires.

L'étude de l'empilement intermoléculaire consiste à chercher la présence de liaisons hydrogène et également d'interactions à caractère π .

II-D-5-1-Interactions à caractère hydrogène

✚ Dans le composé **3a**

La cohésion dans le cristal est assurée essentiellement par des interactions de type S...H et interactions π - π entre les cycles pyridine du ligand dppa.

Les contacts S...H (S1...H9 et S1,2...H9,2) connectent les monomères de fer (II) entre eux dans le composé **3a**. Les liaisons hydrogène se forment entre un hydrogène aromatique d'un fragment pyridine du ligand dppa en position méta par rapport à l'atome N et un soufre d'un groupement thiosulfate. On constate que chaque molécule de **3a** est en interaction avec deux molécules voisines (figure 26).

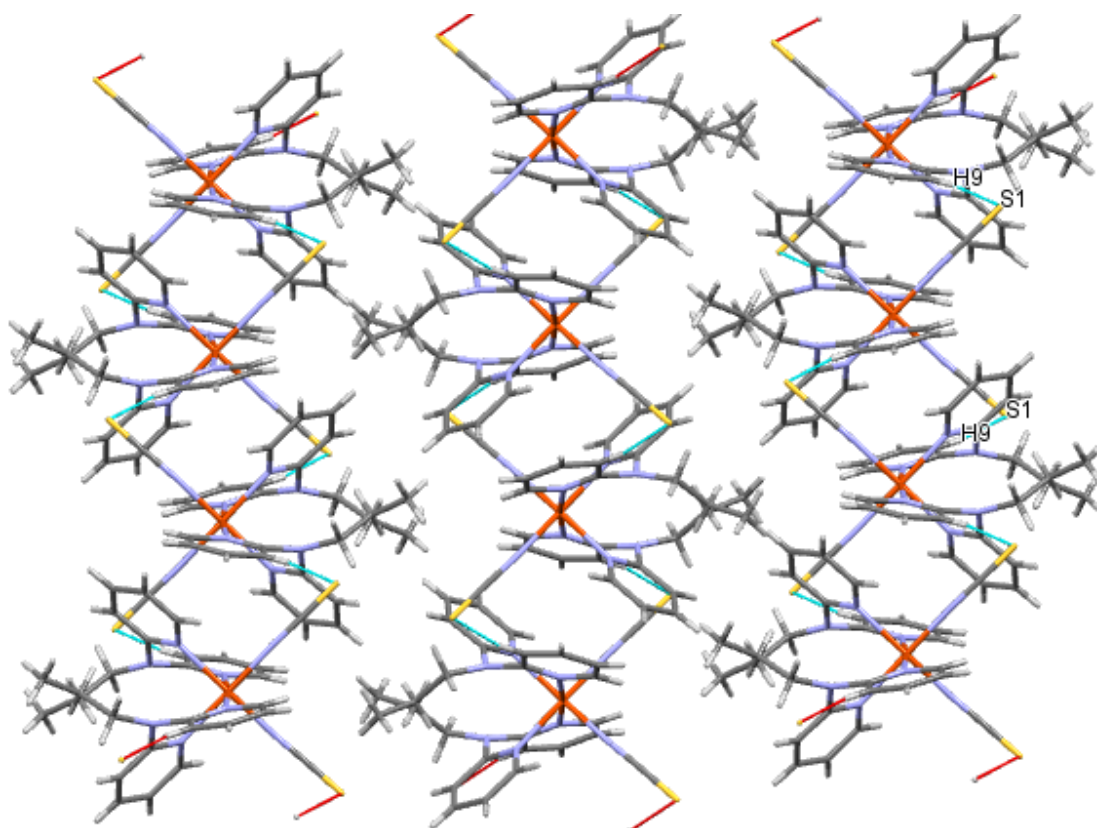


Figure 26. Représentation des contacts intermoléculaires dans le composé **3a**

Par ailleurs les liaisons hydrogène entre les molécules du composé **3a** génèrent une chaîne, dans laquelle la distance entre les centres métalliques Fe...Fe est de l'ordre de 8,177 Å (figure 27).

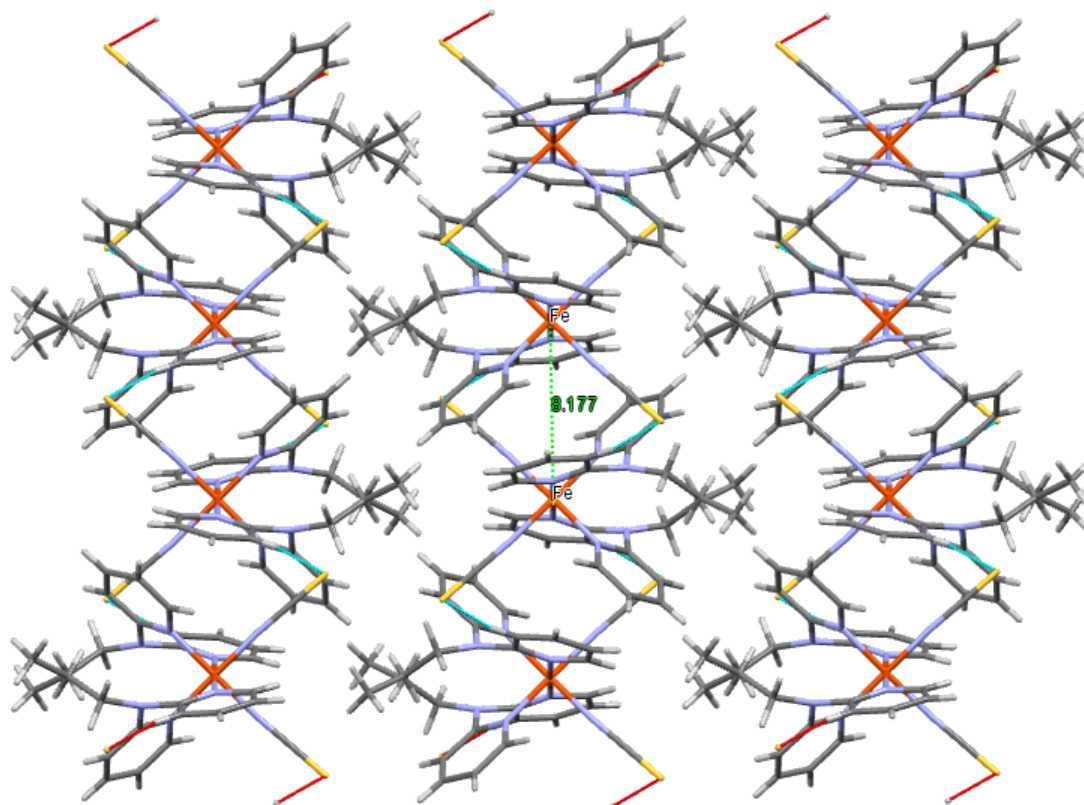


Figure 27. Distances minimale Fe...Fe dans le réseau générées par les liaisons hydrogène dans **3a**.

✚ Dans le composé **3b**

Dans le composé **3b** (figure.30) les contacts S...H (C11—H11...S1, C19—H19...S1 et C6—H6...S2) connectent les monomères de fer (II) entre eux.

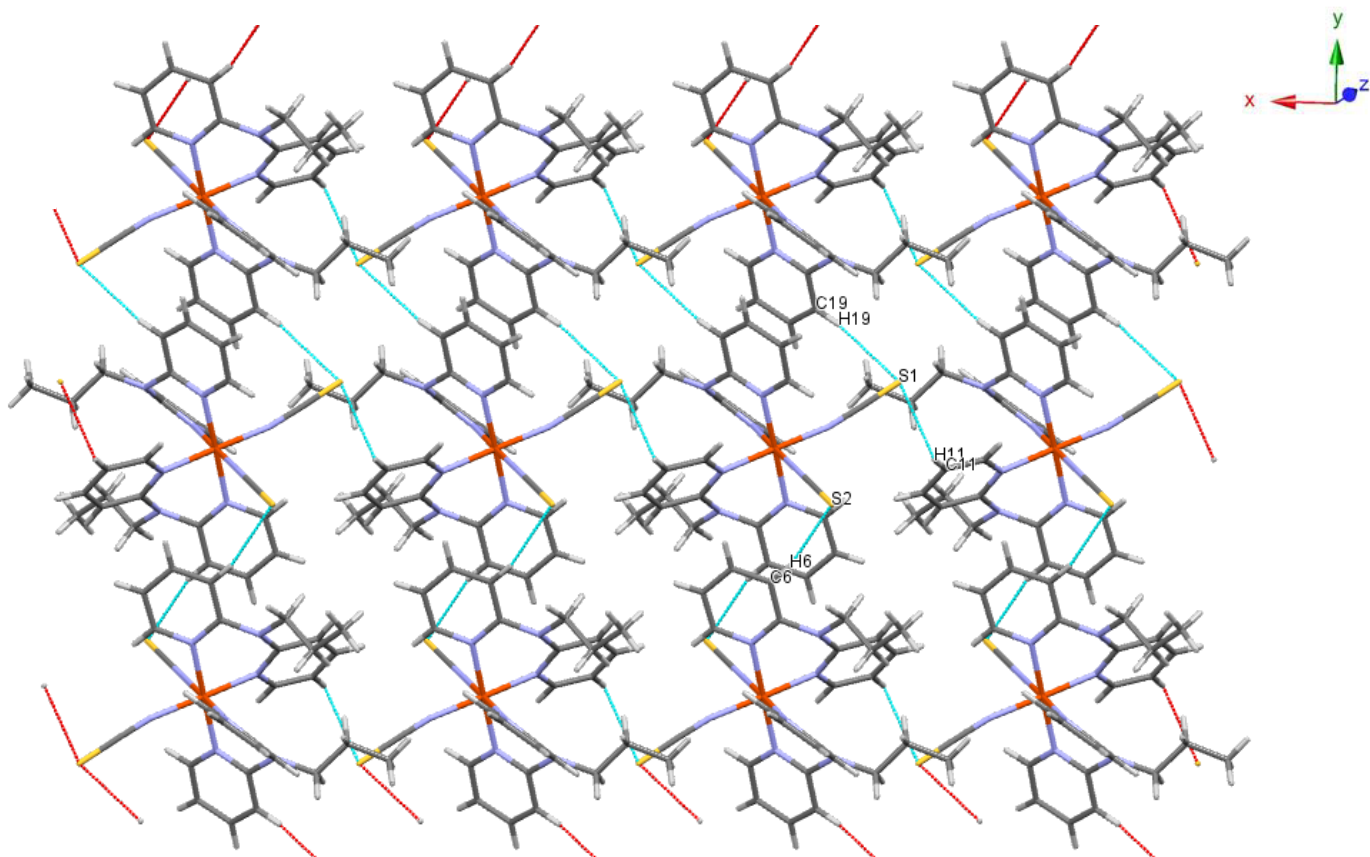


Figure 28. Chaînes parallèles formées par les liaisons hydrogène pour la phase **3b**.

On remarque sur la (Figure 28) que les liaisons hydrogène dans la phase **3b** génèrent un réseau tridimensionnel de cations métalliques, chaque molécule du composé **3b** est en interaction avec trois molécules adjacentes. La distance minimale entre les centres paramagnétiques Fe(II)...Fe(II) est de l'ordre de 8,51Å (figure 29), cette distance est plus longue que celle observée pour la phase **3a** (8,177Å).

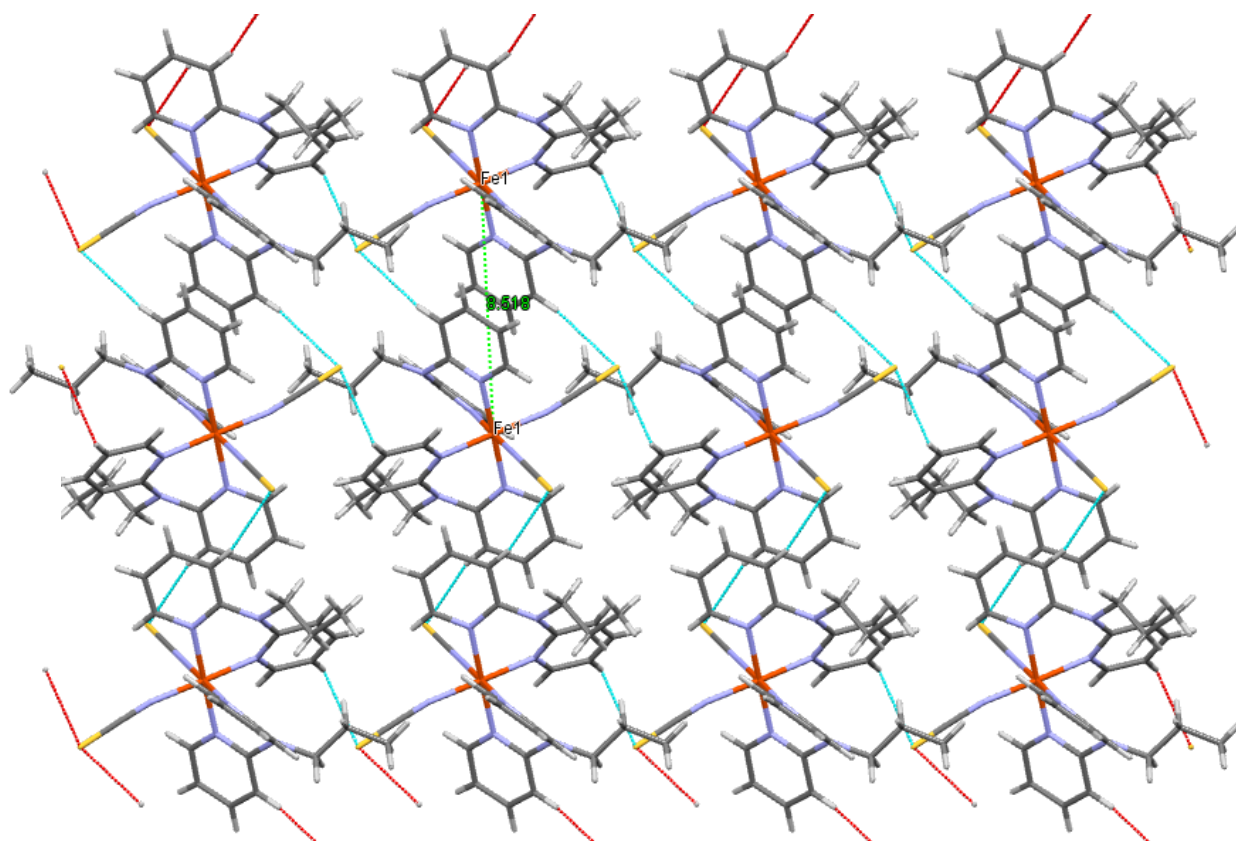


Figure 29. Distances minimale Fe...Fe générées par les liaisons hydrogène dans **3b**.

II-D-5-2-Interactions à caractère π entre ligands dppa

✚ Dans le composé **3a**

Dans le dérivé **3a** à 170 K, un recouvrement de type décalé (Figure 26) est observé entre les groupements pyridine du monomère voisin, caractérisé par une distance [C...C] longue de 3,792 Å. A 296 K, les cycles sont significativement plus éloignés, les distances C...C étant alors légèrement plus longues (4,149 Å).

Les distances qui séparent les molécules adjacentes dans l'empilement moléculaire varient entre 3,792 et 3,820 Å (figure 31). Ces valeurs indiquent que les interactions à caractère π - π entre ligands dppa sont faibles.

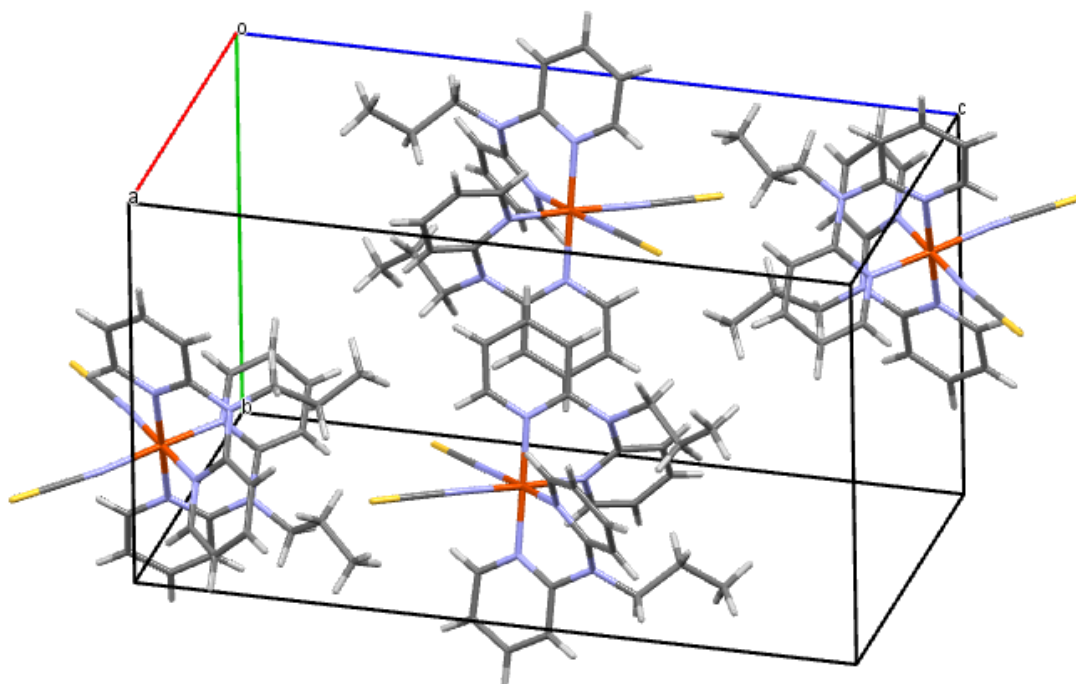


Figure 30: Représentation de la maille et des quatre motifs de la phase **3a**.

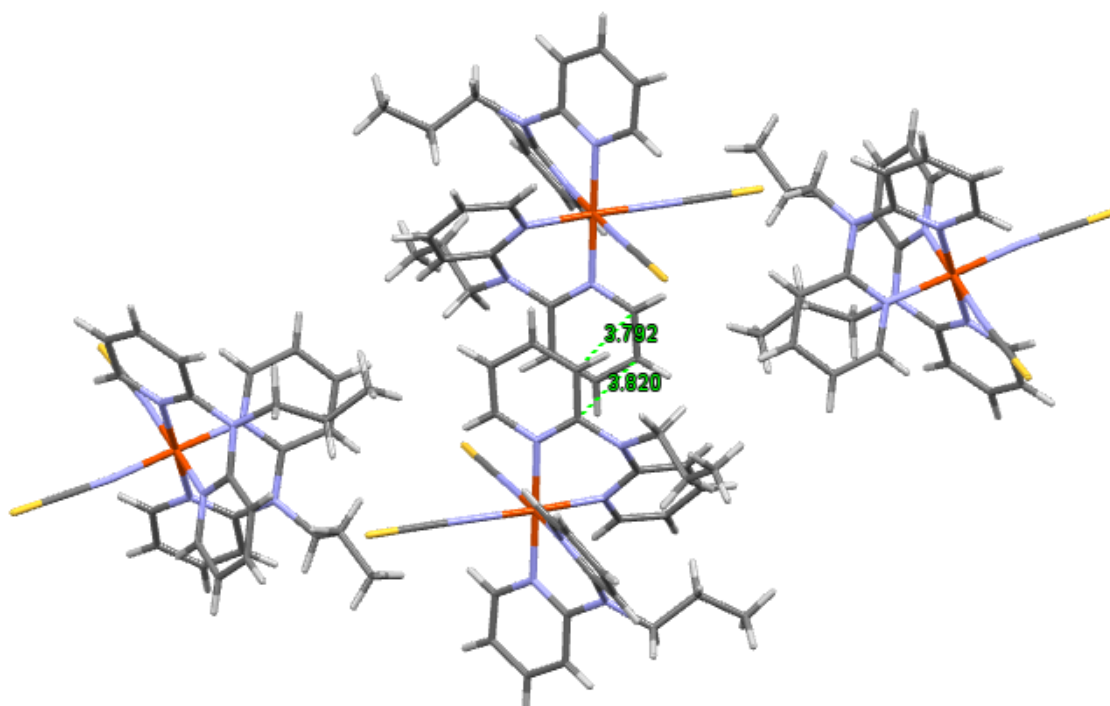


Figure 31. Recouvrement décalé observé dans le complexe **3a** et les interactions de type π - π entre noyaux pyridines de molécules voisines à 170 K.

✚ Dans le composé **3b**

Concernant la phase **3b** l'étude de l'empilement moléculaire dans la maille montre l'existence de faibles interactions à caractère π entre ligands dppa de molécules adjacentes.

Dans l'empilement moléculaire de la phase **3b** (figure 33) les plus courtes distances C...C entre les noyaux pyridines de molécules adjacentes sont situées à $4,19\text{\AA}$ à 170 K valeurs caractéristiques d'interactions à caractère π faible. On peut donc conclure à l'existence d'interactions intermoléculaires de type π - π plus faibles dans la phase **3b** par rapport à la phase **3a**.

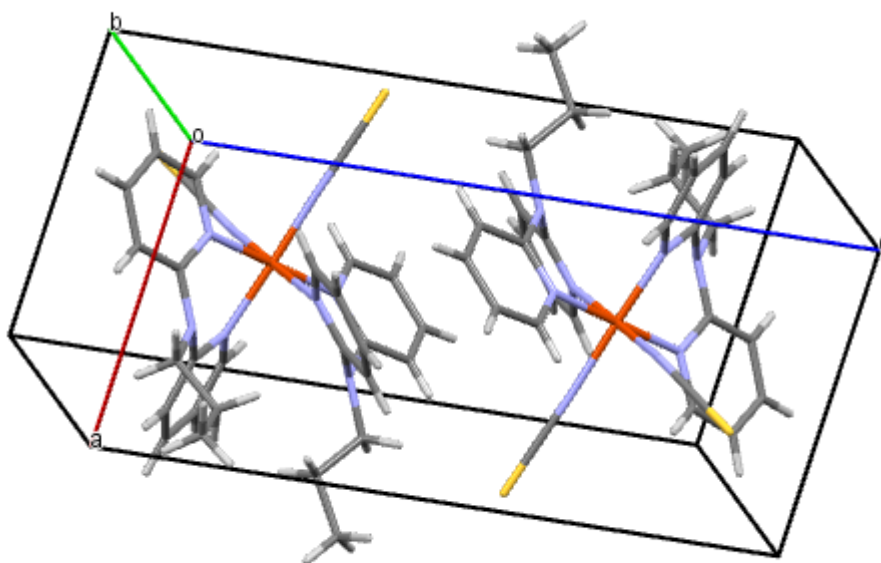


Figure 32 : Représentation de la maille et des motifs de la phase **3b**.

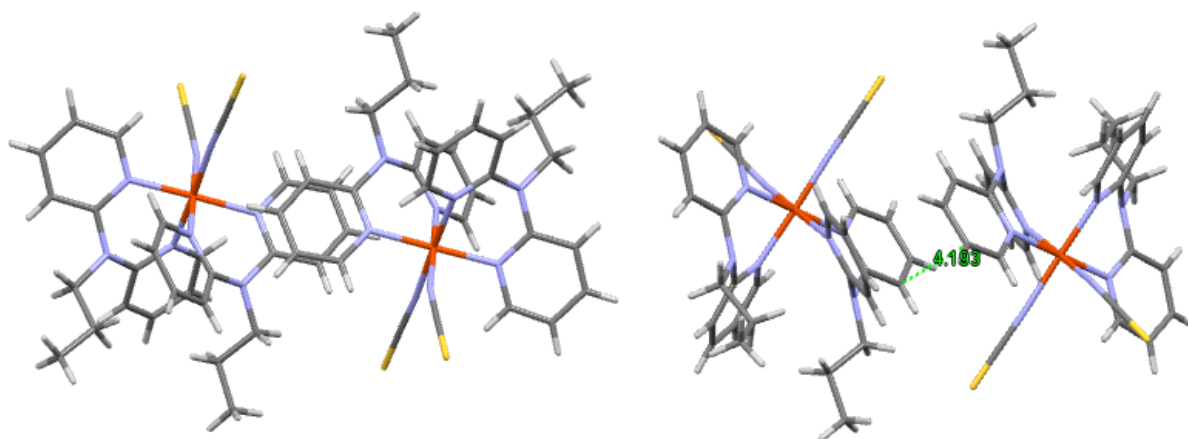


Figure 33. Recouvrement observé dans le complexe **3b** et les distances entre noyaux pyridines des complexes voisins à 170 K.

Tableau 17. Interactions inter-chaînes dans les phases **3a** et **3b** à 170K

Complexe	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
3a	C6—H6...S1	0.950	3.105	3.769	156.01
	C9—H9-2...S1-2	0.950	2.970	3.811	156.01
3b	C11—H11...S1	0.951	2.886	3.782	130.83
	C19—H19...S1	0.950	3.028	3.677	168.07
	C6—H6...S2	0.950	2.898	3.782	163.71

Compte tenu des valeurs des distances consignées dans le tableau 17 et selon la classification de STEINER les interactions type hydrogène sont faibles dans les composés **3a** et **3b**. Par ailleurs les interactions π - π qui varient entre 3,792 et 3,820 Å et de 4,19A° respectivement pour les composés **3a** et **3b** témoignent de l'existence d'interactions intermoléculaires de type π - π faibles dans ces complexes.

II-D-6-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin des dérivés **3a** et **3b**

Les études magnétiques des deux phases (**3a** et **3b**) ont été réalisées entre 300 K et 2 K. Les résultats sont présentés, sur la (figure 34), sous forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température (T), χ_m étant la susceptibilité magnétique molaire.

Les phases **3a** et **3b** présentent des comportements magnétiques qui se ressemblent. En effet, l'allure de la courbe $\chi_m T = f(T)$ est similaire dans les deux cas.

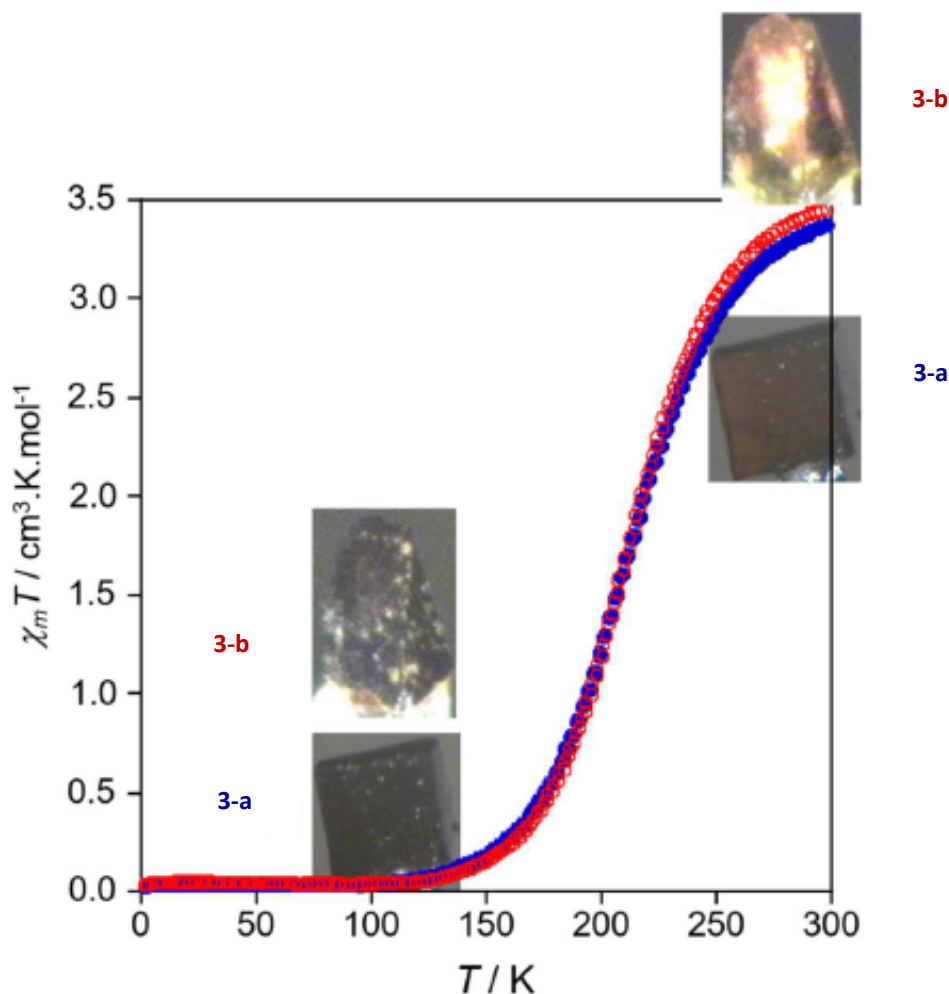


Figure 34.Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T des complexes **3a** et **3b**.

Pour les deux dérivés **3a** et **3b**, la valeur du produit $\chi_m T$ est de $3,337 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $3,462 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K respectivement. La valeur du produit $\chi_m T$ observée pour le dérivé **3a** est légèrement inférieure à celle observée pour le dérivé **3b**. Ces valeurs sont plus élevées que la valeur de spin seul calculée pour un ion de Fe(II) à haut spin magnétiquement isolé ($\chi_m T = 3,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S = 2$, $g = 2$), avec des facteurs g de 2,12 ou 2,15 respectivement. De telles valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les complexes de Fe(II) en coordinance pseudo-octaédrique [10,26-28]. On note sur la (figure 34) que la valeur du produit $\chi_m T$ décroît faiblement jusqu'à 250 K, puis elle diminue graduellement jusqu'à 130 K pour les deux phases et il atteint une valeur quasi-nulle en-dessous de 130 K, caractéristique de l'état bas spin (BS) du cation Fe(II). Ce comportement magnétique est en accord avec la présence dans le complexe d'une transition de spin complète et graduelle caractérisée par une température de transition de ($T_{1/2} = 211 \text{ K}$ pour la phase **3a** et $T_{1/2} = 212 \text{ K}$ pour la phase (**3b**). L'allure des courbes des produits $\chi_m T$ en fonction de la température montre des transitions de

spin assez graduelles pour les deux phases **3a** et **3b**, Ces transitions de spin graduelles peuvent être attribuées à l'absence d'interactions intermoléculaires fortes. Par ailleurs il apparaît que le champ des ligands qui règne autour du cation Fe(II), compte tenu des valeurs du début de la TS 130K, 150K et 170K respectivement pour les composés **3(3a et 3b)**, **2** et **1**, est nettement plus faible dans ces deux composés par rapport aux composés **2** et **1**.

II-D-7-Etude calorimétrique du complexe [Fe (dppa)₂(NCS)₂]

Une étude calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a été réalisée sur le complexe **3** (mélange des composés **3a** et **3b**) dans l'intervalle de température 290-160. Un pic exothermique situé à 210,39 K apparaît lors du chauffage de l'échantillon et un pic endothermique apparaît à T = 213.85K lors de son refroidissement (Figure 35).

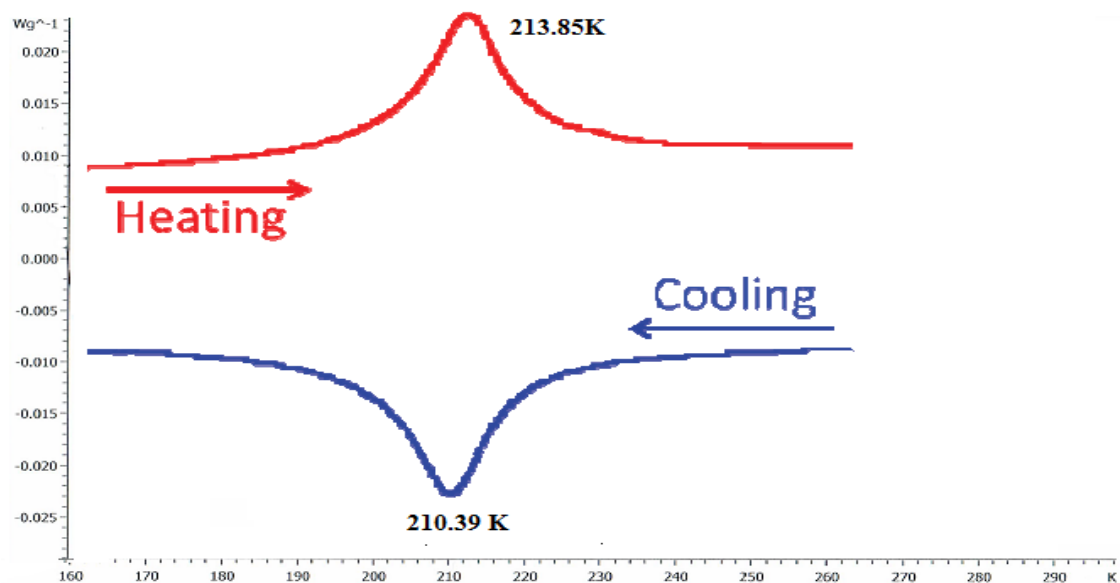


Figure 35. Le profil de DSC du composé **3** (deux phases) avec une vitesse de balayage 4 K/min.

Un tel comportement thermique du composé **3** confirme la présence de la transition de spin observée lors de la variation thermique du produit $\chi_m T$ (figure 34). Les maximums des pics thermiques mettent en évidence un décalage d'environ 3K entre le processus de chauffage et celui du refroidissement de l'échantillon.

II-D-8-Relations structures - propriétés magnétiques.

Les distances $\langle \text{Fe-N} \rangle$ (Å) à l'état HS et BS sont conformes à celles rapportées dans les tables ^[25] 1,96 Å et 2,18 Å. Par ailleurs l'augmentation du paramètre de distorsion Σ (°) pour les composés **3a** et **3b** (Tableau 19) sont conformes à l'apparition d'une TS dans ces composés.

Tableau 19 : Principales caractéristiques structurales de chaque complexe à différentes températures.

Complexes	T(K)	Groupe d'espace	$\langle \text{Fe-N} \rangle$ (Å)	Σ (°)	Etat de spin
3a	170	P c c n	1.982(3)	25,79	BS
	296	P c c n	2.174(3)	41.08	HS
3b	170	p-1	2.018(3)	27,66	BS
	296	p-1	2.155	39.87	HS

Cependant les valeurs des coefficients de distorsion $\Delta\Sigma=15,29$ pour le composé **3a** et $\Delta\Sigma=12,21$ pour le composé **3b** ne sont pas importantes. Elles traduisent une faible déformation des sphères de coordination lors de la transition de spin. De telles valeurs suggèrent que le ligand dpma est moins contraignant que le ligand dpma. En outre il faut rappeler comme nous l'avons souligné plus haut dans le texte les faibles interactions intermoléculaires de type hydrogène et de type $\pi \pi$. En outre les centres métalliques Fe...Fe sont très distants les uns des autres (8.177Å) pour le composé **3a** et (8,51Å) pour le composé **3b** pour générer une coopérativité. Par ailleurs la TS a engendré des modifications structurales dans les composés **3a** et **3b** (Tableau 18)

Tableau 18. Évolutions thermiques des paramètres de mailles autour de la transition pour les phases **3a** et **3b**.

	3a		3b	
T/K (état de spin)	296 (HS)	170 (BS)	296 (HS)	170 (BS)
Couleur	Jaune	Rouge	Orange	Rouge
M/g.mol-1	598.75	598.75	598.75	598.75
Groupe d'espace	P c c n		P-1	
a / Å	11.5110(6)	11.1465(3)	9.1819(4)	9.1603(7)
Variation du HS au BS	-3.16%		-0.23	
b / Å	12.3330(5)	11.9640(4)	9.9566(4)	10.1973(9)
Variation du HS au BS	-2.99%		+2.41%	
c / Å	21.6844(10)	21.1465(3)	17.2697(5)	16.8680(2)
Variation du HS au BS	-2.48%		-2.32%	
Volume/Å ³	3078.43(2)	2820.84(15)	1465.37	1456.7(2)
Variation du HS au BS	-8.36%		-0.6%	

On note une diminution des paramètres a, b et c (3,16 %, 2,99% et 2,48%) pour la phase **3a**. Ces modifications anisotropes induisent une diminution importante 8,36 % du volume de la maille lors de la transition HS→BS. Concernant la phase **3b** on observe une augmentation notable du paramètre b (2,41 %) qui compense la contraction du plan c, a. Au final on observe une légère diminution de 0,6% du volume de la maille du composé **3b** lors de la transition HS→BS.

La transition de spin n'engendre pas de transition structurale dans les composés **3a** et **3b**. En effet à l'état HS et à l'état BS le composé **3a** cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P1 et le composé **3b** cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace Pccn. Ce qui laisse à penser que le ligand neutre dppa applique une faible contrainte sur la sphère de coordination du cation Fe(II) des composés **3a** et **3b**.

Conclusion Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité du ligand 2,2'-dipyridyl -N-méthylamine (dpma), neutre 2,2'-dipyridyl -N-éthylamine (dpea) et 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa) vis-à-vis de l'ion Fe(II) en présence de l'anion NCS^- . Nous avons obtenu les composés suivants : $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2]$ (1), $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2]$ (2), $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{CNS})_2]$ (3a) et $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{CNS})_2]$ (3b).

Nous avons présenté leurs synthèses, leurs cristallogénèses, leurs caractérisations structurales et ainsi que les propriétés magnétiques des complexes. Ces résultats montrent que l'anion NCS^- en présence de ligands portant des groupements alkyles permet d'obtenir des complexes ayant des architectures originales. L'anion NCS^- se coordine en mode terminal quel que soit le ligand utilisé dans les complexes. Quant aux ligands dpma, dpea et dppa ils se coordinent en mode chélate.

L'examen des résultats montre que moins la chaîne est longue plus la contrainte sur la sphère de coordination est importante. En effet le coefficient de distorsion est plus important pour le composé contenant le dpma $\Delta\Sigma = 28$ que celui contenant le dppa $\Delta\Sigma = 15,29$ (3a) et 12,21 (3b). On le constate également au niveau des mailles cristallines, moins la chaîne est longue plus la maille des composés est contractée. En effet les composés (2) et (3a) cristallisent dans le système orthorhombique avec le même nombre de motifs, le volume de la maille du dpea ($2583,35 \text{ \AA}^3$) est plus petit que celui du dppa ($2820,84 \text{ \AA}^3$). Il en est de même pour le dpma (1) et le dppa (3b) qui cristallisent dans le système triclinique avec le même nombre de motifs. Le volume du composé dpma ($1235,68 \text{ \AA}^3$) est plus petit que celui ($1456,7 \text{ \AA}^3$) du composé du dppa. Il faut préciser que les valeurs ci-dessus correspondent à la température de 170K. Lors de la TS (296K) ces volumes augmentent tout en conservant l'ordre de grandeur, mais aucune transition structurale n'est apparue pour aucun des quatre composés étudiés.

On constate par ailleurs sur les figures 10, 19 et 34 que la transition de spin commence à 170K pour le composé contenant le dpma alors que pour le composé contenant le dppa la température du début de la TS n'est qu'à 130K. On constate que moins la chaîne est longue plus le champ des ligands est fort. En outre il semble qu'il y ait une corrélation directe entre la force du champ des ligands et la température $T_{1/2}$, plus le champ est fort plus la température $T_{1/2}$ est élevée.

Les TS des quatre composés sont graduelles. Cependant celles des composés (1) et (2) sont plus lentes que celle des composés (3a et 3b). En effet si on calcule ΔT qui sépare $T_{1/2}$ et T^* ($T^* \approx$ température du début de la TS) on trouve les valeurs $\Delta T = 90^\circ$ pour le composé (1),

$\Delta T = 79^\circ$ pour le composé (**2**) et environ $\Delta T = 18^\circ$ pour les composés (**3a** et **3b**) cinq fois inférieure à celle du composé (**1**).

En revanche il n'y a aucune corrélation entre la longueur de la chaîne alkyle et certaines caractéristiques des sphères de coordination dans les complexes étudiés telles que les angles N-C-S, les angles N_1FeN_2 , l'interaction $\pi-\pi$, les interactions à caractère hydrogène. En effet les angles N-C-S sont proches de la linéarité quelle que soit la longueur de la chaîne. Il en est de même pour les longueurs $\pi-\pi$, elle est de 4,09 Å pour le dpma, elle diminue à 3,61 Å pour le dpea pour monter à 4,19 Å (**3b**) en passant par 3,72 Å (**3a**) pour le dppa. Pareillement pour les angles N_1FeN_2 leur évolution est indépendante de la longueur de la chaîne alkyle.

Pour ces composés les distances Fe...Fe sont comprises entre 8,177 et 8,51 Å ce qui traduit une faible coopérativité entre les centres métalliques au sein de ces systèmes. D'où la transition graduelle pour les quatre composés. Il ressort de l'ensemble de ces résultats que l'encombrement stérique a une incidence directe sur certaines caractéristiques des complexes alors qu'il est sans effet sur d'autres.

Bibliographies

- [1] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1359-1361.
- [2] P. Gütllich, H.A. Goodwin, *Top Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 23-47.
- [3] E. Coronado, J.-R Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, *P. Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359.
- [4] a) J. Olguin, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203. (d) M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119.
- [5] E. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, H. S. van der Zant, *J. Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545.
- [6] F. Gütllich, A-B.Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342.
- [7] Z-Y. Li, J-W. Dai, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 12948.
- [8] A.Gaspar, B.; Agustí, G.; Martínez, V.; Muñoz, M. C.; Levchenko, G.; Real, J. A. Spin crossover behavior in the iron(II)-2,2-dipyridilamine system: Synthesis, X-ray structure and magnetic studies. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4089–4094
- [9] A.Gaspar, B.; Ksenofontov, V.; Real, J. A.; Gütllich, P. Coexistence of spin-crossover and antiferromagnetic coupling phenomena in the novel dinuclear Fe(II) complex [Fe(dpa)(NCS)₂]₂bpym. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385-391
- [10] K.Nebbali; Mekuimemba, C. D.; Charles, C.; Yefsah, S.; Chastanet, G.; Mota, A. J.; Colacio, E.; Triki, S. One dimensional Thiocyanato-Bridged Fe(II) Spin Crossover Cooperative Polymer With Unusual FeN₅S Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12338–12346.
- [11] M.Yamasaki ; Ishida, T. First Iron(II) Spin-crossover Complex with an N5S Coordination Sphere. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 920–921.
- [12] C.D Mekuimemba ; Conan, F.; Mota, A.J.; Palacios, M.A.; Colacio, E.; Triki, S. On the Magnetic Coupling and Spin Crossover Behavior in Complexes Containing the Head-to-Tail [FeII2(-SCN)₂] Bridging Unit: A Magnetostructural Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2184–2192.

- [13] H. Paulsen; Grünsteudel, H.; Meyer-Klaucke, W.; Gerdan, M.; Grünsteudel, H.F.; Chumakov, A.I.; Rüffer, R.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A.X. The spin-crossover complex [Fe(tpa)(NCS)₂]. *Eur. Phys. J.* **2001**, B23, 463–472.
- [14] Milin, E.; Belaïd, S.; Patinec, V.; Triki, S.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Dinuclear Spin-Crossover Complexes Based on Tetradentate and Bridging Cyanocarbon Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9038–9046.
- [15] J.G. Park; Jeon, I.-R.; Harris, T.D. Electronic Effects of Ligand Substitution on Spin Crossover in a Series of Diiminoquinonoid-Bridged FeII 2 Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 359–369.
- [16] Wei, R.-J.; Li, B.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. Making Spin-Crossover Crystals by Successive Polymorphic Transformations. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1170–1172.
- [17] Wei, R.-J.; Huo, Q.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Spin-Crossover FeII₄ Squares: Two-Step Complete Spin Transition and Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8940–8943.
- [18] Li, B.; Wei, R.-J.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. Solvent-Induced Transformation of Single Crystals of a Spin-Crossover (SCO) Compound to Single Crystals with Two Distinct SCO Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1558–1566.
- [19] Some reviews: a) R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen and W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 6, 407–445. b) *Chemistry of Pseudohalides*, ed. A. M. Golub, H. Kohler, V. V. Skopenko, Elsevier, Amsterdam, p. 1986. c) M. Kabesoba, J. Gazo, *Chem. zvesti* 34 (6) 800–841 (1980) d) J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 105, 77–133.
- [20] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 100, 403–425.
- [21] M. J. Rauterkus,; Fakih, S.; Mock, C.; Puscasu, I.; Krebs, B. Cisplatin analogues with 2,2-dipyridylamine ligand and their reactions with DNA model nucleobases. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 355–365.
- [22] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76.
- [23] M. Bette, Tim Kluge, J. Schmidt, D. Steinborn, *Organometallics*, 2013, 32 (7), 2216.
- [24] S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry. Coordination Chemistry Approach*, 1996, Oxford University Press.
- [25] Distribution des distances Fe-N moyennes pour les complexes du Fe(II). (CSD-Octobre 2007)

- [26] S. Matar, F.; Guionneau, P.; Guillaume Chastanet, G. Multiscale Experimental and Theoretical Investigations of Spin Crossover FeII Complexes: Examples of [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 4007–4027
- [27] A.B Gaspar; Agustí, G.; Martínez, V.; Muñoz, M.C.; Levchenko, G.; Real, J.A. Spin crossover behaviour in the iron(II)-2,2-dipyridilamine system: Synthesis, X-ray structure and magnetic studies. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4089–4094.
- [28] A.B Gaspar ; Ksenofontov, V.; Real, J.A.; Gülich, P. Coexistence of spin-crossover and antiferromagnetic coupling phenomena in the novel dinuclear Fe(II) complex [Fe(dpa)(NCS)₂]₂bpy. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385–391.
- [29] F. Berezovsky, A. A. Hajem, S. Triki, J. Sala-Pala, P. Molinie, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 8.
- [30] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1175 ; G. De Munno, W. Ventura, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1458.
- [31] G. De Munno, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 121.
- [32] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Letard, D. Chasseau, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 97–128.
- [33] A. Y. Verat, N. Ould-Moussa, E. Jeanneau, B. Le Guennic, A. Bousseksou, S. A. Borshch, G. S. Matouzenko, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 10070–10082.
- [34] J. Klingele, D. Kaase, M. H. Klingele, J. Lach, S. Demeshko, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1689–1691.
- [35] H. S. Scott, T. M. Ross, N. F. Chilton, I. A. Gass, B. Moubaraki, G. Chastanet, N. Paradis, J.-F. Letard, K. R. Vignesh, G. Rajaraman, et al., *Dalton Trans.* **2013**.
- [36] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edinburgh University Press, **1967**.
- [37] G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5869–5879.
- [38] P. Guionneau ; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeII_n(NCS)₂] Complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
- [39] M. Marchivie.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Towards direct correlation between spin crossover and structural properties in iron II complexes. *Acta Cryst. B* **2003**, *59*, 479–486.

Chapitre III

Etude du système Fe/dpaR/dca⁻

(R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇)

Introduction

III-A-Etude du système $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2](\text{ClO}_4)_2$ **4**

III-A-1- Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2](\text{ClO}_4)_2$ **4**

III-A-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **4**

III-A-3- Caractérisations structurales du dérivé $[\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ **4**

III-A-4- Empilements intermoléculaires dans le composé **4**

III-A-4-1- Interactions à caractère hydrogène

III-A-4-2- Etude du recouvrement entre ligands dpma

III-A-5- Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé **4**

III-A-6- Relation structure –propriétés magnétiques

III-B-Etude du système $[\text{Fe}(\text{II})(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$

III-B-1- Cristallogenèse du composé $[\text{Fe}(\text{II})(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$ **5**

III-B-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **5**

III-B-3- Caractérisations structurales du composé **5**

III-B-4- Empilements intermoléculaires dans le composé **5**

III-B-4-1- Interactions à caractère hydrogène

III-B-4-2- Interrelation à caractère π - π

III-B-5 -Evolution thermique des propriétés structurales du composé **5**.

III-C- étude du système $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$

III-C-1- Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$

III-C-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge

III-C-3- Caractérisation structurale des phases **6A** et **6B**

III-C-4- Empilements intermoléculaires

III-C-4-1- Interactions à caractère hydrogène dans le composé **6A**

III-C-4-2- Interactions à caractère hydrogène dans le composé **6B**

III-C-4-3-Interactions à caractère π - π dans le composé **6A**

III-A-4-4-Interactions à caractère π - π dans le composé **6B**

III-C-5-Propriétés magnétiques et évolution thermique du paramètre de maille

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les propriétés structurales et magnétiques d'une série de complexes à base de l'anion NCS^- et des co-ligands neutres dpma, dpea et dppa. Le caractère discret des dérivés obtenus dans le chapitre II, permet de conclure que leurs propriétés de transition de spin sont gouvernées par des interactions intermoléculaires (ponts hydrogène et recouvrements de type π - π) qui sont généralement difficiles à contrôler. Pour cela dans ce chapitre, nous avons envisagé de remplacer le monoanion NCS^- par l'anion dicyanamide (dca^-)^[1], comportant plus d'atomes donneurs que le NCS^- et par conséquent potentiellement plus coordinant. Cette différence pourrait être à l'origine d'une plus grande connectivité qui est nécessaire pour générer des systèmes à dimensions plus élevées que les précédents. L'anion dca^- (schéma 1) est connu pour ses modes de coordination différents ainsi que pour sa capacité à transmettre des effets électroniques entre porteurs de spin voisins. Un grand nombre de systèmes "Fe-dca-Fe"^[2] a été étudié. Cependant, parmi les nombreux systèmes à base de dca^- , seul un nombre de dérivés très limité se caractérise par une transition de spin.

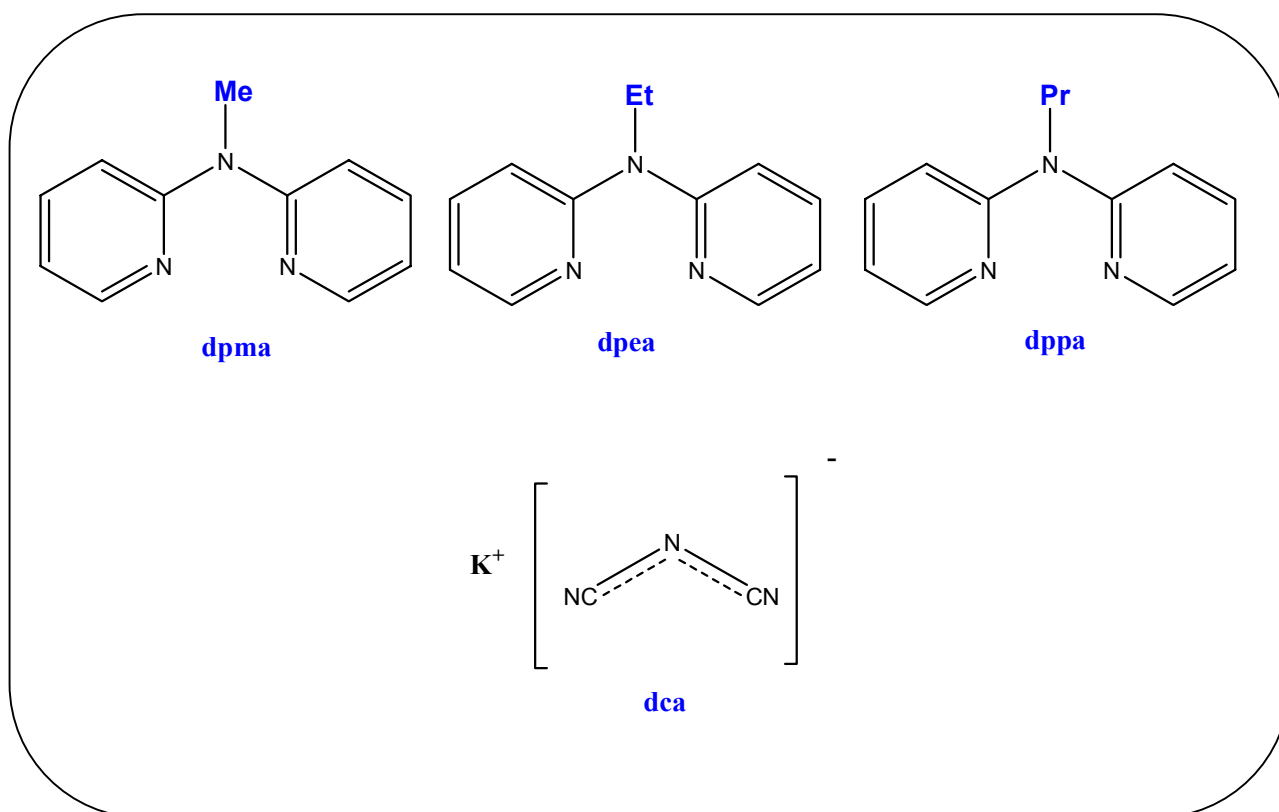


Schéma 1. Anion polynitrile et co-ligands utilisés dans ce chapitre.

La combinaison de chacun des ligands neutres (dpma, dpea et dppa) avec l'anion dca^- nous a permis de synthétiser quatre nouveaux complexes : $[Fe(dpma)_2(dca)]_2(ClO_4)_2$ **4**; $[Fe(dpea)_2(dca)]_2$ **5** et enfin $[Fe(dppa)_2(dca)]_2$ appelé **6A** ; $[Fe(dppa)_2(dca)][Fe(dppa)(dca)_2(H_2O)](\mu-dca)$ appelé **6B**.

III-A-Etude du système $[Fe(dpma)_2(dca)]_2(ClO_4)_2$ **4**

III-A-1- Cristallogenèse du complexe $[Fe(dpma)_2(dca)]_2(ClO_4)_2$ **4**

Afin d'obtenir des monocristaux exploitables pour l'étude structurale par DRX, la méthode du tube fin a été adoptée. Les monocristaux du composé **4** ont été obtenus par diffusion lente dans un tube fin en verre d'un diamètre de 3 mm en ajoutant délicatement une solution (eau/éthanol) contenant le $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et le ligand à une solution aqueuse de polynitrile Kdca introduite précédemment dans le tube, dans les proportions 1 / 2/ 2 respectivement.

La synthèse détaillée est décrite dans la partie expérimentale.

III-A-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **4**

Nous avons fait une comparaison entre les bandes observées sur le spectre de l'anion dca^- , dpma et celles relevées sur le spectre de complexe **4**. Les données sont portées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Vibrations infrarouges des spectres de sel de polynitrile, de ligand dpma utilisés et de complexe 4. (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible).

Composés	Dpma	Dca ⁻	4
Bandes ν_{CN} (cm^{-1})		2158m 2227F	2167F 2241m 2356m
Bandes $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ (cm^{-1})	1560m 1580m		1575f 1595F

Dans le spectre du composé **4** on observe une forte bande d'absorption à 2167cm^{-1} et attribuée aux anions polynitrile non coordonnés, la deuxième bande située à 2241cm^{-1} est attribuée aux groupements nitriles en légère interaction avec le cation K^+ . Une troisième bande d'intensité moyenne 2356cm^{-1} permet de conclure à l'existence de groupements nitrile coordonnés en mode pontant au cation métallique. Et enfin les bandes de vibration $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ caractéristiques des cycles pyridine (1560 et 1580cm^{-1})^[4-6], sont décalées vers des valeurs de nombres d'onde plus élevées (1575 et 1595cm^{-1}) traduisent ainsi la coordination des ligands dpma.

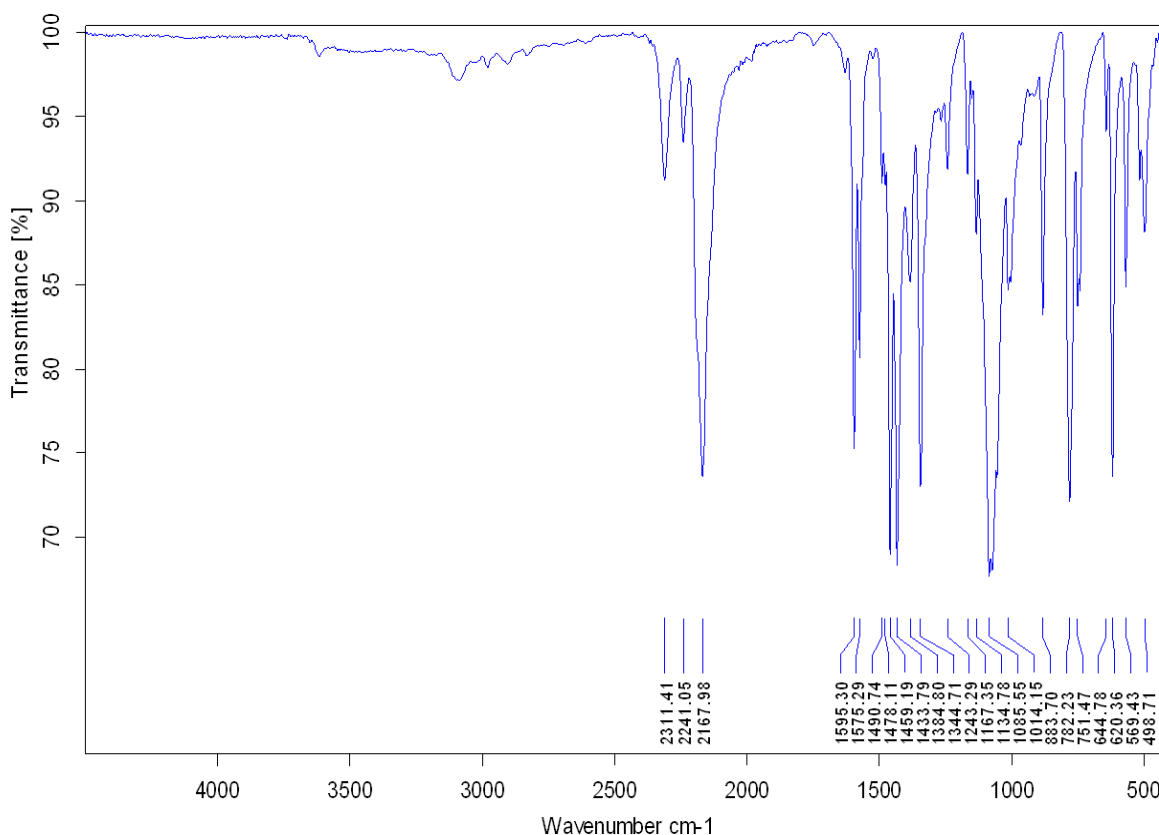


Figure 1. Spectre IR du complexe **4**.

Afin de compléter l'étude effectuée par spectroscopie infrarouge concernant le mode de coordination des anions et des ligands nous avons réalisé une étude par DRX sur monocristal.

III-A-3-Characterisations structurales du dérivé $[\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ **4**

L'analyse structurale du composé $[\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (**4**) a été réalisée à température ambiante (298 K) ainsi qu'à basse température (100 K). Le composé **4** cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ à 298 et 100 K (cf. tableau 2). Le composé **4** ne présente pas de transition structurale. L'unité asymétrique (figure 2) est constituée de deux cations métalliques nommés (Fe1, Fe2) chacun étant entouré de deux co-ligands neutres dpma et de deux anions dca. On note également la présence de deux molécules ClO_4 non coordonnées.

Tableau 2. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents de complexe 4.

Complexes	[Fe(dpma) ₂ (dca)] ₂ (ClO ₄) ₂	[Fe(dpma) ₂ (dca)] ₂ (ClO ₄) ₂
Formule	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ Fe ₂ N ₁₈ O ₈	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ Fe ₂ N ₁₈ O ₈
Masse	1183.61 pour 2Fe	1183.61 pour 2Fe
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
T (K°)	100	298
A (A°)	17.962(2)	17.9281(18)
B (A°)	13.603(2)	13.584(2)
C (A°)	21.394(2)	21.459(4)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	92.478(9)	92.111(12)
γ (°)	90.00	90.00
Z	4	4
V(A ³)	5222.5(11)	5222.7(14)
Couleur	Rouge	jaune
R1	0.0934	0.0956
wR2	0.1878	0.2086
GOF	1.035	0.974

Outre la structure cristalline, les résultats de l'étude cristallographique permettent la représentation de l'unité asymétrique du complexe 4 (figure 2).

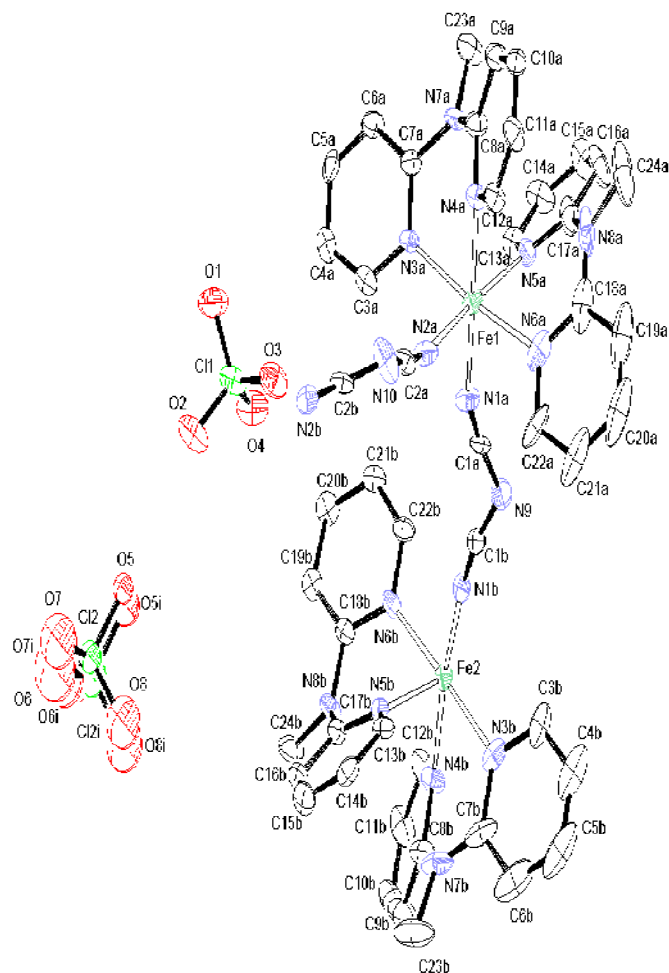


Figure 2. Représentation ortep ^[3] de la molécule asymétrique $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})]_2(\text{ClO}_4)_2$ **4** à température ambiante.

L'unité asymétrique du composé **4** (figure 2) est constituée de deux cations (Fe1 , Fe2), où chaque cation présente une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN_6 . Le cation Fe1 est entouré de quatre atomes d'azote, (N3a , N4a , N5a et N6a) provenant de deux Co-ligands dpma , et de deux autres (N1a , N2a) appartenant à deux anions dca^- . Le cation Fe2 est entouré de quatre atomes d'azote, (N3b , N4b , N5b et N6b) provenant de deux Co-ligands dpma , et de deux autres (N1b , N2b) appartenant à deux anions dca^- .

Dans ce composé le Co-ligand dpma présente un mode de coordination chélate et l'anion dca^- ^[9] intervient en tant que ligand pontant confirmant ainsi le résultat déduit de l'analyse par spectroscopie IR.

Les données cristallographiques nous permettent également de représenter la structure moléculaire du composé. Elle peut être décrite comme une chaîne en zig-zag régulière dans laquelle les anions dca^- jouent le rôle de ligand pontant avec un mode de coordination μ_2 (figure3).

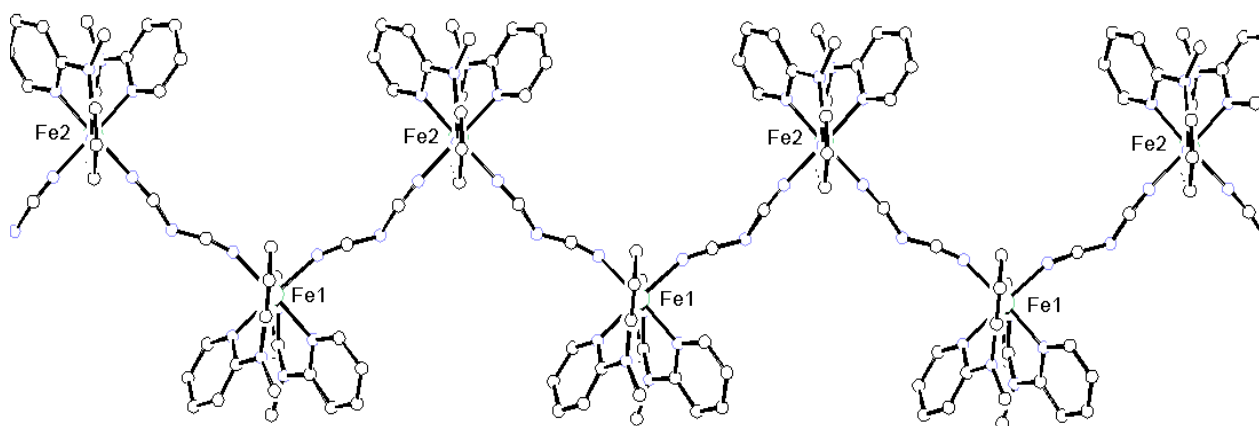


Figure 3. Représentation du réseau monodimensionnel 1D du composé **4**.

Les groupements ClO_4 ont été omis par souci de clarté.

L'étude cristallographique permet également de calculer les longueurs et les angles de liaisons dans la sphère de coordination. Les résultats sont consignés au **Tableau 3**.

Tableau3. Longueurs de liaison Fe-N (Å) et angle N-Fe-N (°) du complexe **4** à température ambiante et à basse température.

Température (K)		100		298
Distance (Å)	Fe1-N1A	2.118(12)	Fe1-N1A	2.169(14)
	Fe1-N2A	2.142(13)	Fe1-N2A	2.160(14)
	Fe1-N3A	2.1410(9)	Fe1-N3A	2.140(13)
	Fe1-N4A	2.146(10)	Fe1-N4A	2.178(11)
	Fe1-N5A	2.139(10)	Fe1-N5A	2.182(11)
	Fe1-N6A	2.1450(7)	Fe1-N6A	2.164(9)
		Fe2-N1B	2.098(12)	Fe2-N1B

	Fe2-N2B	2.074(13)	Fe2-N2B	2.150(13)
	Fe2-N3B	2.1150(7)	Fe2-N3B	2.189(8)
	Fe2-N4B	2.1170(7)	Fe2-N4B	2.171(8)
	Fe2-N5B	2.079(10)	Fe2-N5B	2.176(11)
	Fe2-N6B	2.1000(9)	Fe2-N6B	2.152(11)
	<ΔFe1-N> (Å)	2.138	<ΔFe1-N> (Å)	2.165
	<ΔFe2-N> (Å)	2.092	<ΔFe2-N> (Å)	2.168
Angle(°)	N1A-Fe1-N5A	87.2(4)	N3A-Fe1-N2A	92.7(5)
	N1A-Fe1-N3A	94.6(4)	N2A-Fe1-N6A	92.6(5)
	N5A-Fe1-N3A	94.3(4)	N3A-Fe1-N1A	94.5(5)
	N1A-Fe1-N2A	95.0(4)	N2A-Fe1-N1A	93.7(5)
	N3A-Fe1-N2A	91.8(4)	N6A-Fe1-N1A	91.4(5)
	N1A-Fe1-N6A	90.1(4)	N3A-Fe1-N4A	79.9(5)
	N5A-Fe1-N6A	81.6(4)	N2A-Fe1-N4A	89.5(5)
	N2A-Fe1-N6A	92.1(4)	N6A-Fe1-N4A	93.9(4)
	N5A-Fe1-N4A	89.3(4)	N3A-Fe1-N5A	95.6(5)
	N3A-Fe1-N4A	81.9(4)	N6A-Fe1-N5A	78.9(5)
	N2A-Fe1-N4A	88.8(4)	N1A-Fe1-N5A	88.1(5)
	N6A-Fe1-N4A	93.1(4)	N4A-Fe1-N5A	89.6(4)
	N1B-Fe2-N2B	90.0(4)	N2B-Fe2-N6B	92.0(5)
	N5B-Fe2-N1B	92.5(4)	N2B-Fe2-N1B	91.5(4)
	N2B-Fe2-N6B	91.7(4)	N6B-Fe2-N1B	92.7(5)
	N5B-Fe2-N6B	82.7(4)	N2B-Fe2-N4B	91.0(4)
	N1B-Fe2-N6B	91.3(4)	N6B-Fe2-N4B	99.0(4)
	N2B-Fe2-N3B	89.8(4)	N6B-Fe2-N5B	79.3(5)
	N5B-Fe2-N3B	95.7(3)	N1B-Fe2-N5B	91.7(4)
	N1B-Fe2-N3B	90.5(4)	N4B-Fe2-N5B	87.7(4)
	N2B-Fe2-N4B	90.7(4)	N2B-Fe2-N3B	90.8(5)
	N5B-Fe2-N4B	87.7(3)	N1B-Fe2-N3B	90.4(5)
	N6B-Fe2-N4B	97.7(3)	N4B-Fe2-N3B	77.7(4)
	N3B-Fe2-N4B	80.5(3)	N5B-Fe2-N3B	97.7(4)

	ΣFe1	42.2	ΣFe1	48.3
	ΣFe2	39.4	ΣFe2	52.1

Pour ce composé les moyennes des longueurs de liaisons Fe-N autour des deux atomes de fer (2,165 Å pour l'atome Fe1 et 2,168 pour l'atome Fe2) à température ambiante confirment de nouveau un état haut spin pour le cation métallique Fe(II). A la température de 100 K les moyennes des longueurs de liaison (2.138 pour Fe₁-N et 2.092 pour Fe₂-N) sont plus proches des valeurs de l'état HS que de l'état BS. Par ailleurs l'écart des moyennes $\Delta\text{Fe}_1\text{-N}$ et $\Delta\text{Fe}_2\text{-N}$ lors du passage de 298 à 100 K est égal respectivement à 0,05 Å et à 0,076 Å. De telles valeurs sont très faibles par rapport à la valeur de 0,2Å caractéristique d'une TS. Elles laissent présager d'un comportement magnétique inhabituel pour le composé **4**.

Les valeurs importantes du paramètre Σ ($\Sigma = 48,3^\circ$ pour l'atome Fe1 et $52,1^\circ$ pour l'atome Fe2) (**Tableau 3**) indiquent une déformation importante de la sphère de coordination octaédrique du Fe(II) [8]. La nature de l'anion et son mode de coordination pontant serait à l'origine de la contrainte importante exercée sur la sphère de coordination du métal. Il faut noter cependant que l'écart de paramètre $\Delta\Sigma = 6,1$ pour la sphère de coordination de Fe₁-N et $\Delta\Sigma = 12,7$ pour Fe₂-N sont relativement faibles.

Par ailleurs les résultats concernant les distances et les angles de liaison de deux anions dca⁻ sont consignés au (**Tableau 4**).

Tableau 4. Distances et angles dans les deux anions dca⁻ du dérivé **4**.

Fe1		Fe2	
Distances	(Å)	Distances	(Å)
C1A-N1A	1.187(15)	C2B-N2B	1.124(15)
C1A-N9	1.333(17)	C2B-N10	1.300(17)
C1B-N9	1.306(16)	C2A-N10	1.323(18)
C1B-N1B	1.144(14)	C2A-N2B	1.137(16)
<C-N>	1.242	<C-N>	1.221
Angles	(°)	Angles	(°)
N1A-C1A-N9	171.01(4)	N2B-C2B-N10	167.6(16)
C1A-N(9)-C1B	125.2(11)	C2B-N10-C2A	119.8(13)

N9-C1B-N1B	169.4(14)	N10-C2A-N2A	169.3(16)
-------------------	-----------	--------------------	-----------

Les angles de liaison autour des atomes N9 et N10, proches de 120° (125.2(11)-119.8(13), indiquent que nous sommes en présence d'un système π délocalisé. Concernant les distances C-N, leurs longueurs (1,142 Å ; 1,221Å) sont en accord avec un ordre de liaison intermédiaire, compris entre l'ordre 2 et l'ordre 3.

III-A-4-Empilements intermoléculaires dans le composé 4

Une étude plus fine des interactions dans le cas du composé 4a révélé qu'il existe une cohésion intermoléculaire assurée par des liaisons de type hydrogène ainsi que par des interactions à caractère π .

III-A-4-1-Interactions à caractère hydrogène

L'étude des contacts inter-chaines dans le dérivé 4 a révélé la présence d'interactions de type liaison Hydrogène, établies entre l'atome d'azote N10 du l'anion polynitrile et un atome d'hydrogène H16A de cycle pyridine de co- ligand dpma situe sur une chaine adjacente. On a également une liaison hydrogène entre un atome d'oxygène de la molécule ClO₄ et un atome d'hydrogène, H10B de cycle pyridine (Figure 4,5). Ces deux interactions (C16...N10 : de distance 3,527 Å, et C10...O8 de distance 3.040Å (Tableau 5) sont considérés de force faible voir modérée d'après la classification de Steiner ^[7].

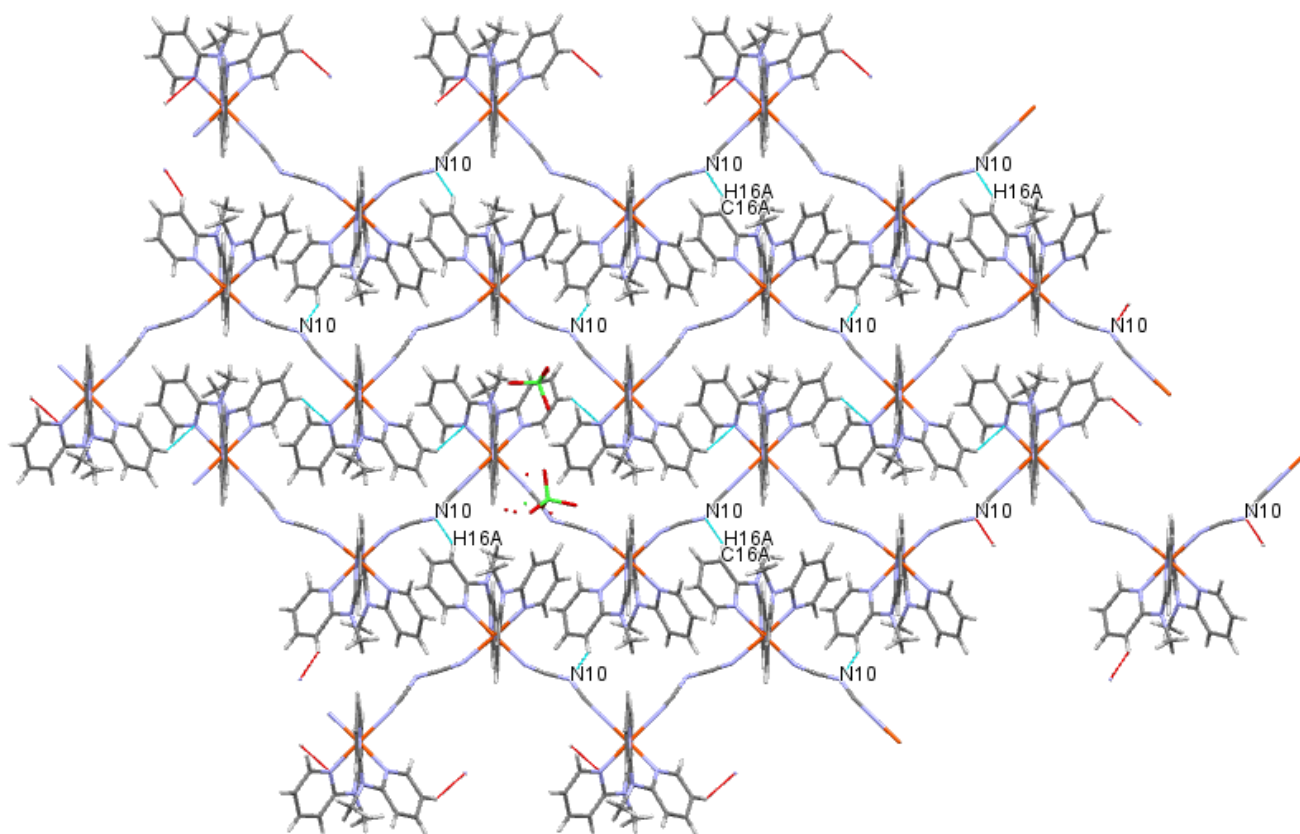


Figure 4 : Les liaisons hydrogène (N...H) dans le composé 4

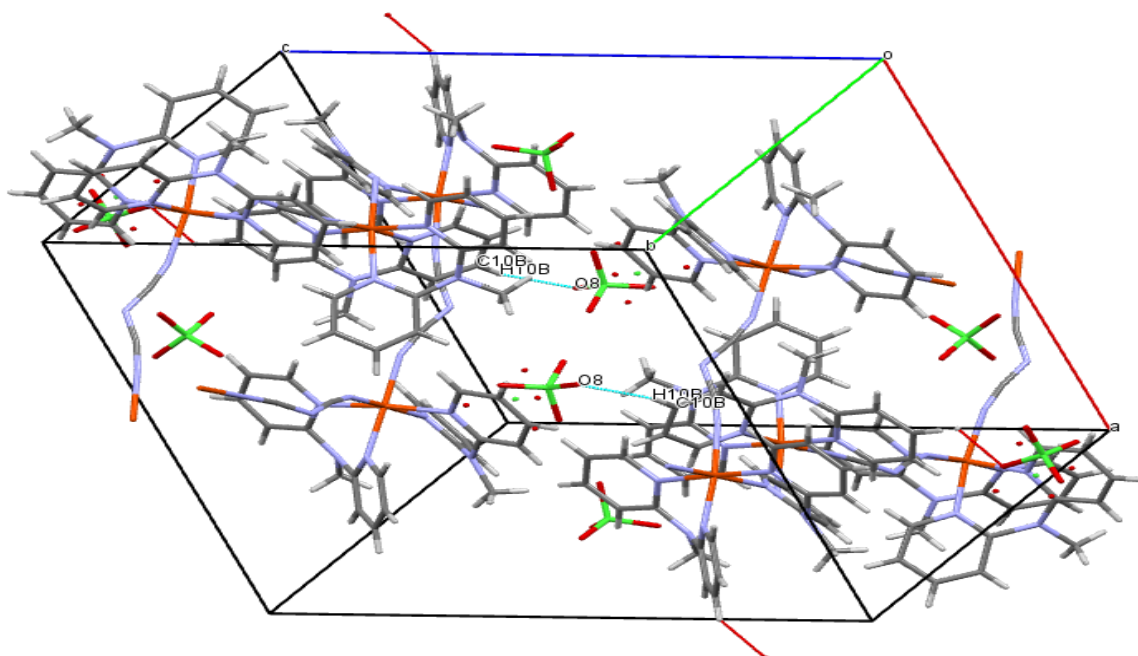


Figure 5. Représentation des liaisons hydrogène O...H entre les molécules ClO₄ et le co-ligand dpma dans le composé 4.

Tableau 5. Caractéristiques des liaisons hydrogène à 170 K dans le complexe **4**

D—H...A (°)	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C10B—H10B...O8 (°)	0.950	2.235	3.040	141.99
C16A—H16A...N10 (°)	0.950	2.775	3.527	142.04

Les liaisons hydrogène observées dans le complexe **4** génère un empilement qui conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel que nous avons représenté sur la (figure 6).

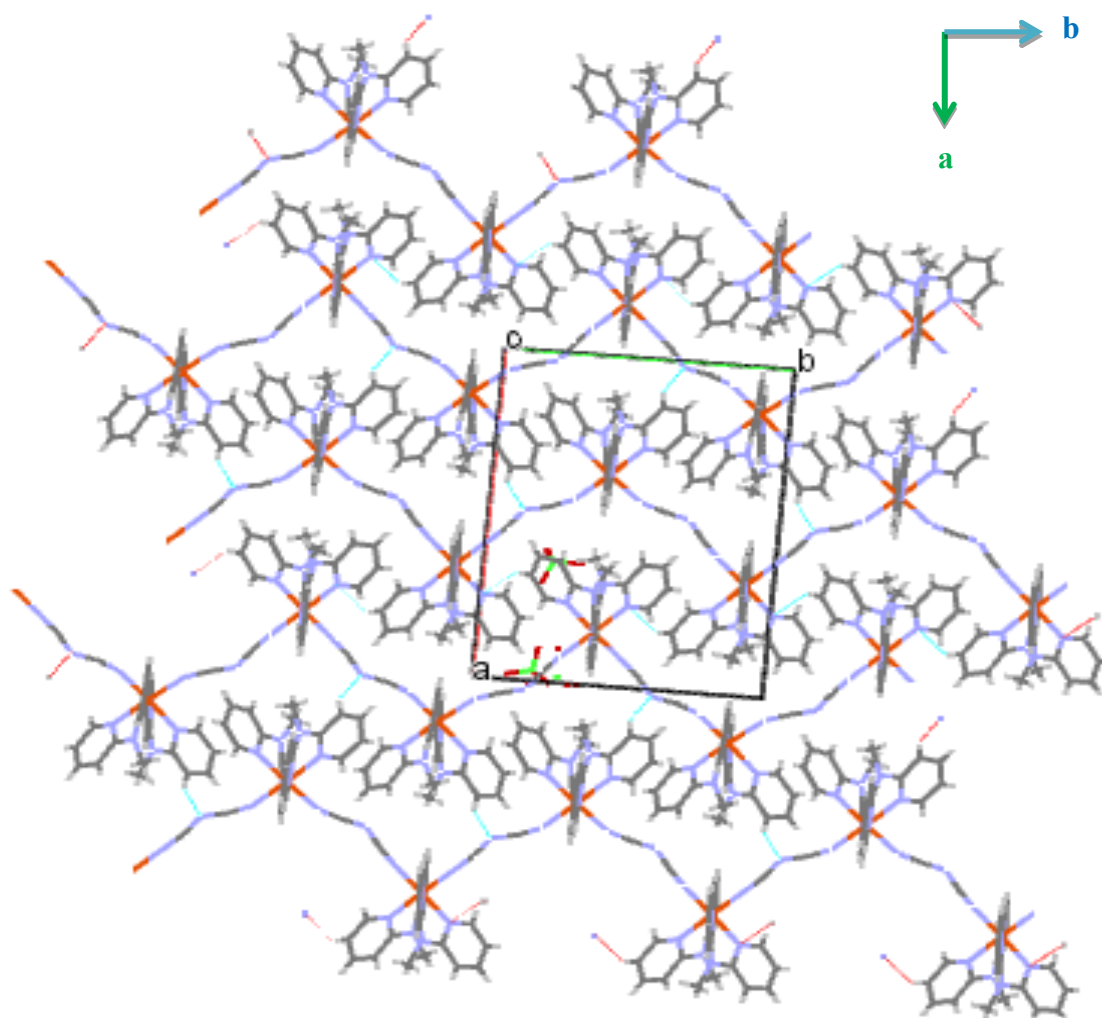


Figure 6. Empilement moléculaire bidimensionnel engendré par les liaisons hydrogène dans le composé **4**.

On note sur la [figure 7](#) que le mode de coordination pontant des anions dca- dans le composé a conduit à un réseau de centres métalliques séparé par des distances minimales Fe...Fe de 8,7 Å. Une telle distance relativement importante n'est pas favorable à une coopérativité entre les centres métalliques.

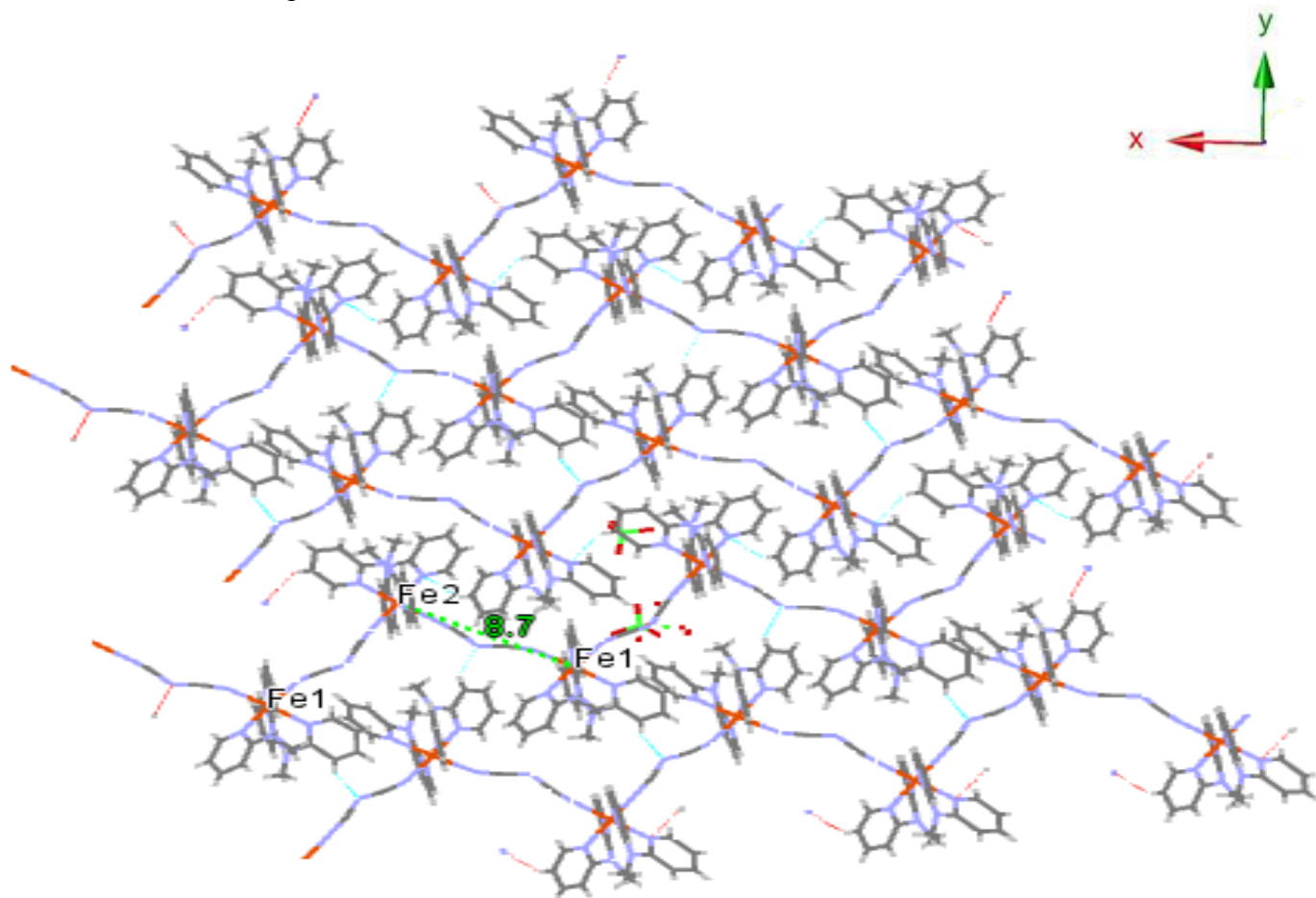


Figure 7. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau généré dans le composé 4

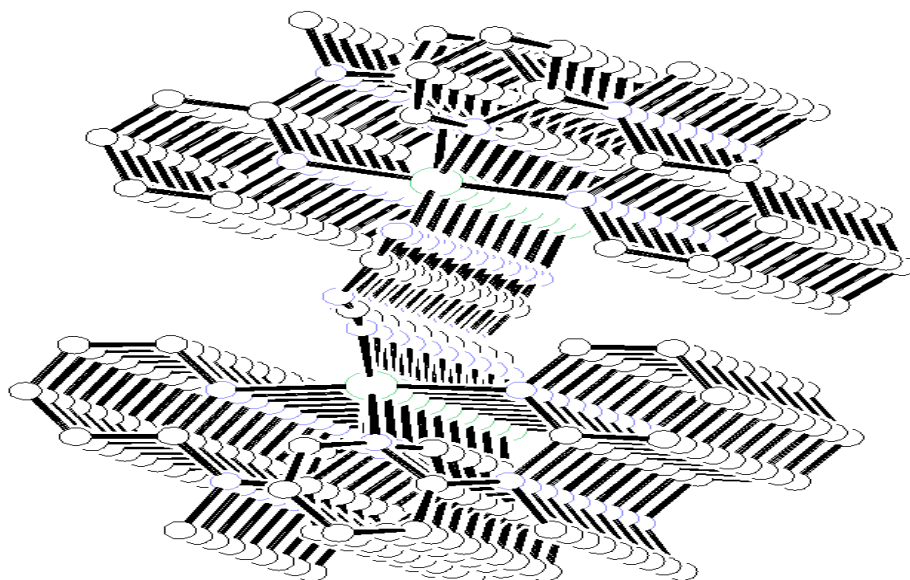


Figure 8.Chaînes générées par les liaisons hydrogènes dans le composé **4**

III-A-4-2-Etude du recouvrement entre ligands dpma

L'étude de l'empilement moléculaire dans le complexe **4** montre que les ligands dpma se rapprochent entre eux et la distance minimale est de 3.812 Å (figure 9), on peut donc dire qu'il existe de faibles interactions à caractère π - π dans cette phase.

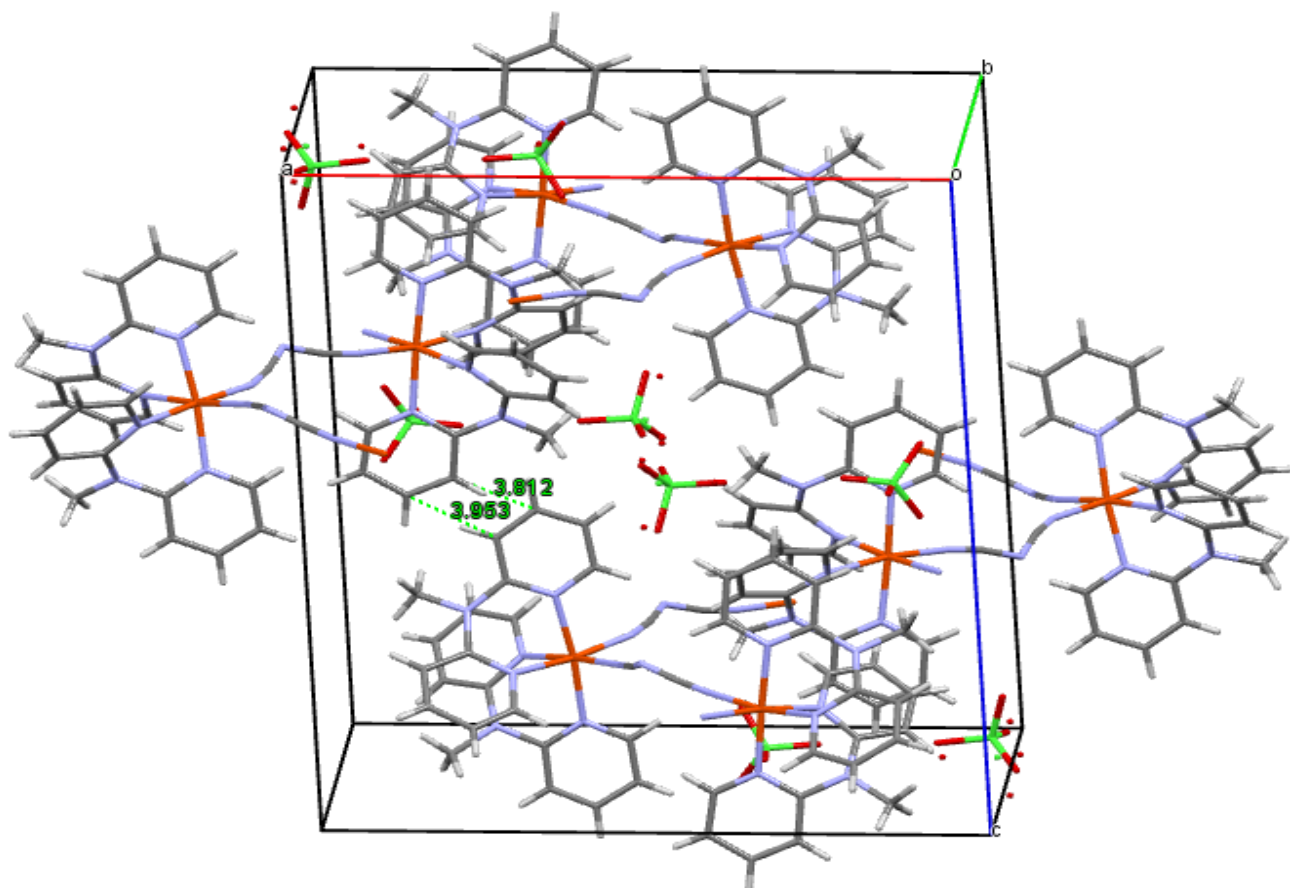


Figure9. Représentation des distances entre les ligands dpma dans la maille de **4**

III-A-5-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé

Les mesures de susceptibilité magnétique du composé **4** sont présentées sous la forme du produit χmT en fonction de la température T , dans l'intervalle 2- 300 K (figure 10).

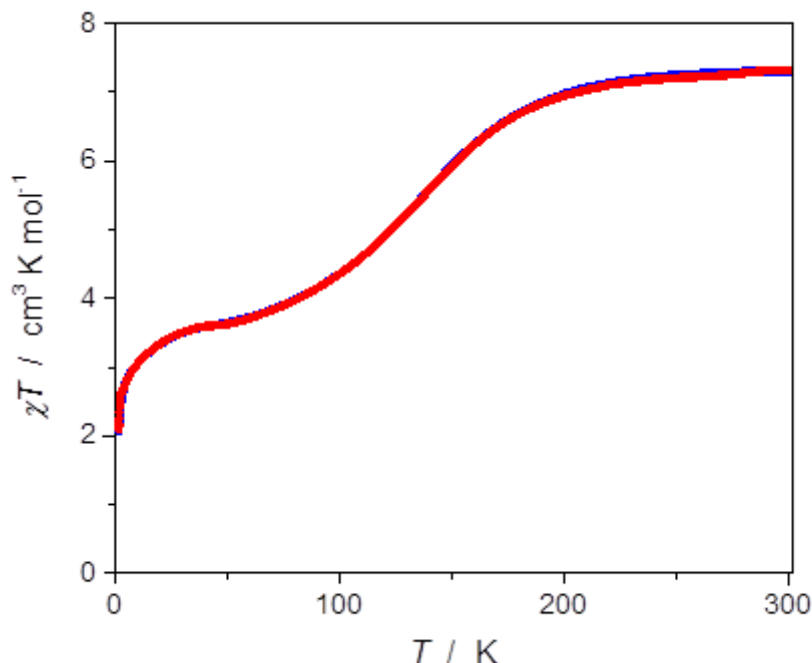


Figure10 : Variation thermique du produit χmT pour le composé **4** montrant la transition de spin en deux étapes.

A la température ambiante, la valeur du produit χmT est de $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle valeur est en accord avec celle attendue pour deux cations Fe(II) ($S=2$) magnétiquement isolés (état fondamental $^5T_{2g}$). Lors de refroidissement, le produit χmT diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de $6,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 200 K. Entre 200 et 100K, le produit χmT diminue graduellement (variant de 6,5 à $3,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Enfin, de 40 jusqu'à la température limite de mesure (0 K), le produit χmT diminue rapidement pour atteindre la valeur de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle valeur de produit χmT pour une température voisine de 0K est caractéristique du phénomène de blocage de spin.

La chute du produit χmT à partir de 200 K est synonyme de la présence d'une transition de spin avec une température $T_{1/2}$ située autour de 150 K pour un premier centre métallique. La présence d'un plateau constant situé à $3,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans l'intervalle de température 50-70K est en accord avec une transition de spin incomplète du composé **4**. Cette observation permet d'affirmer que seule la moitié des sites Fe(II) est magnétiquement active dans le dérivé **4**.

Un tel type de comportement magnétique peut avoir lieu lorsque le système possède deux centres métalliques non équivalents. Dans ce cas il arrive qu'un seul des deux centres subisse

la transition de spin tandis que l'autre reste dans l'état HS dans tout l'intervalle de température. Ainsi un fort résidu HS est enregistré à basse température expliquant ainsi les résultats obtenus concernant les longueurs de liaisons Fe-N qui varie très peu lors du passage de la haute à la basse température.

Il est à noter que les mesures ont été réalisées à 0.1 K/mn lors du refroidissement et du chauffage de l'échantillon sans qu'aucune hystérésis significative n'ait été détectée. Les deux courbes sont superposables.

Par ailleurs les données structurales obtenues à 100K, température à laquelle une partie des cations métalliques a subi la transition de spin montrent que le complexe 4 cristallise toujours dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ autrement dit la TS n'a pas engendré de transition structurale. Malgré la transition de spin incomplète on note la présence d'un thermochromisme, le monocristal est jaune clair à 298 K il passe à un rouge foncé à 100 K comme le montre la photo de la (figure11).



Figure11. Photos du complexe 4 à 100 K (rouge foncé) et à 298 K (jaune clair).

Tableau6. Évolutions thermiques des paramètres de mailles autour de la transition pour le dérivé 6.

	[Fe(dpma) ₂ (dca)] ₂ (ClO ₄) ₂	
T/K (état de spin)	298	100
Couleur	Jaune	Rouge
M/g.mol ⁻¹	1183.61 pour 2Fe	1183.61 pour 2Fe

Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a / Å Variation du HS au BS	17.9281(18)	17.962(2)
	+0.18%	
b / Å Variation du HS au BS	13.584(2)	13.603(2)
	-0.13%	
c / Å Variation du HS au BS	21.459(4)	21.394(2)
	-0.30%	
Volume/Å ³ Variation du HS au BS	5222.7(14)	5222.5(11)
	-0.003	

La comparaison des résultats structuraux, paramètres de maille et volume, n'indique que de légères modifications lors du passage de l'état Haut Spin à l'état Bas Spin. On note une légère augmentation de paramètre a (+0.18%), avec parallèlement, une très légère diminution des paramètres b et c (0.13 et 0.30 %) respectivement. Ces modifications anisotropes induisent une diminution de volume de la maille de 0,003 % lors de la commutation HS→BS. Il est important de noter que la TS n'affecte quasiment pas le volume de la maille résultat caractéristique d'une transition élastique.

III-A-6. Relation structure –propriétés magnétiques

L'examen des longueurs de liaison révèle la présence de deux groupes de liaisons Fe-N : des liaisons longues Fe-N correspondant aux ligands (2.146(10) Å- 2.182(11) Å) et des liaisons Fe-N significativement plus courtes correspondant à l'anion dca⁻ (2.074(13) Å- 2.150(13) Å) (**Tableau 3et 4**).

Par ailleurs de nombreux angles φ s'éloignent sensiblement de la valeur attendue pour un octaèdre régulier (90°) avec des valeurs comprises entre 80.5(3) et 97.7(3) à 100K et entre 78.9(5) et 99.0(4) à 298 K. Un tel écart explique les valeurs élevées du paramètre Σ (48.3° à 298K pour le Fe1) et (52.1° à 298 K pour Fe2) qui traduisent une forte déformation de la

sphère de coordination. Cependant lors de passage de 298 à 100K la géométrie de la sphère de coordination évolue très peu pour Fe1 et Fe2.

Les angles N-Fe-N les plus fermés sont ceux appartenant au ligand dpma faisant intervenir deux groupements pyridine (N5A-Fe1-N6A 81,6(4)) à 100 K et (N6A-Fe1-N5A 78,9(5)) à 100 K et (N5B-Fe2-N6B 82,7(4)) à 100K et (N6A-Fe1-N5A 78,9(5)) à 298K et N6B-Fe2-N5B 79,3(5) à 298K.

La courbe $\chi_m T = f(T)$ de composé **4** montre clairement que la transitions de spin est incomplet. Ce type de transition est attendu, car d'une part, les interactions intermoléculaires se limitent à des interactions de type hydrogène dont la force est faible avec cependant la présence d'interactions π dans ce composé. En effet le composé cristallise dans un réseau monodimensionnel dans lequel les cations métalliques s'empilent en zigzag. La distance métal-métal via ces liaisons est de l'ordre de 8,7 Å, distance assez longue qui ne permet pas d'engendrer d'importantes interactions entre les centres métalliques, d'où la faible coopérativité. L'ensemble de ces observations, telles que les valeurs des distances moyennes des longueurs de liaison Fe-N, le fort résidu HS à près de 0°K, le volume de la maille qui reste pratiquement inchangé est en accord avec une transition de spin incomplète.

III-B-Etude du système [Fe(II)(dpea)₂(dca)₂]

III-B-1-Cristallogénèse du composé [Fe(II)(dpea)₂(dca)₂] **5**

Le complexe **5** est obtenu en introduisant d'une part, une solution aqueuse contenant l'anion dca⁻ dans un tube fin et, d'autre part, une solution eau/éthanoïque du mélange Fe-dpea. Au bout de quelques jours il s'est formé des cristaux sous forme de prismes de couleur jaune foncé à l'interface de deux solutions. La synthèse détaillée est décrite dans la partie expérimentale.

III-B-2-Characterisation par spectroscopie infrarouge du composé **5**

Le complexe **5** a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, les résultats des fréquences de vibrations sont consignés au Tableau 7 et le spectre est représenté sur la (figure 12).

Tableau 7. Vibrations infrarouges des spectres de sel de polynitrile, de ligand dpea utilisés et de complexe 5. (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible).

Composés	Dpea	Dca	5
Bandes ν_{CN} (cm^{-1})		2227F	2211m
		2158m	2256m
Bandes $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$	1580m		1594F
	1560m		1573f

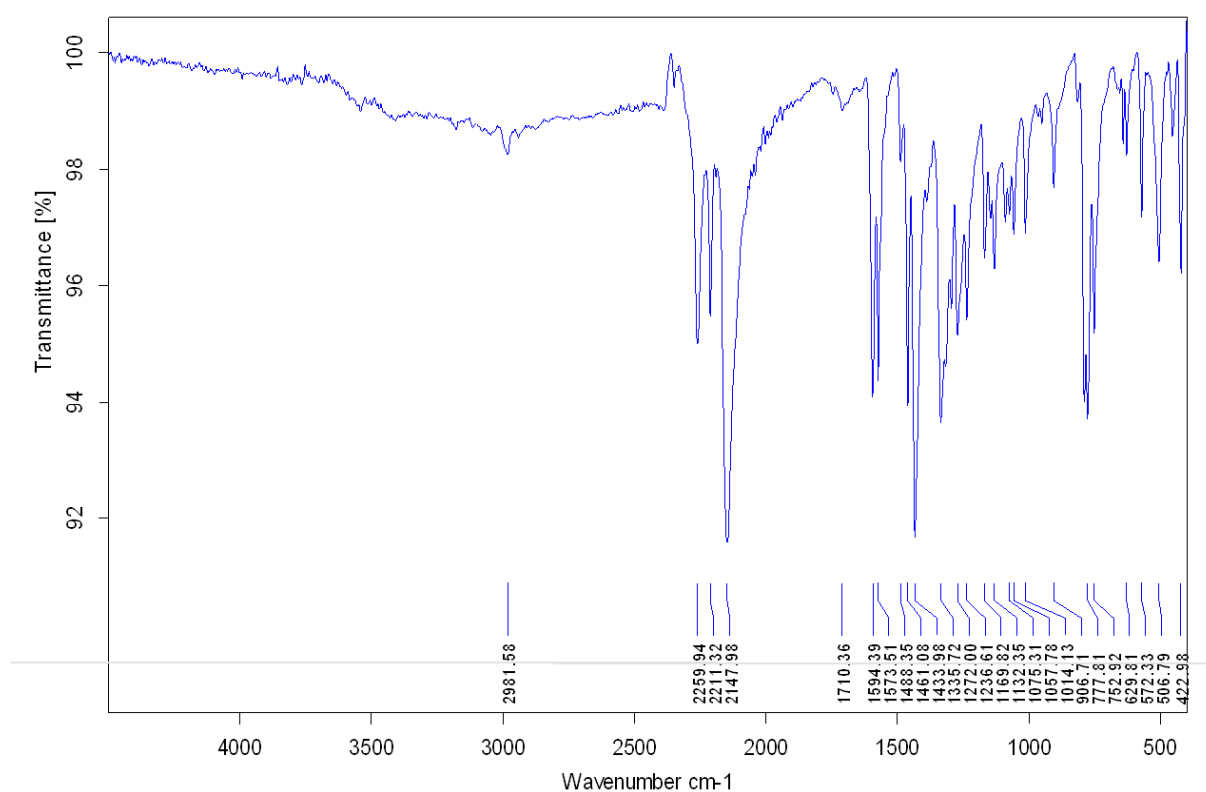


Figure12. Spectre infrarouge de complexe 5.

D'après les données consignées au tableau 8, nous observons que les deux bandes à 2158 et 2227 cm^{-1} correspondant à la molécule dca^- sont décalées vers des nombres d'onde plus élevés à 2211 et 2256 cm^{-1} pour composé 5 traduisant ainsi la coordination des groupements nitriles au métal. Dans la région caractéristique des bandes de vibration $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ des cycles pyridine, les bandes de la molécule dpea (1560 et 1580 cm^{-1}) sont décalées vers des valeurs de

nombres plus élevées (1573 et 1594 cm^{-1}) du composé **5** confirmant ainsi la coordination de la molécule dpea au métal.

Afin de compléter l'étude par spectroscopie infrarouge et étudier le mode de coordination de l'anion et du ligand dans le complexe, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal.

III-B-3-Caractérisations structurales du composé **5**

La structure cristalline du composé **5** a été déterminée à 170 K et à 298 K. A ces deux températures, le complexe cristallise dans le même système qui est le système monoclinique. Les données structurales, les paramètres de maille et d'affinements sont regroupés dans le (Tableau 8).

Tableau 8. Paramètres structuraux et résultats d'affinements du complexe $[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ (**5**) à 298 K et à 170 K.

$[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$		
Température/K	170	298
Formule brute	$\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{Fe} \text{N}_{12}$	$\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{Fe} \text{N}_{12}$
Couleur	Rouge	Orange
M/g.mol ⁻¹	586.46	586.46
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	P 2 ₁ /c
a/Å	17.8575(6)	18.3652(6)
b/Å	9.7996(3)	9.7536(3)
c/Å	15.5624(5)	16.0104(4)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00

$\beta/^\circ$	91.710(3)	93.295(3)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
Volume/ \AA^3	2722.15	2863.15
Z	4	4
R1 et wR2	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0956	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1218

Le composé **5** cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ à température ambiante et le groupe d'espace $C2/c$ à 170K. Le composé change de groupe d'espace en passant de 298 à 170 K mais ne présente pas de transition structurale.

Outre la structure cristalline du complexe les données cristallographiques permettent la représentation de l'unité asymétrique du composé. Il se présente sous forme d'entités discrètes mononucléaires (figure13).

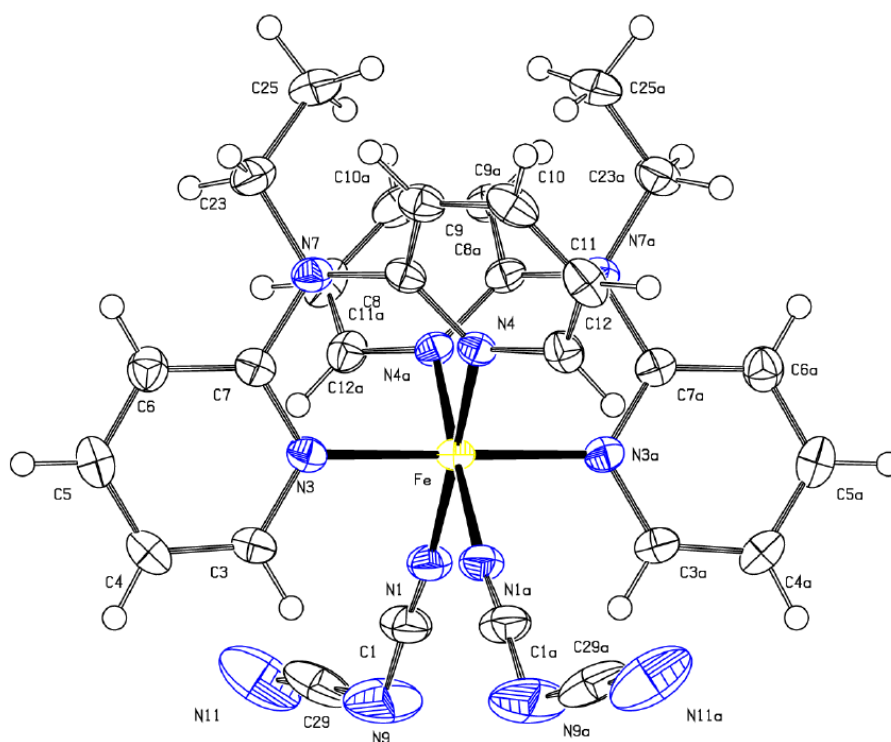


Figure13. Représentation ortep de la molécule de $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$ **5** à la température 170K.

Le cation Fe(II) est dans un environnement pseudo-octaédrique de type FeN₆. La sphère de coordination est constituée de six atomes d'azote ; deux atomes notés (N1, N1-1) appartenant à deux anions polynitrile différents et quatre atomes notés (N3, N4, N5, N6) provenant de deux ligands dpea (figure 13). On observe que les deux Co-ligands dpea se coordinent en mode chélate, et les deux anions dca⁻ en mode cis. De tels résultats plus précis sur le mode de coordination complètent ceux obtenus par spectroscopie I.R.

Un examen plus minutieux de la sphère de coordination et des données consignées au tableau 10 montre que co-ligand neutre dpea adopte un mode de coordination bidentates via deux atomes d'azote. Quant à l'anion dca⁻ il est coordiné au métal en mode terminal (mode μ₁). On note également que les deux anions dca⁻ sont dans deux plans perpendiculaires comme l'indique l'angle N1-Fe-N1-1 (89,87(11) °) qu'ils forment entre eux.

L'examen de la géométrie des deux anions dca⁻, constitués d'un atome d'azote central porteur de deux groupements nitrile, indique des moyennes de longueurs de liaisons quasiment identiques (1,204(3) et 1,206(3)) et des longueurs de liaisons (1,126(4) ; 1,140(4)) des atomes C1N1 et C1a-N1a qui sont nettement plus petites que celles des atomes C1-N9 et C1a-Na9 (1,292(5) ; 1,294(6)). De telles valeurs sont en accord avec un ordre de liaison intermédiaire situé entre l'ordre de liaison 2 et l'ordre de liaison 3. Quant aux angles de liaisons autour des atomes N9 et N10 qui sont proches de 120° (121,0(4)- 125,2(5)), ils suggèrent un système de liaisons π délocalisé.

Outre les données concernant l'anion dca⁻, les calculs cristallographiques donnent également les longueurs de liaisons Fe-N et les angles de liaisons autour de la sphère de coordination Fe-N₆ (cf. tableau 10).

Tableau 9. Distances et angles dans les deux anions dca⁻ du dérivé 5.

Dca ⁻ 1		Dca ⁻ 2	
Distances	(Å)	Distances	(Å)
C27-N1	1.1275(5)	C28-N2	1.139(5)
C27-N9	1.272(7)	C28-N10	1.253(7)
C1-N9	1.292(5)	C2-N10	1.294(6)
C1-N1	1.126(4)	C2-N2	1.140(4)
<C-N>	1.204	<C-N>	1.206
Angles	(°)	Angles	(°)
C(29)-N(9)-C(1)	121.0(4)	C(28)-N(10)-C(2)	125.2(5)

N1-C1-N9	174.9(3)	N1A-C1A- N9A	174.9(3)
N11-C29-N9	174.2(3)	N9A-C29A-N11A	174.2(3)

Tableau10. Longueurs de liaison Fe-N (Å) et angle N-Fe-N (°) du complexe **5** à température ambiante et à basse température.

		170K (BS)		298K(HS)
Distance (Å)	Fe-N1	1.9668(19)	Fe-N1	2.133(3)
	Fe-N2	1.9828(16)	Fe-N2	2.126(3)
	Fe-N3	1.9776(17)	Fe-N3	2.163(2)
	Fe-N1-1	1.9668(19)	Fe-N4	2.165(2)
	Fe-N2-1	1.9828(16)	Fe-N5	2.173(2)
	Fe-N3-1	1.9776(17)	Fe-N6	2.155(3)
		<Fe-N> (Å)	1.9757	<Fe-N> (Å)
Angle (°)	N1-Fe-N1-1	89.87(11)	N1-Fe-N2	91.26(12)
	N1-1-Fe-N4	88.47(7)	N2-Fe-N6	93.10(11)
	N1-Fe-N4-1	88.47(7)	N1-Fe-N6	89.98(11)
	N4-Fe-N4-1	93.27(9)	N2-Fe-N3	92.23(11)
	N1-Fe-N3	91.34(7)1	N1-Fe-N3	91.88(11)
	N1-1-Fe-N3	88.71(7)	N2-Fe-N4	89.49(10)
	N4-Fe-N3	86.52(7)	N6-Fe-N4	97.26(9)
	N4-1-Fe-N3	93.43(7)	N3-Fe-N4	80.81(9)
	N1-Fe-N3-1	88.71(7)	N1Fe-N5	88.43(10)
	N1-1-Fe-N3-1	91.34(7)	N6-Fe-N5	80.57(9)
	N4-Fe-N3-1	93.43(7)	N3-Fe-N5	94.11(9)
	N4-1-Fe-N3-1	86.52(7)	N4-Fe-N5	91.62(9)
		Σ	25.54	Σ

Les liaisons Fe-N formées par le cation avec le ligand neutre dpea sont plus longues que celles formées avec l'anion polynitrile dca⁻. Un tel résultat est en accord avec ceux rapportés

dans la littérature. Par ailleurs la moyenne des six liaisons Fe-N (2,150(2) Å) est du même ordre de grandeur que celle attendue pour le cation Fe(II) à l'état HS. ^[10,11]

La moyenne des distances Fe-N (2,152(2) Å à 293 K est supérieure à celle obtenue à 170K (1,9757(3) Å. La différence de 0.17 Å est caractéristique d'une transition de spin. Ce raccourcissement des distances Fe-N lors du passage de 298K à 170K induit une diminution du volume de la sphère de coordination de l'ion Fe(II). Cette variation s'accompagne également d'une variation de la distorsion du polyèdre de coordination comme en témoigne la valeur relativement élevée du paramètre Σ (42,18(°) à 298K et 25,54(°) à 170K). La moyenne des distances Fe-N, l'écart $\Delta < \text{Fe} - \text{N} >$ ainsi que $\Delta\Sigma$ sont en accord avec la présence d'une TS dans ce complexe ^[8].

La majorité des angles s'écarte plus sensiblement de 90°. Cette observation est en accord avec la présence d'un groupement bidentate coordinant le fer.

III-B-4-Empilements intermoléculaires dans le composé 5

Après avoir examiné l'environnement du centre métallique de ce complexe nous allons étudier l'ensemble du réseau afin de mettre en évidence le type de réseau obtenu ainsi que la façon dont les molécules interagissent entre elles. On note ainsi que deux types d'interactions, à caractère hydrogène et à caractère π - π assurent la cohésion intermoléculaire entre les entités mononucléaires dans le composé 5.

III-B-4-1-Interactions à caractère hydrogène

L'examen de la (figure 14) révèle l'existence de ponts hydrogène impliquant les groupements CN des anions dca⁻. L'ensemble des contacts hydrogène génère un réseau tridimensionnel. On note la présence d'interactions entre les atomes d'hydrogène appartenant aux groupements pyridine et les groupements éthyloxy du co-ligand neutre dpea(H4, H21, H23A et H24A) avec les atomes d'azote N11 et N12, appartenant à deux anions polynitrile différents.

D'après T. Steiner ^[7], il est clair que dans le composé 5, les liaisons hydrogène sont de force faible puisque les distances D...A sont supérieures à 3,2 Å et que les angles D-H...A sont supérieurs à 90°.

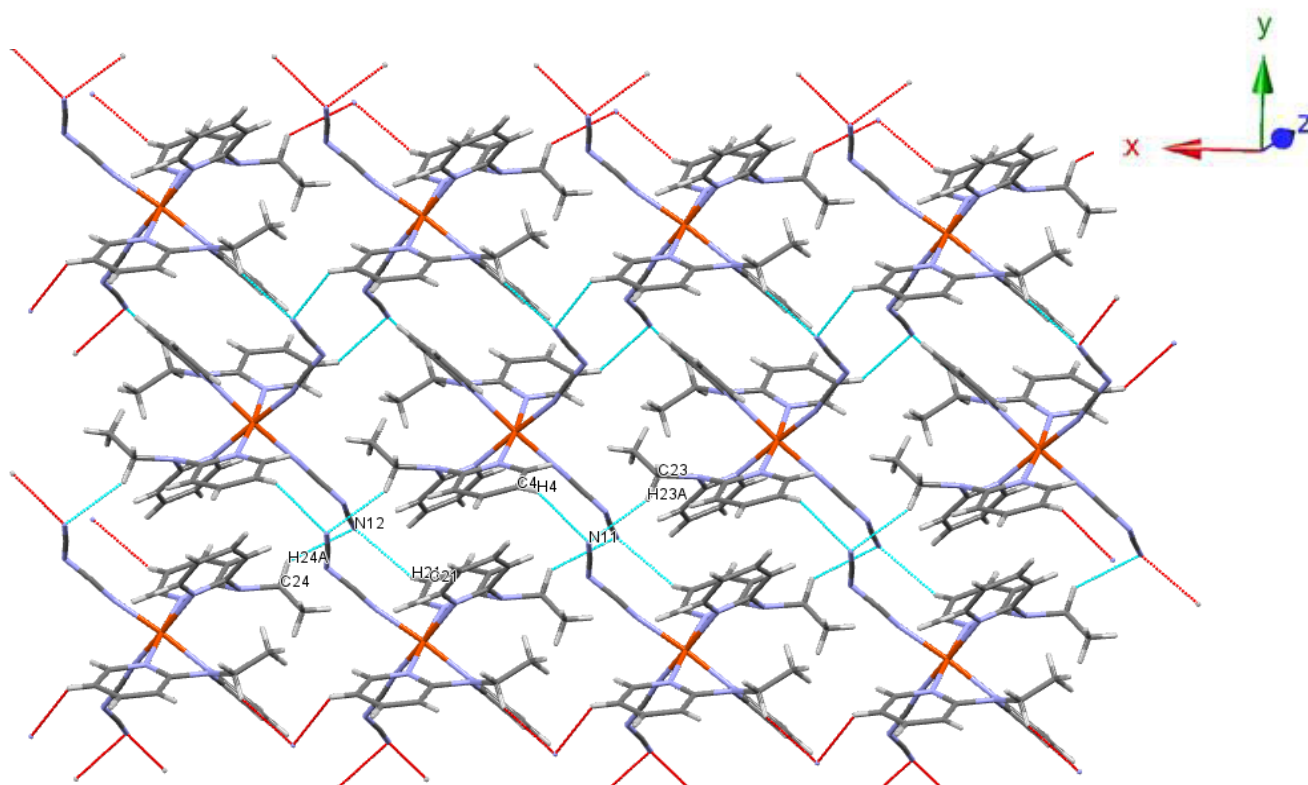


Figure 14. Empilement moléculaire généré par les liaisons hydrogène N...H (en bleu) dans le complexe **5**.

Tableau 11. Caractéristiques des liaisons hydrogène D-H...A à 170 K dans le complexe **5**.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C23—H23A...N11	0.989	2.645	3.413	134.62
C4—H4...N11	0.950	2.694	3.389	115.97
C21—H21...N12	0.930	2.754	3.389	126.34
C24—H24A...N12	0.971	2.827	3.504	127.56

Outre la cohésion de réseau les interactions à caractère hydrogène ont une forte incidence sur les distances Fe...Fe de réseau métallique. Ainsi dans le composé **5** la distance minimale est de 8,710 Å, valeur trop élevée pour générer de la coopérativité dans le système.

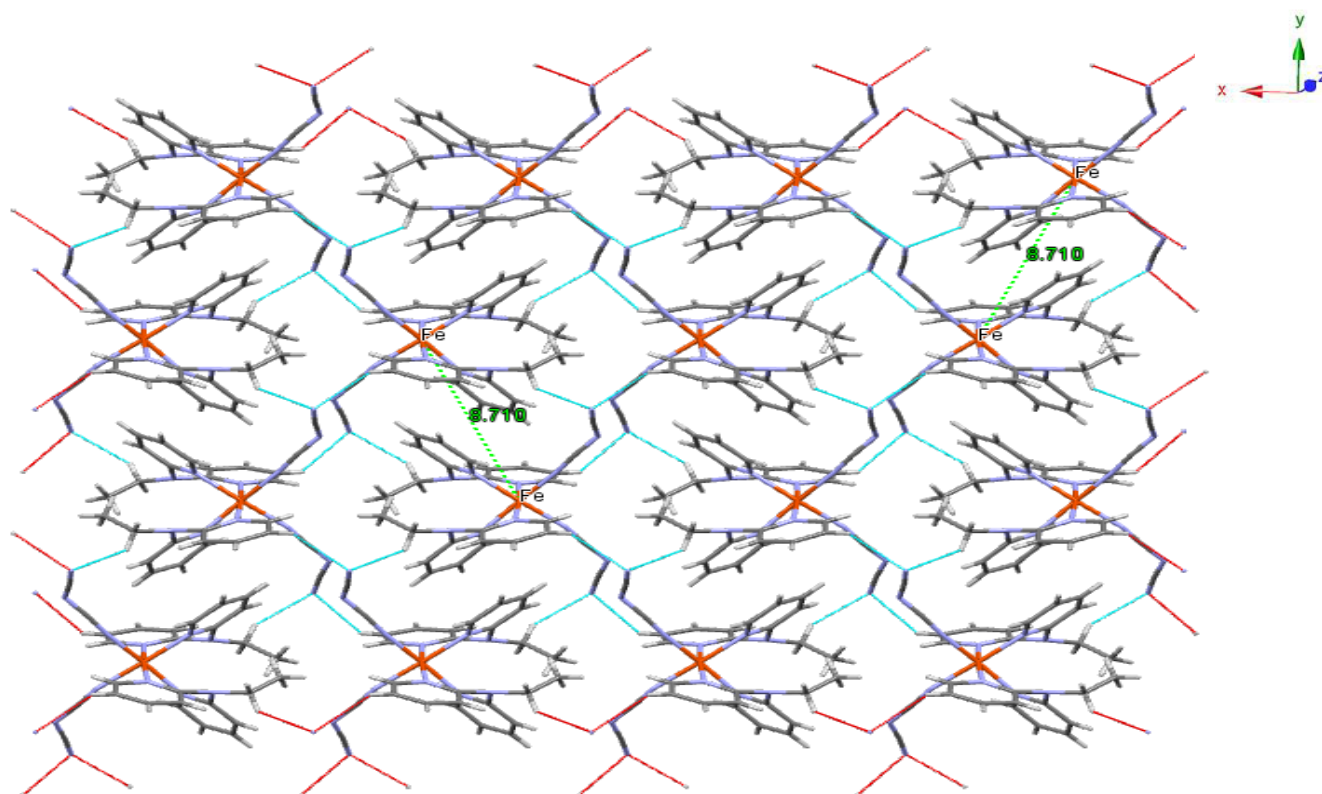


Figure 15. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau 3D générées par les liaisons hydrogène dans le composé **5**

III-B-4-2-Interrelation à caractère π - π

Les cohésions des réseaux cristallins dans le composé **5** sont également assurées par des interactions π - π entre les ligands dpea. Le composé **5**, montre des interactions de type π - π entre les noyaux pyridines provenant des complexes neutres voisins. Les plus courtes distances C...C entre les noyaux pyridines est de l'ordre de 3.922 Å (C9...C10) (figure 16). L'empilement moléculaire dans la maille révèle l'existence des interactions moyenne à basse température.

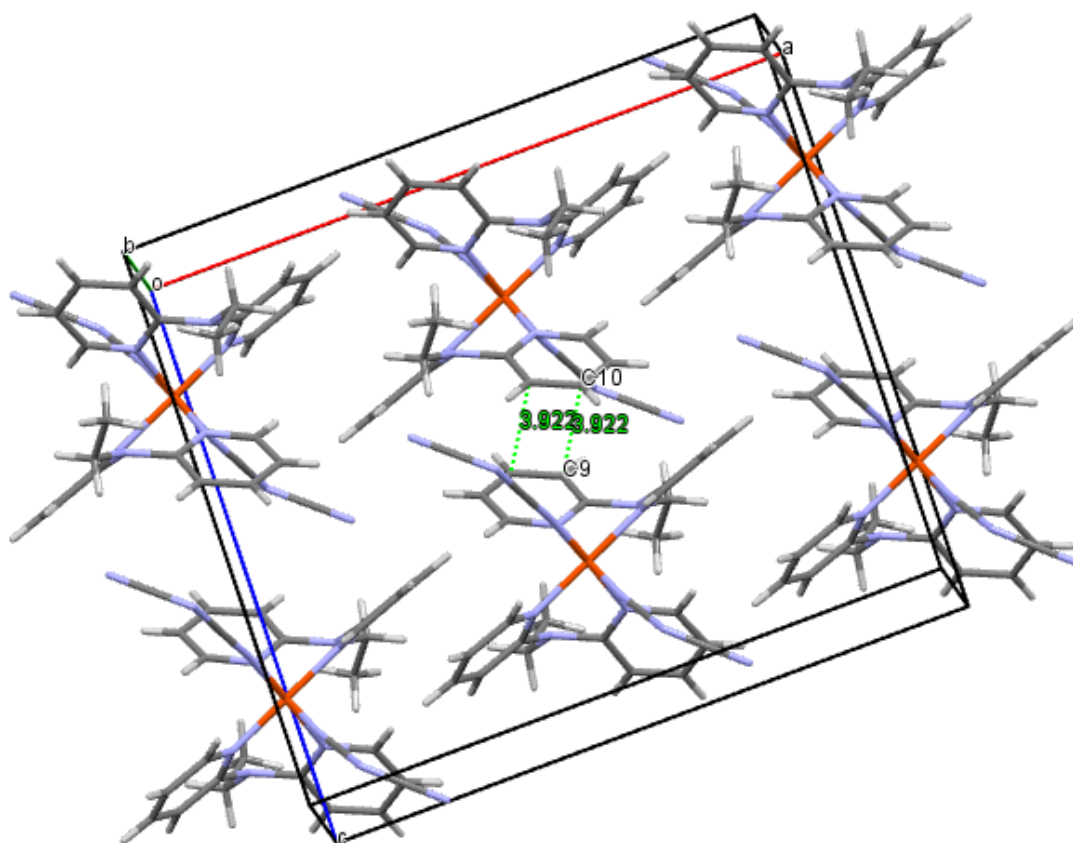


Figure 16. Représentation des distances entre les ligands dpea dans la maille de **5**.

De manière générale une transition de spin est accompagnée d'un changement de couleur du matériau. Lors de passage de la température 298 K à 170K le composé **5** passe de jaune claire au rouge foncé comme en témoigne la (figure 17).



Jaune 298K



Rouge 170K

Figure 17 : photos du composé **5** rouge à basse température et jaune clair à température ambiante.

III-B-5 Evolution thermique des propriétés structurales du composé 5.

Les données consignées au **Tableau 12** montrent que le composé cristallise dans le système monoclinique à basse et à température ambiante avec cependant un changement de groupe d'espace.

Tableau12. Évolutions thermiques des paramètres de mailles autour de la transition pour le dérivé $[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ 5

Complexe	$[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ 5	
T/K (état de spin)	298 (HS)	170 (BS)
Couleur	Orange	Rouge
M/g.mol ⁻¹	586.46	586.46
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c	C 2/c
a / Å	18.3652(6)	17.8575(6)
Variation du HS au BS	-2.84%	
b / Å	9.7536(3)	9.7996(3)
Variation du HS au BS	+0.36%	
c / Å	16.0104(4)	15.5624(5)
Variation du HS au BS	-2.87%	
Volume/Å ³	2863.15	2722.15
Variation du HS au BS	-5.17%	

On observe une diminution de 2.85 % des paramètres a et c et une très légère augmentation (0.36%) du paramètre b, induisant une diminution de volume de la maille de 5,17% lors du refroidissement de l'échantillon de 298 à 170 K. Ainsi, ce réarrangement structural peut être décrit comme étant une contraction du plan (a,c), n'affectant que très légèrement le paramètre b, correspondant à la direction présentant les interactions les moins significatives. Plus simplement, on peut ainsi considérer que la contraction de la maille pour le dérivé

$[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ (**5**) se manifeste selon les deux directions [100] et [001], tandis que la direction [010] demeure pratiquement inchangée, ce qui interpelle sur les raisons pour lesquelles la direction [010] est élastiquement bloquée pour ce dérivé. La contraction du volume d'une maille lors du refroidissement d'un échantillon est caractéristique d'une TS.

L'étude magnétique n'a pas été réalisée pour ce composé à cause du faible rendement de la réaction de complexation. De ce fait nous ne pouvons pas représenter la courbe $\chi_m T$ en fonction de la température, par conséquent on va déduire l'existence de la TS grâce aux caractéristiques qui l'accompagnent habituellement tels que l'écart entre les moyennes des longueurs de liaisons à basse et à haute température, le paramètre de distorsion de la sphère de coordination, le thermochromisme ainsi que la variation du volume de la maille cristalline. Comme nous l'avons signalé en bas de la page 25 la valeur de l'écart entre les moyennes des liaisons ainsi que la valeur du paramètre de distorsion de la sphère de coordination plaident en faveur de l'existence d'une TS. En outre le thermochromisme, observé (figure 23) lors du passage de 170 K à 298 K, est caractéristique d'une TS. En effet dans le cas des complexes de fer (II), et notamment ceux basés sur les anions polynitrile, les matériaux sont très souvent rouges à l'état BS et jaunes à l'état HS ce qui est le cas du composé **5**. Au regard de tous ces résultats on peut affirmer que le composé **5** subit une transition de spin lors du passage de 298 à 170 K.

III-C- étude du système $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})_2]$

III-C-1- Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})_2]$

Nous avons réalisé cette complexation en tube fin en adoptant la stratégie suivante : on a introduit dans un premier temps, une solution aqueuse de l'anion dca^- dans le tube fin, puis une solution méthanoïque contenant le Fe(II) et le ligand neutre dppa, nous avons observé l'apparition de trois phases, la première se présente sous forme de prismes de couleur jaunes, la seconde sous forme de lamelles jaunes, cette phase est nommée **6B**, la troisième est obtenue sous forme d'une poudre cristalline jaune.

La caractérisation par infrarouge montre que les cristaux de **6B** et la poudre microcristalline présentent des spectres infrarouges similaires, pour confirmer le résultat, nous avons effectué une analyse par diffraction de RX du composé obtenu à l'état de poudre et une simulation pour celui obtenu à l'état monocristallin (**6B**) afin de confirmer leur isomorphisme. La synthèse détaillée de complexe est décrite dans la partie expérimentale.

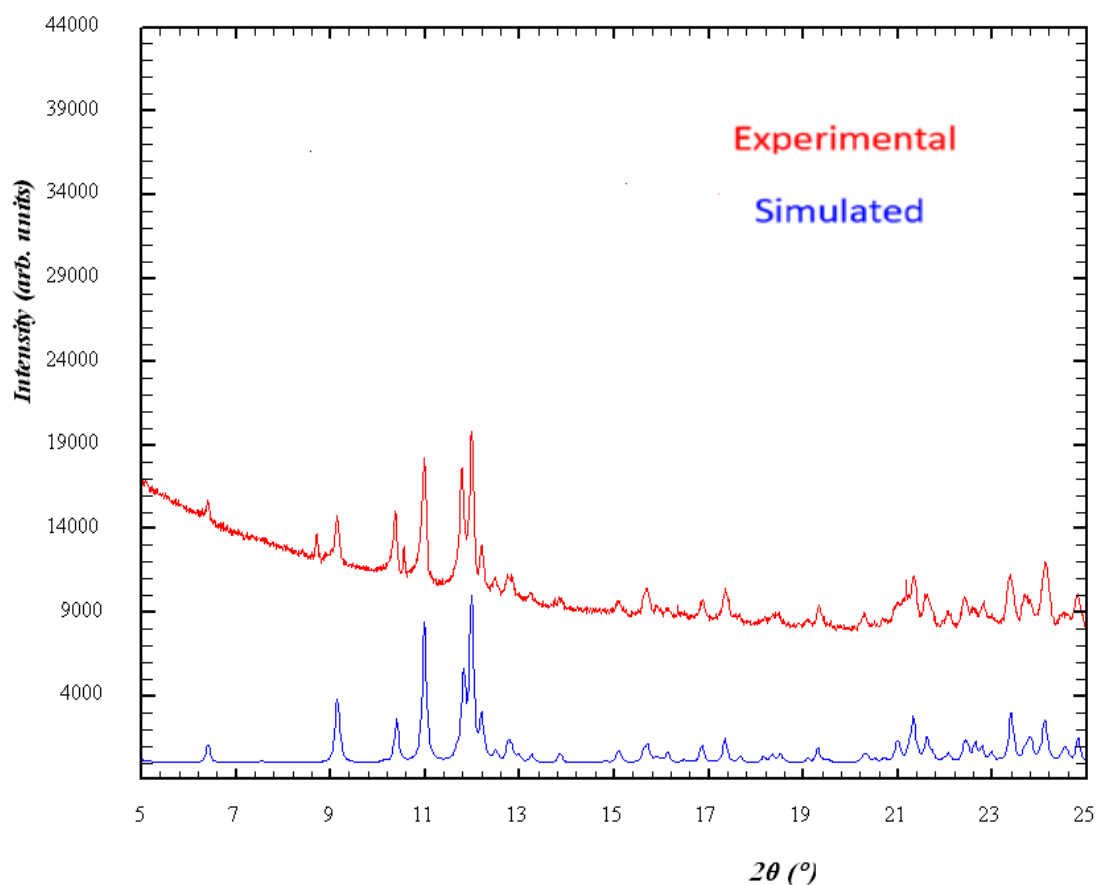


Figure 18 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre observés et calculés pour (**6B**).

Nous avons effectué une analyse par diffraction de RX de la phase obtenu à l'état de poudre et une simulation pour celui obtenu à l'état monocristallin **6B** afin de confirmer leur isomorphisme. Le composé monocristallin est isomorphe du composé pulvérulent comme en témoigne la similitude des spectres de diffraction (figure 18).

III-C-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Les complexes **6A** et **6B** ont été caractérisé par IR dans le domaine de fréquences allant de 200 à 4000 cm^{-1} . Les résultats des fréquences de vibration obtenus sont consignés au tableau 1 et les spectres sont représentés sur les (figures 1 et 2).

Tableau 13. Vibrations infrarouges des spectres de sel de polynitrile, de ligand dppa utilisés et des complexes **6A**, et **6B**. (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible).

Ligands	Dppa			
Composés	Dppa	Dca	6A	6B
Bandes ν_{CN} (cm^{-1})		2227F 2158m	2257F 2210m 2144m	2258m 2222m 2148m 2285m
Bandes $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$	1580m 1560m		1596F 1572f	1596F 1572f

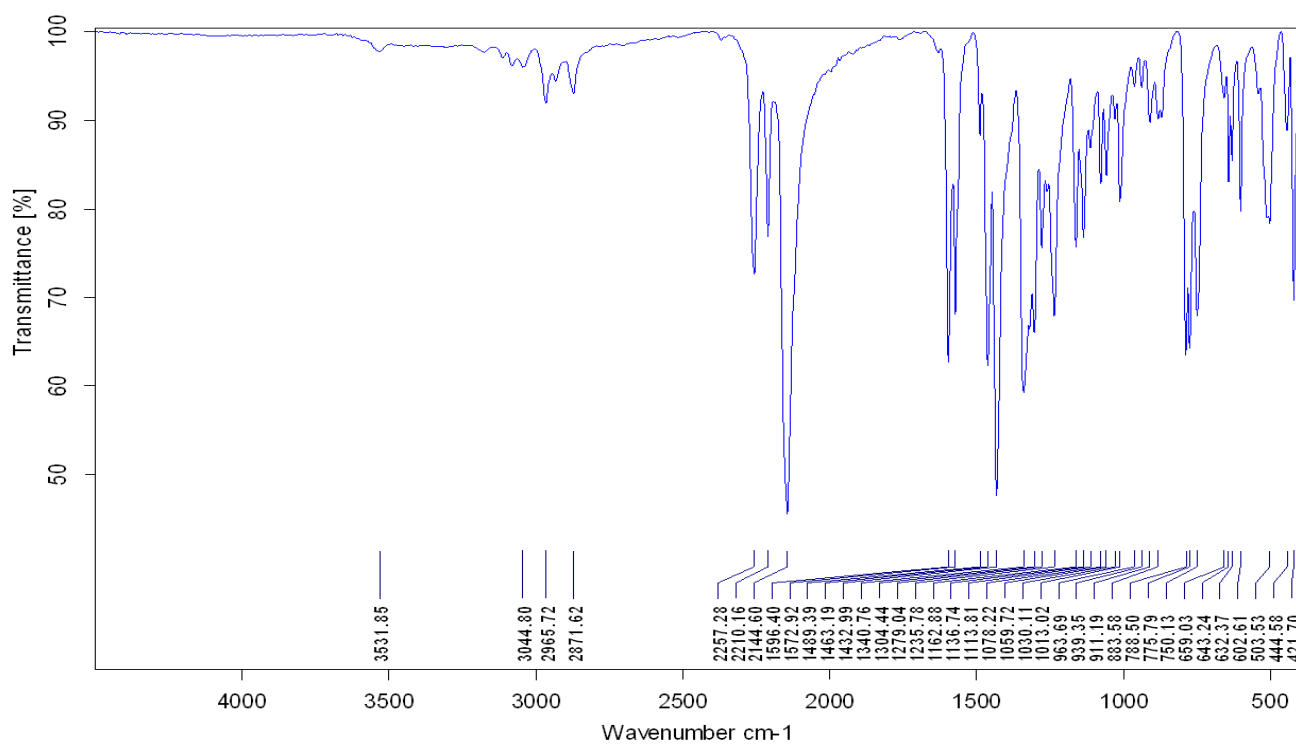


Figure 19. Spectre IR de la phase **6A**

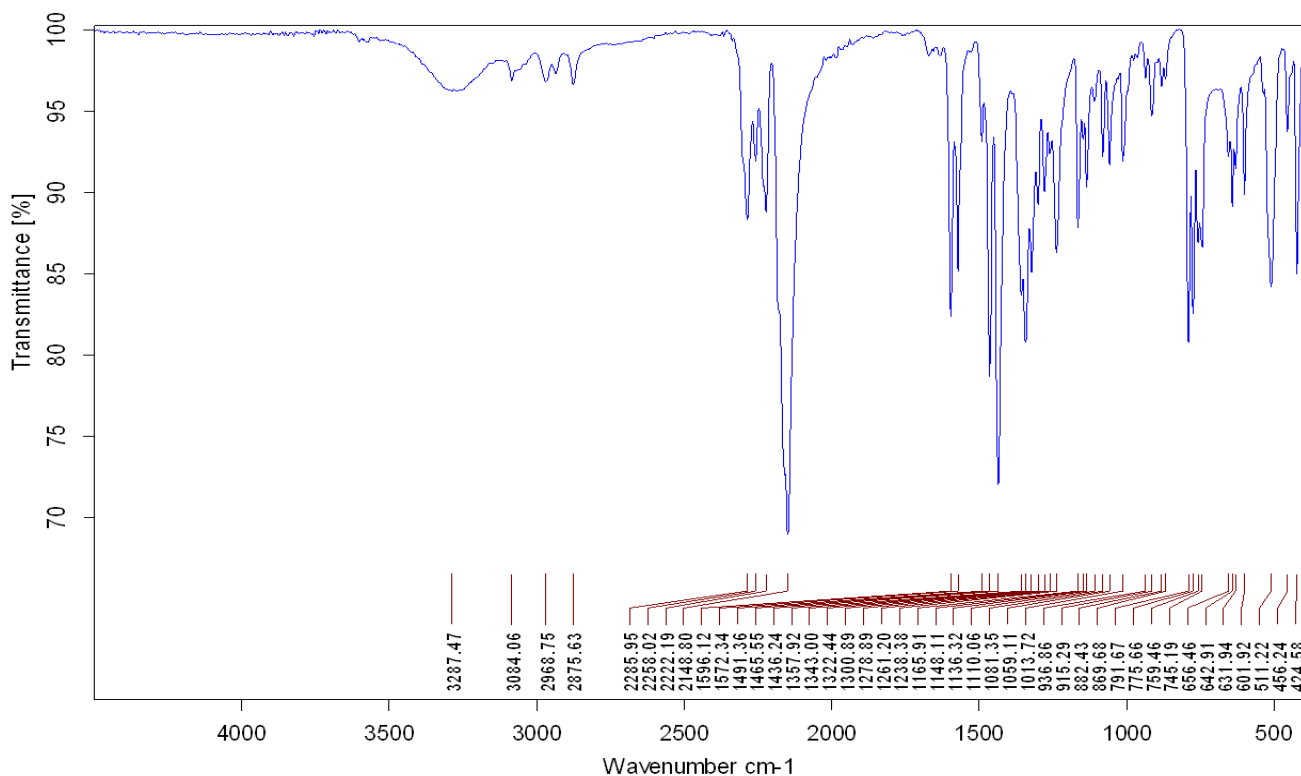


Figure 20. Spectre IR de la phase **6B**

On note sur le tableau 14 que les bandes de vibration $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ (1580 et 1560 cm^{-1}) des cycles pyridine sont déplacées vers des valeurs de nombres d'onde plus élevées (1572 et 1596 cm^{-1}) dans les composés **6A** et **6B**. De telles valeurs confirment la présence de la molécule dppa dans les deux dérivés.

Dans le composé **6A** on observe trois bandes de vibrations de type CN à 2257 cm^{-1} , 2210 cm^{-1} et 2144 cm^{-1} . Cette dernière est proche de de la bande 2158 cm^{-1} de l'anion dca^- non coordonné ce qui laisse pensé à l'existence d'un anion dca^- non coordonnés.

Les bandes à 2257 et 2210 cm^{-1} , décalées par rapport à 2227 cm^{-1} bande caractéristique de l'anion non coordonné, correspondant à des groupements CN coordonnés.

Concernant le composé **6B** on observe quatre bandes de vibration type CN à 2285 cm^{-1} , 2258 cm^{-1} , 2222 cm^{-1} , 2148 cm^{-1} . Cette dernière valeur est proche de celle observée (2158 cm^{-1}) pour l'anion dca^- non coordonné suggérant ainsi l'existence d'un anion dca^- non coordonné. Les deux bandes à 2258 et 2222 cm^{-1} , décalées par rapport à 2227 cm^{-1} bande caractéristique de l'anion non coordonné, correspondent à des groupements CN coordonnés on mode μ_1 . La quatrième bande (2285 cm^{-1}) décalée vers les plus grands nombres d'ondes peut être attribuée à un mode

de coordination mode μ_2 . Par ailleurs quand on examine le spectre IR (figure 20) on note une bande de vibration à 3287 cm^{-1} caractéristique de la molécule d'eau.

Afin de compléter l'étude par spectroscopie, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal.

III-C-3-Characterisation structurale des phases 6A et 6B

Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 296 K et à 170K pour le composé **6A** et uniquement à la température ambiante pour le composé **6B**. Les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents sont présentés respectivement dans le tableau 2.

Tableau 14. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des complexes **6A** et **6B**

Complexes	[Fe(dppa) ₂ (dca) ₂] (6A)	[Fe(dppa) ₂ (dca) ₂] (6A)	[Fe(dppa) ₂ (dca)] [Fe(dppa) (dca) ₂ (H ₂ O)](μ-dca) (6B)
Température(K)	296	170	296
Formule	C ₃₀ H ₃₀ FeN ₁₂	C ₃₀ H ₃₀ FeN ₁₂	C ₄₇ H ₄₇ Fe ₂ N ₁₂ O
M (g.mol ⁻¹)	614.51	614.51	1033.73
Système	Triclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1	P2 ₁ /n
a (Å)	11,3551	11.2676(6)	8,8520
b (Å)	17,5871	17.1045(7)	14,7654
c (Å)	18,4834	18.0744(9)	38,4604
α(°)	116,536	115.003(4)	90
β (°)	107,875	108.164(4)	93,422
γ(°)	89,978	90.002(4)	90

V (Å ³)	3101	2964.31	5017
Z	4	4	4
Couleur	Jaune	Rouge	Jaune
R1(F)	0.0768,	0.0705	0.25
R2(F)	0.2479	0.1302	0.39
GOF	0.945	1.007	1.435

Les phases **6A** et **6B** cristallisent dans des systèmes cristallographiques différents (triclinique $p-1$ pour **6A**; et monoclinique $P2_1/n$ pour **6B**). A la température ambiante, les deux phases présentent une coloration jaune caractéristique de l'état HS.

Outre les structures les données cristallographiques permettent la représentation des unités asymétriques (figure 21).

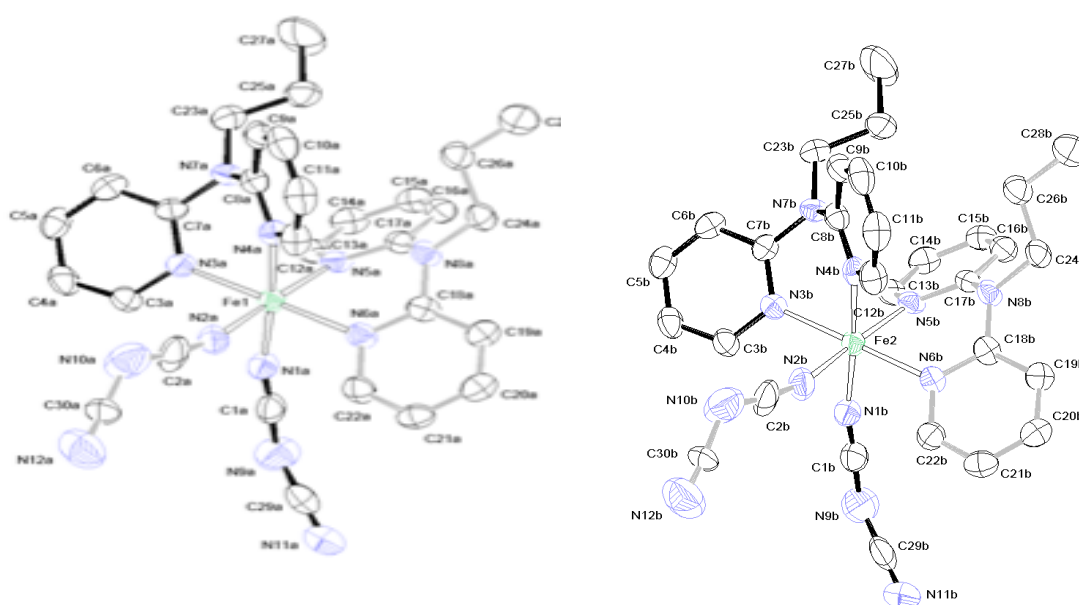


Figure 21. Représentation de l'environnement des molécules a et b du composé **6A**

L'unité asymétrique de **6A** se présente sous forme d'entités discrètes, et fait intervenir deux cations Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants qui forment deux molécules notées **a**

et **b** possédant deux environnements moléculaires légèrement différents. Chaque entité est constituée d'un ion Fe(II), deux anions dca^- et de deux co-ligands neutres $dppa$. Chaque cation métallique fer (II) est lié à quatre atomes d'azote [(N3a, N4a, N5a et N6a) pour le Fe1, et quatre atomes d'azote (N3b, N4b, N5b et N6b) pour le Fe2], provenant des deux ligands neutres $dppa$ coordonnés en mode chélates. Deux autres atomes d'azote appartenant à deux ligands dca^- (N1a et N2a) pour le Fe1 et (N1b et N2b) pour le Fe2 coordonnés en mode terminal (mode u1), (schéma 3). L'environnement pseudo-octaédrique de chaque cation métallique est représenté sur les (figures 21, 22). Les deux anions dca^- se coordinent en position cis pour les deux cations Fe1 et Fe2.

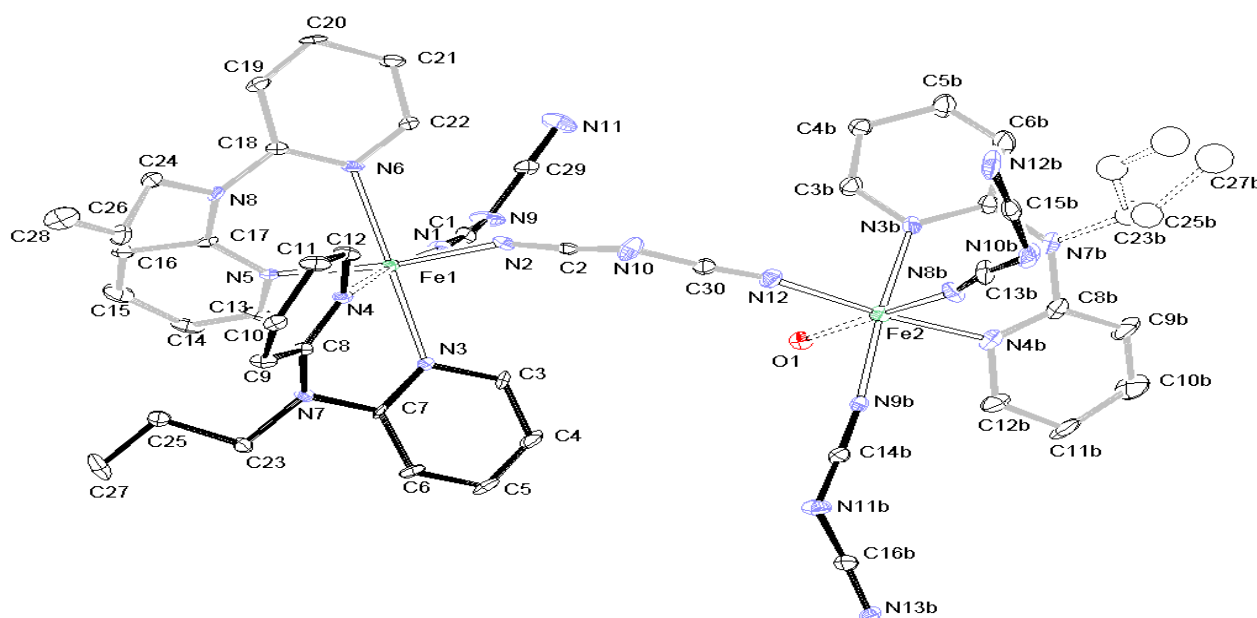


Figure 22. Représentation ortep de la molécule **6B** à la température ambiante. Les ellipsoïdes représentent 40% de probabilité de présence des atomes.

L'unité asymétrique du composé **6B** se présente sous forme de dimère qui fait intervenir deux cations Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants. Le cation métallique Fe1 présente une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN6 incluant quatre atomes d'azote (N3, N4, N5 et N6) provenant des deux co-ligands neutres $dppa$ coordonnés en mode chélate. Les deux autres atomes d'azote (N1, N2) appartiennent à deux anions dca^- , l'un est coordonné en mode μ_1 et le deuxième est coordonné en mode pontant μ_2 . Le deuxième cation métallique présente également

une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN_5O incluant deux atomes d'azote (N3b, N4b) provenant d'un seul co-ligand neutre dppa. Il est également entouré de deux autres atomes d'azote (N8b et N9b) appartenant à deux anions dca^- coordonnés en mode μ_1 et d'un troisième atome d'azote N12 appartenant à un autre anion dca^- coordonné en mode μ_2 . La sphère de coordination a été complétée par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau provenant du solvant.

Les modes de coordination μ_1 et μ_2 de l'anion dca^- ainsi que la présence de l'oxygène observé dans la structure moléculaire du composé 6B confirment les résultats obtenus par spectroscopie IR.

Les deux composés présentent des structures avec des topologies et dimensions variées, Cette variété de structures est due aux modes de coordination de l'anion polynitrile dans les deux composés. L'anion dca^- adopte un mode de coordination monodentate (type μ_1) dans le composé 6a qui a conduit à la formation d'une structure discrète de monomère. En revanche dans le composé 6b l'un des anions dca^- adopte un mode coordination de coordination monodentate (type μ_1) et un autre anion dca^- adopte un mode coordination bidentate (type μ_2) [9] connectant deux cations différents (schéma3) à l'aide de ponts de type $(\text{Fe}(\text{NCNCN})\text{Fe})$, qui permet la formation de dimères Fe-dca-Fe. Le co-ligand neutre dppa, quant à lui adopte un mode de coordination chélate pour les deux composés.

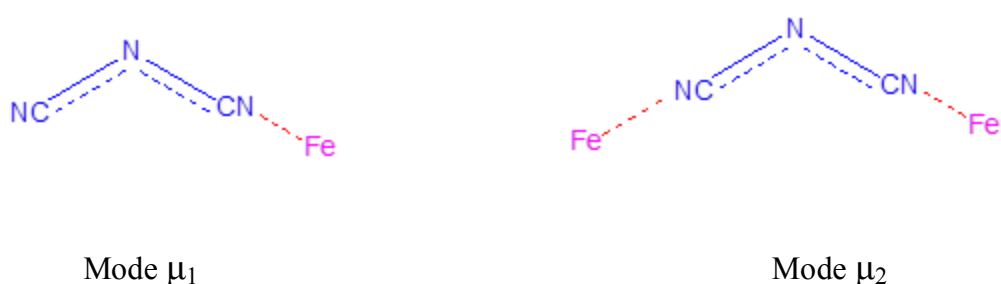


Schéma3 .Modes de coordination de l'anion polynitrile dca^- au $\text{Fe}(\text{II})$ dans les composés **6A** et **6B**

Outre les données caractérisant les unités asymétriques l'étude cristallographique donne également les longueurs et angles de liaisons de l'anion dca^- (Tableau 15).

Tableau 15. Longueurs et angles de liaisons de l'anion dca⁻ dans le complexe **6A** et **6B** à température ambiante.

	Distance (Å°)		Angle (°)	
6A	N11b-C29b	1.140(8)		
	C29b-N9b	1.340(8)	N1b-C1b-N9b	174.7(10)
	N9b-C1b	1.290(7)	C29b-N9b-C1b	119.12
	C1b-N1b	1.140(7)	N9b-C29b-N11b	167.2(15)
	C2b-N2b	1.175(13)		
	C2b-N10b	1.340(12)	N10b-C2b-N2b	168.3(18)
	C30b-N10b	1.336(15)	C30b-N10b-C2b	123(3)
	C30b-N12b	1.123(14)	N12b-C30b-N10b	119.2(15)
	C1a-N1a	1.116(10)		
	C1a-N9a	1.301(11)	N9a-C1a-N1a	174.8(12)
	C29a-N9a	1.292(13)	C29a-N9a-C1a	121(11)
	C29a-N11a	1.143(14)	N11a-C29a-N9a	177.8(19)
	C2a-N2a	1.089(10)		
	C2a-N10a	1.329(11)	N10a-C2a-N2a	169.9(18)
	C30a-N10a	1.329(15)	C20a-N10a-C2a	119.4 (17)
	C30a-N12a	1.129(14)	N12a-C30a-N10a	120(2)
6B	C14b-N9b	1.18(7)		
	N11b-C16b	1.27(9)	N9b-C14b-N11b	173(3)
	N13b-C16b	1.16(7)	C14b-N11b-C16b	127.2(4)
	N11b-C14b	1.26(7)	N11b-C16b-N13b	172(3)
	C15b-N12b	1.18(8)	N10-C30-N12	171(3)
	C15b-N10b	1.21(3)	C15b-N10b-C13b	121.6(2)
	N10b-C13b	1.34(8)	N2-C2-N10	160(2)
	C13b-N8b	1.14(8)		
	N12-C30	1.12(8)	N1-C1-N9	174(2)
	C30-N10	1.33(7)	C30-N10-C2	122.2(4)
	N10-C2	1.12(9)	N9-C29-N11	174(2)
	C2-N2	1.14(7)		
	N8b-C13b	1.15(3)		

	C13b-N10b	1.35(3)	N10b-C15b-N12b	178(3)
	N10b-C15b	1.21(3)	C13-N10b-C15	122.2(2)
	C15b-N12b	1.19(3)	N8b-C13B-N10b	172(3)

L'examen de la géométrie des anions dca^- dans les deux composés **6A** et **6B** donne des angles de liaisons variant entre 119 et 123 ° pour le composé **6A** et entre 121,6 et 127° pour le composé **6B** de telles valeurs suggèrent une délocalisation électronique dans ces anions.

La moyenne des longueurs de liaisons CN observée pour les quatre dca^- dans le composé **6A** est de 1,22Å°, la moyenne est de 1,20Å° pour le composé **6B**. Ces distances sont en accord avec un ordre de liaison intermédiaire, compris l'entre ordre 2 et l'ordre 3.

Outre la représentation des structures moléculaires, les calculs cristallographiques fournissent les valeurs des longueurs de liaisons Fe-N ainsi que celles des angles de l'octaèdre de coordination (Tableau 16).

Tableau 16. Longueurs et angles de liaisons autour du cation métallique dans le complexe **6A** et **6B** à température ambiante.

6A		6B	
Distance (Å°)	Angle (°)	Distance (Å°)	Angle(°)
	N1B-Fe2-N2B 96.00 (5)		N4B-Fe2-O1 90.6(7)
	N1B-Fe2-N3B 92.22 (2)		N12-Fe2-O1 86.8(6)
	N1B-Fe2-N5B 88.90(2)		N3B-Fe2-O1 91.4(6)
	N1B-Fe2-N6B 90.80(2)		N9B-Fe2-O1 87.6(6)
Fe2-N1B 2.150(11)	N2B-Fe2-N3B 91.40(5)	Fe2-N9B 2.080(18)	N8B-Fe2-N4B 90.9(8)
Fe2-N2B 2.146(11)	N2B-Fe2-N4B 84.70(5)	Fe2-N8B 2.146(19)	N3B-Fe2-N4B 78.6(8)
Fe2-N3B 2.181(5)	N2B-Fe2-N6B 89.30(5)	Fe2-N4B 2.188(19)	N9B-Fe2-N4B 95.5(8)
Fe2-N4B 2.176(5)	N3B-Fe2-N4B 79.80(2)	Fe2-N3B 2.147(19)	N8B-Fe2-N12 92.1(7)
Fe2-N5B 2.165(5)	N3B-Fe2-N5B 98.10(2)	Fe2-N12 2.152(19)	N3B-Fe2-N12 94.6(7)
Fe2-N6B 2.175(5)	N4B-Fe2-N5B 91.80(2)	Fe2-O1 2.235(14)	N9B-Fe2-N12 91.2(7)
	N4B-Fe2-N6B 97.20(2)		N3B-Fe2-N8B 91.8(7)
	N5B-Fe2-N6B 80.97(2)		N9B-Fe2-N8B 89.3(7)

	N1A-Fe1-N2A 83.80 (4)		N1-Fe1-N2 94.7(6)
	N1A-Fe1-N3A 92.00 (2)		N1-Fe1-N3 92.3(6)
	N1A-Fe1-N5A 89.50(2)		N1-Fe1-N5 88.6(6)
	N1A-Fe1-N6A 90.50(3)		N1-Fe1-N6 88.6(6)
Fe1-N1A 2.150(7)	N2A-Fe1-N3A 90.80(4)	Fe1-N1 2.162(17)	N2-Fe1-N3 89.5(6)
Fe1-N2A 2.110(10)	N2A-Fe1-N4A 96.40(4)	Fe1-N2 2.175(18)	N2-Fe1-N4 86.0(6)
Fe1-N3A 2.175(5)	N2A-Fe1-N6A 93.00(4)	Fe1-N3 2.150(15)	N2-Fe1-N6 90.9(6)
Fe1-N4A 2.185(6)	N3A-Fe1-N4A 79.70(2)	Fe1-N4 2.241(15)	N3-Fe1-N4 80.5(6)
Fe1-N5A 2.157(5)	N3A-Fe1-N5A 98.30(2)	Fe1-N5 2.164(15)	N3-Fe1-N5 98.9(6)
Fe1-N6A 2.172(5)	N4A-Fe1-N5A 91.10(2)	Fe1-N6 2.185(19)	N4-Fe1-N5 91.9(6)
	N4A-Fe1-N6A 97.80(2)		N4-Fe1-N6 98.6(6)
	N5A-Fe1-N6A 80.80 (2)		N5-Fe1-N6 80.7(6)
$\sum \text{Fe2-N} = 2.163$	Fe2 $\sum = 50.00$	$\sum \text{Fe2-N} = 2.160$	Fe1 $\sum = 55.55$
$\sum \text{Fe1-N} = 2.158$	Fe1 $\sum = 55.80$	$\sum \text{Fe1-N} = 2.180$	Fe2 $\sum = 35.80$

La moyenne des distances et angles de liaison de la sphère de coordination des deux composés **6A** et **6B**, récapitulés dans le tableau 4, traduisent un état HS du cation métallique Fe(II) à la température ambiante.

Dans le complexe **6A** les liaisons Fe-N formées avec le dppa sont les plus longues que celles formées avec l'anion dca⁻. Pour ce composé les moyennes des longueurs de liaisons Fe-N sont de 2,158 Å pour l'atome Fe1 et 2,163 Å pour l'atome Fe2 à température ambiante.

Dans le complexe **6B** les liaisons Fe-N formées avec le dppa sont les plus longues que celles formées avec l'anion dca⁻ sauf la liaison Fe1-N3 qui est de 2.150(15) Å. On note par ailleurs que la liaison Fe-O est plus importante que les liaisons Fe-N. Pour ce composé les moyennes des longueurs de liaisons Fe-N sont de 2,180 Å pour l'atome Fe1 et de 2,160 pour l'atome Fe2 à la température ambiante.

La valeur moyenne $\langle \text{Fe-N} \rangle$ dans **6A** est inférieure à celle observée pour le composé **6B** à la température ambiante. L'écart est de l'ordre de 0,02 Å, donc la sphère de coordination du composé **6B** est plus volumineuse que celle du composé **6A**. Cependant malgré l'écart entre les moyennes on peut affirmer que les cations sont à l'état haut spin dans les deux composés.

Les valeurs des angles (N3B-Fe2-N4B(79.80(4) °), N3B-Fe1-N4B (79.70(2) °) du composé **6A** qui s'écartent significativement de 90°, angle caractéristique d'un octaèdre régulier traduit une certaine contrainte exercée par le ligand dppa sur la sphère de coordination du cation métallique. Dans ce composé, les deux anions dca⁻ pour le Fe1 sont proches l'un de l'autre ce qui se traduit par une faible valeur angulaire (N1B-Fe1-N2B 83.80(4) °) contrairement aux deux autres anions avec la valeur angulaire qui est de (N1B-Fe2-N2B 96.00 (5)) pour le Fe2.

Il en est de même pour le composé **6 B** les valeurs angulaires N3-Fe1-N4 (80.5°(6), N5-Fe1-N6 (80.7°(6)) traduisent également une contrainte exercée par le ligand dppa sur la sphère de coordination du cation métallique. En revanche les deux anions dca⁻ coordonnés au cation Fe2 sont presque perpendiculaires compte tenu de la valeur de l'angle N9B-Fe2-N12 (91.8(7) °).

L'écart important de ces angles par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier explique la valeur importante du paramètre de distorsion Σ observé dans les composés **6A** et **6B** (Tableau 4). En effet dans le composé **6A** la valeur de ce paramètre est égale à $\Sigma = 55.80^\circ$ et 50.00° respectivement pour les cations Fe1 et Fe2. Concernant la phase **6B** autour de Fe1 le paramètre Σ est égal à 55.55° , alors qu'il est de 35.80° pour le cation Fe2. La déformation relativement plus faible au tour de Fe2 est probablement liée au mode de coordination (μ_1 et μ_2) des trois anions dca⁻ et aussi à la présence de la molécule d'eau.

III-C-4-Empilements intermoléculaires

On a étudié la nature des liaisons assurant la cohésion intermoléculaire entre les entités mononucléaires dans les deux composés on retrouve ainsi deux types d'interactions :

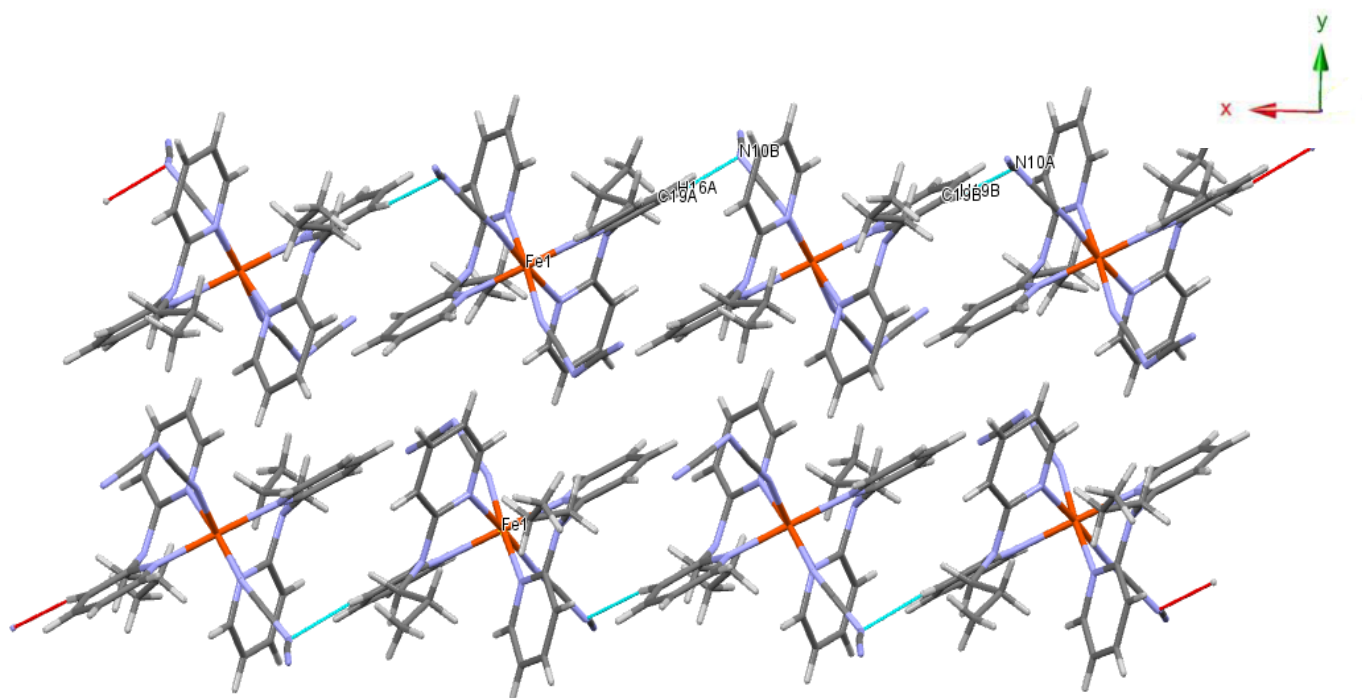
III-C-4-1- Interactions à caractère hydrogène dans le composé **6A**

L'examen de la (figure 23) révèle l'existence de ponts hydrogène qui se forment entre l'hydrogène du cycle pyridine du co-ligand neutre dppa et un azote du groupement nitrile de l'anion dca⁻. On constate de plus que chaque molécule est en interaction avec une molécule voisine. Les valeurs des distances et des angles des principales interactions hydrogène sont consignées dans le tableau 5.

Tableau 17 : Longueurs et angles de liaisons hydrogène.

Complexe	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
6A	C19A-H16A...N10B	0.950	2.424	3.338	164.08
	C19B-H19B...N10A	0.950	2.439	3.636	164.06

Comme le montre les valeurs consignées au tableau 5 (distances D...A supérieures à 3,2 Å et les angles D-H...A très supérieurs à 90° atteignant des valeurs supérieures à 160 ° pour plusieurs d'entre eux), ces liaisons hydrogène sont de force faible d'après la classification de Steiner^[7].

**Figure 23.** Représentation des liaisons hydrogène N...H (en bleu) dans le composé **6A**

Comme on peut le constater les liaisons hydrogène forment une chaîne monodimensionnelle du monomère dans laquelle la distance minimale entre les centres métalliques Fe(II) est de l'ordre de 7,390 Å (figure 24). Une telle valeur n'est pas favorable à une coopérativité entre les centres métalliques.

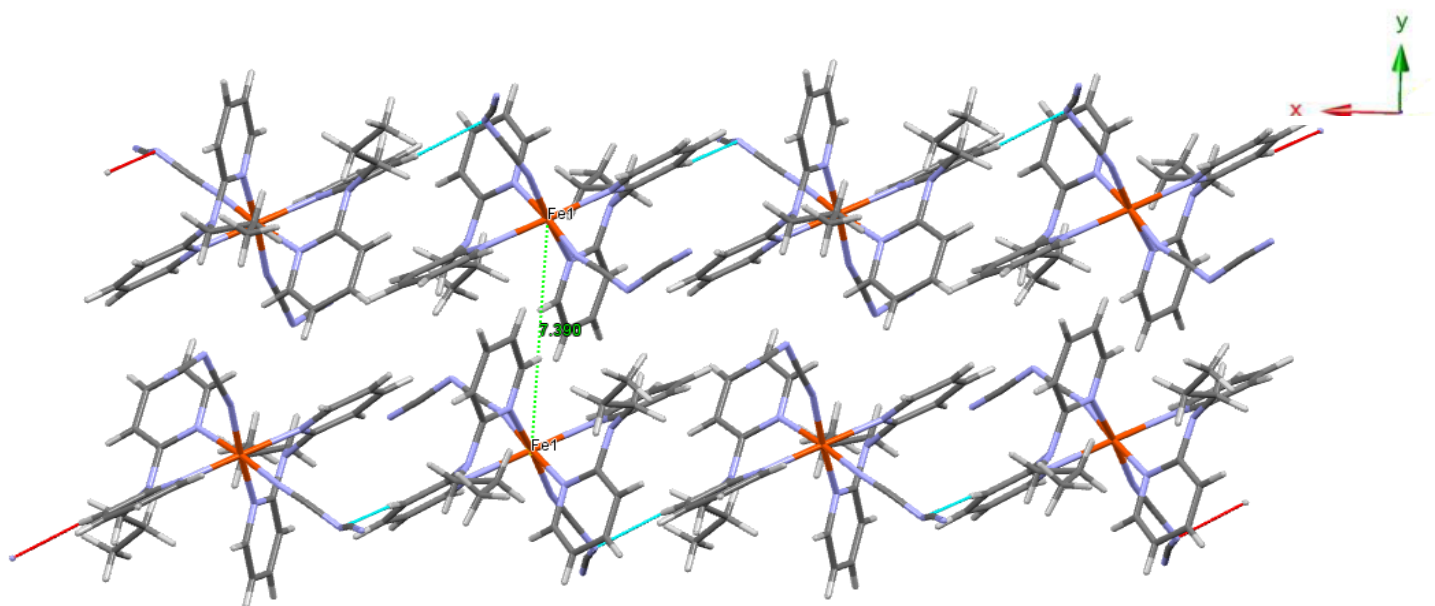


Figure 24. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau générées par les liaisons hydrogène dans **6A**.

Dans la maille, les chaînes formées par les liaisons hydrogène sont parallèles (figure 25).

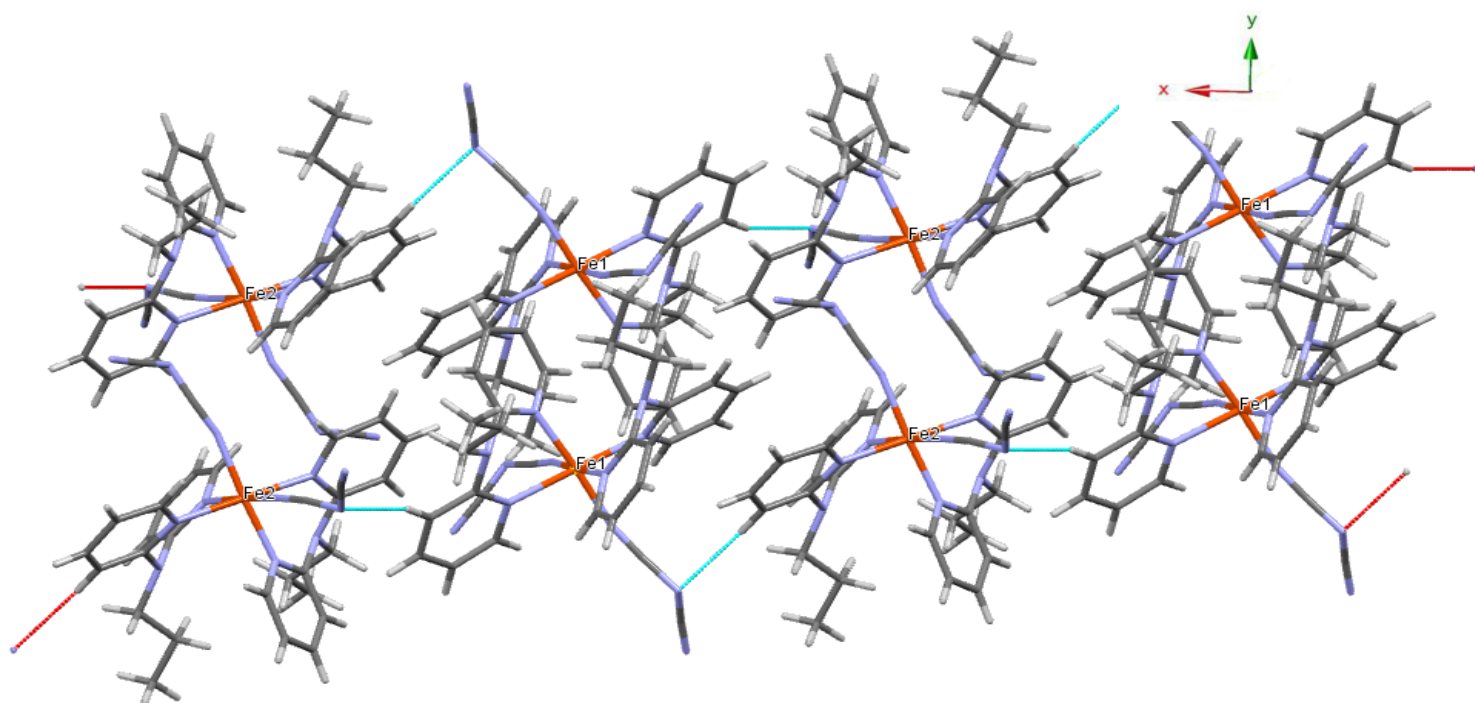


Figure 25. Chaînes parallèles formées par les liaisons hydrogène en bleu (N...H) dans la maille du composé **6A**.

III-C-4-2- Interactions à caractère hydrogène dans le composé 6B

L'examen de la figure 8 a révélé la présence d'interactions de type liaison Hydrogène, établies entre l'atome d'azote N13B du groupement CN de l'anion dca^- et un atome d'hydrogène H14, du cycle pyridine du co-ligand neutre dppa de la molécule adjacente ; et entre un atome d'oxygène O1 d'une molécule d'eau et atome d'hydrogène H17M, du groupement propyle du co-ligand neutre dppa de la molécule adjacente.

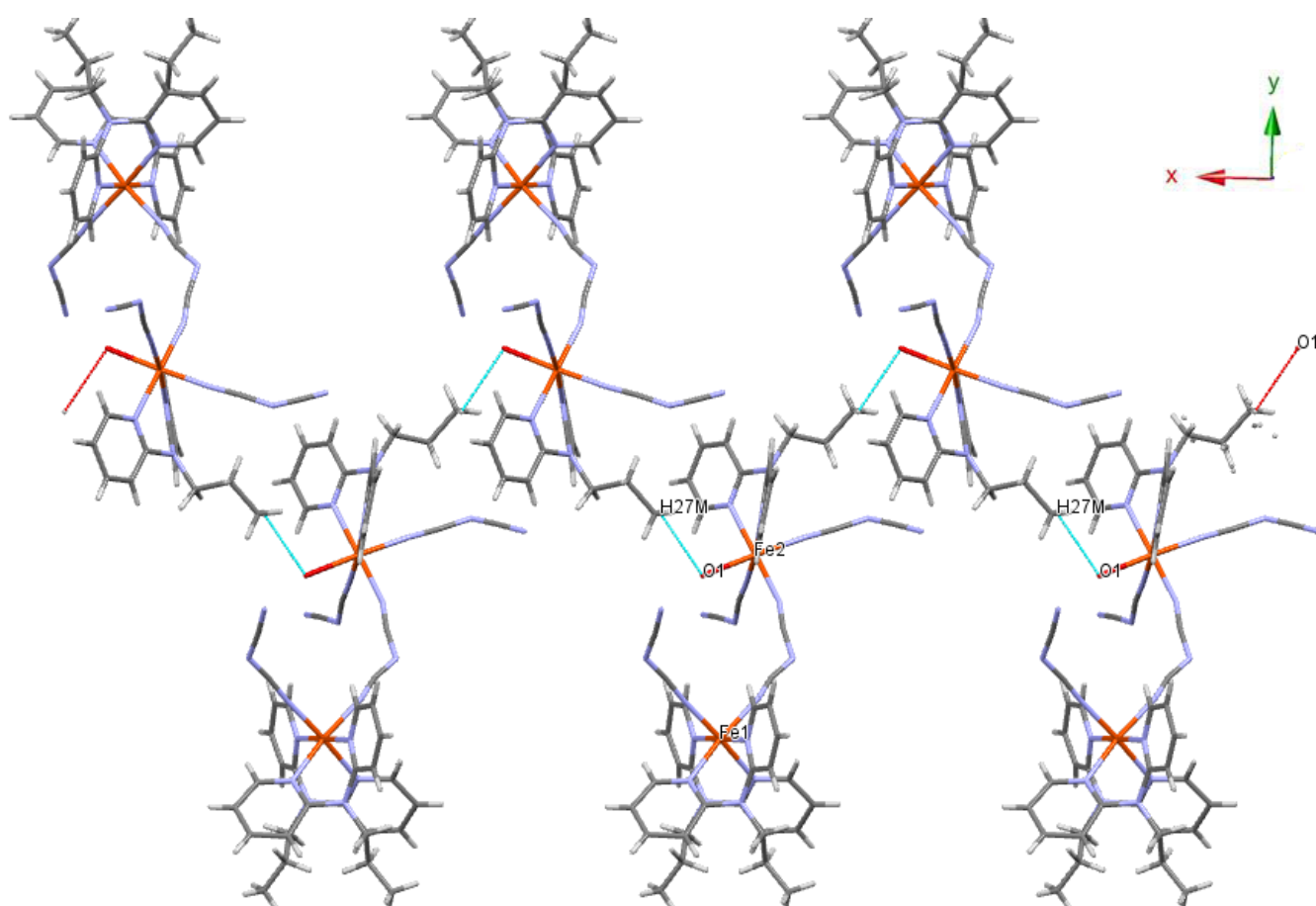


Figure 26. Liaisons H inter-chaines (O.....H) dans le composé **6B**

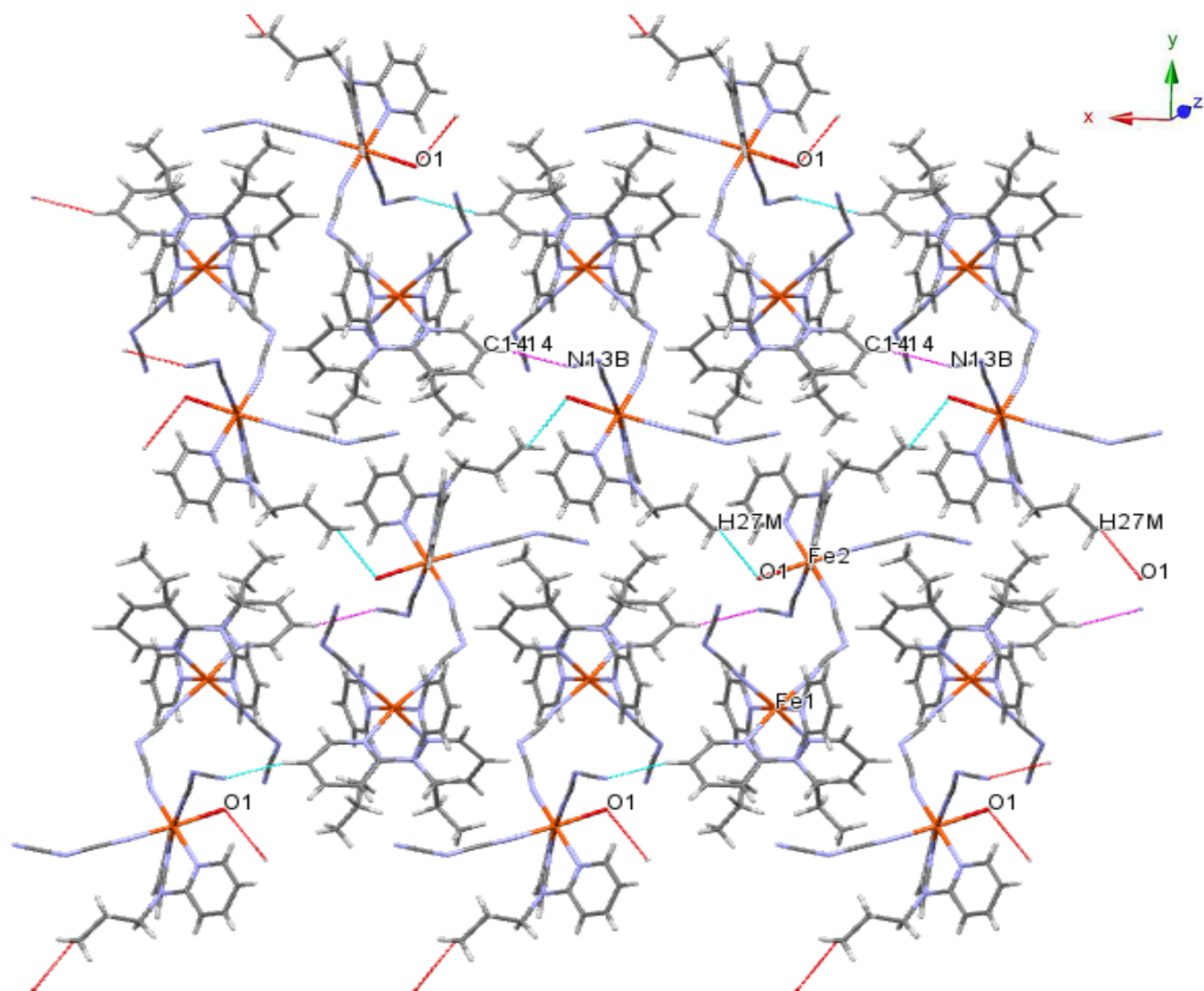


Figure 27. Projection du réseau tridimensionnel dans le composé **6B** contacts N...H(magenta) et les contacts O...H(bleu).

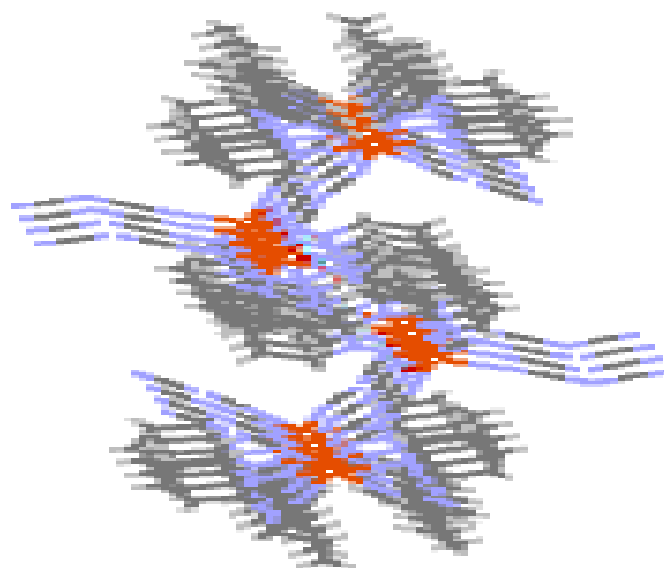


Figure 28. Chaînes générées par les liaisons hydrogènes dans **6B**.

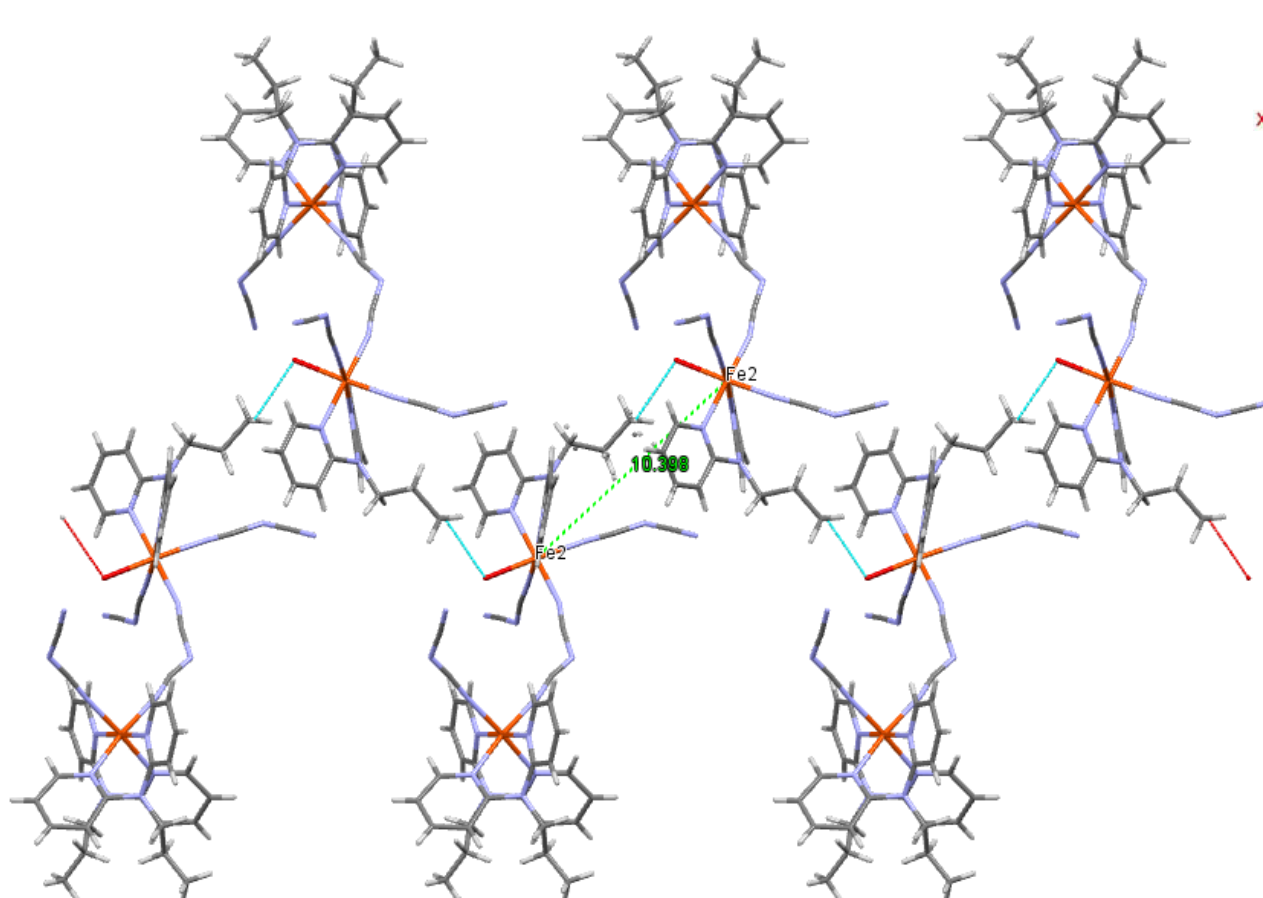


Figure 29. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau générées par les liaisons hydrogène dans **6B**

Tableau 18. Interactions inter-chainées dans les composés **6B**.

Complexes	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
6B	C14-H14.....N13B	0.931	2.487	3.377	160.21
	C27B-H27M.....O1	0.955	2.934	3.344	107.27

Comme le montre les valeurs consignées au tableau 6, (distances D...A supérieures à 3,2 Å et des angles D-H...A très supérieurs à 90° atteignant des valeurs supérieures à 160 ° pour plusieurs d'entre eux) ces liaisons hydrogène sont de force faible d'après la classification de Steiner^[7]. Contrairement au composé 6A ces liaisons hydrogène engendrent la formation d'un réseau tridimensionnel (3D).

Dans ce composé, les cations métalliques sont relativement éloignés les uns des autres. La plus courte distance Fe(II)-Fe(II) est de 10.398 Å. Une telle valeur, proche du paramètre de maille **a** (figure29), est liée au fait que nous sommes en présence d'un dimère d'une part et aux faibles interactions à caractères hydrogène d'autre part. Cette distance plus longue que celle observée dans le composé **6A** s'explique par le mode de coordination différent de l'anion polynitrile dca⁻ dans les deux composés.

III-C-4-3-Interactions à caractère π - π dans le composé **6A**

Outre les interactions à caractère hydrogène il existe également des interactions à caractère π - π entre les noyaux pyridines des ligands dppa, comme on peut le voir sur la (figure 30). Ces derniers sont séparés par des distances C...C comprise entre 3,691-3,831 Å.

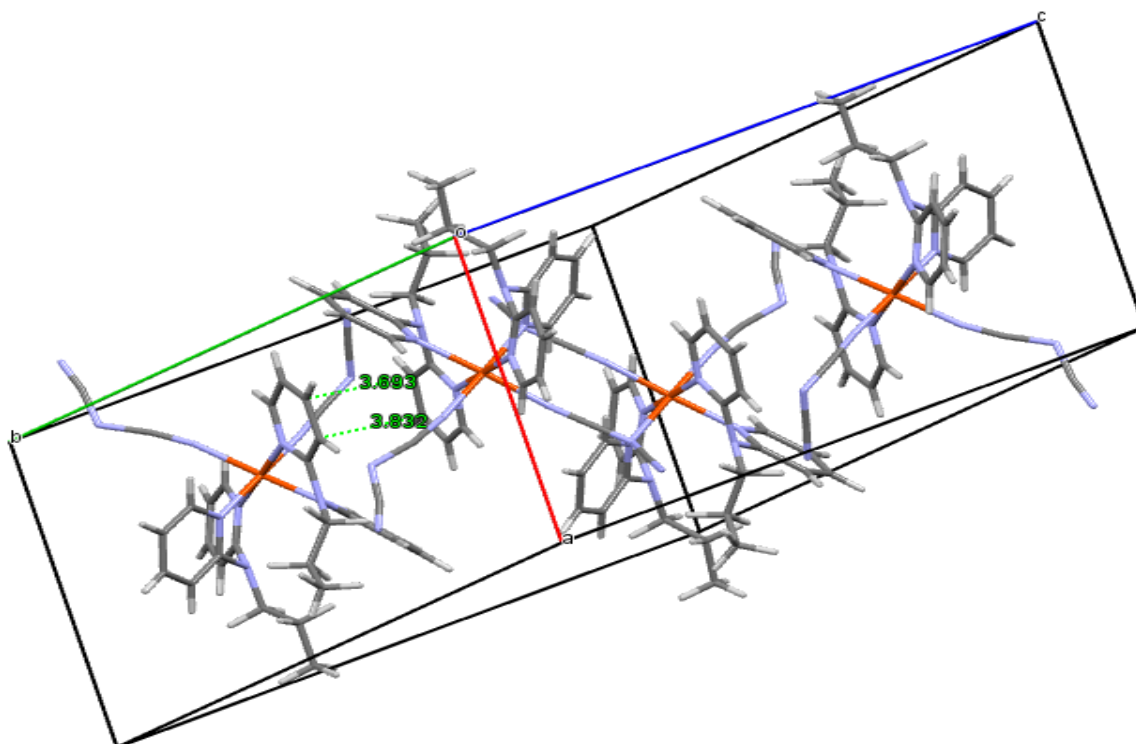


Figure 30. Représentation des contacts π - π entre deux ligands dppa adjacents dans la maille pour le complexe **6B**.

III-A-4-4-Interactions à caractère π - π dans le composé **6B**

L'étude de l'empilement moléculaire dans la phase **6B** a donné une distance minimale entre deux plans de 7,82 Å (figure 31) ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interactions de type π - π , contrairement pour la phase **6A** les ligands dppa se rapprochent plus entre eux et la distance minimale est de 3,691 Å (figure 30). Les interactions sont relativement plus importantes dans la phase **6A**. Malgré la présence de nombreux cycles aromatiques, aucune interaction de type π - π significative n'a été décelée dans ce composé.

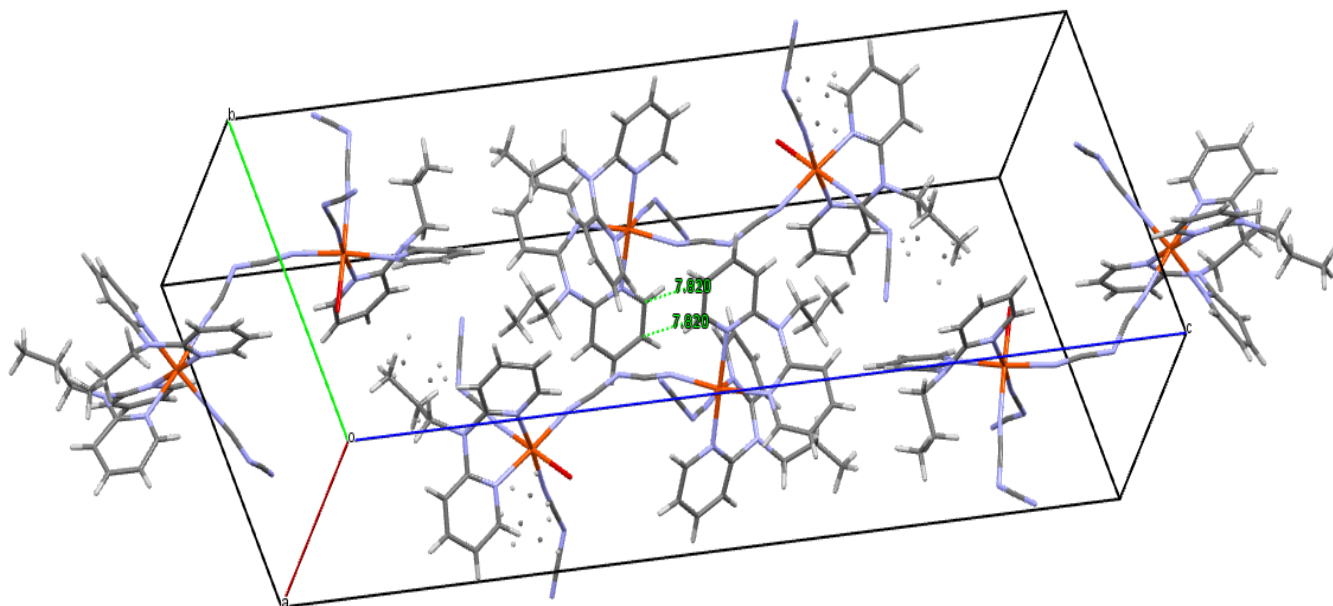


Figure 31. Représentation des contacts π - π entre deux ligands dppa adjacents dans la maille pour le complexe **6B**.

III-C-5-Propriétés magnétiques

Nous avons étudié seulement les propriétés magnétiques de la phase **6B**, le rendement étant trop faible pour la phase **6A**.

Les propriétés magnétiques mesurées pour la phase **6B**, sont présentées sous la forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T , dans l'intervalle 2- 400 K, χ_m étant la susceptibilité magnétique molaire pour une entité contenant un cation métallique. L'évolution du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour la phase **6b** est représentée dans la (figure 32).

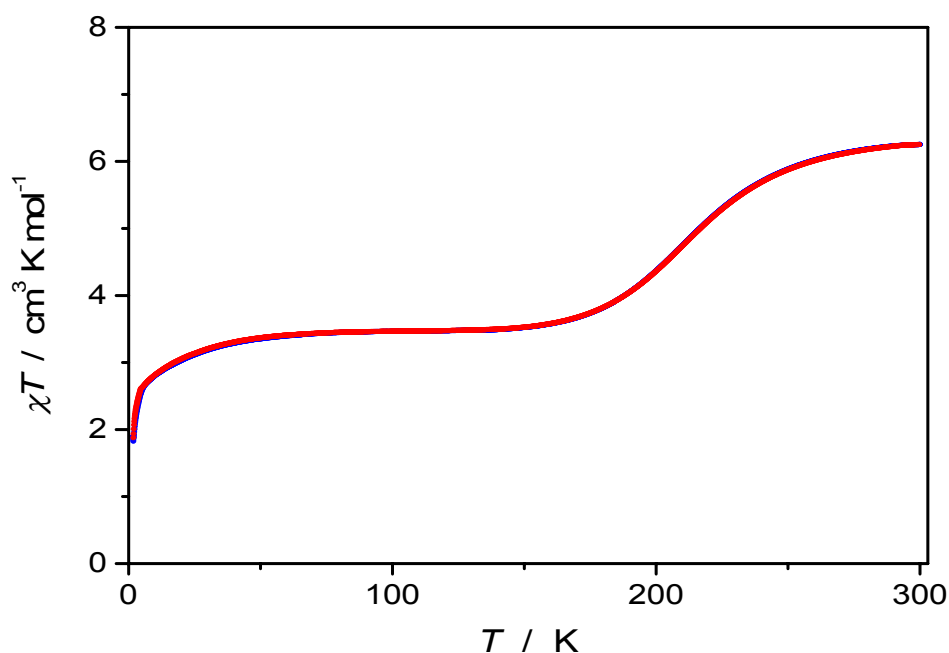


Figure 32. Variation du produit χmT en fonction de la température T pour la phase **6B**.

A la température de 300 K le produit χmT est de $6.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle valeur est du même ordre de grandeur que celle attendue pour deux cations Fe(II) magnétiquement isolés. Lors du refroidissement, le produit χmT diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de $6,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 250 K. Entre 250 et 190 K, le produit χmT diminue brusquement de 6,2 à $3,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, ensuite il reste constant jusqu'à 20 K formant ainsi un plateau. Enfin entre 20 et 2 K, le produit χmT diminue rapidement pour atteindre la valeur de $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La chute du produit χmT à partir de 250 K est synonyme d'une transition de spin pour un premier centre métallique avec une température $T_{1/2}$ située autour de 220 K. La présence d'un plateau constant situé à $3,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ traduit une transition de spin incomplète dans laquelle seulement 50 % des sites Fe(II) ont basculé de l'état HS vers l'état BS. Cette transition est en accord avec les observations structurales discutées précédemment. Par ailleurs une telle transition incomplète s'explique d'une part par la structure dimère du complexe et d'autre part par les interactions intermoléculaires à caractère hydrogène relativement faible et l'inexistence d'interactions π - π .

On note également que dans ce complexe il y a apparition du phénomène de blocage de spin comme en témoigne la valeur du produit $\chi_m T$, de $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, à la température proche de 0 K.

Les deux courbes $\chi_m T$ de montée et de descente en température de l'échantillon sont superposables, traduisant ainsi l'absence d'hystérésis dans le système.

Composé 6A

A défaut de mesures magnétiques et afin d'affirmer ou d'infirmer l'existence d'une TS nous avons étudié toutes les caractéristiques qui accompagnent habituellement une transition de spin telles que la contraction volumique, le thermochromisme, la moyenne des longueurs de liaisons Fe-N, le paramètre de distorsion de la sphère de coordination.

Nous avons réalisé une étude structurale à deux températures (298 et 170 K) afin de vérifier une éventuelle modification structurale du composé. Les résultats obtenus sont consignés au (Tableau 19).

Tableau 19. Evolution thermique des paramètres de maille à 298 et à 170 K.

Complexe	[Fe(II)(dppa) ₂ (dca) ₂] 6A	
	298	170
T/K (état de spin)	298	170
Couleur	Jaune	Rouge
M/g.mol ⁻¹	614.51	614.51
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P-1
a / Å	11.3551(7)	11.2676(6)
Variation du HS au BS	-0.77%	
b / Å	17.5871(12)	17.1045(7)
Variation du HS au BS		

	-2.82%	
c / Å Variation du HS au BS	18.4834(13)	18.0744(9)
	-2.26%	
Volume/Å ³ Variation du HS au BS	3102.14	2964.31
	-4.65%	

En effet on observe une contraction volumique de la maille cristalline de l'ordre -4,65%. Cependant la contraction est anisotrope puisque le paramètre a ne subit qu'une contraction de -0,77 % alors que les paramètres b et c présentent une contraction trois à quatre fois plus importante. Les directions [010] et [001] sont celles où les interactions intermoléculaires sont les plus fortes.

On note également que le monocristal est de couleur jaune à la température ambiante alors qu'il est rouge à basse température (figure 16). Un tel thermochromisme est observé habituellement lors de la transition de spin dans les complexes à base de Fe(II) et de ligands polynitrile.



Figure 33. Photos du composé **6A** rouge à basse température et jaune à haute température
Par ailleurs l'étude structurale réalisée à la température ambiante et à basse température permet de calculer les longueurs et angles de liaisons autour du cation (Tableau 7)

Tableau 20. Longueurs Å et angles (°) de liaison principaux dans le complexe **6A** à 296 K et à 170 K.

	Température (K)	170	298
Distance (Å)	Fe1-N1A	2.018(5)	2.150(7)
	Fe1-N2A	2.005(5)	2.177(10)
	Fe1-N3A	2.042(4)	2.175(5)
	Fe1-N4A	2.038(4)	2.185(6)
	Fe1-N5A	2.029(4)	2.157(5)
	Fe1-N6A	2.036(4)	2.172(5)
	Fe2-N1B	2.024(5)	2.150(11)
	Fe2-N2B	2.000(5)	2.146(11)
	Fe2-N3B	2.038(4)	2.181(5)
	Fe2-N4B	2.033(4)	2.177(5)
	Fe2-N5B	2.031(4)	2.165(5)
	Fe2-N6B	2.038(4)	2.175(5)
	Σ Fe-N	Fe1-N	2.016
Fe2-N		2.025	2.163
Angle(°)	N1A-Fe1-N2A	91.82(19)	83.80(4)
	N1A-Fe1-N3A	92.06(16)	92.00(2)
	N1A-Fe1-N5A	89.56(17)	89.50(2)
	N1A-Fe1-N6A	88.26(17)	90.50(3)
	N2A-Fe1-N3A	88.11(16)	90.80(4)
	N2A-Fe1-N4A	87.64(17)	96.40(4)
	N2A-Fe1-N6A	91.31(16)	93.00(4)
	N3A-Fe1-N4A	83.90(15)	79.70(2)
	N3A-Fe1-N5A	95.59(15)	98.30(2)
	N4A-Fe1-N5A	91.25(15)	91.10(2)
	N4A-Fe1-N6A	95.77(16)	97.80(2)
	N5A-Fe1-N6A	84.99(15)	80.80(2)
	N1B-Fe2-N2B	91.89(19)	96.00(5)
	N1B-Fe2-N3B	92.26(16)	92.22(2)
	N1B-Fe2-N5B	89.42(17)	88.90(2)
	N1B-Fe2-N6B	88.08(16)	90.80(2)

	N2B-Fe2-N3B	88.23(17)	91.40(5)
	N2B-Fe2-N4B	87.90(18)	84.70(5)
	N2B-Fe2-N6B	91.29(17)	89.30(5)
	N3B-Fe2-N4B	84.06(15)	79.80(4)
	N3B-Fe2-N5B	95.78(15)	98.10(2)
	N4B-Fe2-N5B	91.04(15)	91.80(2)
	N4B-Fe2-N6B	95.60(15)	97.20(2)
	N5B-Fe2-N6B	84.69(16)	80.97(2)
Σ	Fe1	34.8	56.1
	Fe2	39.38	53.64

On note que les liaisons Fe-N formées avec le dppa sont les plus longues que celles formées avec l'anion dca^- comme attendu pour ce type d'anion. Les moyennes des liaisons (2,167 et 2,163) à 298 K sont caractéristiques de l'état HS pour ce type de complexes. Mais les moyennes des liaisons (2,016 et 2,025 Å) rapportées pour les cations Fe1 et Fe2 sont élevées par rapport à celles observées (1,98Å) pour ce genre de complexes à basse température.

La variation de la moyenne des distances Fe -N est de l'ordre de 0,15 Å lors du refroidissement de l'échantillon de 298 à 170 K. Cette valeur est proche de 0,2 Å observée habituellement lors d'une transition de spin dans les complexes de Fe(II) à base de ligands polynitrile.

La majorité des angles de liaisons s'écarte sensiblement de 90°, angle définissant un octaèdre régulier, entraînant ainsi une augmentation du paramètre Σ autour de la sphère de coordination de cation métallique. En effet la valeur de Σ passe de 39,38 ° à 170 K à 53,64 ° à 296 K pour le Fe2, et de 34,8° à 170 à 56,1° à 296 K pour le Fe1 ce qui indique une déformation au sein de la sphère de coordination des cations métalliques. Une telle variation du paramètre Σ est caractéristique d'une transition de spin. Par ailleurs la valeur importante du paramètre de distorsion est l'expression d'une forte contrainte exercée par le ligand dppa sur la sphère de coordination du cation métallique.

Compte tenu de la contraction de la maille cristallographique, du thermochromisme observé lors du refroidissement de l'échantillon, de la moyenne des liaisons Fe-N à 296 K, de l'écart

mesuré des liaisons formées à basse et à température ambiante et enfin de l'écart du paramètre de distorsion de la sphère de coordination mesuré à basse température et à haute température nous pouvons déduire que le complexe $[\text{Fe(II)(dppa)}_2(\text{dca})_2]$ **6A** présente une transition de spin.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit quatre nouveaux complexes à base du cation métallique Fe(II), d'anion (dca^-) et des ligands (dpma, dpea et dppa) : $[\text{Fe(dpma)}_2(\text{dca})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) $[\text{Fe(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ (**5**) et $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})_2]$ (**6a**) $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})][\text{Fe(dppa)}(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})](\mu\text{-dca})$ (**6b**). Nous avons présenté les synthèses des composés, leurs cristallogénèses, leurs caractérisations structurales et ainsi que les propriétés magnétiques des complexes dont le rendement était suffisant pour effectuer des mesures. Ces résultats montrent que l'anion dca- en présence de ligands portant des groupements alkyles permet d'obtenir des complexes ayant des architectures originales et variées.

Les complexes **4** et **6A** cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique ($\text{P2}_1/\text{n}$) et triclinique (P1) sans changement de groupe spatial lors du passage de la basse à la haute température. Quant au composé **5** il passe du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ au groupe $\text{C2}/\text{c}$ lors du refroidissement de l'échantillon. Aucun composé ne présente de transition structurale lors du refroidissement des échantillons.

Les ligands polynitrile se coordinent tous en mode chélate alors que l'anion dca- se coordonne soit en mode μ_1 soit en mode μ_2 ou les deux selon les complexes.

L'examen des interactions intermoléculaires au sein de ces composés a révélé l'existence de liaisons hydrogène mettant en jeu les ligands dpa-R ainsi que les anions dca-. Les ponts hydrogène se créent généralement entre un hydrogène du cycle pyridine et un groupement nitrile de l'anion. En outre les empilements moléculaires dans les mailles révèlent également l'existence de faibles interactions à caractère π entre les ligands dpa-R. De telles interactions ont permis la formation de monomère et de dimères et de composés à deux sites Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants à l'exception du composé **5** qui forme des entités discrètes. En outre quel que soit le ligand on note des interactions intermoléculaires de forces modérées et des distances Fe-Fe relativement longues. Ce qui explique l'allure graduelle des courbes de la TS dans les complexes où les mesures magnétiques étaient possibles.

L'ensemble de ces composés présente une transition de spin observée ou déduite. Ce comportement est lié à la présence de ligands et d'anions dans la sphère de coordination du métal dans chaque dérivé qui induisent un champ de ligands moyen pour conduire à une

transition de spin. Mais ce dernier dépend du ligand utilisé comme en témoigne l'examen des propriétés de transition de spin dans les composés **6B** et **4**. En effet la température de transition $T_{1/2}$ augmente significativement (150 à 220K) lorsqu'on substitue le groupement méthyle (composé **4**) par un groupement propyl (composé **6B**). Cette corrélation pourrait s'expliquer dans ce cas par un champ de ligand plus fort pour le complexe comportant les groupements propyl. Il faut noter également que le palier est plus important, dans le composé **6B** où la sphère de coordination est du type FeN_5O , par rapport à celui du composé **4** où la sphère de coordination est du type FeN_6 . Outre l'effet du ligand dppa sur la force du champ celle-ci n'a-t-elle pas été modifiée par la présence de l'atome d'oxygène dans la sphère de coordination du cation Fe. Cependant quelle que soit la nature de l'octaèdre de coordination un résidu d'électrons à l'état HS persiste à une température proche de zéro dans les deux complexes.

Enfin on note une corrélation (avec seulement deux valeurs de température) entre la longueur de la chaîne alkyle et la température de la transition de spin. En effet moins la chaîne est longue moins la température de TS est élevée, dans ce cas le ligand méthyle est celui qui induit un champ de ligands le plus faible par rapport au ligand dppa. En outre la densité des complexes diminue (0,26 à 0,20 g/cm³) quand la longueur de la chaîne augmente, conséquence de l'effet stérique des ligands et du mode de coordination μ_2 de l'anion dca-. Le reste des caractéristiques des complexes telles que la déformation de la sphère de coordination, les interactions hydrogène et interactions π - π , les longueurs des sites Fe-Fe sont indépendantes de la longueur chaîne.

Références bibliographiques

- [1] N. Moliner; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Niel, V.; Cano, J.; Real, J.-A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986-3991.
- [2] S. Triki; Thetiot, F.; Galan-Mascaros, J.-R.; Sala Pala, J.; Dunbar, K. R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 954-958.
- [3] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows—A version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [4] F Berezovsky ; A. Hajem, S. Triki, J. Sala-Pala, P. Molinie, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 8.
- [5] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1175 ; G. De Munno, W. Ventura, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1458.
- [6] G. De Munno, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 121.
- [7] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [8] P Guionneau ; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97-128.
- [9] S. R Batten ; Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103–130.
- [10] M Shatruk,.; Phan, H.; Chrisostomo, B.A.; Suleimenova, A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290, 62–73.
- [11] C. Atmani; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C.J. Guidelines to design new spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569.

Chapitre III

Etude du système Fe/dpaR/dca⁻

(R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇)

Introduction

III-A-Etude du système $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2](\text{ClO}_4)_2$ **4**

III-A-1- Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2](\text{ClO}_4)_2$ **4**

III-A-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **4**

III-A-3- Caractérisations structurales du dérivé $[\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ **4**

III-A-4- Empilements intermoléculaires dans le composé **4**

III-A-4-1- Interactions à caractère hydrogène

III-A-4-2- Etude du recouvrement entre ligands dpma

III-A-5- Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé **4**

III-A-6- Relation structure –propriétés magnétiques

III-B-Etude du système $[\text{Fe}(\text{II})(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$

III-B-1- Cristallogenèse du composé $[\text{Fe}(\text{II})(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$ **5**

III-B-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **5**

III-B-3- Caractérisations structurales du composé **5**

III-B-4- Empilements intermoléculaires dans le composé **5**

III-B-4-1- Interactions à caractère hydrogène

III-B-4-2- Interrelation à caractère π - π

III-B-5 -Evolution thermique des propriétés structurales du composé **5**.

III-C- étude du système $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$

III-C-1- Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$

III-C-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge

III-C-3- Caractérisation structurale des phases **6A** et **6B**

III-C-4- Empilements intermoléculaires

III-C-4-1- Interactions à caractère hydrogène dans le composé **6A**

III-C-4-2- Interactions à caractère hydrogène dans le composé **6B**

III-C-4-3-Interactions à caractère π - π dans le composé **6A**

III-A-4-4-Interactions à caractère π - π dans le composé **6B**

III-C-5-Propriétés magnétiques et évolution thermique du paramètre de maille

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les propriétés structurales et magnétiques d'une série de complexes à base de l'anion NCS^- et des co-ligands neutres dpma, dpea et dppa. Le caractère discret des dérivés obtenus dans le chapitre II, permet de conclure que leurs propriétés de transition de spin sont gouvernées par des interactions intermoléculaires (ponts hydrogène et recouvrements de type π - π) qui sont généralement difficiles à contrôler. Pour cela dans ce chapitre, nous avons envisagé de remplacer le monoanion NCS^- par l'anion dicyanamide (dca^-)^[1], comportant plus d'atomes donneurs que le NCS^- et par conséquent potentiellement plus coordinant. Cette différence pourrait être à l'origine d'une plus grande connectivité qui est nécessaire pour générer des systèmes à dimensions plus élevées que les précédents. L'anion dca^- (schéma 1) est connu pour ses modes de coordination différents ainsi que pour sa capacité à transmettre des effets électroniques entre porteurs de spin voisins. Un grand nombre de systèmes "Fe-dca-Fe"^[2] a été étudié. Cependant, parmi les nombreux systèmes à base de dca^- , seul un nombre de dérivés très limité se caractérise par une transition de spin.

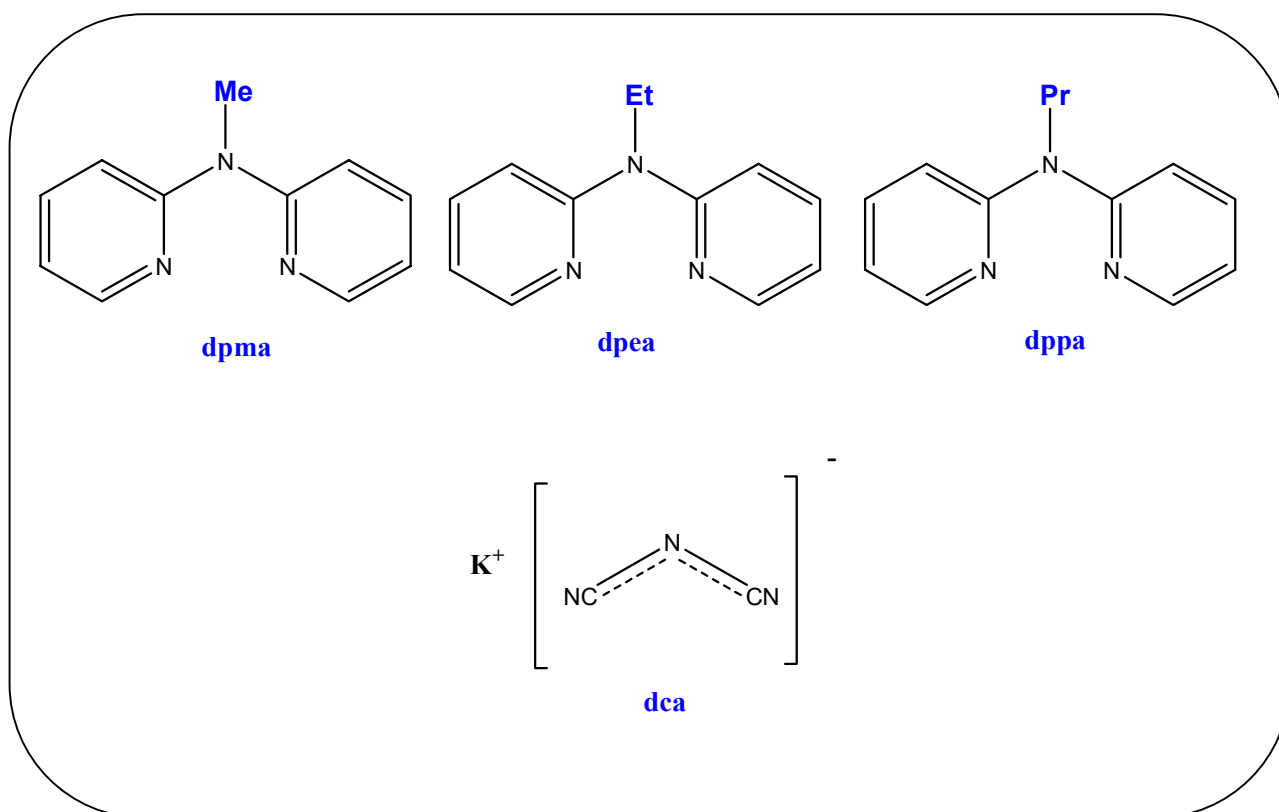


Schéma 1. Anion polynitrile et co-ligands utilisés dans ce chapitre.

La combinaison de chacun des ligands neutres (dpma, dpea et dppa) avec l'anion dca^- nous a permis de synthétiser quatre nouveaux complexes : $[Fe(dpma)_2(dca)]_2(ClO_4)_2$ **4**; $[Fe(dpea)_2(dca)]_2$ **5** et enfin $[Fe(dppa)_2(dca)]_2$ appelé **6A** ; $[Fe(dppa)_2(dca)][Fe(dppa)(dca)_2(H_2O)](\mu-dca)$ appelé **6B**.

III-A-Etude du système $[Fe(dpma)_2(dca)]_2(ClO_4)_2$ **4**

III-A-1- Cristallogenèse du complexe $[Fe(dpma)_2(dca)]_2(ClO_4)_2$ **4**

Afin d'obtenir des monocristaux exploitables pour l'étude structurale par DRX, la méthode du tube fin a été adoptée. Les monocristaux du composé **4** ont été obtenus par diffusion lente dans un tube fin en verre d'un diamètre de 3 mm en ajoutant délicatement une solution (eau/éthanol) contenant le $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et le ligand à une solution aqueuse de polynitrile Kdca introduite précédemment dans le tube, dans les proportions 1 / 2/ 2 respectivement.

La synthèse détaillée est décrite dans la partie expérimentale.

III-A-2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **4**

Nous avons fait une comparaison entre les bandes observées sur le spectre de l'anion dca^- , dpma et celles relevées sur le spectre de complexe **4**. Les données sont portées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Vibrations infrarouges des spectres de sel de polynitrile, de ligand dpma utilisés et de complexe 4. (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible).

Composés	Dpma	Dca ⁻	4
Bandes ν_{CN} (cm^{-1})		2158m 2227F	2167F 2241m 2356m
Bandes $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ (cm^{-1})	1560m 1580m		1575f 1595F

Dans le spectre du composé **4** on observe une forte bande d'absorption à 2167cm^{-1} et attribuée aux anions polynitrile non coordonnés, la deuxième bande située à 2241cm^{-1} est attribuée aux groupements nitriles en légère interaction avec le cation K^+ . Une troisième bande d'intensité moyenne 2356cm^{-1} permet de conclure à l'existence de groupements nitrile coordonnés en mode pontant au cation métallique. Et enfin les bandes de vibration $\nu_{\text{C=N}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ caractéristiques des cycles pyridine (1560 et 1580cm^{-1})^[4-6], sont décalées vers des valeurs de nombres d'onde plus élevées (1575 et 1595cm^{-1}) traduisent ainsi la coordination des ligands dpma.

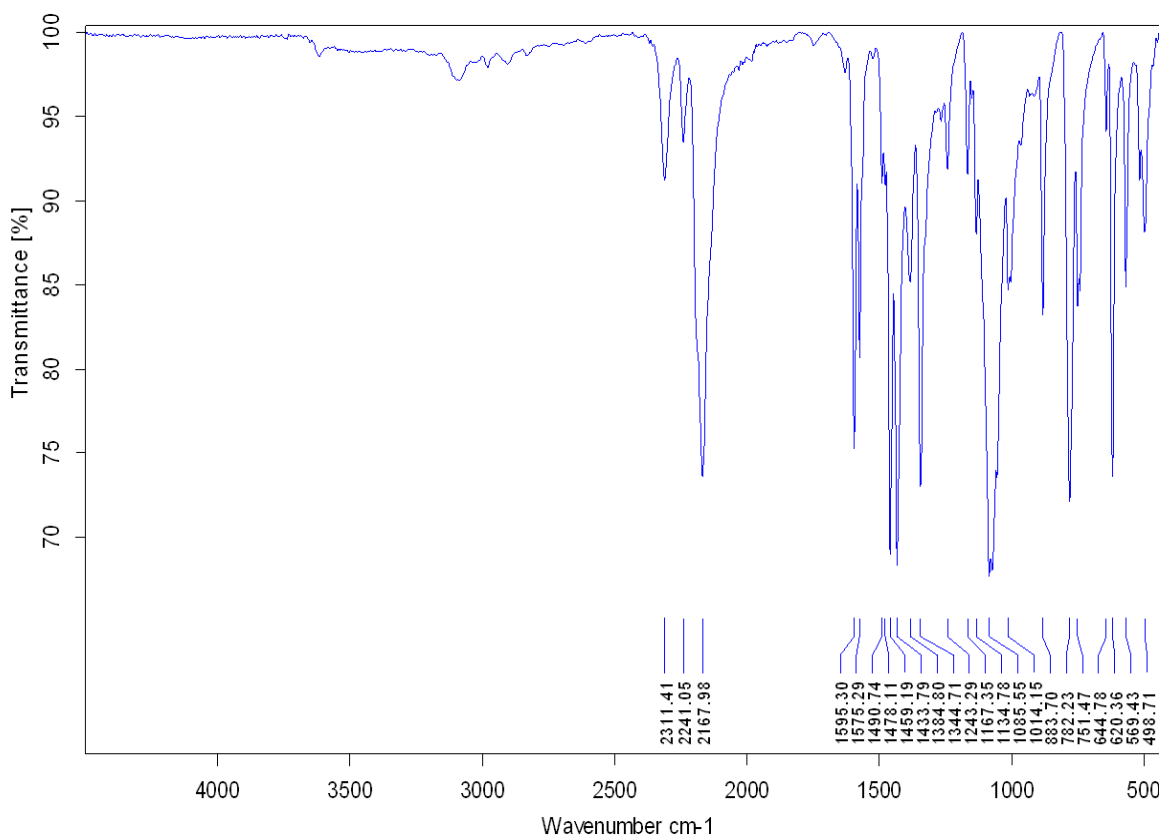


Figure 1. Spectre IR du complexe **4**.

Afin de compléter l'étude effectuée par spectroscopie infrarouge concernant le mode de coordination des anions et des ligands nous avons réalisé une étude par DRX sur monocristal.

III-A-3-Characterisations structurales du dérivé $[\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ **4**

L'analyse structurale du composé $[\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (**4**) a été réalisée à température ambiante (298 K) ainsi qu'à basse température (100 K). Le composé **4** cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ à 298 et 100 K (cf. tableau 2). Le composé **4** ne présente pas de transition structurale. L'unité asymétrique (figure 2) est constituée de deux cations métalliques nommés (Fe1, Fe2) chacun étant entouré de deux co-ligands neutres dpma et de deux anions dca. On note également la présence de deux molécules ClO_4 non coordonnées.

Tableau 2. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents de complexe 4.

Complexes	[Fe(dpma) ₂ (dca)] ₂ (ClO ₄) ₂	[Fe(dpma) ₂ (dca)] ₂ (ClO ₄) ₂
Formule	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ Fe ₂ N ₁₈ O ₈	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ Fe ₂ N ₁₈ O ₈
Masse	1183.61 pour 2Fe	1183.61 pour 2Fe
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
T (K°)	100	298
A (A°)	17.962(2)	17.9281(18)
B (A°)	13.603(2)	13.584(2)
C (A°)	21.394(2)	21.459(4)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	92.478(9)	92.111(12)
γ (°)	90.00	90.00
Z	4	4
V(A ³)	5222.5(11)	5222.7(14)
Couleur	Rouge	jaune
R1	0.0934	0.0956
wR2	0.1878	0.2086
GOF	1.035	0.974

Outre la structure cristalline, les résultats de l'étude cristallographique permettent la représentation de l'unité asymétrique du complexe 4([figure 2](#)).

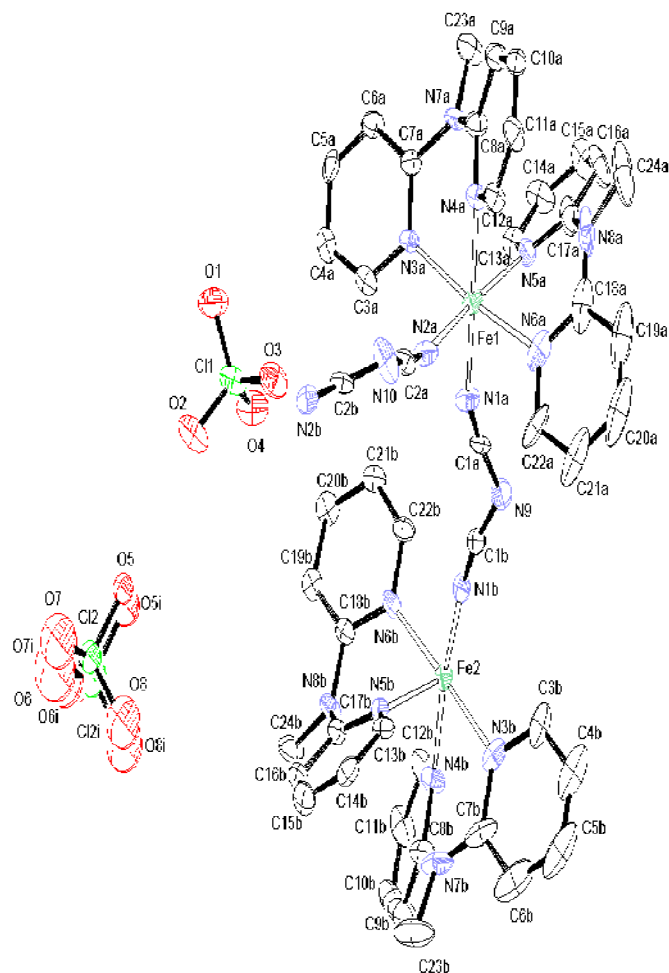


Figure 2. Représentation ortep ^[3] de la molécule asymétrique $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})]_2(\text{ClO}_4)_2$ **4** à température ambiante.

L'unité asymétrique du composé **4** (figure 2) est constituée de deux cations (Fe1 , Fe2), où chaque cation présente une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN_6 . Le cation Fe1 est entouré de quatre atomes d'azote, (N3a , N4a , N5a et N6a) provenant de deux Co-ligands dpma , et de deux autres (N1a , N2a) appartenant à deux anions dca^- . Le cation Fe2 est entouré de quatre atomes d'azote, (N3b , N4b , N5b et N6b) provenant de deux Co-ligands dpma , et de deux autres (N1b , N2b) appartenant à deux anions dca^- .

Dans ce composé le Co-ligand dpma présente un mode de coordination chélate et l'anion dca^- ^[9] intervient en tant que ligand pontant confirmant ainsi le résultat déduit de l'analyse par spectroscopie IR.

Les données cristallographiques nous permettent également de représenter la structure moléculaire du composé. Elle peut être décrite comme une chaîne en zig-zag régulière dans laquelle les anions dca^- jouent le rôle de ligand pontant avec un mode de coordination μ_2 (figure3).

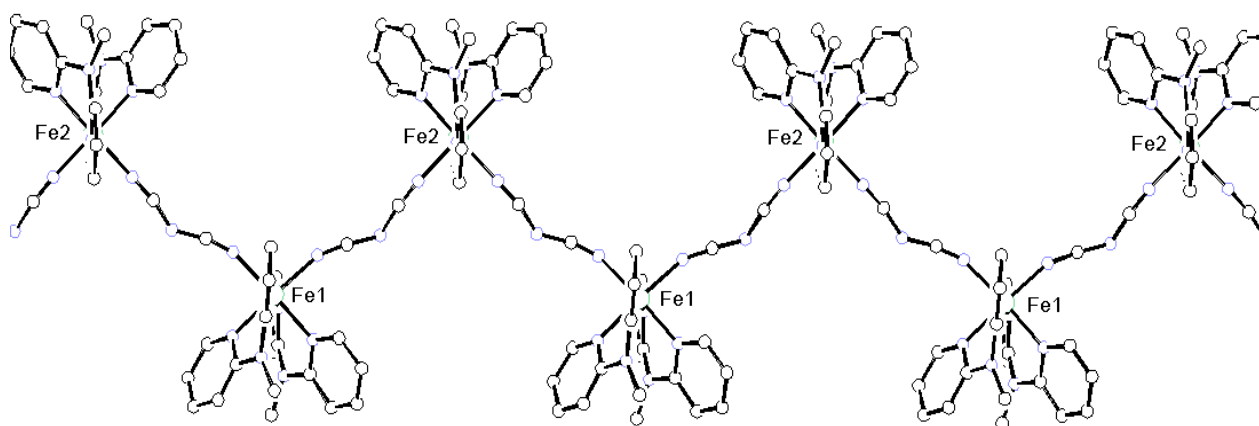


Figure 3. Représentation du réseau monodimensionnel 1D du composé **4**.

Les groupements ClO_4 ont été omis par souci de clarté.

L'étude cristallographique permet également de calculer les longueurs et les angles de liaisons dans la sphère de coordination. Les résultats sont consignés au **Tableau 3**.

Tableau3. Longueurs de liaison Fe-N (Å) et angle N-Fe-N (°) du complexe **4** à température ambiante et à basse température.

Température (K)		100		298
Distance (Å)	Fe1-N1A	2.118(12)	Fe1-N1A	2.169(14)
	Fe1-N2A	2.142(13)	Fe1-N2A	2.160(14)
	Fe1-N3A	2.1410(9)	Fe1-N3A	2.140(13)
	Fe1-N4A	2.146(10)	Fe1-N4A	2.178(11)
	Fe1-N5A	2.139(10)	Fe1-N5A	2.182(11)
	Fe1-N6A	2.1450(7)	Fe1-N6A	2.164(9)
		Fe2-N1B	2.098(12)	Fe2-N1B

	Fe2-N2B	2.074(13)	Fe2-N2B	2.150(13)
	Fe2-N3B	2.1150(7)	Fe2-N3B	2.189(8)
	Fe2-N4B	2.1170(7)	Fe2-N4B	2.171(8)
	Fe2-N5B	2.079(10)	Fe2-N5B	2.176(11)
	Fe2-N6B	2.1000(9)	Fe2-N6B	2.152(11)
	<ΔFe1-N> (Å)	2.138	<ΔFe1-N> (Å)	2.165
	<ΔFe2-N> (Å)	2.092	<ΔFe2-N> (Å)	2.168
Angle(°)	N1A-Fe1-N5A	87.2(4)	N3A-Fe1-N2A	92.7(5)
	N1A-Fe1-N3A	94.6(4)	N2A-Fe1-N6A	92.6(5)
	N5A-Fe1-N3A	94.3(4)	N3A-Fe1-N1A	94.5(5)
	N1A-Fe1-N2A	95.0(4)	N2A-Fe1-N1A	93.7(5)
	N3A-Fe1-N2A	91.8(4)	N6A-Fe1-N1A	91.4(5)
	N1A-Fe1-N6A	90.1(4)	N3A-Fe1-N4A	79.9(5)
	N5A-Fe1-N6A	81.6(4)	N2A-Fe1-N4A	89.5(5)
	N2A-Fe1-N6A	92.1(4)	N6A-Fe1-N4A	93.9(4)
	N5A-Fe1-N4A	89.3(4)	N3AFe1-N5A	95.6(5)
	N3A-Fe1-N4A	81.9(4)	N6A-Fe1-N5A	78.9(5)
	N2A-Fe1-N4A	88.8(4)	N1A-Fe1-N5A	88.1(5)
	N6A-Fe1-N4A	93.1(4)	N4A-Fe1-N5A	89.6(4)
	N1B-Fe2-N2B	90.0(4)	N2B-Fe2-N6B	92.0(5)
	N5B-Fe2-N1B	92.5(4)	N2B-Fe2-N1B	91.5(4)
	N2B-Fe2-N6B	91.7(4)	N6B-Fe2-N1B	92.7(5)
	N5B-Fe2-N6B	82.7(4)	N2B-Fe2-N4B	91.0(4)
	N1B-Fe2-N6B	91.3(4)	N6B-Fe2-N4B	99.0(4)
	N2B-Fe2-N3B	89.8(4)	N6B-Fe2-N5B	79.3(5)
	N5B-Fe2-N3B	95.7(3)	N1B-Fe2-N5B	91.7(4)
	N1B-Fe2-N3B	90.5(4)	N4B-Fe2-N5B	87.7(4)
	N2B-Fe2-N4B	90.7(4)	N2BFe2-N3B	90.8(5)
	N5B-Fe2-N4B	87.7(3)	N1B-Fe2-N3B	90.4(5)
	N6B-Fe2-N4B	97.7(3)	N4B-Fe2-N3B	77.7(4)
	N3B-Fe2-N4B	80.5(3)	N5B-Fe2-N3B	97.7(4)

	ΣFe1	42.2	ΣFe1	48.3
	ΣFe2	39.4	ΣFe2	52.1

Pour ce composé les moyennes des longueurs de liaisons Fe-N autour des deux atomes de fer (2,165 Å pour l'atome Fe1 et 2,168 pour l'atome Fe2) à température ambiante confirment de nouveau un état haut spin pour le cation métallique Fe(II). A la température de 100 K les moyennes des longueurs de liaison (2.138 pour Fe₁-N et 2.092 pour Fe₂-N) sont plus proches des valeurs de l'état HS que de l'état BS. Par ailleurs l'écart des moyennes $\Delta\text{Fe}_1\text{-N}$ et $\Delta\text{Fe}_2\text{-N}$ lors du passage de 298 à 100 K est égal respectivement à 0,05 Å et à 0,076 Å. De telles valeurs sont très faibles par rapport à la valeur de 0,2Å caractéristique d'une TS. Elles laissent présager d'un comportement magnétique inhabituel pour le composé **4**.

Les valeurs importantes du paramètre Σ ($\Sigma = 48,3^\circ$ pour l'atome Fe1 et $52,1^\circ$ pour l'atome Fe2) (**Tableau 3**) indiquent une déformation importante de la sphère de coordination octaédrique du Fe(II) [8]. La nature de l'anion et son mode de coordination pontant serait à l'origine de la contrainte importante exercée sur la sphère de coordination du métal. Il faut noter cependant que l'écart de paramètre $\Delta\Sigma = 6,1$ pour la sphère de coordination de Fe₁-N et $\Delta\Sigma = 12,7$ pour Fe₂-N sont relativement faibles.

Par ailleurs les résultats concernant les distances et les angles de liaison de deux anions dca⁻ sont consignés au (**Tableau 4**).

Tableau 4. Distances et angles dans les deux anions dca⁻ du dérivé **4**.

Fe1		Fe2	
Distances	(Å)	Distances	(Å)
C1A-N1A	1.187(15)	C2B-N2B	1.124(15)
C1A-N9	1.333(17)	C2B-N10	1.300(17)
C1B-N9	1.306(16)	C2A-N10	1.323(18)
C1B-N1B	1.144(14)	C2A-N2B	1.137(16)
<C-N>	1.242	<C-N>	1.221
Angles	(°)	Angles	(°)
N1A-C1A-N9	171.01(4)	N2B-C2B-N10	167.6(16)
C1A-N(9)-C1B	125.2(11)	C2B-N10-C2A	119.8(13)

N9-C1B-N1B	169.4(14)	N10-C2A-N2A	169.3(16)
-------------------	-----------	--------------------	-----------

Les angles de liaison autour des atomes N9 et N10, proches de 120° (125.2(11)-119.8(13), indiquent que nous sommes en présence d'un système π délocalisé. Concernant les distances C-N, leurs longueurs (1,142 Å ; 1,221Å) sont en accord avec un ordre de liaison intermédiaire, compris entre l'ordre 2 et l'ordre 3.

III-A-4-Empilements intermoléculaires dans le composé 4

Une étude plus fine des interactions dans le cas du composé 4a révélé qu'il existe une cohésion intermoléculaire assurée par des liaisons de type hydrogène ainsi que par des interactions à caractère π .

III-A-4-1-Interactions à caractère hydrogène

L'étude des contacts inter-chaines dans le dérivé 4 a révélé la présence d'interactions de type liaison Hydrogène, établies entre l'atome d'azote N10 du l'anion polynitrile et un atome d'hydrogène H16A de cycle pyridine de co- ligand dpma situe sur une chaine adjacente. On a également une liaison hydrogène entre un atome d'oxygène de la molécule ClO₄ et un atome d'hydrogène, H10B de cycle pyridine (Figure 4,5). Ces deux interactions (C16...N10 : de distance 3,527 Å, et C10...O8 de distance 3.040Å (Tableau 5) sont considérés de force faible voir modérée d'après la classification de Steiner ^[7].

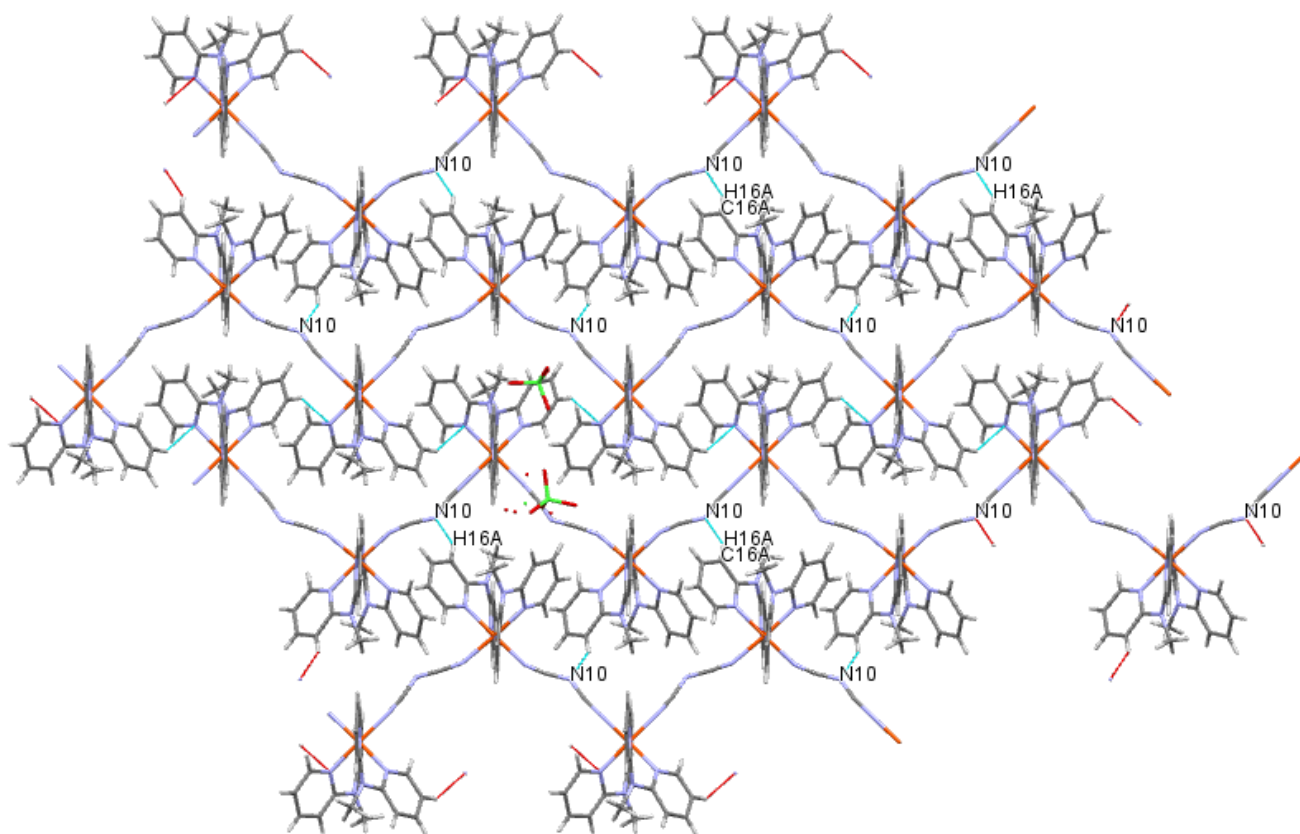


Figure 4 : Les liaisons hydrogène (N...H) dans le composé 4

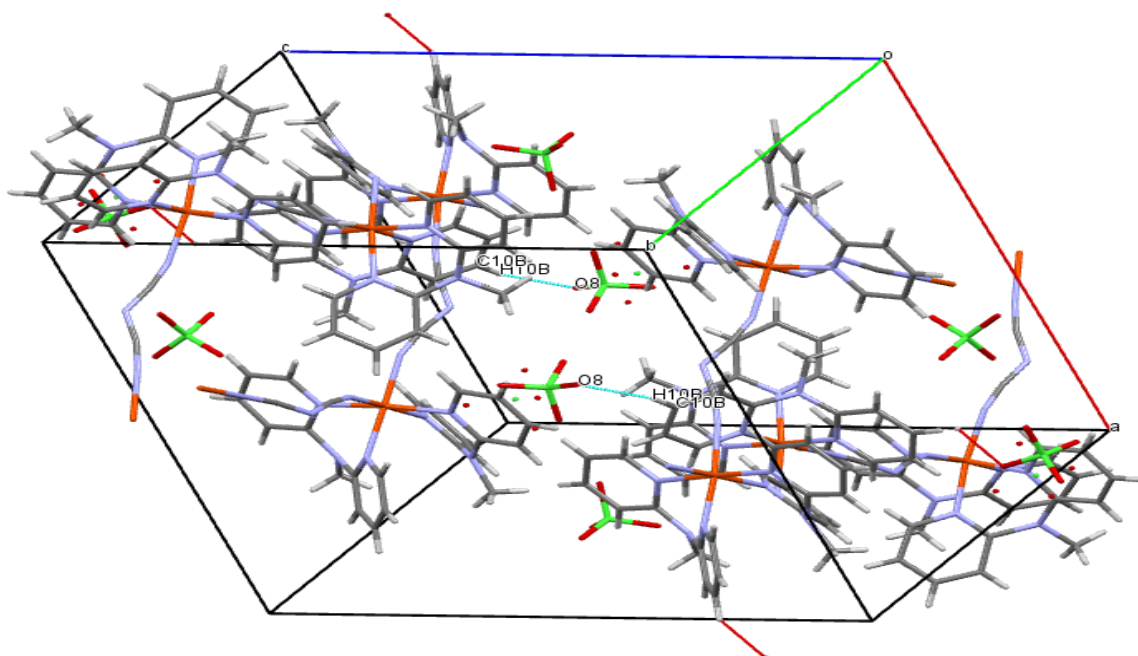


Figure 5. Représentation des liaisons hydrogène O...H entre les molécules ClO₄ et le co-ligand dpma dans le composé 4.

Tableau 5. Caractéristiques des liaisons hydrogène à 170 K dans le complexe **4**

D—H···A (°)	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
C10B—H10B···O8 (°)	0.950	2.235	3.040	141.99
C16A—H16A···N10 (°)	0.950	2.775	3.527	142.04

Les liaisons hydrogène observées dans le complexe **4** génère un empilement qui conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel que nous avons représenté sur la (figure 6).

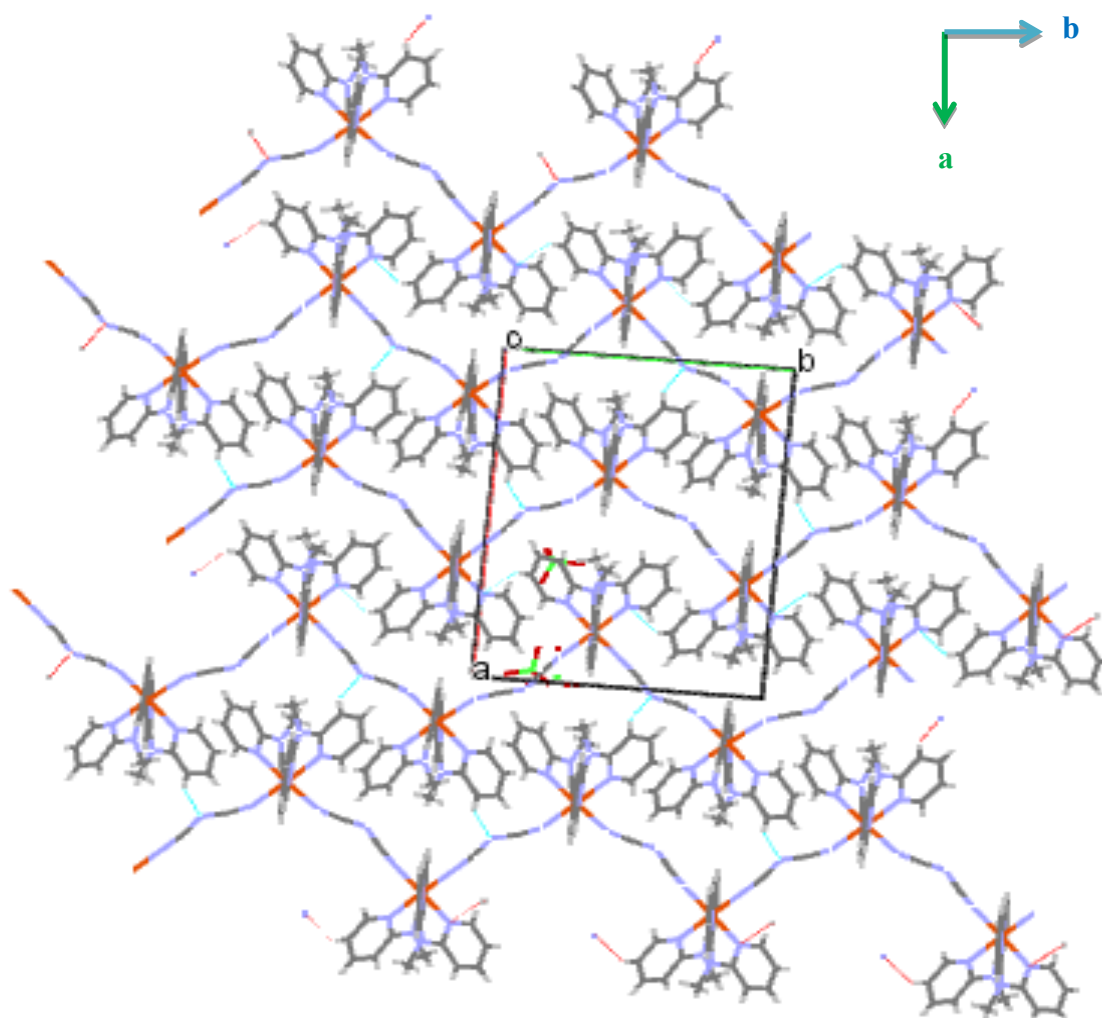


Figure 6. Empilement moléculaire bidimensionnel engendré par les liaisons hydrogène dans le composé **4**.

On note sur la [figure 7](#) que le mode de coordination pontant des anions dca- dans le composé a conduit à un réseau de centres métalliques séparé par des distances minimales Fe...Fe de 8,7 Å. Une telle distance relativement importante n'est pas favorable à une coopérativité entre les centres métalliques.

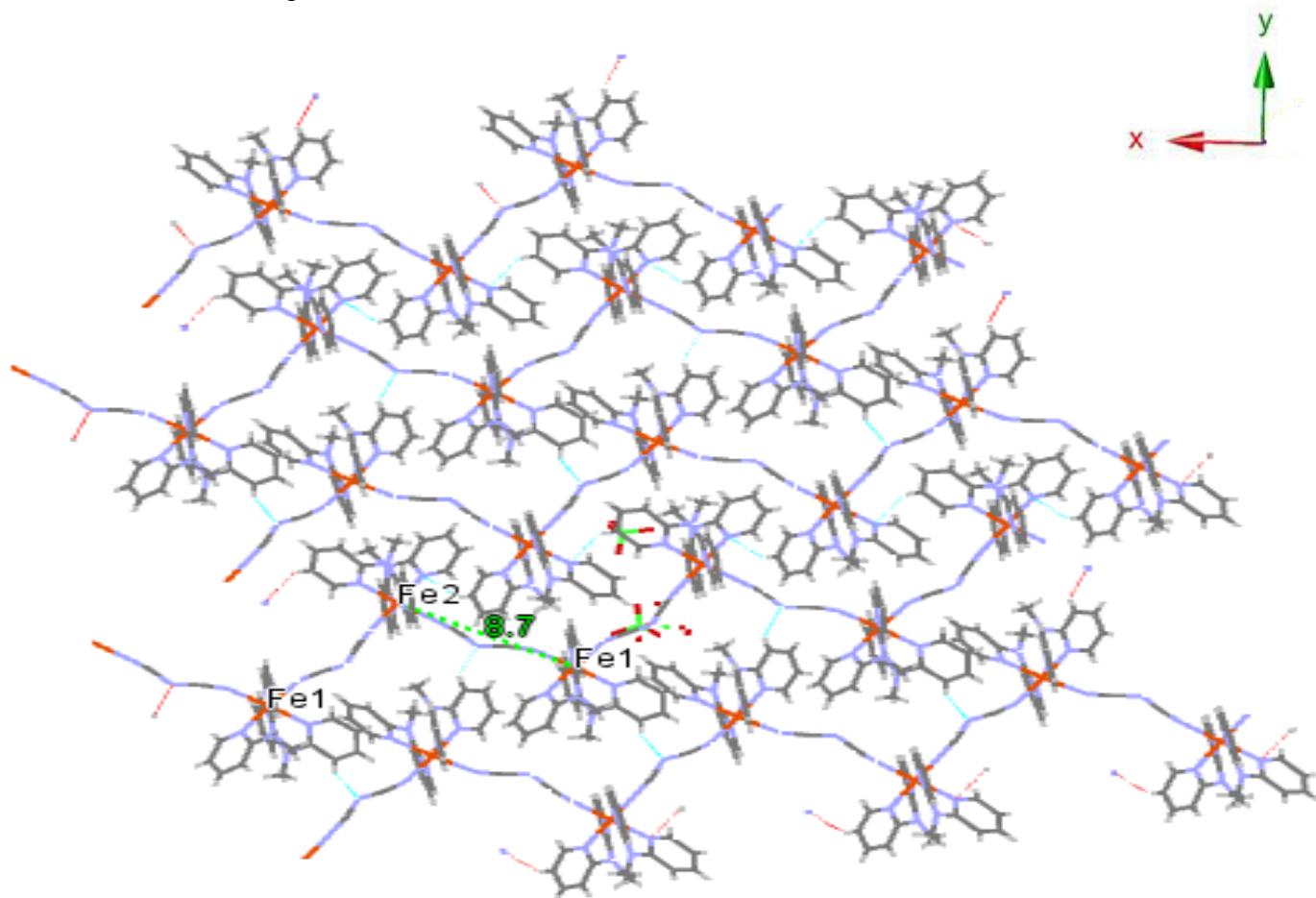


Figure 7. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau généré dans le composé 4

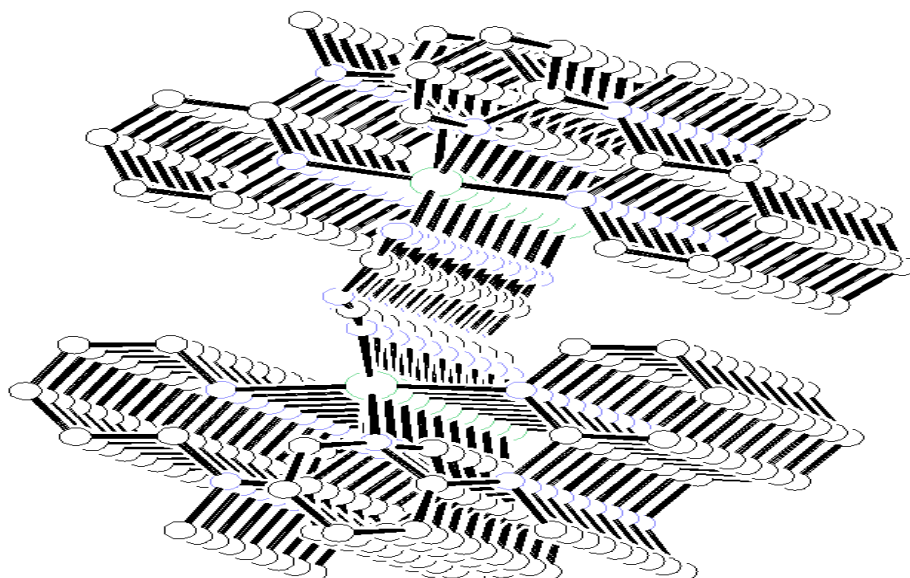


Figure 8. Chaînes générées par les liaisons hydrogènes dans le composé **4**

III-A-4-2-Etude du recouvrement entre ligands dpma

L'étude de l'empilement moléculaire dans le complexe **4** montre que les ligands dpma se rapprochent entre eux et la distance minimale est de 3.812 Å (figure 9), on peut donc dire qu'il existe de faibles interactions à caractère π - π dans cette phase.

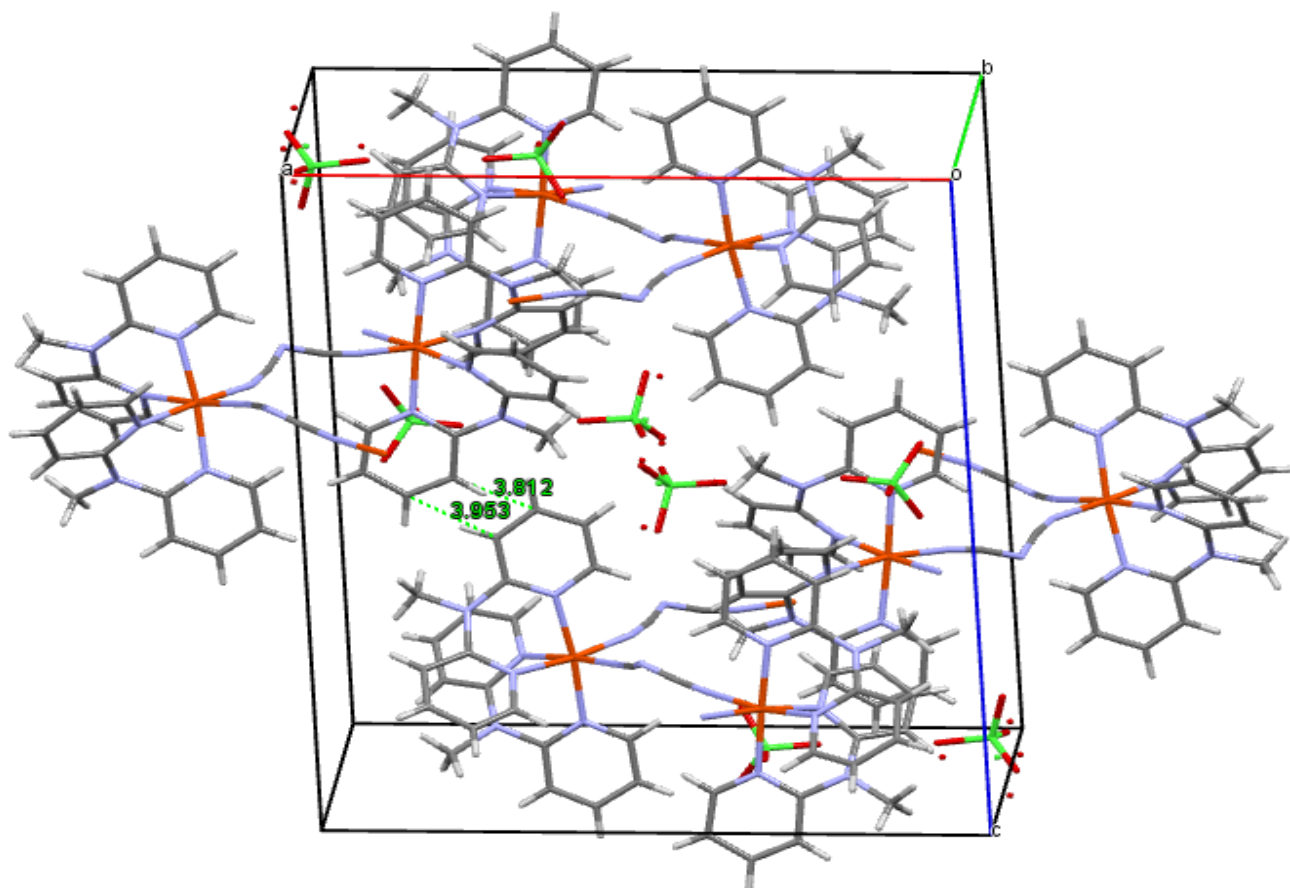


Figure9. Représentation des distances entre les ligands dpma dans la maille de **4**

III-A-5-Propriétés magnétiques et évolution thermique du réseau cristallin du composé

Les mesures de susceptibilité magnétique du composé **4** sont présentées sous la forme du produit χmT en fonction de la température T , dans l'intervalle 2- 300 K (figure 10).

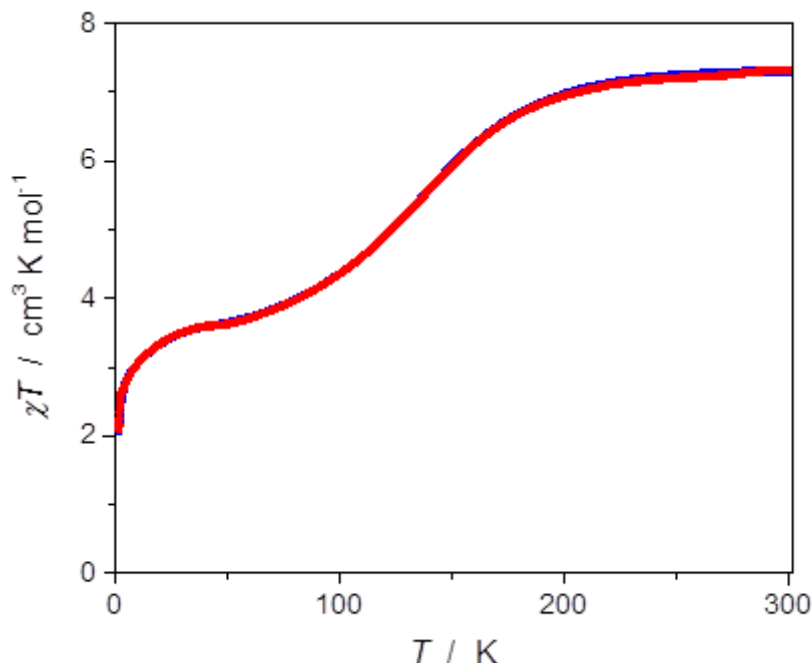


Figure10 : Variation thermique du produit χmT pour le composé **4** montrant la transition de spin en deux étapes.

A la température ambiante, la valeur du produit χmT est de $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle valeur est en accord avec celle attendue pour deux cations Fe(II) ($S=2$) magnétiquement isolés (état fondamental $^5T_{2g}$). Lors de refroidissement, le produit χmT diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de $6,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 200 K. Entre 200 et 100K, le produit χmT diminue graduellement (variant de 6,5 à $3,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Enfin, de 40 jusqu'à la température limite de mesure (0 K), le produit χmT diminue rapidement pour atteindre la valeur de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle valeur de produit χmT pour une température voisine de 0K est caractéristique du phénomène de blocage de spin.

La chute du produit χmT à partir de 200 K est synonyme de la présence d'une transition de spin avec une température $T_{1/2}$ située autour de 150 K pour un premier centre métallique. La présence d'un plateau constant situé à $3,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans l'intervalle de température 50-70K est en accord avec une transition de spin incomplète du composé **4**. Cette observation permet d'affirmer que seule la moitié des sites Fe(II) est magnétiquement active dans le dérivé **4**.

Un tel type de comportement magnétique peut avoir lieu lorsque le système possède deux centres métalliques non équivalents. Dans ce cas il arrive qu'un seul des deux centres subisse

la transition de spin tandis que l'autre reste dans l'état HS dans tout l'intervalle de température. Ainsi un fort résidu HS est enregistré à basse température expliquant ainsi les résultats obtenus concernant les longueurs de liaisons Fe-N qui varie très peu lors du passage de la haute à la basse température.

Il est à noter que les mesures ont été réalisées à 0.1 K/mn lors du refroidissement et du chauffage de l'échantillon sans qu'aucune hystérésis significative n'ait été détectée. Les deux courbes sont superposables.

Par ailleurs les données structurales obtenues à 100K, température à laquelle une partie des cations métalliques a subi la transition de spin montrent que le complexe 4 cristallise toujours dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ autrement dit la TS n'a pas engendré de transition structurale. Malgré la transition de spin incomplète on note la présence d'un thermochromisme, le monocristal est jaune clair à 298 K il passe à un rouge foncé à 100 K comme le montre la photo de la (figure11).



Figure11. Photos du complexe 4 à 100 K (rouge foncé) et à 298 K (jaune clair).

Tableau6. Évolutions thermiques des paramètres de mailles autour de la transition pour le dérivé 6.

	[Fe(dpma) ₂ (dca)] ₂ (ClO ₄) ₂	
T/K (état de spin)	298	100
Couleur	Jaune	Rouge
M/g.mol ⁻¹	1183.61 pour 2Fe	1183.61 pour 2Fe

Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a / Å Variation du HS au BS	17.9281(18)	17.962(2)
	+0.18%	
b / Å Variation du HS au BS	13.584(2)	13.603(2)
	-0.13%	
c / Å Variation du HS au BS	21.459(4)	21.394(2)
	-0.30%	
Volume/Å ³ Variation du HS au BS	5222.7(14)	5222.5(11)
	-0.003	

La comparaison des résultats structuraux, paramètres de maille et volume, n'indique que de légères modifications lors du passage de l'état Haut Spin à l'état Bas Spin. On note une légère augmentation de paramètre a (+0.18%), avec parallèlement, une très légère diminution des paramètres b et c (0.13 et 0.30 %) respectivement. Ces modifications anisotropes induisent une diminution de volume de la maille de 0,003 % lors de la commutation HS→BS. Il est important de noter que la TS n'affecte quasiment pas le volume de la maille résultat caractéristique d'une transition élastique.

III-A-6. Relation structure –propriétés magnétiques

L'examen des longueurs de liaison révèle la présence de deux groupes de liaisons Fe-N : des liaisons longues Fe-N correspondant aux ligands (2.146(10) Å- 2.182(11) Å) et des liaisons Fe-N significativement plus courtes correspondant à l'anion dca⁻ (2.074(13) Å- 2.150(13) Å) (**Tableau 3et 4**).

Par ailleurs de nombreux angles φ s'éloignent sensiblement de la valeur attendue pour un octaèdre régulier (90°) avec des valeurs comprises entre 80.5(3) et 97.7(3) à 100K et entre 78.9(5) et 99.0(4) à 298 K. Un tel écart explique les valeurs élevées du paramètre Σ (48.3° à 298K pour le Fe1) et (52.1° à 298 K pour Fe2) qui traduisent une forte déformation de la

sphère de coordination. Cependant lors de passage de 298 à 100K la géométrie de la sphère de coordination évolue très peu pour Fe1 et Fe2.

Les angles N-Fe-N les plus fermés sont ceux appartenant au ligand dpma faisant intervenir deux groupements pyridine (N5A-Fe1-N6A 81,6(4)) à 100 K et (N6A-Fe1-N5A 78,9(5)) à 100 K et (N5B-Fe2-N6B 82,7(4)) à 100K et (N6A-Fe1-N5A 78,9(5)) à 298K et N6B-Fe2-N5B 79,3(5) à 298K.

La courbe $\chi_m T = f(T)$ de composé **4** montre clairement que la transitions de spin est incomplet. Ce type de transition est attendu, car d'une part, les interactions intermoléculaires se limitent à des interactions de type hydrogène dont la force est faible avec cependant la présence d'interactions π dans ce composé. En effet le composé cristallise dans un réseau monodimensionnel dans lequel les cations métalliques s'empilent en zigzag. La distance métal-métal via ces liaisons est de l'ordre de 8,7 Å, distance assez longue qui ne permet pas d'engendrer d'importantes interactions entre les centres métalliques, d'où la faible coopérativité. L'ensemble de ces observations, telles que les valeurs des distances moyennes des longueurs de liaison Fe-N, le fort résidu HS à près de 0°K, le volume de la maille qui reste pratiquement inchangé est en accord avec une transition de spin incomplète.

III-B-Etude du système [Fe(II)(dpea)₂(dca)₂]

III-B-1-Cristallogénèse du composé [Fe(II)(dpea)₂(dca)₂] **5**

Le complexe **5** est obtenu en introduisant d'une part, une solution aqueuse contenant l'anion dca⁻ dans un tube fin et, d'autre part, une solution eau/éthanoïque du mélange Fe-dpea. Au bout de quelques jours il s'est formé des cristaux sous forme de prismes de couleur jaune foncé à l'interface de deux solutions. La synthèse détaillée est décrite dans la partie expérimentale.

III-B-2-Characterisation par spectroscopie infrarouge du composé **5**

Le complexe **5** a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, les résultats des fréquences de vibrations sont consignés au Tableau 7 et le spectre est représenté sur la (figure 12).

Tableau 7. Vibrations infrarouges des spectres de sel de polynitrile, de ligand dpea utilisés et de complexe 5. (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible).

Composés	Dpea	Dca	5
Bandes ν_{CN} (cm^{-1})		2227F	2211m
		2158m	2256m
Bandes $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$	1580m		1594F
	1560m		1573f

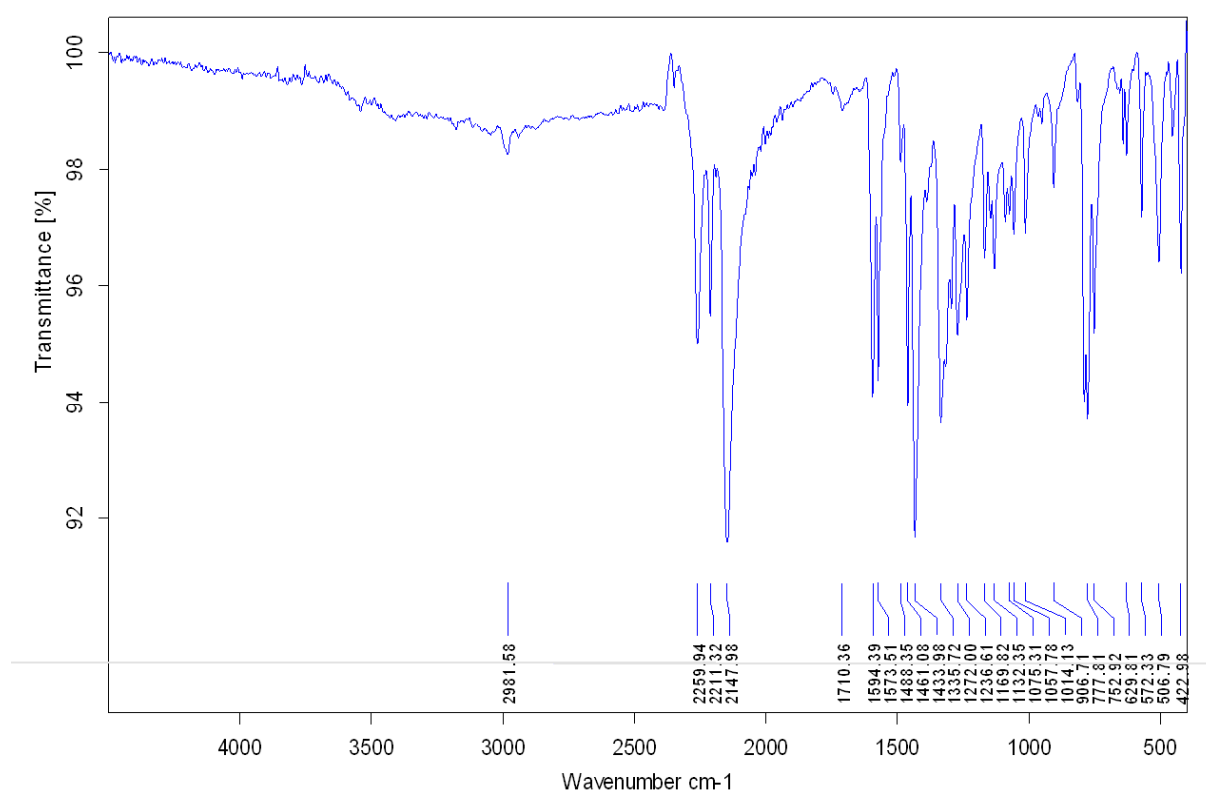


Figure12. Spectre infrarouge de complexe 5.

D'après les données consignées au tableau 8, nous observons que les deux bandes à 2158 et 2227 cm^{-1} correspondant à la molécule dca^- sont décalées vers des nombres d'onde plus élevés à 2211 et 2256 cm^{-1} pour composé 5 traduisant ainsi la coordination des groupements nitriles au métal. Dans la région caractéristique des bandes de vibration $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ des cycles pyridine, les bandes de la molécule dpea (1560 et 1580 cm^{-1}) sont décalées vers des valeurs de

nombres plus élevées (1573 et 1594 cm^{-1}) du composé **5** confirmant ainsi la coordination de la molécule dpea au métal.

Afin de compléter l'étude par spectroscopie infrarouge et étudier le mode de coordination de l'anion et du ligand dans le complexe, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal.

III-B-3-Caractérisations structurales du composé **5**

La structure cristalline du composé **5** a été déterminée à 170 K et à 298 K. A ces deux températures, le complexe cristallise dans le même système qui est le système monoclinique. Les données structurales, les paramètres de maille et d'affinements sont regroupés dans le (Tableau 8).

Tableau 8. Paramètres structuraux et résultats d'affinements du complexe $[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ (**5**) à 298 K et à 170 K.

[Fe(II)(dpea)₂(dca)₂]		
Température/K	170	298
Formule brute	$\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{Fe} \text{N}_{12}$	$\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{Fe} \text{N}_{12}$
Couleur	Rouge	Orange
M/g.mol ⁻¹	586.46	586.46
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	P 2 ₁ /c
a/Å	17.8575(6)	18.3652(6)
b/Å	9.7996(3)	9.7536(3)
c/Å	15.5624(5)	16.0104(4)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00

$\beta/^\circ$	91.710(3)	93.295(3)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
Volume/ \AA^3	2722.15	2863.15
Z	4	4
R1 et wR2	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0956	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1218

Le composé **5** cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ à température ambiante et le groupe d'espace $C2/c$ à 170K. Le composé change de groupe d'espace en passant de 298 à 170 K mais ne présente pas de transition structurale.

Outre la structure cristalline du complexe les données cristallographiques permettent la représentation de l'unité asymétrique du composé. Il se présente sous forme d'entités discrètes mononucléaires (figure13).

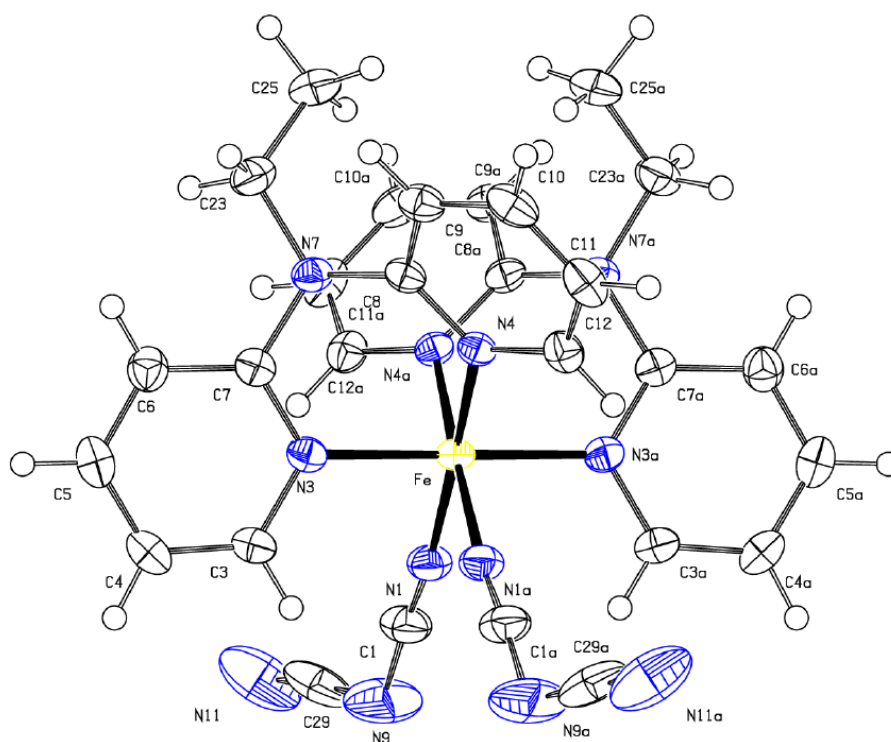


Figure13. Représentation ortep de la molécule de $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$ **5** à la température 170K.

Le cation Fe(II) est dans un environnement pseudo-octaédrique de type FeN₆. La sphère de coordination est constituée de six atomes d'azote ; deux atomes notés (N1, N1-1) appartenant à deux anions polynitrile différents et quatre atomes notés (N3, N4, N5, N6) provenant de deux ligands dpea (figure 13). On observe que les deux Co-ligands dpea se coordinent en mode chélate, et les deux anions dca⁻ en mode cis. De tels résultats plus précis sur le mode de coordination complètent ceux obtenus par spectroscopie I.R.

Un examen plus minutieux de la sphère de coordination et des données consignées au tableau 10 montre que co-ligand neutre dpea adopte un mode de coordination bidentates via deux atomes d'azote. Quant à l'anion dca⁻ il est coordiné au métal en mode terminal (mode μ₁). On note également que les deux anions dca⁻ sont dans deux plans perpendiculaires comme l'indique l'angle N1-Fe-N1-1 (89,87(11) °) qu'ils forment entre eux.

L'examen de la géométrie des deux anions dca⁻, constitués d'un atome d'azote central porteur de deux groupements nitrile, indique des moyennes de longueurs de liaisons quasiment identiques (1,204(3) et 1,206(3)) et des longueurs de liaisons (1,126(4) ; 1,140(4)) des atomes C1N1 et C1a-N1a qui sont nettement plus petites que celles des atomes C1-N9 et C1a-Na9 (1,292(5) ; 1,294(6)). De telles valeurs sont en accord avec un ordre de liaison intermédiaire situé entre l'ordre de liaison 2 et l'ordre de liaison 3. Quant aux angles de liaisons autour des atomes N9 et N10 qui sont proches de 120° (121,0(4)- 125,2(5)), ils suggèrent un système de liaisons π délocalisé.

Outre les données concernant l'anion dca⁻, les calculs cristallographiques donnent également les longueurs de liaisons Fe-N et les angles de liaisons autour de la sphère de coordination Fe-N₆ (cf. tableau 10).

Tableau 9. Distances et angles dans les deux anions dca⁻ du dérivé 5.

Dca ⁻ 1		Dca ⁻ 2	
Distances	(Å)	Distances	(Å)
C27-N1	1.1275(5)	C28-N2	1.139(5)
C27-N9	1.272(7)	C28-N10	1.253(7)
C1-N9	1.292(5)	C2-N10	1.294(6)
C1-N1	1.126(4)	C2-N2	1.140(4)
<C-N>	1.204	<C-N>	1.206
Angles	(°)	Angles	(°)
C(29)-N(9)-C(1)	121.0(4)	C(28)-N(10)-C(2)	125.2(5)

N1-C1-N9	174.9(3)	N1A-C1A- N9A	174.9(3)
N11-C29-N9	174.2(3)	N9A-C29A-N11A	174.2(3)

Tableau10. Longueurs de liaison Fe-N (Å) et angle N-Fe-N (°) du complexe **5** à température ambiante et à basse température.

		170K (BS)		298K(HS)
Distance (Å°)	Fe-N1	1.9668(19)	Fe-N1	2.133(3)
	Fe-N2	1.9828(16)	Fe-N2	2.126(3)
	Fe-N3	1.9776(17)	Fe-N3	2.163(2)
	Fe-N1-1	1.9668(19)	Fe-N4	2.165(2)
	Fe-N2-1	1.9828(16)	Fe-N5	2.173(2)
	Fe-N3-1	1.9776(17)	Fe-N6	2.155(3)
		<Fe-N> (Å)	1.9757	<Fe-N> (Å)
Angle (°)	N1-Fe-N1-1	89.87(11)	N1-Fe-N2	91.26(12)
	N1-1-Fe-N4	88.47(7)	N2-Fe-N6	93.10(11)
	N1-Fe-N4-1	88.47(7)	N1-Fe-N6	89.98(11)
	N4-Fe-N4-1	93.27(9)	N2-Fe-N3	92.23(11)
	N1-Fe-N3	91.34(7)1	N1-Fe-N3	91.88(11)
	N1-1-Fe-N3	88.71(7)	N2-Fe-N4	89.49(10)
	N4-Fe-N3	86.52(7)	N6-Fe-N4	97.26(9)
	N4-1-Fe-N3	93.43(7)	N3-Fe-N4	80.81(9)
	N1-Fe-N3-1	88.71(7)	N1Fe-N5	88.43(10)
	N1-1-Fe-N3-1	91.34(7)	N6-Fe-N5	80.57(9)
	N4-Fe-N3-1	93.43(7)	N3-Fe-N5	94.11(9)
	N4-1-Fe-N3-1	86.52(7)	N4-Fe-N5	91.62(9)
		Σ	25.54	Σ

Les liaisons Fe-N formées par le cation avec le ligand neutre dpea sont plus longues que celles formées avec l'anion polynitrile dca⁻. Un tel résultat est en accord avec ceux rapportés

dans la littérature. Par ailleurs la moyenne des six liaisons Fe-N (2,150(2) Å) est du même ordre de grandeur que celle attendue pour le cation Fe(II) à l'état HS. ^[10,11]

La moyenne des distances Fe-N (2,152(2) Å à 293 K est supérieure à celle obtenue à 170K (1,9757(3) Å. La différence de 0.17 Å est caractéristique d'une transition de spin. Ce raccourcissement des distances Fe-N lors du passage de 298K à 170K induit une diminution du volume de la sphère de coordination de l'ion Fe(II). Cette variation s'accompagne également d'une variation de la distorsion du polyèdre de coordination comme en témoigne la valeur relativement élevée du paramètre Σ (42,18(°) à 298K et 25,54(°) à 170K). La moyenne des distances Fe-N, l'écart $\Delta < \text{Fe} - \text{N} >$ ainsi que $\Delta\Sigma$ sont en accord avec la présence d'une TS dans ce complexe ^[8].

La majorité des angles s'écarte plus sensiblement de 90°. Cette observation est en accord avec la présence d'un groupement bidentate coordinant le fer.

III-B-4-Empilements intermoléculaires dans le composé 5

Après avoir examiné l'environnement du centre métallique de ce complexe nous allons étudier l'ensemble du réseau afin de mettre en évidence le type de réseau obtenu ainsi que la façon dont les molécules interagissent entre elles. On note ainsi que deux types d'interactions, à caractère hydrogène et à caractère π - π assurent la cohésion intermoléculaire entre les entités mononucléaires dans le composé 5.

III-B-4-1-Interactions à caractère hydrogène

L'examen de la (figure 14) révèle l'existence de ponts hydrogène impliquant les groupements CN des anions dca⁻. L'ensemble des contacts hydrogène génère un réseau tridimensionnel. On note la présence d'interactions entre les atomes d'hydrogène appartenant aux groupements pyridine et les groupements éthyloxy du co-ligand neutre dpea(H4, H21, H23A et H24A) avec les atomes d'azote N11 et N12, appartenant à deux anions polynitrile différents.

D'après T. Steiner ^[7], il est clair que dans le composé 5, les liaisons hydrogène sont de force faible puisque les distances D...A sont supérieures à 3,2 Å et que les angles D-H...A sont supérieurs à 90°.

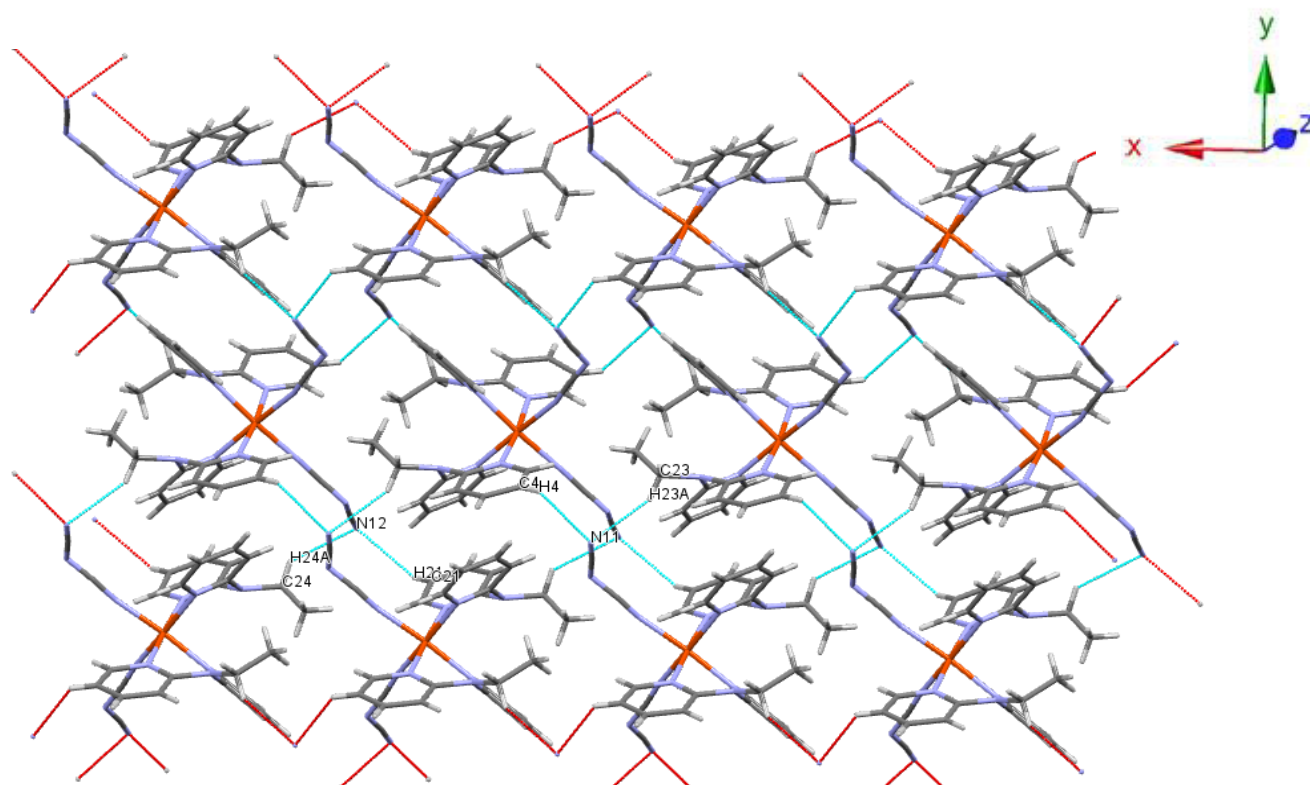


Figure 14. Empilement moléculaire généré par les liaisons hydrogène N...H (en bleu) dans le complexe **5**.

Tableau 11. Caractéristiques des liaisons hydrogène D-H...A à 170 K dans le complexe **5**.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C23—H23A...N11	0.989	2.645	3.413	134.62
C4—H4...N11	0.950	2.694	3.389	115.97
C21—H21...N12	0.930	2.754	3.389	126.34
C24—H24A...N12	0.971	2.827	3.504	127.56

Outre la cohésion de réseau les interactions à caractère hydrogène ont une forte incidence sur les distances Fe...Fe de réseau métallique. Ainsi dans le composé **5** la distance minimale est de 8,710 Å, valeur trop élevée pour générer de la coopérativité dans le système.

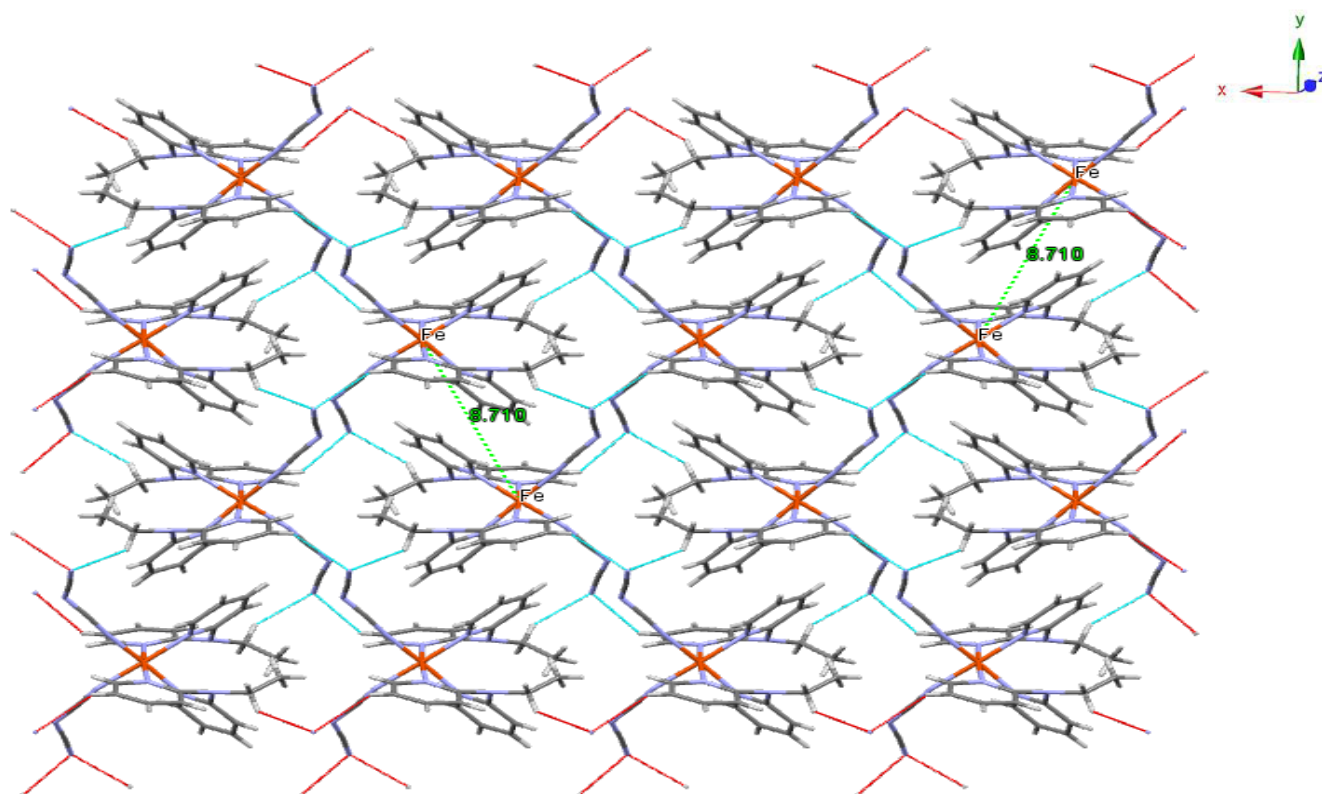


Figure 15. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau 3D générées par les liaisons hydrogène dans le composé **5**

III-B-4-2-Interrelation à caractère π - π

Les cohésions des réseaux cristallins dans le composé **5** sont également assurées par des interactions π - π entre les ligands dpea. Le composé **5**, montre des interactions de type π - π entre les noyaux pyridines provenant des complexes neutres voisins. Les plus courtes distances C...C entre les noyaux pyridines est de l'ordre de 3.922 Å (C9...C10) (figure 16). L'empilement moléculaire dans la maille révèle l'existence des interactions moyenne à basse température.

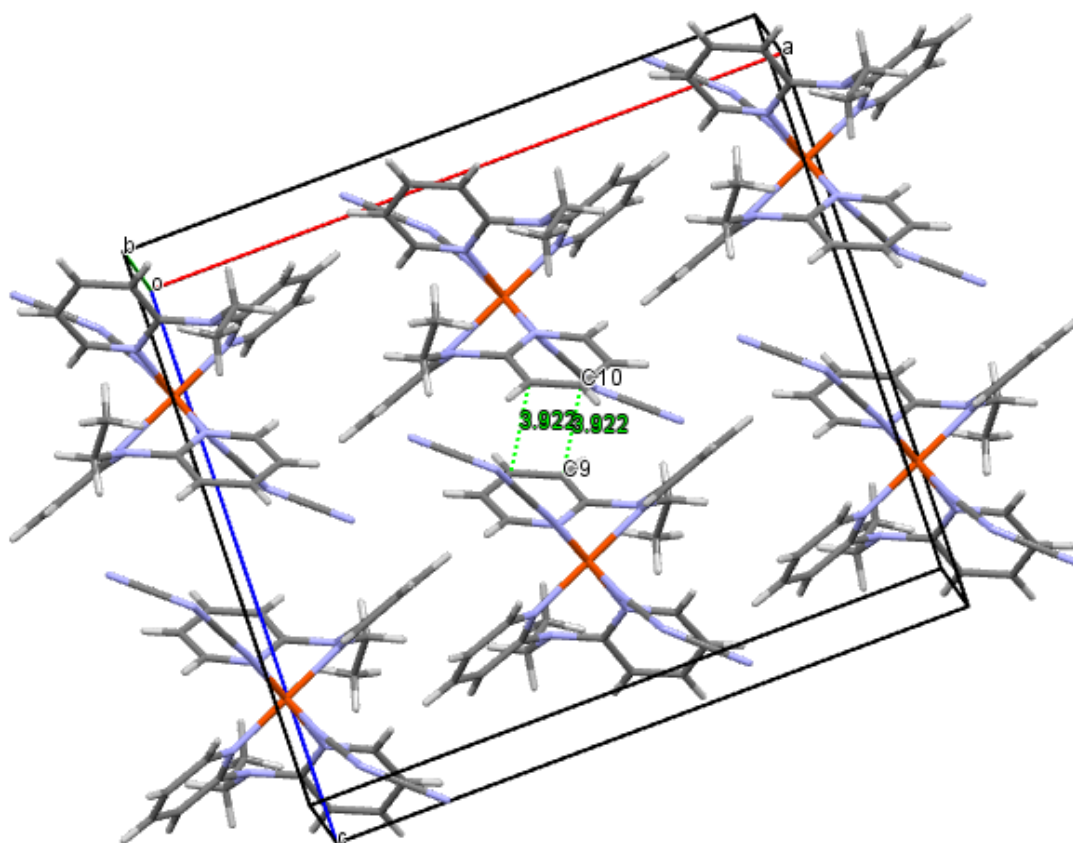


Figure 16. Représentation des distances entre les ligands dpea dans la maille de **5**.

De manière générale une transition de spin est accompagnée d'un changement de couleur du matériau. Lors de passage de la température 298 K à 170K le composé **5** passe de jaune claire au rouge foncé comme en témoigne la (figure 17).



Jaune 298K



Rouge 170K

Figure 17 : photos du composé **5** rouge à basse température et jaune clair à température ambiante.

III-B-5 Evolution thermique des propriétés structurales du composé 5.

Les données consignées au **Tableau 12** montrent que le composé cristallise dans le système monoclinique à basse et à température ambiante avec cependant un changement de groupe d'espace.

Tableau12. Évolutions thermiques des paramètres de mailles autour de la transition pour le dérivé $[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ 5

Complexe	$[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ 5	
T/K (état de spin)	298 (HS)	170 (BS)
Couleur	Orange	Rouge
M/g.mol ⁻¹	586.46	586.46
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$	$C 2/c$
a / Å	18.3652(6)	17.8575(6)
Variation du HS au BS	-2.84%	
b / Å	9.7536(3)	9.7996(3)
Variation du HS au BS	+0.36%	
c / Å	16.0104(4)	15.5624(5)
Variation du HS au BS	-2.87%	
Volume/Å ³	2863.15	2722.15
Variation du HS au BS	-5.17%	

On observe une diminution de 2.85 % des paramètres a et c et une très légère augmentation (0.36%) du paramètre b, induisant une diminution de volume de la maille de 5,17% lors du refroidissement de l'échantillon de 298 à 170 K. Ainsi, ce réarrangement structural peut être décrit comme étant une contraction du plan (a,c), n'affectant que très légèrement le paramètre b, correspondant à la direction présentant les interactions les moins significatives. Plus simplement, on peut ainsi considérer que la contraction de la maille pour le dérivé

$[\text{Fe(II)(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ (**5**) se manifeste selon les deux directions [100] et [001], tandis que la direction [010] demeure pratiquement inchangée, ce qui interpelle sur les raisons pour lesquelles la direction [010] est élastiquement bloquée pour ce dérivé. La contraction du volume d'une maille lors du refroidissement d'un échantillon est caractéristique d'une TS.

L'étude magnétique n'a pas été réalisée pour ce composé à cause du faible rendement de la réaction de complexation. De ce fait nous ne pouvons pas représenter la courbe $\chi_m T$ en fonction de la température, par conséquent on va déduire l'existence de la TS grâce aux caractéristiques qui l'accompagnent habituellement tels que l'écart entre les moyennes des longueurs de liaisons à basse et à haute température, le paramètre de distorsion de la sphère de coordination, le thermochromisme ainsi que la variation du volume de la maille cristalline. Comme nous l'avons signalé en bas de la page 25 la valeur de l'écart entre les moyennes des liaisons ainsi que la valeur du paramètre de distorsion de la sphère de coordination plaident en faveur de l'existence d'une TS. En outre le thermochromisme, observé (figure 23) lors du passage de 170 K à 298 K, est caractéristique d'une TS. En effet dans le cas des complexes de fer (II), et notamment ceux basés sur les anions polynitrile, les matériaux sont très souvent rouges à l'état BS et jaunes à l'état HS ce qui est le cas du composé **5**. Au regard de tous ces résultats on peut affirmer que le composé **5** subit une transition de spin lors du passage de 298 à 170 K.

III-C- étude du système $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})_2]$

III-C-1- Cristallogenèse du complexe $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})_2]$

Nous avons réalisé cette complexation en tube fin en adoptant la stratégie suivante : on a introduit dans un premier temps, une solution aqueuse de l'anion dca^- dans le tube fin, puis une solution méthanoïque contenant le Fe(II) et le ligand neutre dppa, nous avons observé l'apparition de trois phases, la première se présente sous forme de prismes de couleur jaunes, la seconde sous forme de lamelles jaunes, cette phase est nommée **6B**, la troisième est obtenue sous forme d'une poudre cristalline jaune.

La caractérisation par infrarouge montre que les cristaux de **6B** et la poudre microcristalline présentent des spectres infrarouges similaires, pour confirmer le résultat, nous avons effectué une analyse par diffraction de RX du composé obtenu à l'état de poudre et une simulation pour celui obtenu à l'état monocristallin (**6B**) afin de confirmer leur isomorphisme. La synthèse détaillée de complexe est décrite dans la partie expérimentale.

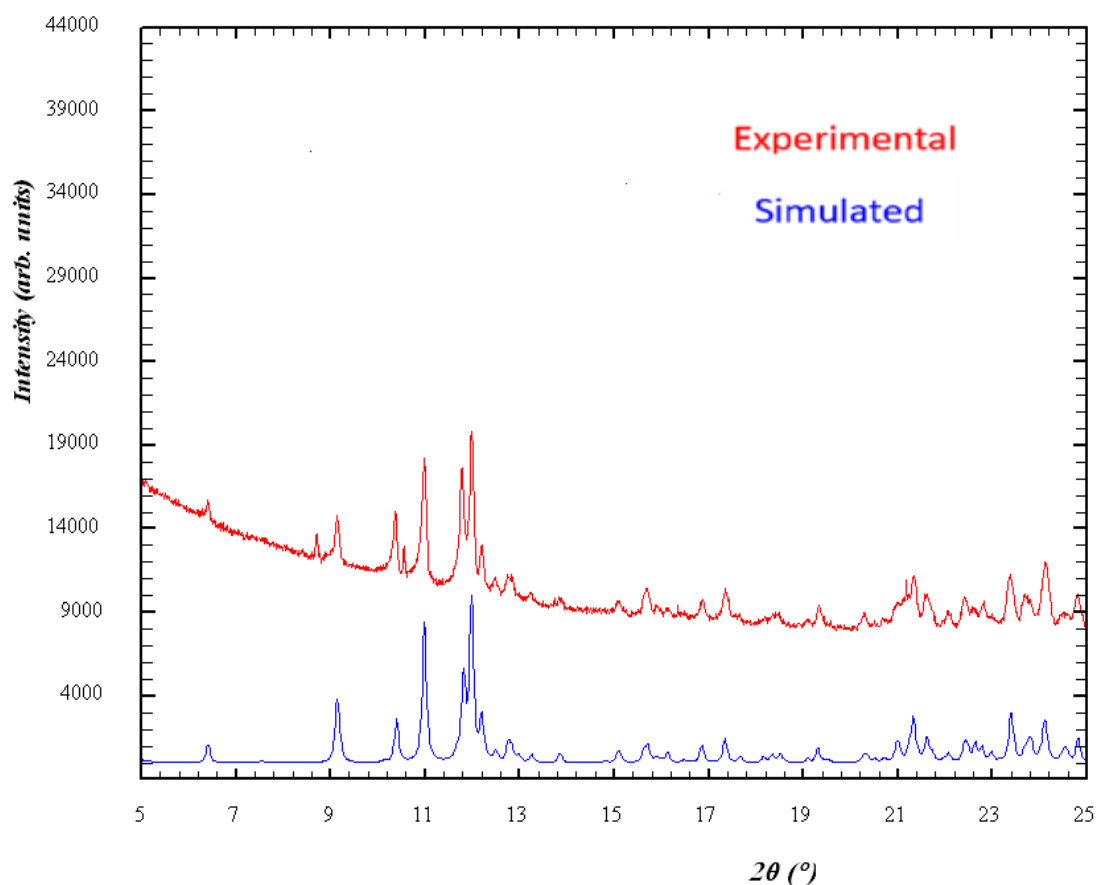


Figure 18 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre observés et calculés pour (**6B**).

Nous avons effectué une analyse par diffraction de RX de la phase obtenu à l'état de poudre et une simulation pour celui obtenu à l'état monocristallin **6B** afin de confirmer leur isomorphisme. Le composé monocristallin est isomorphe du composé pulvérulent comme en témoigne la similitude des spectres de diffraction (figure 18).

III-C-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Les complexes **6A** et **6B** ont été caractérisé par IR dans le domaine de fréquences allant de 200 à 4000 cm^{-1} . Les résultats des fréquences de vibration obtenus sont consignés au tableau 1 et les spectres sont représentés sur les (figures 1 et 2).

Tableau 13. Vibrations infrarouges des spectres de sel de polynitrile, de ligand dppa utilisés et des complexes **6A**, et **6B**. (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible).

Ligands	Dppa			
Composés	Dppa	Dca	6A	6B
Bandes ν_{CN} (cm^{-1})		2227F 2158m	2257F 2210m 2144m	2258m 2222m 2148m 2285m
Bandes $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$	1580m 1560m		1596F 1572f	1596F 1572f

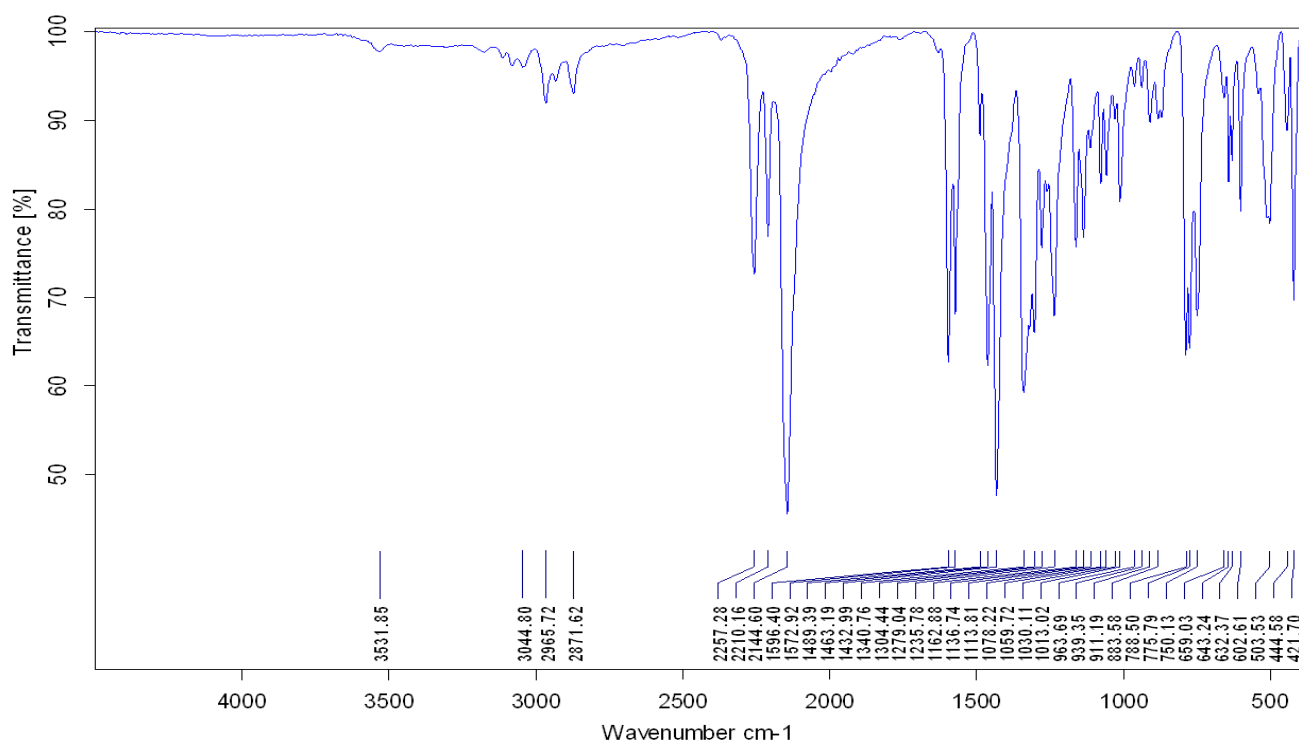


Figure 19. Spectre IR de la phase **6A**

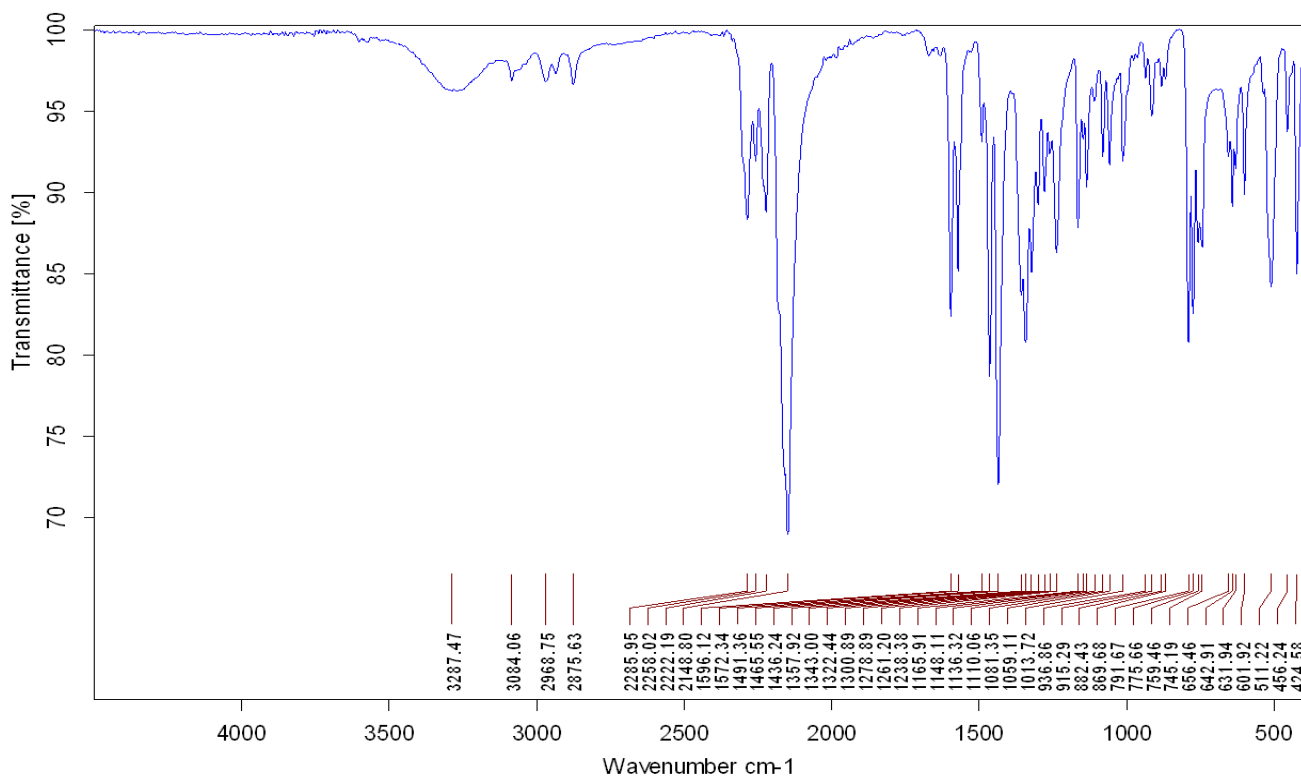


Figure 20. Spectre IR de la phase **6B**

On note sur le tableau 14 que les bandes de vibration $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ (1580 et 1560 cm^{-1}) des cycles pyridine sont déplacées vers des valeurs de nombres d'onde plus élevées (1572 et 1596 cm^{-1}) dans les composés **6A** et **6B**. De telles valeurs confirment la présence de la molécule dppa dans les deux dérivés.

Dans le composé **6A** on observe trois bandes de vibrations de type CN à 2257 cm^{-1} , 2210 cm^{-1} et 2144 cm^{-1} . Cette dernière est proche de de la bande 2158 cm^{-1} de l'anion dca^- non coordonné ce qui laisse pensé à l'existence d'un anion dca^- non coordonnés.

Les bandes à 2257 et 2210 cm^{-1} , décalées par rapport à 2227 cm^{-1} bande caractéristique de l'anion non coordonné, correspondant à des groupements CN coordonnés.

Concernant le composé **6B** on observe quatre bandes de vibration type CN à 2285 cm^{-1} , 2258 cm^{-1} , 2222 cm^{-1} , 2148 cm^{-1} . Cette dernière valeur est proche de celle observée (2158 cm^{-1}) pour l'anion dca^- non coordonné suggérant ainsi l'existence d'un anion dca^- non coordonné. Les deux bandes à 2258 et 2222 cm^{-1} , décalées par rapport à 2227 cm^{-1} bande caractéristique de l'anion non coordonné, correspondent à des groupements CN coordonnés on mode μ_1 . La quatrième bande (2285 cm^{-1}) décalée vers les plus grands nombres d'ondes peut être attribuée à un mode

de coordination mode μ_2 . Par ailleurs quand on examine le spectre IR (figure 20) on note une bande de vibration à 3287 cm^{-1} caractéristique de la molécule d'eau.

Afin de compléter l'étude par spectroscopie, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal.

III-C-3-Caractérisation structurale des phases 6A et 6B

Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 296 K et à 170K pour le composé **6A** et uniquement à la température ambiante pour le composé **6B**. Les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents sont présentés respectivement dans le tableau 2.

Tableau 14. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des complexes **6A** et **6B**

Complexes	[Fe(dppa) ₂ (dca) ₂] (6A)	[Fe(dppa) ₂ (dca) ₂] (6A)	[Fe(dppa) ₂ (dca)] [Fe(dppa) (dca) ₂ (H ₂ O)](μ-dca) (6B)
Température(K)	296	170	296
Formule	C ₃₀ H ₃₀ FeN ₁₂	C ₃₀ H ₃₀ FeN ₁₂	C ₄₇ H ₄₇ Fe ₂ N ₁₂ O
M (g.mol ⁻¹)	614.51	614.51	1033.73
Système	Triclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1	P2 ₁ /n
a (Å)	11,3551	11.2676(6)	8,8520
b (Å)	17,5871	17.1045(7)	14,7654
c (Å)	18,4834	18.0744(9)	38,4604
α(°)	116,536	115.003(4)	90
β (°)	107,875	108.164(4)	93,422
γ(°)	89,978	90.002(4)	90

V (Å ³)	3101	2964.31	5017
Z	4	4	4
Couleur	Jaune	Rouge	Jaune
R1(F)	0.0768,	0.0705	0.25
R2(F)	0.2479	0.1302	0.39
GOF	0.945	1.007	1.435

Les phases **6A** et **6B** cristallisent dans des systèmes cristallographiques différents (triclinique $p-1$ pour **6A**; et monoclinique $P2_1/n$ pour **6B**). A la température ambiante, les deux phases présentent une coloration jaune caractéristique de l'état HS.

Outre les structures les données cristallographiques permettent la représentation des unités asymétriques (figure 21).

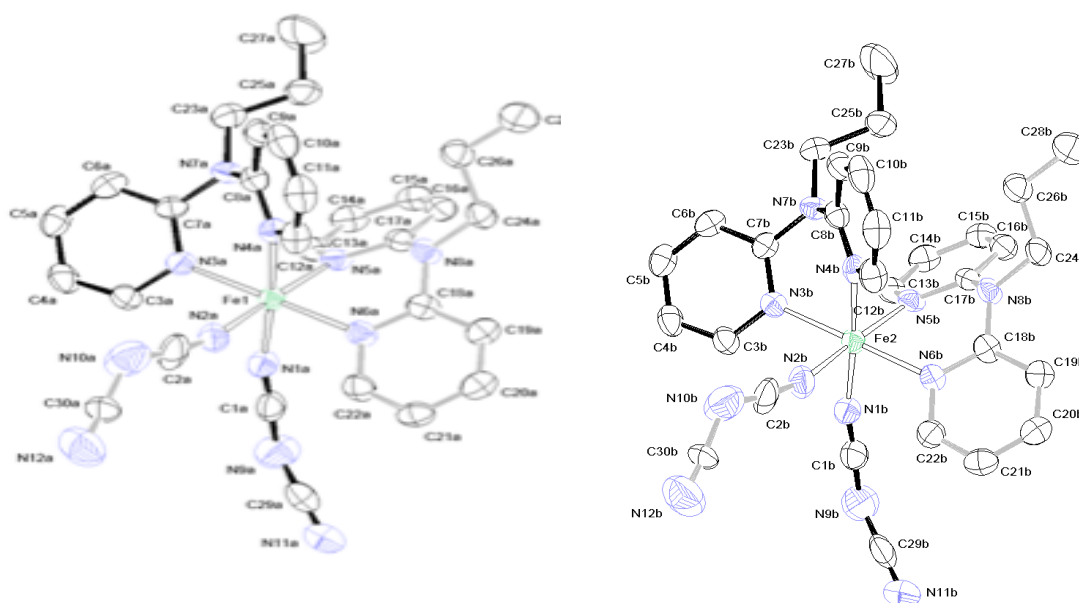


Figure 21. Représentation de l'environnement des molécules a et b du composé **6A**

L'unité asymétrique de **6A** se présente sous forme d'entités discrètes, et fait intervenir deux cations Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants qui forment deux molécules notées **a**

et **b** possédant deux environnements moléculaires légèrement différents. Chaque entité est constituée d'un ion Fe(II), deux anions dca^- et de deux co-ligands neutres $dppa$. Chaque cation métallique fer (II) est lié à quatre atomes d'azote [(N3a, N4a, N5a et N6a) pour le Fe1, et quatre atomes d'azote (N3b, N4b, N5b et N6b) pour le Fe2], provenant des deux ligands neutres $dppa$ coordonnés en mode chélates. Deux autres atomes d'azote appartenant à deux ligands dca^- (N1a et N2a) pour le Fe1 et (N1b et N2b) pour le Fe2 coordonnés en mode terminal (mode u1), (schéma 3). L'environnement pseudo-octaédrique de chaque cation métallique est représenté sur les (figures 21, 22). Les deux anions dca^- se coordinent en position cis pour les deux cations Fe1 et Fe2.

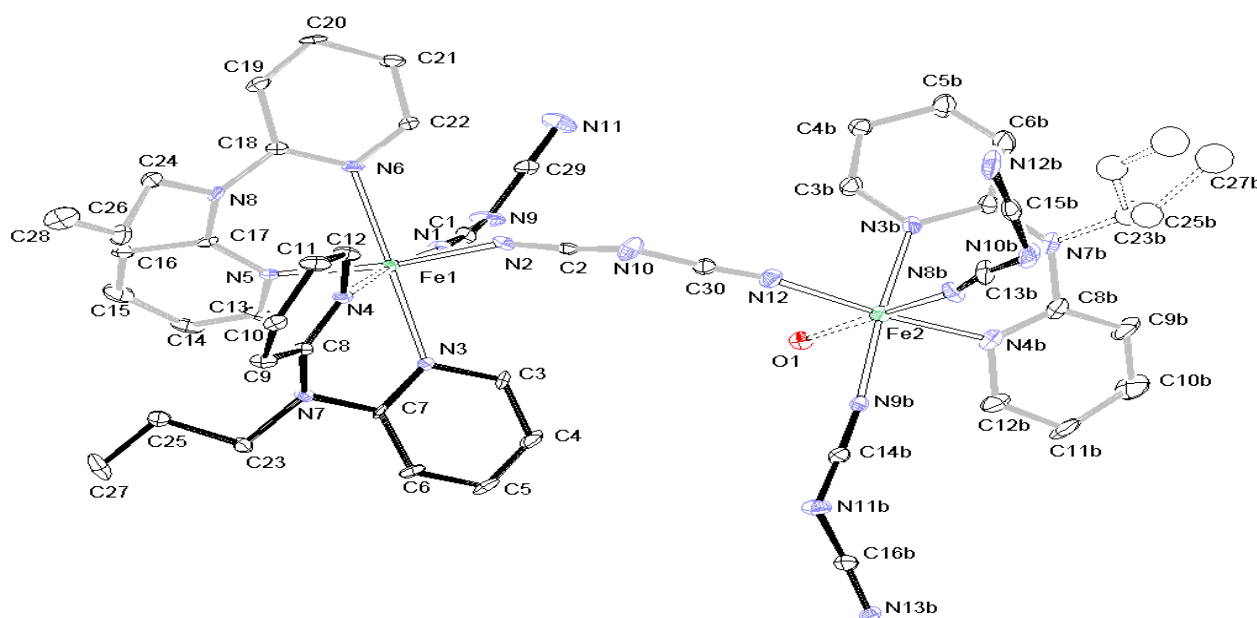


Figure 22. Représentation ortep de la molécule **6B** à la température ambiante. Les ellipsoïdes représentent 40% de probabilité de présence des atomes.

L'unité asymétrique du composé **6B** se présente sous forme de dimère qui fait intervenir deux cations Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants. Le cation métallique Fe1 présente une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN6 incluant quatre atomes d'azote (N3, N4, N5 et N6) provenant des deux co-ligands neutres $dppa$ coordonnés en mode chélate. Les deux autres atomes d'azote (N1, N2) appartiennent à deux anions dca^- , l'un est coordonné en mode μ_1 et le deuxième est coordonné en mode pontant μ_2 . Le deuxième cation métallique présente également

une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN_5O incluant deux atomes d'azote (N3b, N4b) provenant d'un seul co-ligand neutre dppa. Il est également entouré de deux autres atomes d'azote (N8b et N9b) appartenant à deux anions dca^- coordonnés en mode μ_1 et d'un troisième atome d'azote N12 appartenant à un autre anion dca^- coordonné en mode μ_2 . La sphère de coordination a été complétée par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau provenant du solvant.

Les modes de coordination μ_1 et μ_2 de l'anion dca^- ainsi que la présence de l'oxygène observé dans la structure moléculaire du composé 6B confirment les résultats obtenus par spectroscopie IR.

Les deux composés présentent des structures avec des topologies et dimensions variées, Cette variété de structures est due aux modes de coordination de l'anion polynitrile dans les deux composés. L'anion dca^- adopte un mode de coordination monodentate (type μ_1) dans le composé 6a qui a conduit à la formation d'une structure discrète de monomère. En revanche dans le composé 6b l'un des anions dca^- adopte un mode coordination de coordination monodentate (type μ_1) et un autre anion dca^- adopte un mode coordination bidentate (type μ_2) [9] connectant deux cations différents (schéma3) à l'aide de ponts de type $(\text{Fe}(\text{NCNCN})\text{Fe})$, qui permet la formation de dimères Fe-dca-Fe. Le co-ligand neutre dppa, quant à lui adopte un mode de coordination chélate pour les deux composés.

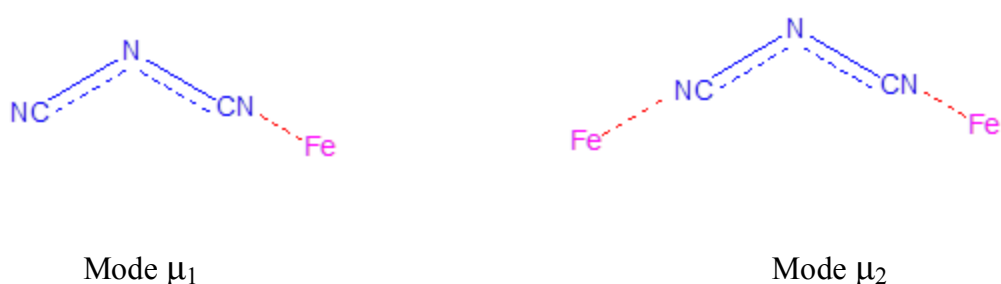


Schéma3 .Modes de coordination de l'anion polynitrile dca^- au $\text{Fe}(\text{II})$ dans les composés **6A** et **6B**

Outre les données caractérisant les unités asymétriques l'étude cristallographique donne également les longueurs et angles de liaisons de l'anion dca^- (Tableau 15).

Tableau 15. Longueurs et angles de liaisons de l'anion dca⁻ dans le complexe **6A** et **6B** à température ambiante.

	Distance (Å°)		Angle (°)	
6A	N11b-C29b	1.140(8)		
	C29b-N9b	1.340(8)	N1b-C1b-N9b	174.7(10)
	N9b-C1b	1.290(7)	C29b-N9b-C1b	119.12
	C1b-N1b	1.140(7)	N9b-C29b-N11b	167.2(15)
	C2b-N2b	1.175(13)		
	C2b-N10b	1.340(12)	N10b-C2b-N2b	168.3(18)
	C30b-N10b	1.336(15)	C30b-N10b-C2b	123(3)
	C30b-N12b	1.123(14)	N12b-C30b-N10b	119.2(15)
	C1a-N1a	1.116(10)		
	C1a-N9a	1.301(11)	N9a-C1a-N1a	174.8(12)
	C29a-N9a	1.292(13)	C29a-N9a-C1a	121(11)
	C29a-N11a	1.143(14)	N11a-C29a-N9a	177.8(19)
	C2a-N2a	1.089(10)		
	C2a-N10a	1.329(11)	N10a-C2a-N2a	169.9(18)
	C30a-N10a	1.329(15)	C20a-N10a-C2a	119.4 (17)
	C30a-N12a	1.129(14)	N12a-C30a-N10a	120(2)
6B	C14b-N9b	1.18(7)		
	N11b-C16b	1.27(9)	N9b-C14b-N11b	173(3)
	N13b-C16b	1.16(7)	C14b-N11b-C16b	127.2(4)
	N11b-C14b	1.26(7)	N11b-C16b-N13b	172(3)
	C15b-N12b	1.18(8)	N10-C30-N12	171(3)
	C15b-N10b	1.21(3)	C15b-N10b-C13b	121.6(2)
	N10b-C13b	1.34(8)	N2-C2-N10	160(2)
	C13b-N8b	1.14(8)		
	N12-C30	1.12(8)	N1-C1-N9	174(2)
	C30-N10	1.33(7)	C30-N10-C2	122.2(4)
	N10-C2	1.12(9)	N9-C29-N11	174(2)
	C2-N2	1.14(7)		
	N8b-C13b	1.15(3)		

	C13b-N10b	1.35(3)	N10b-C15b-N12b	178(3)
	N10b-C15b	1.21(3)	C13-N10b-C15	122.2(2)
	C15b-N12b	1.19(3)	N8b-C13B-N10b	172(3)

L'examen de la géométrie des anions dca^- dans les deux composés **6A** et **6B** donne des angles de liaisons variant entre 119 et 123 ° pour le composé **6A** et entre 121,6 et 127° pour le composé **6B** de telles valeurs suggèrent une délocalisation électronique dans ces anions.

La moyenne des longueurs de liaisons CN observée pour les quatre dca^- dans le composé **6A** est de 1,22Å°, la moyenne est de 1,20Å° pour le composé **6B**. Ces distances sont en accord avec un ordre de liaison intermédiaire, compris l'entre ordre 2 et l'ordre 3.

Outre la représentation des structures moléculaires, les calculs cristallographiques fournissent les valeurs des longueurs de liaisons Fe-N ainsi que celles des angles de l'octaèdre de coordination (Tableau 16).

Tableau 16. Longueurs et angles de liaisons autour du cation métallique dans le complexe **6A** et **6B** à température ambiante.

6A		6B	
Distance (Å°)	Angle (°)	Distance (Å°)	Angle(°)
	N1B-Fe2-N2B 96.00 (5)		N4B-Fe2-O1 90.6(7)
	N1B-Fe2-N3B 92.22 (2)		N12-Fe2-O1 86.8(6)
	N1B-Fe2-N5B 88.90(2)		N3B-Fe2-O1 91.4(6)
	N1B-Fe2-N6B 90.80(2)		N9B-Fe2-O1 87.6(6)
Fe2-N1B 2.150(11)	N2B-Fe2-N3B 91.40(5)	Fe2-N9B 2.080(18)	N8B-Fe2-N4B 90.9(8)
Fe2-N2B 2.146(11)	N2B-Fe2-N4B 84.70(5)	Fe2-N8B 2.146(19)	N3B-Fe2-N4B 78.6(8)
Fe2-N3B 2.181(5)	N2B-Fe2-N6B 89.30(5)	Fe2-N4B 2.188(19)	N9B-Fe2-N4B 95.5(8)
Fe2-N4B 2.176(5)	N3B-Fe2-N4B 79.80(2)	Fe2-N3B 2.147(19)	N8B-Fe2-N12 92.1(7)
Fe2-N5B 2.165(5)	N3B-Fe2-N5B 98.10(2)	Fe2-N12 2.152(19)	N3B-Fe2-N12 94.6(7)
Fe2-N6B 2.175(5)	N4B-Fe2-N5B 91.80(2)	Fe2-O1 2.235(14)	N9B-Fe2-N12 91.2(7)
	N4B-Fe2-N6B 97.20(2)		N3B-Fe2-N8B 91.8(7)
	N5B-Fe2-N6B 80.97(2)		N9B-Fe2-N8B 89.3(7)

	N1A-Fe1-N2A 83.80 (4)		N1-Fe1-N2 94.7(6)
	N1A-Fe1-N3A 92.00 (2)		N1-Fe1-N3 92.3(6)
	N1A-Fe1-N5A 89.50(2)		N1-Fe1-N5 88.6(6)
	N1A-Fe1-N6A 90.50(3)		N1-Fe1-N6 88.6(6)
Fe1-N1A 2.150(7)	N2A-Fe1-N3A 90.80(4)	Fe1-N1 2.162(17)	N2-Fe1-N3 89.5(6)
Fe1-N2A 2.110(10)	N2A-Fe1-N4A 96.40(4)	Fe1-N2 2.175(18)	N2-Fe1-N4 86.0(6)
Fe1-N3A 2.175(5)	N2A-Fe1-N6A 93.00(4)	Fe1-N3 2.150(15)	N2-Fe1-N6 90.9(6)
Fe1-N4A 2.185(6)	N3A-Fe1-N4A 79.70(2)	Fe1-N4 2.241(15)	N3-Fe1-N4 80.5(6)
Fe1-N5A 2.157(5)	N3A-Fe1-N5A 98.30(2)	Fe1-N5 2.164(15)	N3-Fe1-N5 98.9(6)
Fe1-N6A 2.172(5)	N4A-Fe1-N5A 91.10(2)	Fe1-N6 2.185(19)	N4-Fe1-N5 91.9(6)
	N4A-Fe1-N6A 97.80(2)		N4-Fe1-N6 98.6(6)
	N5A-Fe1-N6A 80.80 (2)		N5-Fe1-N6 80.7(6)
$\sum \text{Fe2-N} = 2.163$	Fe2 $\sum = 50.00$	$\sum \text{Fe2-N} = 2.160$	Fe1 $\sum = 55.55$
$\sum \text{Fe1-N} = 2.158$	Fe1 $\sum = 55.80$	$\sum \text{Fe1-N} = 2.180$	Fe2 $\sum = 35.80$

La moyenne des distances et angles de liaison de la sphère de coordination des deux composés **6A** et **6B**, récapitulés dans le tableau 4, traduisent un état HS du cation métallique Fe(II) à la température ambiante.

Dans le complexe **6A** les liaisons Fe-N formées avec le dppa sont les plus longues que celles formées avec l'anion dca⁻. Pour ce composé les moyennes des longueurs de liaisons Fe-N sont de 2,158 Å pour l'atome Fe1 et 2,163 Å pour l'atome Fe2 à température ambiante.

Dans le complexe **6B** les liaisons Fe-N formées avec le dppa sont les plus longues que celles formées avec l'anion dca⁻ sauf la liaison Fe1-N3 qui est de 2.150(15) Å. On note par ailleurs que la liaison Fe-O est plus importante que les liaisons Fe-N. Pour ce composé les moyennes des longueurs de liaisons Fe-N sont de 2,180 Å pour l'atome Fe1 et de 2,160 pour l'atome Fe2 à la température ambiante.

La valeur moyenne <Fe-N> dans **6A** est inférieure à celle observée pour le composé **6B** à la température ambiante. L'écart est de l'ordre de 0,02 Å, donc la sphère de coordination du composé **6B** est plus volumineuse que celle du composé **6A**. Cependant malgré l'écart entre les moyennes on peut affirmer que les cations sont à l'état haut spin dans les deux composés.

Les valeurs des angles (N3B-Fe2-N4B(79.80(4) °), N3B-Fe1-N4B (79.70(2) °) du composé **6A** qui s'écartent significativement de 90°, angle caractéristique d'un octaèdre régulier traduit une certaine contrainte exercée par le ligand dppa sur la sphère de coordination du cation métallique. Dans ce composé, les deux anions dca⁻ pour le Fe1 sont proches l'un de l'autre ce qui se traduit par une faible valeur angulaire (N1B-Fe1-N2B 83.80(4) °) contrairement aux deux autres anions avec la valeur angulaire qui est de (N1B-Fe2-N2B 96.00 (5)) pour le Fe2.

Il en est de même pour le composé **6 B** les valeurs angulaires N3-Fe1-N4 (80.5°(6), N5-Fe1-N6 (80.7°(6)) traduisent également une contrainte exercée par le ligand dppa sur la sphère de coordination du cation métallique. En revanche les deux anions dca⁻ coordonnés au cation Fe2 sont presque perpendiculaires compte tenu de la valeur de l'angle N9B-Fe2-N12 (91.8(7) °).

L'écart important de ces angles par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier explique la valeur importante du paramètre de distorsion Σ observé dans les composés **6A** et **6B** (Tableau 4). En effet dans le composé **6A** la valeur de ce paramètre est égale à $\Sigma = 55.80^\circ$ et 50.00° respectivement pour les cations Fe1 et Fe2. Concernant la phase **6B** autour de Fe1 le paramètre Σ est égal à 55.55° , alors qu'il est de 35.80° pour le cation Fe2. La déformation relativement plus faible au tour de Fe2 est probablement liée au mode de coordination (μ_1 et μ_2) des trois anions dca⁻ et aussi à la présence de la molécule d'eau.

III-C-4-Empilements intermoléculaires

On a étudié la nature des liaisons assurant la cohésion intermoléculaire entre les entités mononucléaires dans les deux composés on retrouve ainsi deux types d'interactions :

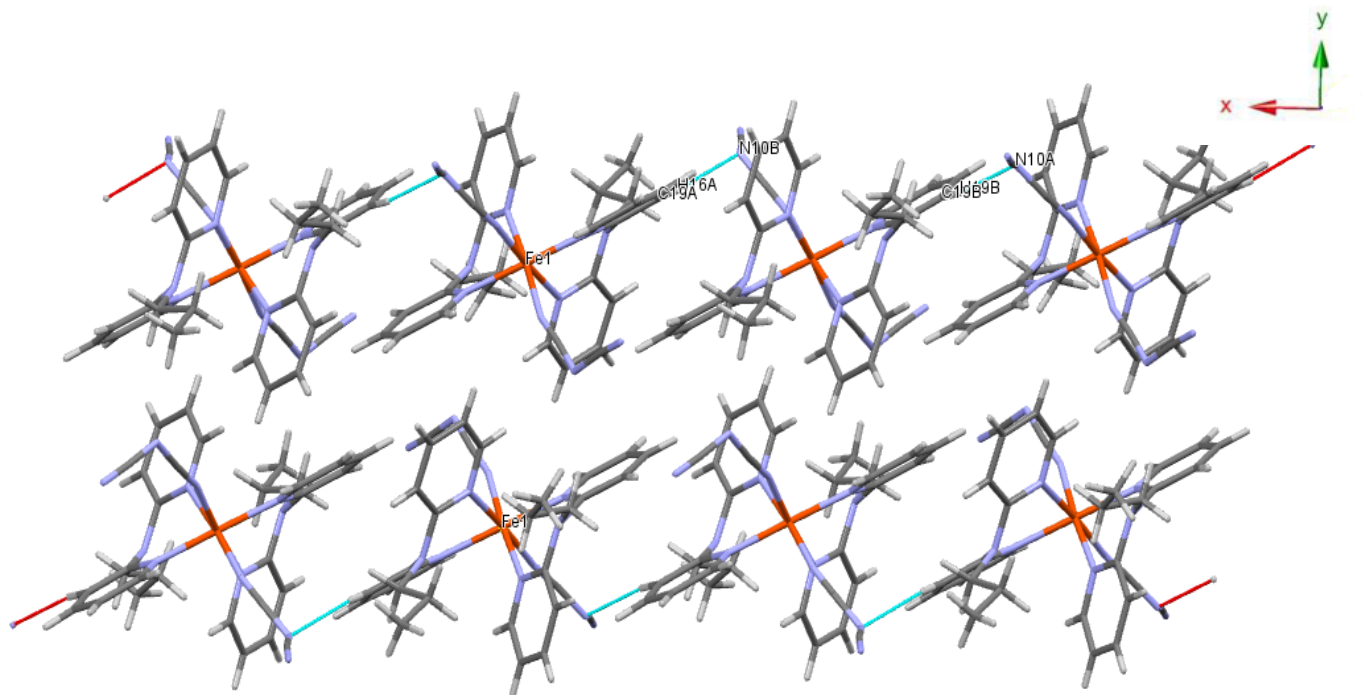
III-C-4-1- Interactions à caractère hydrogène dans le composé **6A**

L'examen de la (figure 23) révèle l'existence de ponts hydrogène qui se forment entre l'hydrogène du cycle pyridine du co-ligand neutre dppa et un azote du groupement nitrile de l'anion dca⁻. On constate de plus que chaque molécule est en interaction avec une molécule voisine. Les valeurs des distances et des angles des principales interactions hydrogène sont consignées dans le tableau 5.

Tableau 17 : Longueurs et angles de liaisons hydrogène.

Complexe	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
6A	C19A-H16A...N10B	0.950	2.424	3.338	164.08
	C19B-H19B...N10A	0.950	2.439	3.636	164.06

Comme le montre les valeurs consignées au tableau 5 (distances D...A supérieures à 3,2 Å et les angles D-H...A très supérieurs à 90° atteignant des valeurs supérieures à 160 ° pour plusieurs d'entre eux), ces liaisons hydrogène sont de force faible d'après la classification de Steiner^[7].

**Figure 23.** Représentation des liaisons hydrogène N...H (en bleu) dans le composé **6A**

Comme on peut le constater les liaisons hydrogène forment une chaîne monodimensionnelle du monomère dans laquelle la distance minimale entre les centres métalliques Fe(II) est de l'ordre de 7,390 Å (figure 24). Une telle valeur n'est pas favorable à une coopérativité entre les centres métalliques.

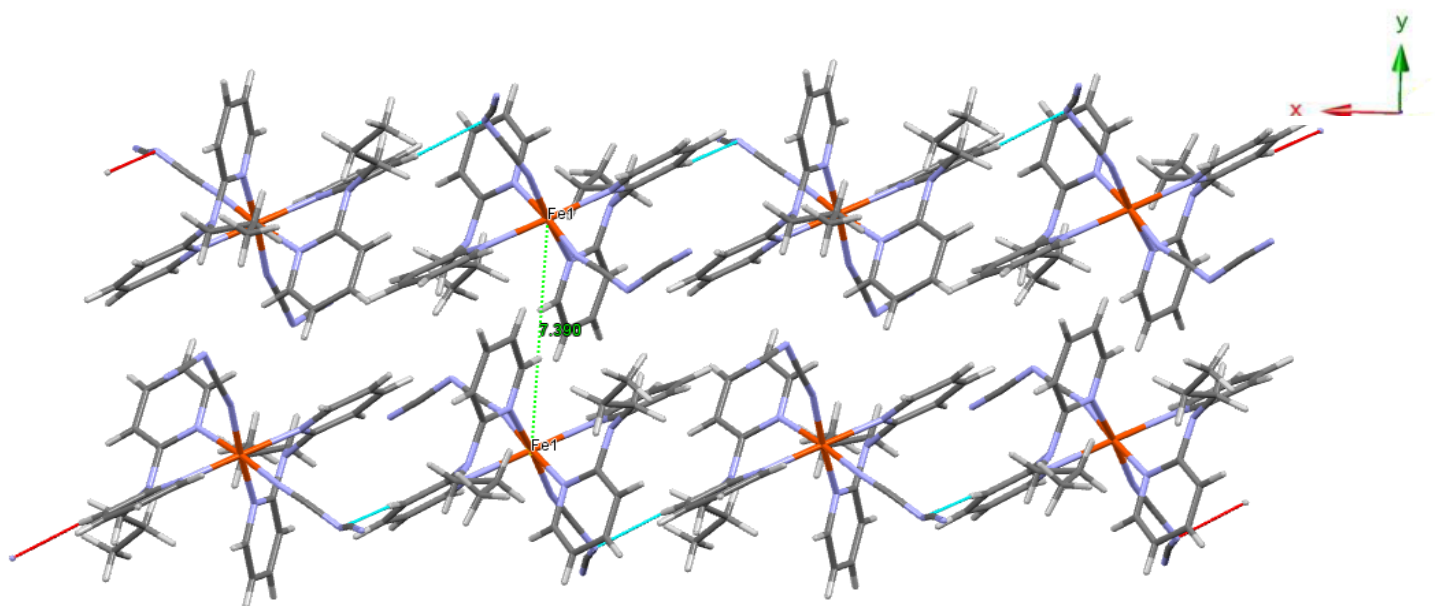


Figure 24. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau générées par les liaisons hydrogène dans **6A**.

Dans la maille, les chaînes formées par les liaisons hydrogène sont parallèles (figure 25).

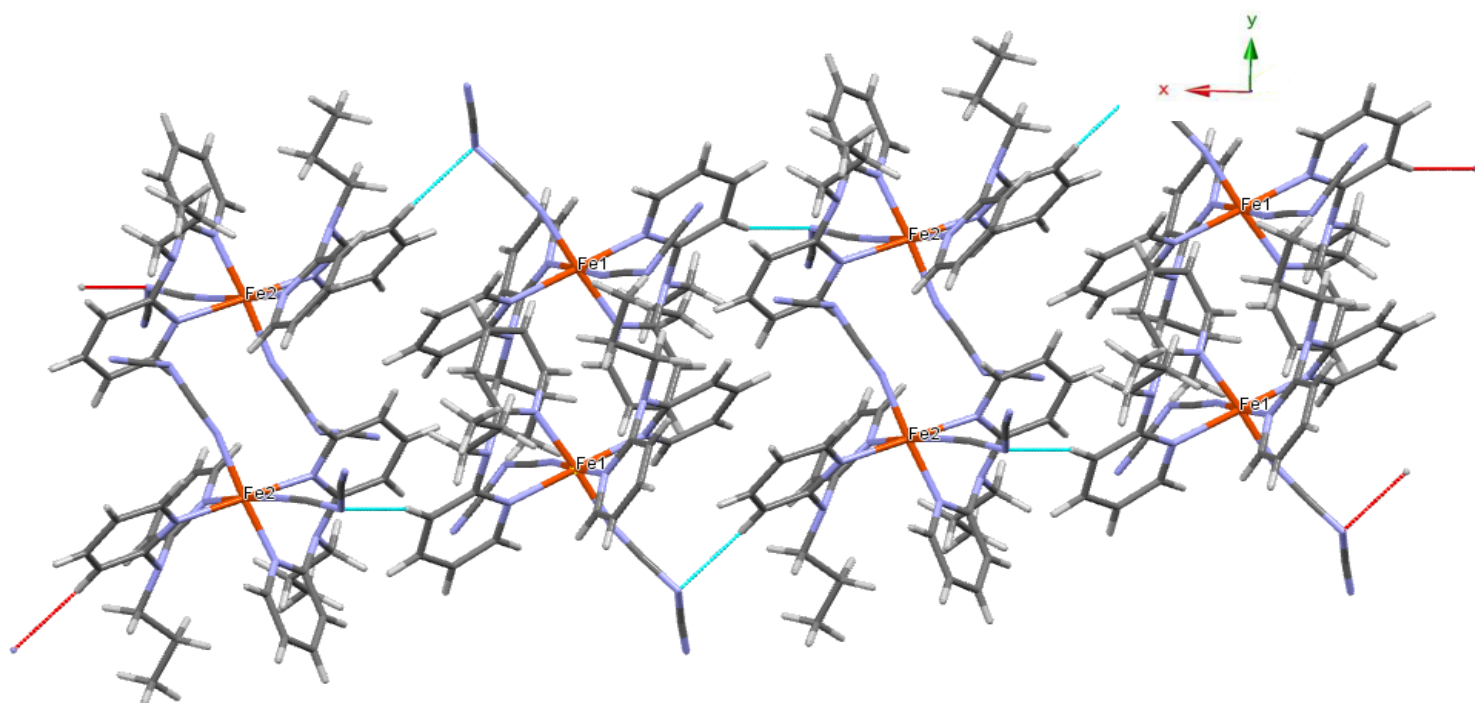


Figure 25. Chaînes parallèles formées par les liaisons hydrogène en bleu (N...H) dans la maille du composé **6A**.

III-C-4-2- Interactions à caractère hydrogène dans le composé 6B

L'examen de la figure 8 a révélé la présence d'interactions de type liaison Hydrogène, établies entre l'atome d'azote N13B du groupement CN de l'anion dca^- et un atome d'hydrogène H14, du cycle pyridine du co-ligand neutre dppa de la molécule adjacente ; et entre un atome d'oxygène O1 d'une molécule d'eau et atome d'hydrogène H17M, du groupement propyle du co-ligand neutre dppa de la molécule adjacente.

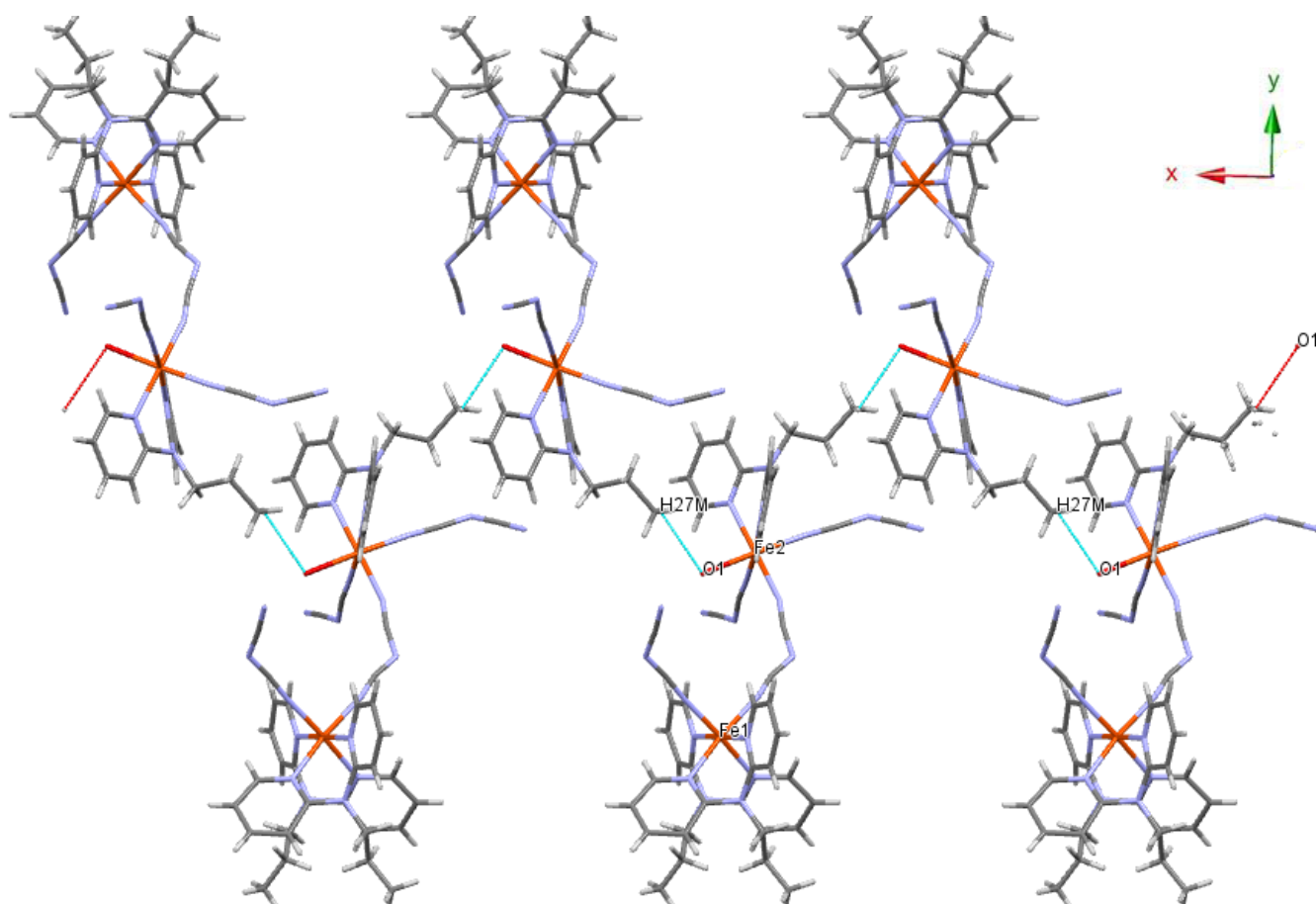


Figure 26. Liaisons H inter-chaines (O.....H) dans le composé **6B**

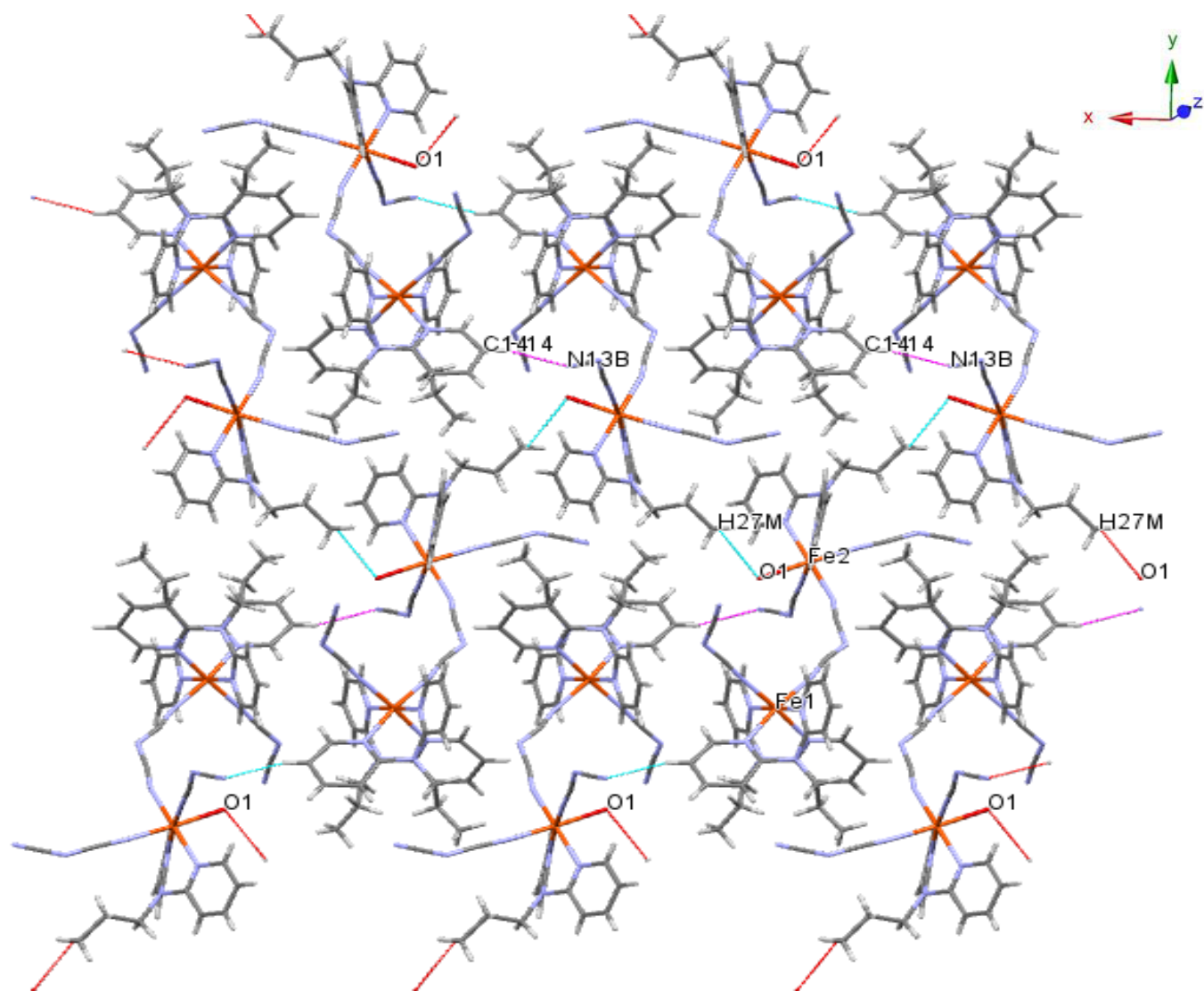


Figure 27. Projection du réseau tridimensionnel dans le composé **6B** contacts N...H(magenta) et les contacts O...H(bleu).

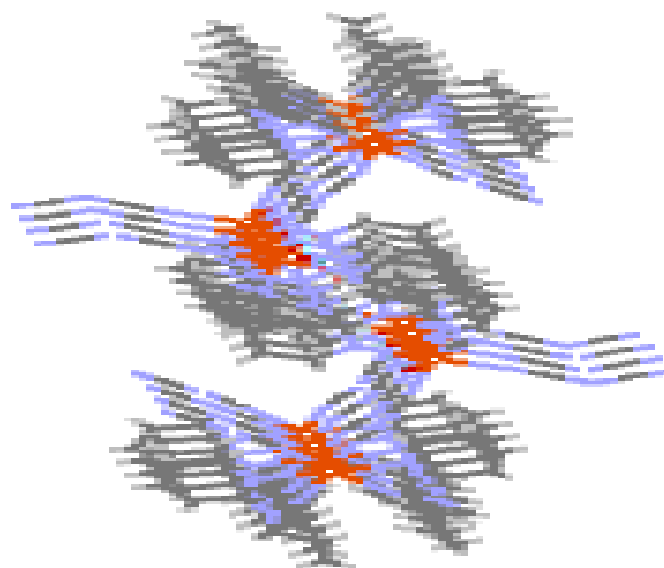


Figure 28. Chaînes générées par les liaisons hydrogènes dans **6B**.

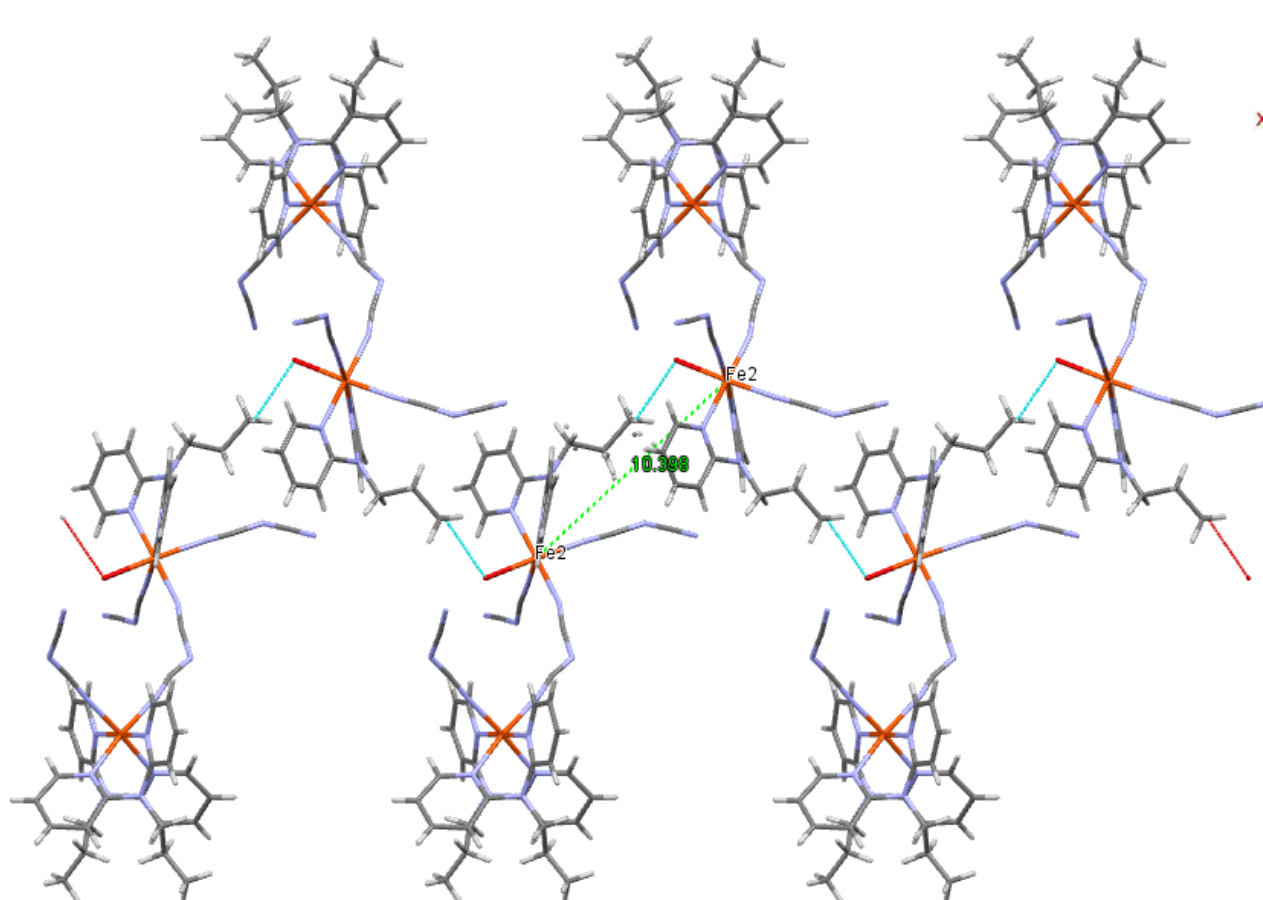


Figure 29. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau générées par les liaisons hydrogène dans **6B**

Tableau 18. Interactions inter-chainés dans les composés **6B**.

Complexes	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
6B	C14-H14.....N13B	0.931	2.487	3.377	160.21
	C27B-H27M.....O1	0.955	2.934	3.344	107.27

Comme le montre les valeurs consignées au tableau 6, (distances D...A supérieures à 3,2 Å et des angles D-H...A très supérieurs à 90° atteignant des valeurs supérieures à 160 ° pour plusieurs d'entre eux) ces liaisons hydrogène sont de force faible d'après la classification de Steiner^[7]. Contrairement au composé 6A ces liaisons hydrogène engendrent la formation d'un réseau tridimensionnel (3D).

Dans ce composé, les cations métalliques sont relativement éloignés les uns des autres. La plus courte distance Fe(II)-Fe(II) est de 10.398 Å. Une telle valeur, proche du paramètre de maille **a** (figure29), est liée au fait que nous sommes en présence d'un dimère d'une part et aux faibles interactions à caractères hydrogène d'autre part. Cette distance plus longue que celle observée dans le composé **6A** s'explique par le mode de coordination différent de l'anion polynitrile dca^- dans les deux composés.

III-C-4-3-Interactions à caractère π - π dans le composé **6A**

Outre les interactions à caractère hydrogène il existe également des interactions à caractère π - π entre les noyaux pyridines des ligands dppa, comme on peut le voir sur la (figure 30). Ces derniers sont séparés par des distances C...C comprise entre 3,691-3,831 Å.

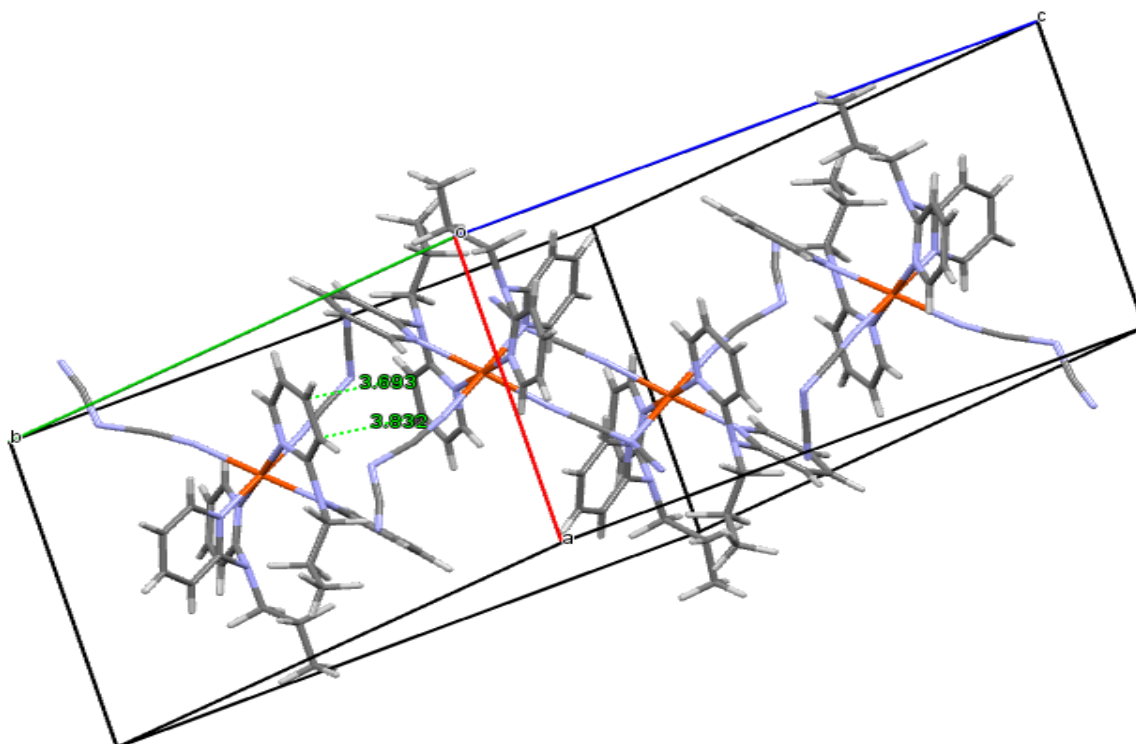


Figure 30. Représentation des contacts π - π entre deux ligands dppa adjacents dans la maille pour le complexe **6B**.

III-A-4-4-Interactions à caractère π - π dans le composé **6B**

L'étude de l'empilement moléculaire dans la phase **6B** a donné une distance minimale entre deux plans de 7,82 Å (figure 31) ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interactions de type π - π , contrairement pour la phase **6A** les ligands dppa se rapprochent plus entre eux et la distance minimale est de 3,691 Å (figure 30). Les interactions sont relativement plus importantes dans la phase **6A**. Malgré la présence de nombreux cycles aromatiques, aucune interaction de type π - π significative n'a été décelée dans ce composé.

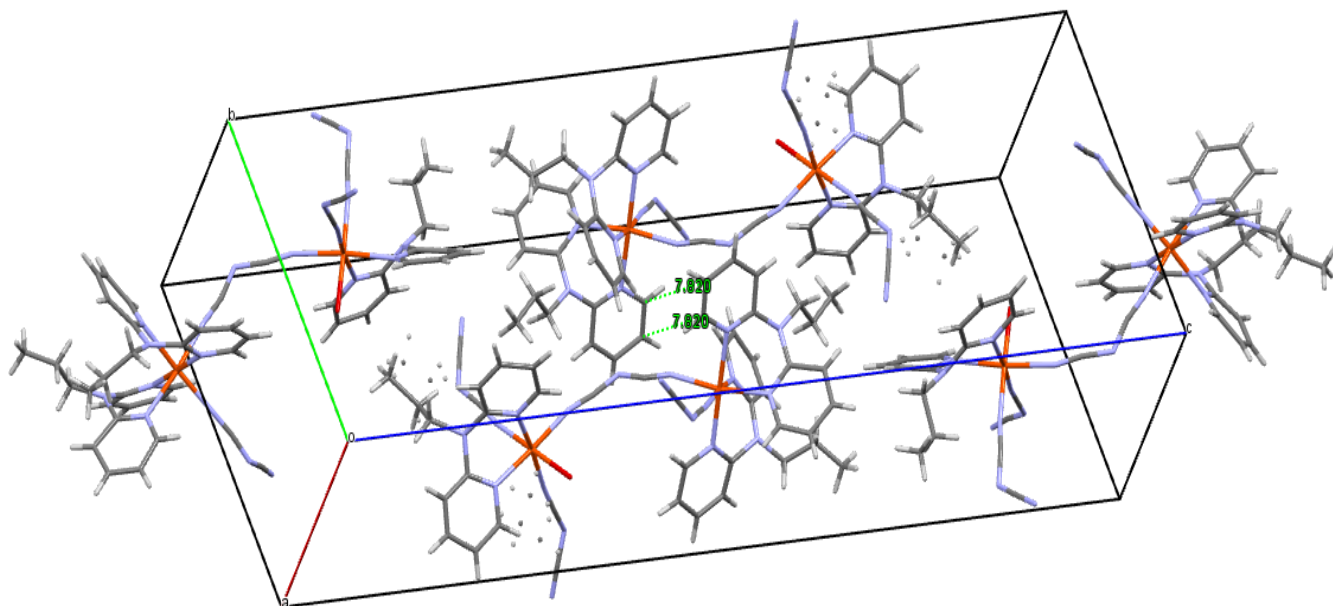


Figure 31. Représentation des contacts π - π entre deux ligands dppa adjacents dans la maille pour le complexe **6B**.

III-C-5-Propriétés magnétiques

Nous avons étudié seulement les propriétés magnétiques de la phase **6B**, le rendement étant trop faible pour la phase **6A**.

Les propriétés magnétiques mesurées pour la phase **6B**, sont présentées sous la forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T , dans l'intervalle 2- 400 K, χ_m étant la susceptibilité magnétique molaire pour une entité contenant un cation métallique. L'évolution du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour la phase **6b** est représentée dans la (figure 32).

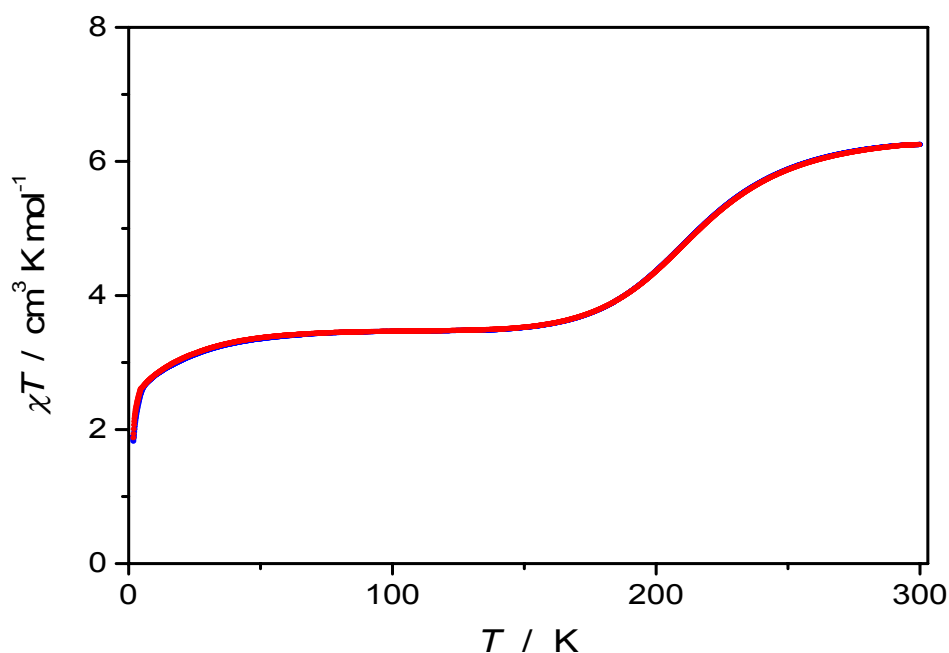


Figure 32. Variation du produit χmT en fonction de la température T pour la phase **6B**.

A la température de 300 K le produit χmT est de $6.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une telle valeur est du même ordre de grandeur que celle attendue pour deux cations Fe(II) magnétiquement isolés. Lors du refroidissement, le produit χmT diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de $6,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 250 K. Entre 250 et 190 K, le produit χmT diminue brusquement de 6,2 à $3,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, ensuite il reste constant jusqu'à 20 K formant ainsi un plateau. Enfin entre 20 et 2 K, le produit χmT diminue rapidement pour atteindre la valeur de $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La chute du produit χmT à partir de 250 K est synonyme d'une transition de spin pour un premier centre métallique avec une température $T_{1/2}$ située autour de 220 K. La présence d'un plateau constant situé à $3,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ traduit une transition de spin incomplète dans laquelle seulement 50 % des sites Fe(II) ont basculé de l'état HS vers l'état BS. Cette transition est en accord avec les observations structurales discutées précédemment. Par ailleurs une telle transition incomplète s'explique d'une part par la structure dimère du complexe et d'autre part par les interactions intermoléculaires à caractère hydrogène relativement faible et l'inexistence d'interactions π - π .

On note également que dans ce complexe il y a apparition du phénomène de blocage de spin comme en témoigne la valeur du produit $\chi_m T$, de $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, à la température proche de 0 K.

Les deux courbes $\chi_m T$ de montée et de descente en température de l'échantillon sont superposables, traduisant ainsi l'absence d'hystérésis dans le système.

Composé 6A

A défaut de mesures magnétiques et afin d'affirmer ou d'infirmer l'existence d'une TS nous avons étudié toutes les caractéristiques qui accompagnent habituellement une transition de spin telles que la contraction volumique, le thermochromisme, la moyenne des longueurs de liaisons Fe-N, le paramètre de distorsion de la sphère de coordination.

Nous avons réalisé une étude structurale à deux températures (298 et 170 K) afin de vérifier une éventuelle modification structurale du composé. Les résultats obtenus sont consignés au (Tableau 19).

Tableau 19. Evolution thermique des paramètres de maille à 298 et à 170 K.

Complexe	[Fe(II)(dppa) ₂ (dca) ₂] 6A	
	298	170
T/K (état de spin)	298	170
Couleur	Jaune	Rouge
M/g.mol ⁻¹	614.51	614.51
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P-1
a / Å	11.3551(7)	11.2676(6)
Variation du HS au BS	-0.77%	
b / Å	17.5871(12)	17.1045(7)
Variation du HS au BS		

	-2.82%	
c / Å Variation du HS au BS	18.4834(13)	18.0744(9)
	-2.26%	
Volume/Å ³ Variation du HS au BS	3102.14	2964.31
	-4.65%	

En effet on observe une contraction volumique de la maille cristalline de l'ordre -4,65%. Cependant la contraction est anisotrope puisque le paramètre a ne subit qu'une contraction de -0,77 % alors que les paramètres b et c présentent une contraction trois à quatre fois plus importante. Les directions [010] et [001] sont celles où les interactions intermoléculaires sont les plus fortes.

On note également que le monocristal est de couleur jaune à la température ambiante alors qu'il est rouge à basse température (figure 16). Un tel thermochromisme est observé habituellement lors de la transition de spin dans les complexes à base de Fe(II) et de ligands polynitrile.

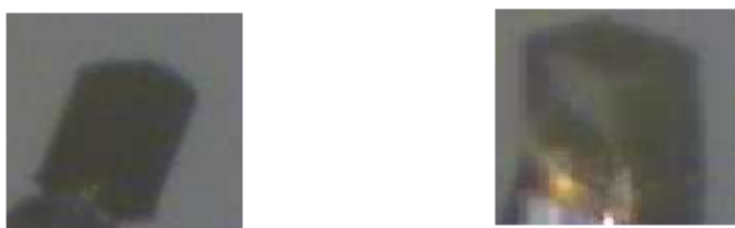


Figure 33. Photos du composé **6A** rouge à basse température et jaune à haute température
Par ailleurs l'étude structurale réalisée à la température ambiante et à basse température permet de calculer les longueurs et angles de liaisons autour du cation (Tableau 7)

Tableau 20. Longueurs Å et angles (°) de liaison principaux dans le complexe **6A** à 296 K et à 170 K.

	Température (K)	170	298
Distance (Å)	Fe1-N1A	2.018(5)	2.150(7)
	Fe1-N2A	2.005(5)	2.177(10)
	Fe1-N3A	2.042(4)	2.175(5)
	Fe1-N4A	2.038(4)	2.185(6)
	Fe1-N5A	2.029(4)	2.157(5)
	Fe1-N6A	2.036(4)	2.172(5)
	Fe2-N1B	2.024(5)	2.150(11)
	Fe2-N2B	2.000(5)	2.146(11)
	Fe2-N3B	2.038(4)	2.181(5)
	Fe2-N4B	2.033(4)	2.177(5)
	Fe2-N5B	2.031(4)	2.165(5)
	Fe2-N6B	2.038(4)	2.175(5)
	Σ Fe-N	Fe1-N	2.016
Fe2-N		2.025	2.163
Angle(°)	N1A-Fe1-N2A	91.82(19)	83.80(4)
	N1A-Fe1-N3A	92.06(16)	92.00(2)
	N1A-Fe1-N5A	89.56(17)	89.50(2)
	N1A-Fe1-N6A	88.26(17)	90.50(3)
	N2A-Fe1-N3A	88.11(16)	90.80(4)
	N2A-Fe1-N4A	87.64(17)	96.40(4)
	N2A-Fe1-N6A	91.31(16)	93.00(4)
	N3A-Fe1-N4A	83.90(15)	79.70(2)
	N3A-Fe1-N5A	95.59(15)	98.30(2)
	N4A-Fe1-N5A	91.25(15)	91.10(2)
	N4A-Fe1-N6A	95.77(16)	97.80(2)
	N5A-Fe1-N6A	84.99(15)	80.80(2)
	N1B-Fe2-N2B	91.89(19)	96.00(5)
	N1B-Fe2-N3B	92.26(16)	92.22(2)
	N1B-Fe2-N5B	89.42(17)	88.90(2)
N1B-Fe2-N6B	88.08(16)	90.80(2)	

	N2B-Fe2-N3B	88.23(17)	91.40(5)
	N2B-Fe2-N4B	87.90(18)	84.70(5)
	N2B-Fe2-N6B	91.29(17)	89.30(5)
	N3B-Fe2-N4B	84.06(15)	79.80(4)
	N3B-Fe2-N5B	95.78(15)	98.10(2)
	N4B-Fe2-N5B	91.04(15)	91.80(2)
	N4B-Fe2-N6B	95.60(15)	97.20(2)
	N5B-Fe2-N6B	84.69(16)	80.97(2)
Σ	Fe1	34.8	56.1
	Fe2	39.38	53.64

On note que les liaisons Fe-N formées avec le dppa sont les plus longues que celles formées avec l'anion dca^- comme attendu pour ce type d'anion. Les moyennes des liaisons (2,167 et 2,163) à 298 K sont caractéristiques de l'état HS pour ce type de complexes. Mais les moyennes des liaisons (2,016 et 2,025 Å) rapportées pour les cations Fe1 et Fe2 sont élevées par rapport à celles observées (1,98Å) pour ce genre de complexes à basse température.

La variation de la moyenne des distances Fe -N est de l'ordre de 0,15 Å lors du refroidissement de l'échantillon de 298 à 170 K. Cette valeur est proche de 0,2 Å observée habituellement lors d'une transition de spin dans les complexes de Fe(II) à base de ligands polynitrile.

La majorité des angles de liaisons s'écarte sensiblement de 90°, angle définissant un octaèdre régulier, entraînant ainsi une augmentation du paramètre Σ autour de la sphère de coordination de cation métallique. En effet la valeur de Σ passe de 39,38 ° à 170 K à 53,64 ° à 296 K pour le Fe2, et de 34,8° à 170 à 56,1° à 296 K pour le Fe1 ce qui indique une déformation au sein de la sphère de coordination des cations métalliques. Une telle variation du paramètre Σ est caractéristique d'une transition de spin. Par ailleurs la valeur importante du paramètre de distorsion est l'expression d'une forte contrainte exercée par le ligand dppa sur la sphère de coordination du cation métallique.

Compte tenu de la contraction de la maille cristallographique, du thermochromisme observé lors du refroidissement de l'échantillon, de la moyenne des liaisons Fe-N à 296 K, de l'écart

mesuré des liaisons formées à basse et à température ambiante et enfin de l'écart du paramètre de distorsion de la sphère de coordination mesuré à basse température et à haute température nous pouvons déduire que le complexe $[\text{Fe(II)(dppa)}_2(\text{dca})_2]$ **6A** présente une transition de spin.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit quatre nouveaux complexes à base du cation métallique Fe(II), d'anion (dca^-) et des ligands (dpma, dpea et dppa) : $[\text{Fe(dpma)}_2(\text{dca})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**4**) $[\text{Fe(dpea)}_2(\text{dca})_2]$ (**5**) et $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})_2]$ (**6a**) $[\text{Fe(dppa)}_2(\text{dca})][\text{Fe(dppa)}(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})](\mu\text{-dca})$ (**6b**). Nous avons présenté les synthèses des composés, leurs cristallogénèses, leurs caractérisations structurales et ainsi que les propriétés magnétiques des complexes dont le rendement était suffisant pour effectuer des mesures. Ces résultats montrent que l'anion dca- en présence de ligands portant des groupements alkyles permet d'obtenir des complexes ayant des architectures originales et variées.

Les complexes **4** et **6A** cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique ($P2_1/n$) et triclinique ($P1$) sans changement de groupe spatial lors du passage de la basse à la haute température. Quant au composé **5** il passe du groupe d'espace $P2_1/c$ au groupe $C2/c$ lors du refroidissement de l'échantillon. Aucun composé ne présente de transition structurale lors du refroidissement des échantillons.

Les ligands polynitrile se coordinent tous en mode chélate alors que l'anion dca- se coordonne soit en mode μ_1 soit en mode μ_2 ou les deux selon les complexes.

L'examen des interactions intermoléculaires au sein de ces composés a révélé l'existence de liaisons hydrogène mettant en jeu les ligands dpa-R ainsi que les anions dca-. Les ponts hydrogène se créent généralement entre un hydrogène du cycle pyridine et un groupement nitrile de l'anion. En outre les empilements moléculaires dans les mailles révèlent également l'existence de faibles interactions à caractère π entre les ligands dpa-R. De telles interactions ont permis la formation de monomère et de dimères et de composés à deux sites Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants à l'exception du composé **5** qui forme des entités discrètes. En outre quel que soit le ligand on note des interactions intermoléculaires de forces modérées et des distances Fe-Fe relativement longues. Ce qui explique l'allure graduelle des courbes de la TS dans les complexes où les mesures magnétiques étaient possibles.

L'ensemble de ces composés présente une transition de spin observée ou déduite. Ce comportement est lié à la présence de ligands et d'anions dans la sphère de coordination du métal dans chaque dérivé qui induisent un champ de ligands moyen pour conduire à une

transition de spin. Mais ce dernier dépend du ligand utilisé comme en témoigne l'examen des propriétés de transition de spin dans les composés **6B** et **4**. En effet la température de transition $T_{1/2}$ augmente significativement (150 à 220K) lorsqu'on substitue le groupement méthyle (composé **4**) par un groupement propyl (composé **6B**). Cette corrélation pourrait s'expliquer dans ce cas par un champ de ligand plus fort pour le complexe comportant les groupements propyl. Il faut noter également que le palier est plus important, dans le composé **6B** où la sphère de coordination est du type FeN_5O , par rapport à celui du composé **4** où la sphère de coordination est du type FeN_6 . Outre l'effet du ligand dppa sur la force du champ celle-ci n'a-t-elle pas été modifiée par la présence de l'atome d'oxygène dans la sphère de coordination du cation Fe. Cependant quelle que soit la nature de l'octaèdre de coordination un résidu d'électrons à l'état HS persiste à une température proche de zéro dans les deux complexes.

Enfin on note une corrélation (avec seulement deux valeurs de température) entre la longueur de la chaîne alkyle et la température de la transition de spin. En effet moins la chaîne est longue moins la température de TS est élevée, dans ce cas le ligand méthyle est celui qui induit un champ de ligands le plus faible par rapport au ligand dppa. En outre la densité des complexes diminue (0,26 à 0,20 g/cm^3) quand la longueur de la chaîne augmente, conséquence de l'effet stérique des ligands et du mode de coordination μ_2 de l'anion dca-. Le reste des caractéristiques des complexes telles que la déformation de la sphère de coordination, les interactions hydrogène et interactions $\pi-\pi$, les longueurs des sites Fe-Fe sont indépendantes de la longueur chaîne.

Références bibliographiques

- [1] N. Moliner; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Niel, V.; Cano, J.; Real, J.-A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986-3991.
- [2] S. Triki; Thetiot, F.; Galan-Mascaros, J.-R.; Sala Pala, J.; Dunbar, K. R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 954-958.
- [3] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows—A version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [4] F Berezovsky ; A. Hajem, S. Triki, J. Sala-Pala, P. Molinie, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 8.
- [5] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1175 ; G. De Munno, W. Ventura, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1458.
- [6] G. De Munno, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 121.
- [7] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [8] P Guionneau ; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97-128.
- [9] S. R Batten ; Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103–130.
- [10] M Shatruk,.; Phan, H.; Chrisostomo, B.A.; Suleimenova, A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290, 62–73.
- [11] C. Atmani; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C.J. Guidelines to design new spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569.

Chapitre IV
Partie expérimentale

Introduction

IV-1 - Caractérisations et mesures physiques

- IV-1-1 - Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)
- IV-1-2 - Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN)
- IV-1-3-Analyse élémentaire
- IV-1-4-Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX) sur un monocristal
- IV-1-5- Les mesures de susceptibilités magnétiques
- IV-1-6 - Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

IV-2-Synthèse des dérivés de 2,2'dipyridylamine (dpa)

- IV-2-1-Synthèse du ligand neutre 2,2'-dipyridyl -N- méthylamine (dpma)
- IV-2-2-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa)
- IV-2-3-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa)

IV-3- Synthèses des complexes à base de Fe(II) et de l'anion thiocyanate

- IV-3-1- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2](1)$
- IV-3-2- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2](2)$
- IV-3-3-Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{CNS})_2](3)$

IV-4- Synthèses des complexes à base de Fe(II) et de l'anion dycyanamide

- V-4-1-Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2](\text{ClO}_4)_2(4)$
- V-4-2- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{dca})_2](5)$
- V-4-3- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2](6\text{A})$ et $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})][\text{Fe}(\text{dppa})(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dca})](6\text{B})$

Ce chapitre permet de mettre en exergue, les différentes méthodes d'analyses et d'appareillages qui ont servi à la caractérisation des différents ligands et complexes rencontrés dans ce manuscrit. Ces méthodes d'analyses sont telles que : l'infrarouge (*IR*), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffraction des rayons X (DRX), Différentiel Scanning Calorimétrie (DSC) et la mesure des propriétés magnétiques a été obtenue à l'aide d'un appareil dénommé SQUID (Superconducting quantum interface Device).

Ensuite, l'autre partie de ce chapitre est dédiée à la synthèse des différents ligands polyazotés avec leurs différentes caractérisations, infrarouges (*IR*) et résonance magnétique nucléaire (RMN).

Enfin, nous terminerons dans ce chapitre, par les méthodes de synthèse des complexes à base de cations Fe(II) mentionnées dans ce manuscrit.

IV-1 - Caractérisations et mesures physiques.

IV-1 -1- Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR).

Les spectres infrarouges des ligands polyazotés et des complexes à base de Fe (II) discutés dans ce manuscrit ont été enregistrés au laboratoire à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO) dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ grâce au spectromètre Vertex 70 BRUKER munie d'un accessoire platineum ATR. Les valeurs des nombres d'onde des bandes d'absorption (ν) sont exprimées en cm^{-1} . (L: large ; m : moyenne ; f : faible ; F: forte).

IV-1-2 - Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés au service commun de l'université de Bretagne Occidentale (UBO) sur des appareils BRUKER DRX 300 MHz, Avance 400 MHz et Avance III HD 500 MHz qui est munie d'une cryosonde. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par millions (ppm) et déterminés en prenant le solvant deutéré comme référence pour le ^{13}C et ^1H . Le traitement et l'intégration des données ont été réalisés par le logiciel TopSpin 3.2.

IV-1- 3-Analyse élémentaire

Toutes les analyses élémentaires rapportées dans ce manuscrit ont été effectuées par le Service de Microanalyses ICSN-CNRS de Gif-sur-Yvette.

IV-1-4- Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX) sur un monocristal

Les études par diffraction de rayons X sur monocristal de 296 à 100 K ont été réalisées au laboratoire sur un diffractomètre CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction) utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique (azote liquide) permettant des enregistrements à basse température.

Les structures ont toutes été enregistrées et intégrées grâce aux logiciels CRYCALIS.^[1] Elles ont été résolues en utilisant le programme SIR97^[2] puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97,^[3] ces deux programmes se trouvant dans la suite de logiciels WINGX.^[4,5,6]

IV-1-5 - Les mesures de susceptibilités magnétiques.

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des échantillons polycristallins en utilisant un magnétomètre SQUID MPMS-XL-5 de Quantum Design Corporation (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device). Ces mesures ont été réalisées par le Professeur Carlos J. Gomez-Garcia au sein de l'équipe du Professeur E. Coronado (Université de Valence, Espagne).

IV-1-6 - Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les mesures DSC ont été effectuées dans un laboratoire à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO) grâce à un calorimètre de type DSC-1 / LN2 Mettler Toledo à différentes vitesses entre 2 et 10 K/min.

IV-2-Synthèse des dérivés de 2,2'dipyridylamine (dpa)

Les ligands bidentate à pont azoté sont des ligands neutres de symétrie C_{2v} donc l'azote joue le rôle d'atome central qui lie directement les deux molécules de pyridines. Les synthèses de ces ligands sont présentées ci-après comme nous pouvons le voir sur le schéma 1.

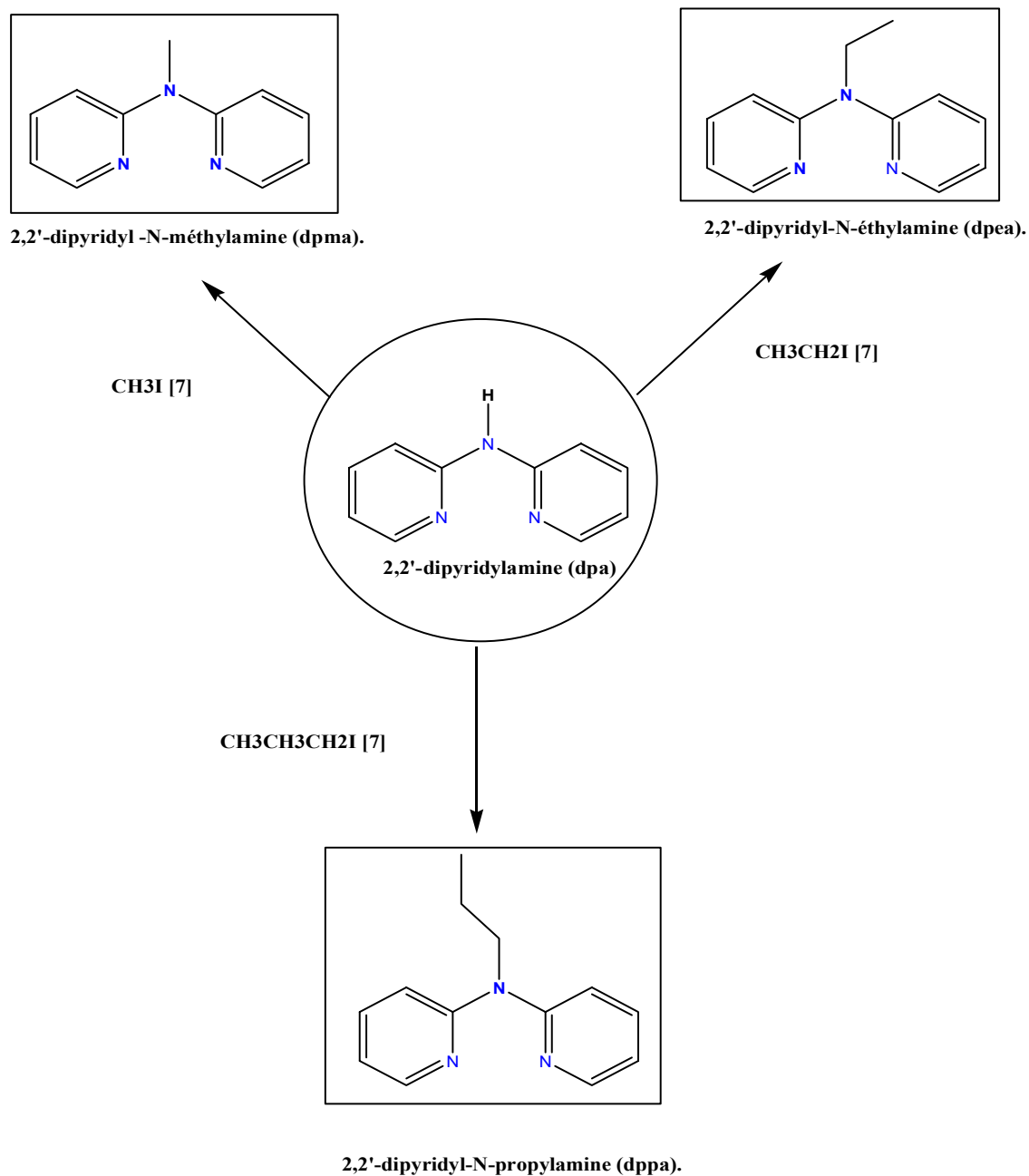


Schéma 1. Ligands polyazotés bidentates décrits dans cette thèse.

IV-2-1-Synthèse du ligand neutre 2,2'-dipyridyl -N- méthylamine (dpma).

La synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl -N- méthylamine (dpma) (schéma 2) est réalisée en une seule étape. ^[7]

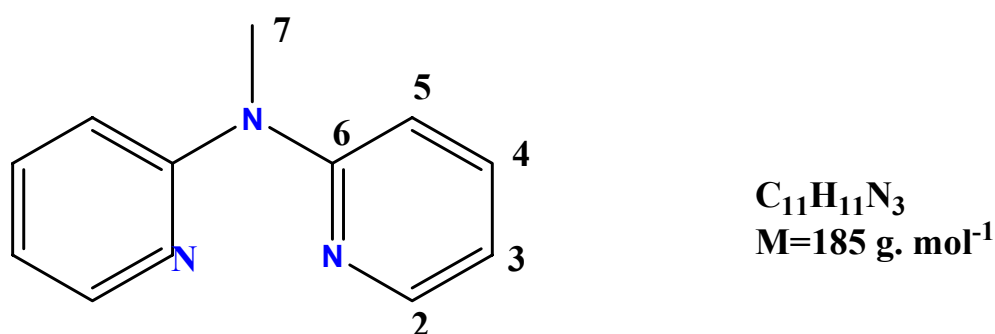


Schéma 2. Structure moléculaire du 2,2'-dipyridyl -N- méthylamine (dpma).

Protocol

Sous atmosphère inerte, le 2,2'-dipyridyle amine (2g ; 0.0116mol) et l'hydrure de sodium (0,278g ; 0.0116mol) sont mélangés dans 30 mL de toluène et portés à reflux pendant 5 heures. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante, puis de iodure de méthyle (0,724mL ; 0,0116mol) a été ajouté très lentement goutte à goutte dans le milieu à l'aide d'une ampoule de coulée, on observe une coloration jaune très intense. Le mélange réactionnel est agité pendant 5h à reflux, durant lesquelles se forme un solide jaune récupéré par filtration, le filtra a été évaporé à l'évaporateur rotatif puis séché pendant une nuit à la rampe vide. On obtient le produit pur sous forme d'huile rouge.

(Rendement : 80% ; 1,53 g)

Données IR (ν en cm^{-1})

3259f, 3178f, 3016L, 1676F, 1582F, 1565m, 1528m, 1463m, 1428F, 1347m, 1311m, 1272m, 1138m, 1092f, 1051f, 986m, 910f, 853f, 835f, 758F, 530F, 668m, 638f, 622m, 592m, 569f, 523m.

Données RMN¹H (CDCl₃) : 2.60 (3H, t, 3J_{H-H} = 6.8 Hz); 9.50 (2H, t, 3J_{H-H} = 6 Hz); 9.80 (2H, d, 3J_{H-H} = 8.4 Hz); 10.20 (2H, t, 3J_{H-H} = 7.2 Hz); 11.00 (2H, d, 3J_{H-H} = 4.27 Hz).

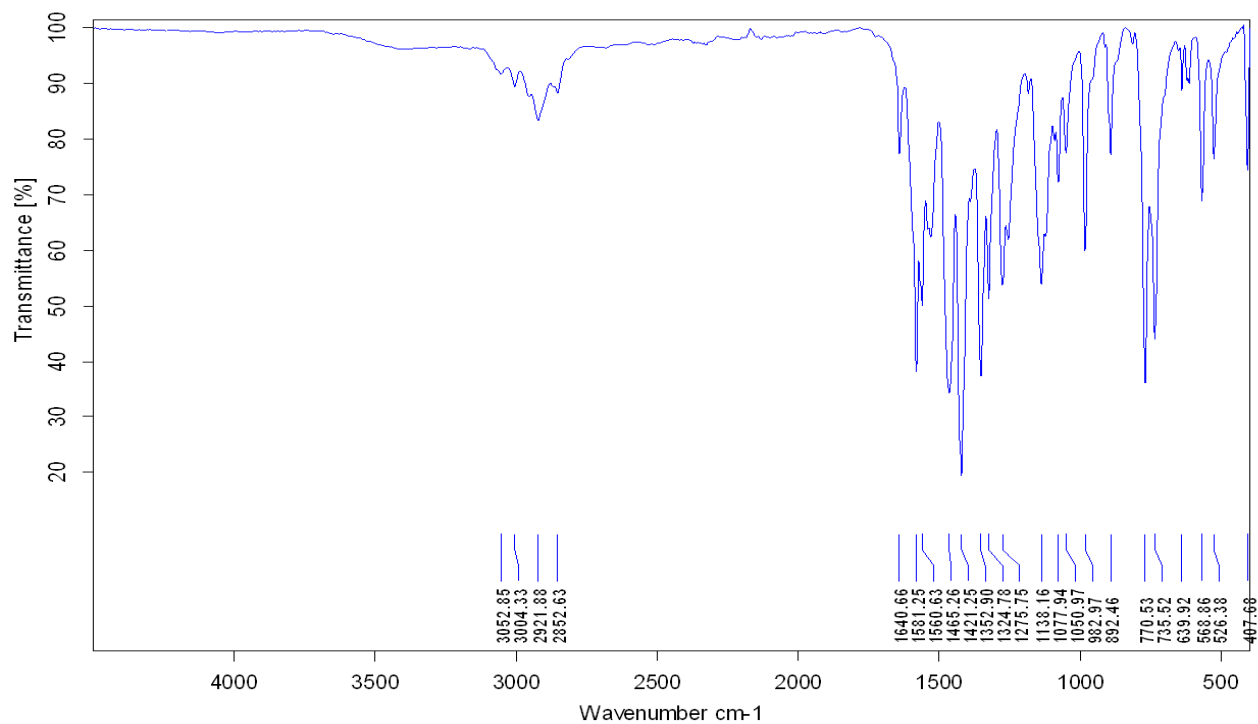


Figure 3. Spectre infrarouge du ligand dpma.

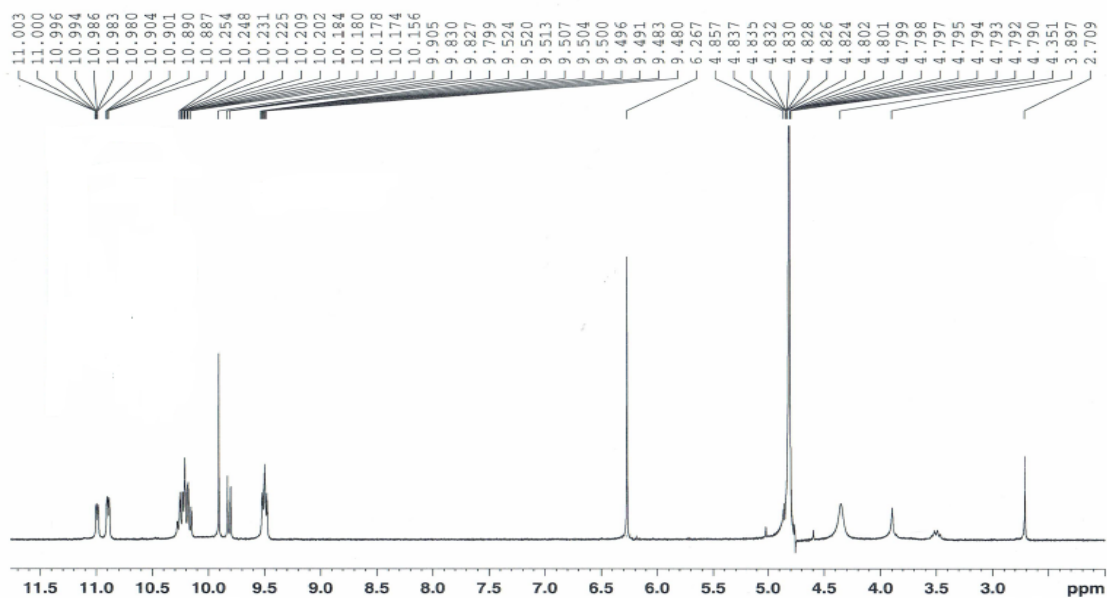
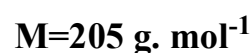
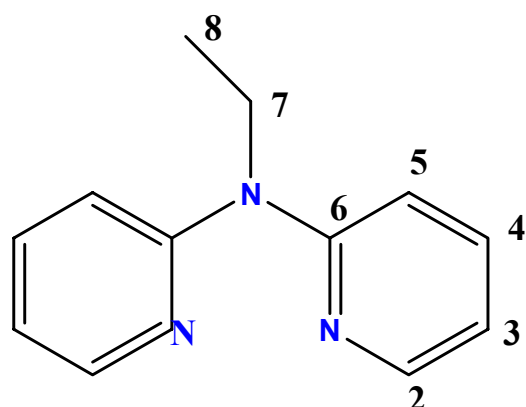


Figure 4. Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) du ligand dpma

IV-2-2-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-éthylamine (dpea).

**Protocol**

Ce composé a été synthétisé suivant le même mode opératoire que le ligand dpma. Sous atmosphère inerte, à une suspension d'hydroxyde de potassium (0.0465 mol ; 2,6g) dans 20 mL de Diméthyl sulfoxyde, 2,2'-dipyridylamine (0.01 mol ; 1,71g) a été ajouté, la solution résultante de couleur marron a été agitée à température ambiante pendant 45 minutes. A l'aide d'une seringue (1,01 mol ; 0,8mL) de iodure d'éthyle sont lentement additionnés goutte à goutte le milieu devient marron foncé au fur et à mesure de l'ajout. La solution est agitée encore une heure supplémentaire, puis 15 mL d'eau distillée sont ajoutés dans le ballon. La phase aqueuse est extraite au éther diéthylique, Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées sur coton et évaporées à l'évaporateur rotatif puis à la rampe vide-azote. On obtient le produit pur sous forme d'huile jaune pâle.

(Rendement : 77% ; 1,777 g)

Données IR (v en cm^{-1})

3068f,3052f,3000f,2973f,2929f,2869f,1640m,1581f,1559f,1465F,1420m,1319f,1262m,1137 m,1045f,984f,952f,922f,769F,736m,699f,637,621f,573f,532f494f,406f.

Déplacements (δ en ppm) RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 1.30 (3H, t, $3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz); 4.30 (2H, q, $3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz); 6.90 (2H, t, $3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 7.08 (2H, d, $3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz); 7.57 (2H, t, $3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz); 8.37 (2H, d, $3J_{\text{H-H}} = 4.27$ Hz).

Déplacements (δ en ppm) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 13.66 (-CH $_3$, éthyle); 43.19 (N CH $_2$ -, éthyle); 114.87(C=C, aromatic); 116.94 (C=C, aromatic); 137.20 (C=C, aromatic); 148.44 (N=C, aromatic); 157.37 (C=C, aromatic, quat).

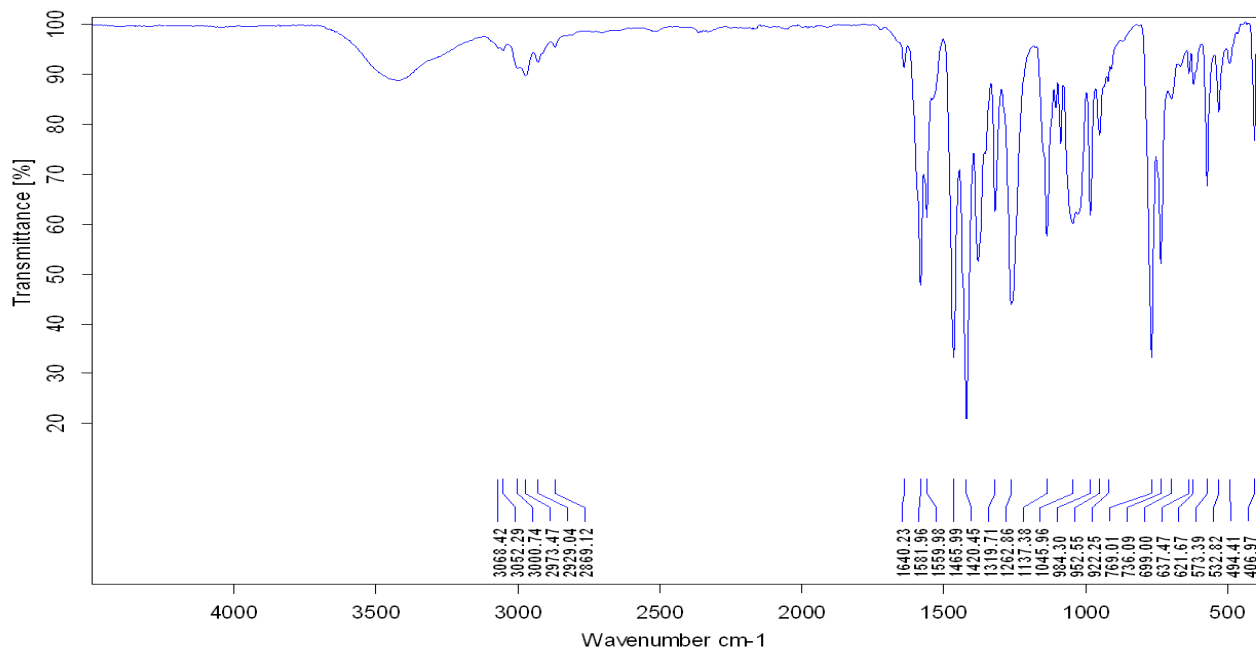


Figure 5. Spectre infrarouge du ligand dpea.

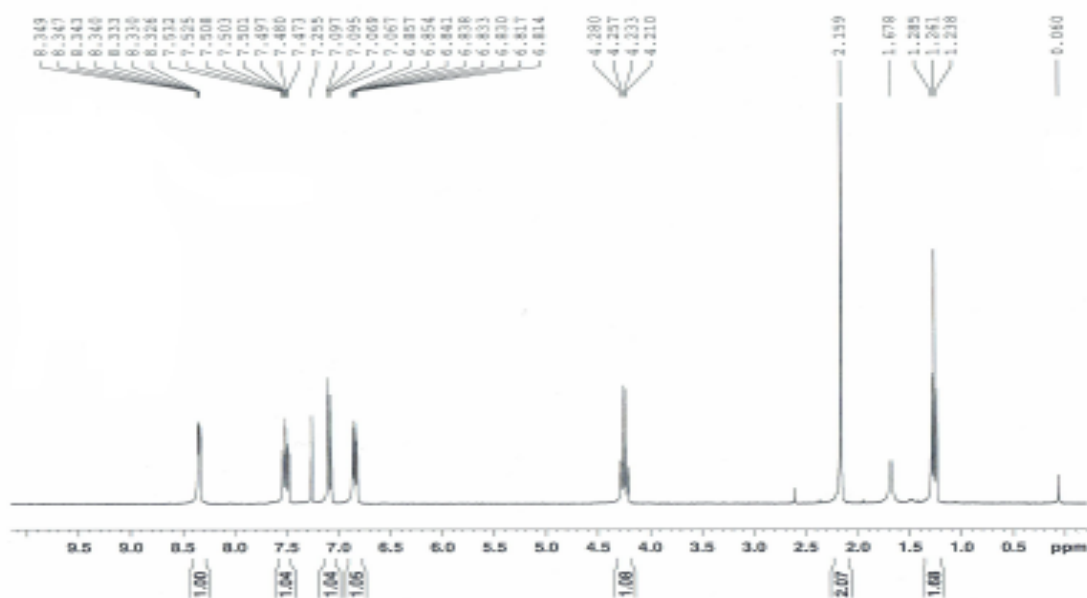
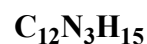
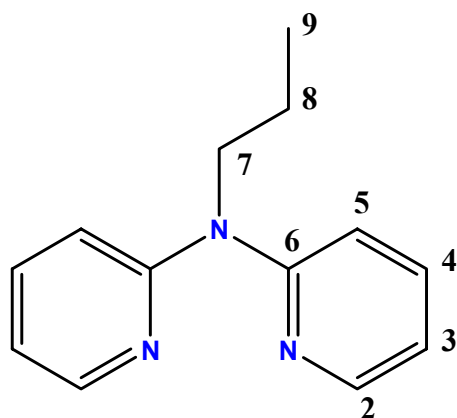


Figure 6. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du ligand dpea

IV-2-3-Synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa).

La synthèse du ligand 2,2'-dipyridyl-N-propylamine (dppa) se fait en une seule étape selon le protocole décrit par Wang Rauterkus et al. [7] La synthèse a été effectuée sous atmosphère inerte en deux étapes, selon le schéma réactionnel présenté (chapitre1).

**Protocol**

La synthèse consiste, à agiter pendant 45 minutes, à température ambiante sous atmosphère inerte le mélange d'hydroxyde de potassium (1,73g ; 0,031mol) et 2,2'-dipyridyle amine (1,14g ; 0.006 mol) dans 15 mL de DMSO. 1- Iodopropane (0,65mL ; 0.0066mol) a été ajouté, lentement goutte à goutte dans le milieu à l'aide d'une ampoule de coulée. La réaction est laissée à température ambiante sous agitation au minimum 6h, un changement de couleur est observé (solution devenu jaune). La réaction est quenchée avec 20 mL d'eau distillée. La solution est extraite avec (5×25mL) d'éther diéthylique, et les phases organiques sont rassemblées, et séchées sur MgSO₄. La solution a été évaporée sous -vide pendant une nuit pour donner une huile jaune.

(Rendement : 73% ; 0,935 g)

Données IR (ν en cm⁻¹)

3420(F),3067(f),3052(f),3007(f),2960(f),2872(f),1640(f),1581(f),1557(F),1529(m),1464(m),1419(f),1377(F),1320(F),1275(f),1236(f),1142(m),1106(m),1050(m),985(f),956(m),938(m),890(F),854(F),768(m),735(f),637(f),619(m),604(m),577(m),531(f),502(f),466(f),433(m).

Déplacements (δ en ppm) RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz)

0.96 (3H,t , 3JH-H = 7.6 Hz), 1.74 (3H, q, 3JH-H = 7.6 Hz, 3JH-H = 7.9 Hz); 4.18 (2H,t , 3JH-H = 8 Hz); 6.91 (2H, t, 3JH-H = 5.6 Hz); 7.06 (2H, d, 3JH-H = 8.4 Hz); 7.58 (2H, t, 3JH-H = 7.6 Hz); 8.37 (2H, d, 3JH-H = 4.40).

Déplacements (δ en ppm) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz)

21.62 (CH₃-CH₂-); 50.12 (N-CH₂-); 114.84 (C=C, aromatic); 116.91 (C=C, aromatic); 137.19 (C=C, aromatic); 148.57 (N=C, aromatic); 157.88 (C=C, aromatic, quat).

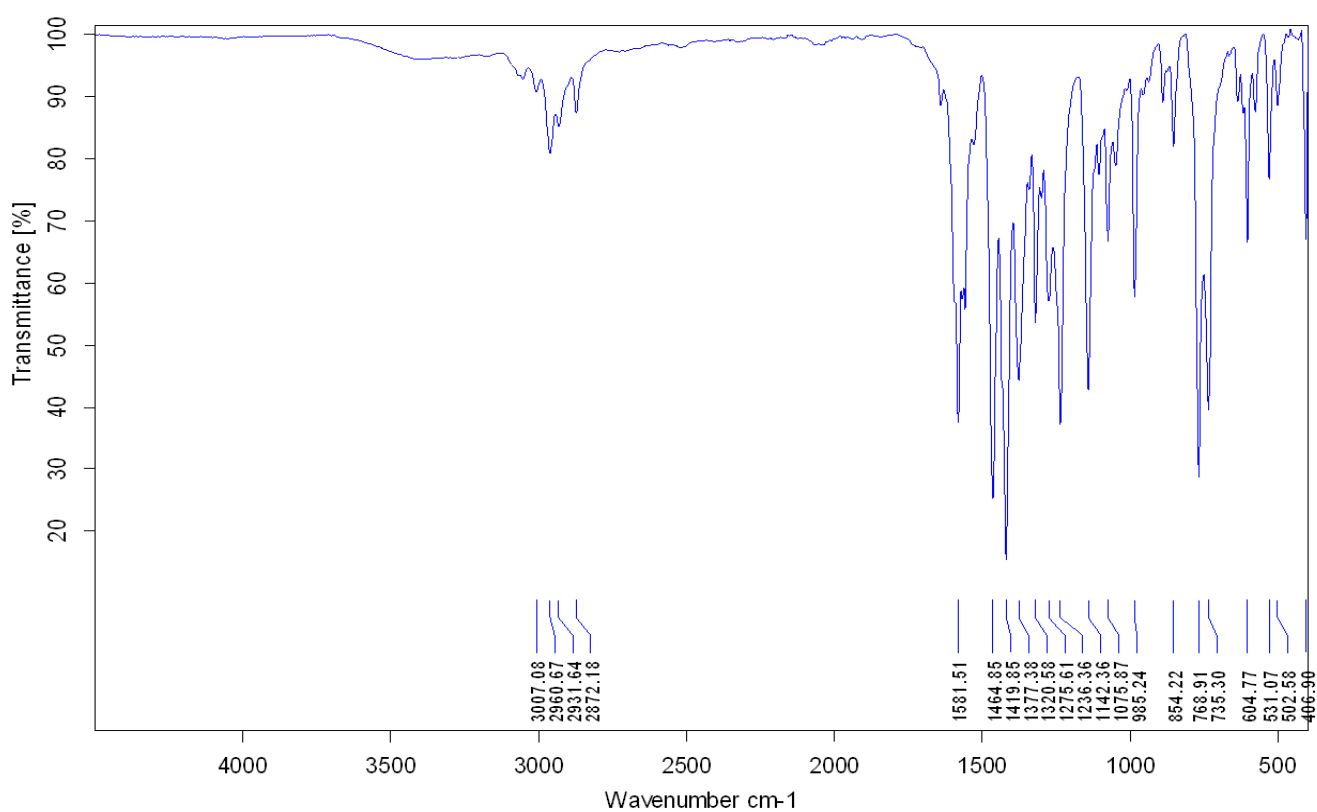


Figure 7. Spectre infrarouge du ligand dppa.

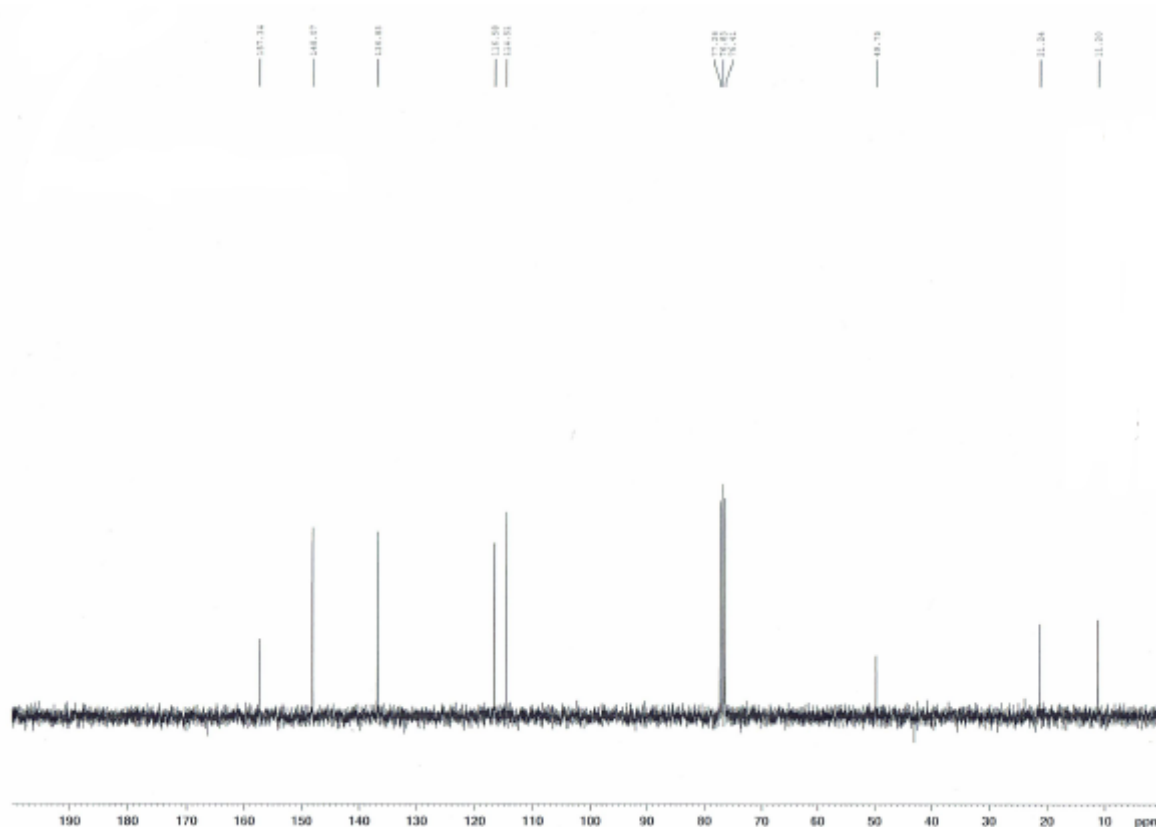


Figure 8. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du ligand dpea

IV-3-Synthèses des complexes à base de Fe(II) et de l'anion thiocyanate.

Cristallogénèse

Tous les composés décrits ici ont été obtenus en utilisant la cristallogénèse en tube fin ; méthode donnant des cristaux de meilleure qualité pour cette série des complexes. Cependant les autres méthodes de cristallogénèse ont été utilisées et parmi ces dernières on peut citer la cristallogénèse sol-gel, en tube en H ou par évaporation lente mais avec un mauvais rendement.

La cristallogénèse en tube fin consiste à placer dans un tube en verre, de 20 cm de longueur et de 3 mm de diamètre, deux solutions miscibles entre elles mais de densités différentes. En effet, la différence de densité entre les deux solvants a pour intérêt de ralentir la vitesse de diffusion, déjà ralentie par capillarité grâce à la finesse des tubes. On mélange le perchlorate de fer(II) hexahydraté ou le tétrafluoroborate de fer (II) hexahydraté et le ligand neutre dans un premier solvant et on place le ligand anionique ou le contre-ion dans un second solvant. On

remplit la moitié du tube par la phase la plus dense et on complète par l'autre phase. Pour améliorer la qualité des cristaux, les deux phases (solvant1/solvant2) sont séparées par un mélange des deux solvants.

IV-3-1- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2](1)$

$[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{CNS})_2](1)$. A une solution aqueuse (1 mL) de chlorure de Fer (II) (13 mg, 0,065mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution éthanolique (1mL) de dpma (15 mg, 0,13 mmol). L'addition du ligand dpma dans le milieu modifie la couleur de la solution qui d'incolore devient jaune très claire. Parallèlement, (26 mg, 0,26 mmol) de thiocyanate de potassium dissout dans (1 mL) d'eau distillée. On place (1 mL) de la solution de sel KNCS dans un tube fin sur laquelle on ajoute délicatement le mélange de (Fe/dpma). Au bout de deux jours on obtient des plaquettes carrées jaunes à l'interface de deux solutions. La cristallisation lente dans 60 tubes fins à conduit à des plaquettes carrées jaunes, en quantité suffisante pour la réalisation des différentes caractérisations.

Pour mieux étudier ces cristaux, une étude par diffraction des rayons X est nécessaire. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données IR, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) :

3071(f),3029(f),2900(f),2821(f),2095(m),2072(F),2052(m),1595(f),1574(f),1481(F),1459(F),1432(m),1345(m),1326(m),1268(m),1240(m),1168(m),1139(m),1083(f),1053(f),1010(f),956(F),885(F),774(m),745(m),643(m),621(m),572(f),517(f),475(f),421(m).

IV-3-2- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{CNS})_2](2)$

$[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2](2)$. Le complexe (2) a été obtenu sous forme de monocristaux en utilisant la technique de diffusion lente dans un tube en verre fin (diamètre 3,0 mm).

Une solution éthanolique (1 mL) contenant 15 mg de dpea de (0,13 mmol) est ajoutée à 13 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,065 mmol) préalablement dissous dans 1 mL d'eau distillée. Le mélange jaune est agité pendant 5 mn. Parallèlement on dissout 26 mg de thiocyanate de potassium (0,26 mmol) dans 1 mL d'eau distillée puis on agite pendant 5 mn.

On place 1 mL de la solution KNCS dans un tube fin sur laquelle on ajoute délicatement le mélange Fe(II) /dpea. La cristallisation lente conduit à des cubes orange à l'interface de deux solutions.

La cristallisation lente dans 40 tubes fins à conduit à des cubes orange, en quantité suffisante pour la réalisation des différentes méthodes de caractérisation.

Pour mieux étudier ces cristaux, une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est nécessaire. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données IR (ν en cm^{-1})

3108(f),3079(f),3031(f),2980(f),2939(f),2861(f),2087(m),2049(F),1594(m),1573(F),1488(f),1461(F),1434(F),1390(f),1334(f),1294(m),1274(f),1233(m),1163(m),1131(f),1073(f),1056(f),1012(f),910(f),773(F),749(m),642(F),629(m),572(m),507(f),478(f),449(m),421(F).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$ % exp : C, 54.9; N, 19.9; H, 4.6. % calc C, 54.7; N, 19.6; H, 4.6.

IV-3-3- Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{CNS})_2]$ (**3**)

Fe (dppa)₂(NCS)₂] (3**)**. Le complexe (**3**) a été obtenu sous forme de monocristaux en utilisant la technique de diffusion lente dans un tube en verre.

A une solution aqueuse (1 mL) de chlorure de Fer (II) tétra-hydraté (13 mg, 0,065mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution éthanolique (1mL) de dpapr (15 mg, 0,13 mmol). L'addition du ligand dpapr dans le milieu modifie la couleur de la solution qui d'incolore devient marron très claire, Parallèlement on dissout 26 mg de thiocyanate de potassium (0,26 mmol) dans 1 mL d'eau distillée puis on agite pendant 5 mn.

On place 1mL de la solution KNCS dans un tube fin sur laquelle on ajoute délicatement le mélange Fe(II)/dppa. Au bout de cinq jours deux formes de cristaux sont obtenus ; des cristaux apparaissent sous forme de prisme de couleur jaune **3a**, alors que d'autres cristaux font leur apparition sous forme de prisme de couleur orange **3b** à l'interface de deux solutions et une poudre cristalline jaune.

La cristallisation lente dans 50 tubes fins à conduit à une quantité suffisante pour la réalisation des différentes méthodes de caractérisation.

Pour mieux étudier ces cristaux, une étude par diffraction des rayons X est nécessaire. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données IR (ν en cm^{-1})

Composé 3a : 3073 (f), 3032 (f), 2965 (f), 2867 (f), 2170 (f), 2152 (f), 2089 (f), 2057 (F), 1638 (m), 1596 (m), 1490 (F), 1465 (m), 1456(m), 1431 (F), 1344 (F), 1306 (m), 1280 (m), 1235(m), 1167 (m), 1138 (m), 1112 (f), 1080 (f), 1059 (m), 1010 (m), 964 (f), 941 (f), 903 (f), 786 (F), 775 (F), 746 (F), 747 (m), 642 (m), 631 (m), 603 (m), 528 (m), 482 (f), 472 (f), 441 (m), 422 (m).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$ % exp : C, 56.5; N, 19.0; H, 4.9. % calc : C, 56.2; N, 18.7; H, 5.0.

Composé 3b :3073 (f), 3032 (f), 2974 (f), 2866 (f), 2086 (f), 2057 (F), 1638 (m), 1595 (m), 1489 (F), 1464 (m), 1455 (m), 1431 (F), 1344 (F), 1305 (m), 1278 (m), 1234 (m), 1167 (m), 1138 (m), 1112 (f), 1079 (f), 1060 (m), 1032 (m), 1009 (m), 965 (f), 941 (f), 914 (f), 870 (f), 819 (F), 786 (F), 775 (F), 747 (m), 643 (m), 631(m), 602 (m), 526 (m), 505 (m), 482 (f), 472 (f), 441 (m), 421 (m).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$ % exp : C, 56.4; N, 19.1; H, 4.9. (% calc : C, 56.2; N, 18.7; H, 5.0.

IV-4-Synthèses des complexes à base de Fe(II) et de l'anion dycyanamide

IV-4-1- Synthèse et caractérisation du complexe $-\{\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})\}_2(\text{ClO}_4)_2$ (4) :

Une solution aqueuse (1 mL) du l'anion dca^- (13,00 mg ; 0,13 mmol) est introduite dans le tube fin. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées par-dessus afin de constituer une couche séparatrice. Une solution éthanoïque (2 mL) de dpma (15,00 ; 0,13 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution aqueuse (2 mL) de perchlorate de fer (II) (13,00 mg ; 0,065 mmol).Le mélange est filtré et une solution jaune est obtenue ; Elle est introduite dans un tube fin. Après dix jours, des cristaux sous forme de prisme hexagonale orange apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

La cristallisation lente dans 50 tubes fins a permis d'isolé des cristaux orange en quantité suffisante pour la réalisation des différentes méthodes de caractérisation.

Données IR (ν en cm⁻¹) (4)

2311(m) ;2241(f) ;2167(F) ;1595(F) ;1575(F) ;1490(m) ;1478(m) ;1459(m) ;1433(m) ;1348(f) ;1344(m);1243(F);1167(F);1134(f);1085(f);1014(m);883(f);782(F);751(m);644(f);620(m);569 (f) ;498(f) ;425(m).

IV-4-2-Synthèse et caractérisation du complexe [Fe (dpea)₂(NCS)₂] (5)

Une solution aqueuse (1 mL) du l'anion dca⁻ (13,00 mg ; 0,13 mmol) est introduite dans le tube fin. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées par-dessus afin de constituer une couche séparatrice. Une solution éthanoïque (2 mL) de dpea (15,00 ; 0,13 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution aqueuse (2 mL) de perchlorate de fer (II) (13,00 mg ; 0,065 mmol).Le mélange est filtré et une solution jaune est obtenue ; Elle est introduite dans un tube fin. Après une semaine des cristaux sous forme de prisme hexagonale orange apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

Le rendement est faible, donc on a fait seulement la caractérisation infrarouge et une caractérisation structurale avec un diffractomètre au rayon X sur un monocristal.

Données IR (ν en cm⁻¹)

3531(f) ;3044(f) ;2965(f) ;2871(f) ;2257(m) ;2210(m) ;2144(F) ;1596(F) ;1572(m) ;1489(F);1463(m);1432(m);1340(m);1304(m);1279(f);1235(f);1162(m);1136(f);1113(m);1078(m);1059(f);1030(m);1013(f) ;963(f) ;939(f) ;911(f) ;883(m) ;788(m) ;775(m) ;659(f) ;643(f) ;632(f) ;602(f) ;503(m) ;444(f) ;421(m).

IV-4-3-Synthèse et caractérisation du complexe [Fe (dppa)₂(NCS)₂] (6A) et [Fe(dppa)₂(dca)][Fe(dppa) (dca)₂(H₂O)](μ-dca) (6B)

Le sel de chlorure de fer(II) tétra-hydraté (13,00 mg ; 0,065 mmol) est dissous dans 1 mL d'eau et placé sous agitation. L'addition de dppa (15,00 ; 0,13 mmol) dans le milieu provoque un changement de couleur de la solution qui passe de l'incolore au jaune. Le polynitrile kdca (13,00 mg ; 0,13 mmol) sont solubilisés dans 2 mL d'EtOH. 2 mL de cette dernière solution sont placés dans un tube fin, puis le mélange (Fe(II)/ dppa) est délicatement ajouté au-dessus

de cette solution. Au bout de dix jours deux formes de cristaux, des monocristaux sous forme de prismes jaune nommés **6A**, et des lamelles jaunes nommées **6B** et une poudre polycrystalline sont obtenus par diffusion lente à température ambiante.

La cristallisation lente dans 50 tubes fins à conduit à une quantité suffisante pour la réalisation des différentes méthodes de caractérisation pour la phase **6B**, mais pour la phase **6A** le rendement est toujours faible, donc on a fait seulement la caractérisation infrarouge et une caractérisation structurale avec un diffractomètre au rayon X sur un monocristal.

Données IR (ν en cm^{-1})

Composé (**6A**) $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$

3044(f) ; 2965(f) ; 2671(f) ; 2257(m) ; 2210(m) ; 2144(F) ; 1596(m) ; 1572(m) ; 1489(f) ; 1463(m) ; 1432(m) ; 1340(f) ; 1304(m) ; 1279(m) ; 1235(f) ; 1162(m) ; 1136(f) ; 1113(f) ; 1078(m) ; 1059(m) ; 1030(m) ; 1013 (f) ; 963(m) ; 911(m) ; 883(m) ; 788(m) ; 775(m) ; 750(m) ; 659(m) ; 643(f) ; 632(f) ; 602(m) ; 503(f) ; 444(f) ; 421(m)

Composé (**6B**) $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})][\text{Fe}(\text{dppa})(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dca})]$

3287(f) ; 3084(f) ; 2968(f) ; 2875(f) ; 2285(m) ; 2258(m) ; 2222(m) ; 2148(F) ; 1596(m) ; 1572(m) ; 1491(F) ; 1465(m) ; 1436(m) ; 1357(F) ; 1322(F) ; 1300(f) ; 1278(m) ; 1262(m) ; 1238(F) ; 1165(f) ; 1148(f) ; 1136(f) ; 1110(f) ; 1081(f) ; 1059(f) ; 1013(f) ; 936(m) ; 915(m) ; 882(f) ; 869(f) ; 791(f) ; 775(f) ; 759(f) ; 745(f) ; 656(m) ; 642(f) ; 631(m) ; 601(m) ; 511(f) ; 456(f) ; 424(m).

Références bibliographiques

- [1] Agilent Technologies (2014), Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 171.37.35.
- [2] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838. b) GX program system. P. R. Mallinson, K. W. Muir, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 51-53.
- [3] SIR-92 - A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A*, **2008**, A64, 112-122.
- [5] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [6] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr* , **2002**, B58, 389-397
- [7] M. J Rauterkus,.; Fakih, S.; Mock, C.; Puscasu, I.; Krebs, B. Cisplatin analogues with 2,2-dipyridylamine ligand and their reactions with DNA model nucleobases. *Inorg.Chim.Acta* **2003**, 350, 355-365.

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans cette thèse consistent à la conception de matériaux moléculaires magnétiques. Pour ce faire, nous avons opté pour des complexes construits autour du Fe(II) avec des mono anions et des ligands azotés dérivés du dpa (2-2' dipyridinamine).

Les ligands que nous avons synthétisés au laboratoire et utilisés dans ce travail se caractérisent par la même molécule de base : le dpa. Ils se différencient par le groupement alkyle, la chaîne s'allonge du méthyle pour le dpma à l'éthyle pour le dpea puis au groupement propyle dans le cas de dppa. Pour les anions notre choix s'est porté sur l'anion NCS^- qui porte un seul groupement CN et l'anion dca^- qui porte deux groupements CN.

L'utilisation de ces trois ligands neutres et de ces deux anions a permis l'obtention de huit complexes: $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{NCS})_2]$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$ (**2**), deux polymorphes I- $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ (**3a**), II-

$[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ (**3b**), $[\text{Fe}(\text{dpma})_2(\text{dca})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}]$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{dca})_2]$ (**5**), $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})_2]$ (**6a**) et $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{dca})][\text{Fe}(\text{dppa})(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dca})]$ (**6b**).

Dans le complexe **1** à base de dpma et de l'anion NCS^- et dans le complexe **4** à base de dpma et de l'anion dca^- on observe les interactions hydrogène et interactions π - π , ainsi que les longueurs des sites Fe-Fe sont du même ordre de grandeur. On note donc que la nature de l'anion n'a aucune incidence sur les interactions intermoléculaires dans ces composés.

En revanche dans le complexe **1** nous sommes en présence d'entités discrètes alors que le complexe **4** est formé d'un réseau **1D**. Une telle différence est la conséquence du mode de coordination des anions, mode μ_1 dans le cas du NCS^- et mode μ_2 dans le cas du dca^- . Le mode de coordination μ_2 a conduit à la formation d'un composé présentant deux centres métalliques cristallographiquement indépendants et également à un composé deux fois moins dense ($0,22\text{gcm}^3$) que le complexe **1** ($0,45\text{gcm}^3$). Donc le mode de coordination des anions a une incidence sur la structure des composés formés. Par ailleurs l'anion NCS^- exerce sur l'octaèdre de coordination une force plus importante que celle exercée par l'anion dca^- comme le suggère les paramètres de distorsion suivants ($\Delta\Sigma = 28,21$ pour le composé **1** et $\Delta\Sigma = 6,6$ pour le Fe1 et $\Delta\Sigma = 12,7$ pour le Fe2 dans le composé **4**).

Concernant les propriétés magnétiques le composé à base de l'anion NCS^- présente une transition de spin graduelle en accord avec les interactions intermoléculaires relativement faibles avec une température de transition $T_{1/2}$ de 260K. Tandis que le composé à base de l'anion dca^- présente une transition de spin incomplète avec une température de transition $T_{1/2}$ égale à 150 K, et avec un fort résidu à l'état haut spin à une température proche de 0K.

Il apparaît donc que l'anion NCS^- exerce une force de champ de ligands relativement importante par rapport à celle qu'exerce l'anion dca^- sur la sphère de coordination du cation métallique.

Dans les complexes **2** et **5** obtenus avec le ligand dpea et les anions NCS^- et dca^- on observe des interactions intermoléculaires (à caractère hydrogène, interactions π - π) relativement faibles et des distances $\text{Fe}\dots\text{Fe}$ relativement importantes ce qui suggèrent une faible coopérativité dans les composés. Par ailleurs le paramètre de distorsion est du même ordre de grandeur $\Delta\Sigma = 14,56$ pour le composé **2** et $\Delta\Sigma = 16,6$ pour le composé **5**. En outre les composés **2** et **5** présentent la même densité ($0,22 \text{ g/cm}^3$) et sont formés d'entités discrètes, contrairement au composé **4** où l'anion dca^- a formé une chaîne monodimensionnelle grâce au mode de coordination μ_2 . Comparativement aux complexes **1** et **4** les anions NCS^- et dca^- n'ont pas créé de différences majeures dans les caractéristiques des deux complexes.

Le rendement du composé **5** était tellement faible qu'il nous a été impossible d'effectuer des mesures magnétiques. De ce fait nous ne pouvons étudier l'effet de l'anion dca^- sur les propriétés magnétiques du composé **5** et faire une comparaison entre les propriétés magnétiques des complexes **5** et **2**. Cependant pour le composé **2** la courbe $\chi_m T$ en fonction de la température présente une transition graduelle en accord avec les interactions intermoléculaires relativement faibles. La température de transition de ce composé $T_{1/2}$ est égale à 226K plus faible que celle du composé **1** (260K) traduisant ainsi un champ de ligand relativement plus faible que celui du dpma .

La combinaison du ligand neutre dppa avec les anions NCS^- et dca^- a conduit à la formation de quatre complexes nommés **3a**, **3b** pour l'anion NCS^- et **6A**, **6B** pour l'anion dca^- . Dans les composés **3a**, **3b** il y'a une formation d'entités discrètes et il en est de même pour le composé **6A** où l'anion dca^- est en mode de coordination μ_1 . Alors que dans le composé **6B** il y'a formation d'un dimère, conséquence du mode de coordination μ_2 du dca^- . Il apparaît donc que l'anion NCS^- dont le mode de coordination μ_1 a conduit à des entités discrètes quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle du ligand. Quant à l'anion dca^- il conduit selon son mode de coordination à une variété de structure : structure discrète quand il est en mode μ_1 (composés **5** et **6a**), et structure polymérique et dimère quand il est en mode μ_2 (composés **4** et **6b** respectivement).

Les interactions intermoléculaires telles que les interactions à caractère hydrogène sont du même ordre de grandeur quel que soit la nature de l'anion et de leurs modes de coordination

dans les composés **3a**, **3b**, **6A** et **6B**. Les interactions à caractère π - π sont du même ordre de grandeur dans les entités discrètes alors qu'elles sont inexistantes dans le dimère (composé **6B**).

Concernant les propriétés magnétiques, les composés **3a** et **3b** à structure discrète présentent des transitions graduelles avec $T_{1/2}$ comprise entre 211 et 212K. Le composé **6B** à structure dimère avec deux centres métalliques indépendants présente une transition de spin incomplète, avec une température de transition $T_{1/2}$ de l'ordre de 220K, et un fort résidu à l'état haut spin au voisinage de 0K. Un tel comportement magnétique comparable à celui du composé **4**, polymère avec deux centres métalliques indépendants, est probablement lié au mode de coordination μ_2 de l'anion dca-. En effet dans les deux cas seul un centre métallique transite le deuxième reste à l'état HS.

En conclusion la substitution de l'hydrogène du ligand dpa par des chaînes alkyles dans les complexes de fer à base de l'anion NCS^- a permis la formation de composés à structure discrète qui présentent des transitions de spin complètes et graduelles quel que soit la longueur de la chaîne alkyle. Un tel résultat est comparable à celui obtenu avec le ligand dpa. En revanche dans le cas de l'anion dca- comme attendu nous avons obtenu un dimère et un polymère qui présentent des transitions de spin incomplètes contrairement au composé à base de dpa qui reste à l'état haut spin dans tout l'intervalle de température^[10-1].

Les perspectives de notre travail sont nombreuses, mais on se limite à quelques-unes :

- ✚ Reprendre les réactions de complexations des composés **5** et **6A**, afin d'améliorer le rendement et effectuer des mesures magnétiques.
- ✚ Coupler ces anions avec d'autres co-ligands plus contraignants comme des ligands polydentés et étudier leurs effets sur la sphère de coordination des complexes et donc les propriétés magnétiques,
- ✚ Synthétiser d'autres anions qui peuvent engendrer des structures et des propriétés magnétiques différentes de celles obtenues pour des complexes à base de monoanions.

Annexes

Annexe I : Données cristallographiques

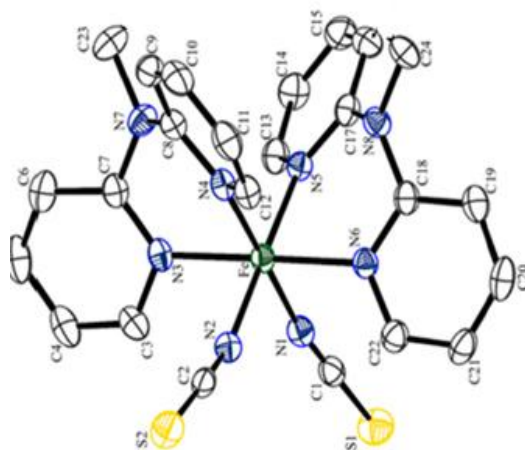


Figure 1 Représentation de l'unité asymétrique de **1** à 170 K.

Tableau 1. Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe

Composé	[Fe (dpma) ₂ (NCS) ₂] (1),	[Fe (dpma) ₂ (NCS) ₂] (1),
Formule	C ₂₄ H ₂₂ Fe N ₈ S ₂	C ₂₄ H ₂₂ Fe N ₈ S ₂
Masse	542.47	542.47
Température(K)	170(2)	298(2)
système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1
a(Å°)	9.6984(18)	9.759(2)
b(Å°)	11.2950(18)	11.707(2)
c(Å°)	11.7903(16)	12.262(3)
α(°)	88.792(12)	86.704(17)
β(°)	90.180(13)	89.79(2)
γ(°)	73.136(15)	73.777(18)
z	2	2
v(Å ³)	1235.7(3)	1342.9(5)
forme	Aiguille	Aiguille
couleur	Rouge	Jaune clair
Monochromateur	Graphite	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2
Radiation	MoK/α	MoK/α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.458	1.342
λ (Å)	0.71073	0.71073
F(000)	560	560
Nb de réflexions collectées	10312	5223
coefficient d'adsorption	0.809	0.745
GOF	1.620	0.904
Limites en 2θ (°)	3.46 - 26.37	3.63 - 22.83
Limites h;k;l	-12-12, -14-13, -14-14	-8-10, -11-12, -13-13
R(int)	0.1362	0.1418
Δρmax/min [e/Å ³]	10.539 / -1.011	0.369 / -0.407

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ Å) et paramètres de déplacement isotopique dans 1 à 170K.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	7829(19)	-158(17)	2830(15)	35(4)	C(19)	4190(20)	1574(18)	-798(15)	41(4)
C(2)	7690(20)	3792(17)	2180(16)	39(5)	C(20)	5400(20)	1343(17)	-1385(15)	40(4)
C(3)	6720(20)	2551(17)	4667(15)	41(4)	C(21)	6740(20)	1218(17)	-864(17)	46(4)
C(4)	6840(20)	2774(17)	5809(15)	40(4)	C(22)	6620(20)	1493(18)	298(16)	40(4)
C(5)	5580(20)	3391(18)	6364(15)	43(5)	C(23)	1650(20)	4120(20)	4660(19)	64(7)
C(6)	4300(20)	3734(18)	5765(14)	38(4)	C(24)	1530(20)	2670(20)	56(17)	57(6)
C(7)	4284(19)	3466(16)	4607(13)	30(3)	N(1)	6919(14)	784(14)	2781(11)	30(3)
C(8)	2898(16)	4411(16)	2915(14)	29(3)	N(2)	6933(14)	3198(13)	2185(11)	29(3)
C(9)	1697(18)	5439(16)	2611(16)	33(4)	N(3)	5457(15)	2859(13)	4089(12)	29(3)
C(10)	1692(19)	5981(16)	1562(15)	35(4)	N(4)	3975(14)	3927(12)	2200(12)	27(3)
C(11)	2820(20)	5550(17)	837(15)	38(4)	N(5)	3965(14)	1553(12)	2770(11)	24(3)
C(12)	3901(18)	4535(15)	1166(13)	26(3)	N(6)	5399(15)	1839(13)	867(12)	31(3)
C(13)	3923(19)	972(15)	3795(14)	30(3)	N(7)	2972(15)	3864(13)	3995(12)	31(3)
C(14)	2710(20)	641(18)	4144(17)	44(4)	N(8)	2875(16)	2158(13)	967(12)	31(3)
C(15)	1560(20)	820(20)	3430(20)	60(6)	S(1)	9143(7)	-1443(6)	2886(6)	71(2)
C(16)	1550(20)	1380(30)	2420(17)	58(6)	S(2)	8725(7)	4706(7)	2168(5)	67(2)
C(17)	2844(19)	1661(16)	2048(15)	34(4)	Fe	5450(3)	2347(2)	2481(2)	27(1)
C(18)	4146(19)	1860(16)	347(14)	31(3)					

Tableau 3. Longueurs de liaisons (Å) dans 1 à 170 K.

Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)	
C(1)-N(1)	1.17(2)	C(8)-C(9)	1.42(2)	C(18)-C(19)	1.39(2)
C(1)-S(1)	1.63(18)	C(9)-C(10)	1.37(2)	C(18)-N(8)	1.39(2)
C(2)-N(2)	1.13(2)	C(10)-C(11)	1.37(3)	C(19)-C(20)	1.33(3)
C(2)-S(2)	1.63(19)	C(11)-C(12)	1.36(2)	C(20)-C(21)	1.41(3)
C(3)-N(3)	1.35(2)	C(12)-N(4)	1.38(2)	C(21)-C(22)	1.41(3)
C(3)-C(4)	1.39(3)	C(13)-N(5)	1.37(2)	C(22)-N(6)	1.33(2)
C(4)-C(5)	1.39(3)	C(13)-C(14)	1.40(2)	C(23)-N(7)	1.46(2)
C(5)-C(6)	1.38(2)	C(14)-C(15)	1.36(3)	C(24)-N(8)	1.51(2)
C(6)-C(7)	1.40(2)	C(15)-C(16)	1.33(3)	N(1)-Fe	1.944(14)
C(7)-N(3)	1.31(2)	C(16)-C(17)	1.45(3)	N(2)-Fe	1.976(15)
C(7)-N(7)	1.41(2)	C(17)-N(5)	1.36(2)	N(3)-Fe	1.994(14)
C(8)-N(4)	1.34(2)	C(17)-N(8)	1.39(2)	N(4)-Fe	1.958(13)
C(8)-N(7)	1.40(2)	C(18)-N(6)	1.35(2)	N(5)-Fe	1.933(14)
				N(6)-Fe	2.004(14)

Tableau 4. Angles (°) dans le composé 1 à 170 K.

Angle (°)		Angle (°)		Angle (°)	
N(1)-C(1)-S(1)	177.7(19)	N(8)-C(17)-C(16)	119.1(16)	C(8)-N(7)-C(23)	118.3(15)
N(2)-C(2)-S(2)	177.6(18)	N(6)-C(18)-C(19)	118.0(17)	C(7)-N(7)-C(23)	116.5(15)
N(3)-C(3)-C(4)	124.0(19)	N(6)-C(18)-N(8)	119.5(15)	C(17)-N(8)-C(18)	120.6(14)
C(3)-C(4)-C(5)	116.8(16)	C(19)-C(18)-N(8)	122.5(16)	C(17)-N(8)-C(24)	122.4(16)
C(6)-C(5)-C(4)	119.2(17)	C(20)-C(19)-C(18)	121.5(18)	C(18)-N(8)-C(24)	114.1(14)
C(5)-C(6)-C(7)	119.7(19)	C(19)-C(20)-C(21)	122.3(18)	N(5)-Fe-N(1)	90.0(6)
N(3)-C(7)-C(6)	121.5(15)	C(20)-C(21)-C(22)	112.7(19)	N(5)-Fe-N(4)	90.1(6)
N(3)-C(7)-N(7)	119.5(14)	C(1)-N(1)-Fe	172.3(14)	N(1)-Fe-N(4)	179.2(6)
C(6)-C(7)-N(7)	119.0(16)	C(2)-N(2)-Fe	168.1(16)	N(5)-Fe-N(2)	178.6(5)
N(4)-C(8)-N(7)	117.6(14)	C(7)-N(3)-C(3)	118.8(15)	N(1)-Fe-N(2)	91.3(6)
N(4)-C(8)-C(9)	122.7(16)	C(7)-N(3)-Fe	122.5(11)	N(4)-Fe-N(2)	88.5(5)
N(7)-C(8)-C(9)	119.7(15)	C(3)-N(3)-Fe	118.7(13)	N(5)-Fe-N(3)	92.2(6)
C(10)-C(9)-C(8)	118.0(16)	C(8)-N(4)-C(12)	115.8(14)	N(1)-Fe-N(3)	92.6(6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.6(16)	C(8)-N(4)-Fe	123.6(11)	N(4)-Fe-N(3)	86.6(6)
C(12)-C(11)-C(10)	118.2(17)	C(12)-N(4)-Fe	120.1(11)	N(2)-Fe-N(3)	87.5(6)
C(11)-C(12)-N(4)	124.7(17)	C(17)-N(5)-C(13)	116.9(15)	N(5)-Fe-N(6)	86.8(6)
N(5)-C(13)-C(14)	121.8(16)	C(17)-N(5)-Fe	122.6(12)	N(1)-Fe-N(6)	88.1(6)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(19)	C(13)-N(5)-Fe	120.0(11)	N(4)-Fe-N(6)	92.7(6)
C(16)-C(15)-C(14)	120(2)	C(22)-N(6)-C(18)	119.7(15)	N(2)-Fe-N(6)	93.5(6)
C(15)-C(16)-C(17)	119(2)	C(22)-N(6)-Fe	118.8(12)	N(3)-Fe-N(6)	178.8(6)
N(5)-C(17)-N(8)	119.6(16)	C(18)-N(6)-Fe	121.4(12)		
N(5)-C(17)-C(16)	121.0(17)	C(8)-N(7)-C(7)	121.3(14)		

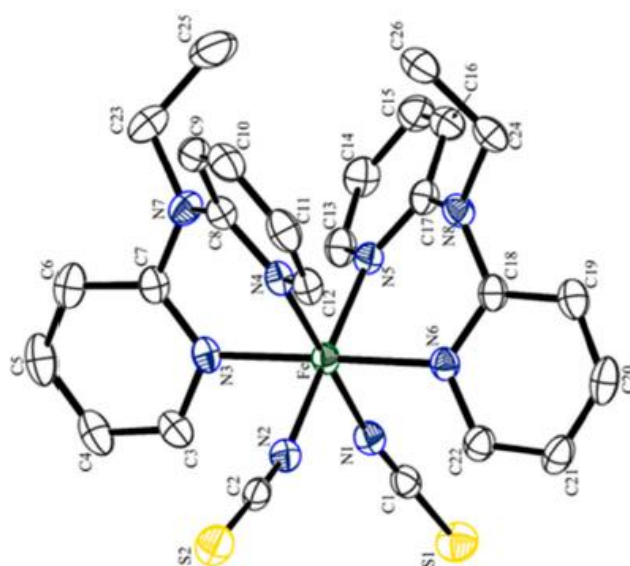


Figure 2 Représentation de l'unité asymétrique de **2** à 170 K.

Tableau 5 : Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe **2** à 170 K.

Composé	[Fe (dpea) ₂ (NCS) ₂] (2)	[Fe (dpea) ₂ (NCS) ₂] (2)
Formule	C ₂₆ H ₂₆ Fe N ₈ S ₂	C ₂₆ H ₂₆ Fe N ₈ S ₂
Masse	570.52	570.52
Température(K)	170(2)	293(2)
système	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pna2(1)	Pna2(1)
a(Å)	18.8753(4)	18.4762(10)
b(Å)	11.3230(3)	11.7696(5)
c(Å)	12.0873(3)	12.3397(5)
α(°)	90	90
β(°)	90	90
γ(°)	90	90
z	4	4
ν(Å ³)	2583.36(11)	2683.4(2)
forme	Cubique	Cubique
couleur	Rouge	orange
Monochromateur	Graphite	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2
Radiation	MoK/α	MoK/α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.467	1.412
λ (Å)	0.71073	0.71073
F(000)	1184	1184

Annexes

Nb de réflexions collectées	19442	19081
coefficient d'adsorption	0.778	0.749
GOF	1.038	1.014
Limites en 2 θ (°)	3.37 -26.37	3.46 - 26.37
Limites h;k;l	-23-22, -14-13, -14-15	-14-23, -10-14, -9-15
R(int)	0.0353	0.0472
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e/Å ³]	0.304 / -0.195	0.274 / -0.205

Tableau 6. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ Å) et paramètres de déplacement isotopique dans le composé 2 à 170K.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Fe	7398(1)	1993(1)	7323(1)	21(1)	N(3)	7472(1)	2500(2)	5757(2)	24(1)
S(1)	5731(1)	-1105(1)	6762(1)	37(1)	C(16)	9176(1)	-242(2)	7821(2)	28(1)
S(2)	6078(1)	5432(1)	8035(1)	36(1)	C(7)	8070(1)	2869(2)	5278(2)	25(1)
N(5)	8145(1)	780(2)	7178(2)	22(1)	N(7)	8686(1)	2907(2)	5926(2)	27(1)
N(8)	8535(1)	1126(2)	9008(2)	25(1)	C(13)	8206(1)	157(2)	6223(2)	27(1)
N(6)	7311(1)	1488(2)	8883(2)	22(1)	C(19)	7786(1)	906(2)	10633(2)	32(1)
N(1)	6685(1)	779(2)	6970(2)	26(1)	C(14)	8733(1)	-640(2)	6013(2)	31(1)
N(2)	6683(1)	3235(2)	7541(2)	27(1)	C(10)	9152(1)	4863(2)	8246(2)	34(1)
C(26)	9760(1)	1916(2)	9195(2)	33(1)	C(11)	8578(1)	4641(2)	8939(2)	33(1)
C(1)	6284(1)	4(2)	6890(2)	25(1)	C(15)	9230(1)	-836(2)	6836(2)	33(1)
C(9)	9193(1)	4282(2)	7257(2)	30(1)	C(4)	6868(2)	2741(2)	4025(2)	38(1)
N(4)	8123(1)	3216(2)	7646(2)	23(1)	C(24)	9159(1)	1248(2)	9735(2)	29(1)
C(18)	7864(1)	1169(2)	9512(2)	24(1)	C(12)	8085(1)	3830(2)	8607(2)	27(1)
C(2)	6420(1)	4140(2)	7754(2)	25(1)	C(5)	7488(2)	3113(2)	3532(2)	39(1)
C(8)	8670(1)	3463(2)	6968(2)	25(1)	C(3)	6874(1)	2466(2)	5130(2)	31(1)
C(21)	6545(1)	1244(2)	10458(2)	32(1)	C(20)	7124(2)	969(2)	11106(2)	34(1)
C(22)	6660(1)	1485(2)	9356(2)	27(1)	C(6)	8090(2)	3194(2)	4158(2)	34(1)
C(17)	8616(1)	551(2)	7988(2)	24(1)	C(23)	9372(1)	2821(2)	5339(2)	35(1)
					C(25)	9929(2)	2168(3)	5983(3)	48(1)

Tableau 7.Distances de liaison (Å°) dans le composé **2** à 170K.

Distance(Å°)		Distance(Å°)		Distance(Å°)	
Fe-N(2)	1.9681(19)	N(1)-C(1)	1.162(3)	C(16)-C(15)	1.371(4)
Fe-N(1)	1.971(2)	N(2)-C(2)	1.166(3)	C(7)-N(7)	1.403(3)
Fe-N(5)	1.9762(17)	C(26)-C(24)	1.511(4)	C(7)-C(6)	1.404(3)
Fe-N(6)	1.978(2)	C(9)-C(10)	1.368(4)	N(7)-C(23)	1.480(3)
Fe-N(3)	1.983(2)	C(9)-C(8)	1.399(3)	C(13)-C(14)	1.366(3)
Fe-N(4)	1.9858(19)	N(4)-C(8)	1.348(3)	C(19)-C(20)	1.375(3)
S(1)-C(1)	1.640(2)	N(4)-C(12)	1.355(3)	C(14)-C(15)	1.386(4)
S(2)-C(2)	1.636(2)	C(18)-C(19)	1.395(4)	C(10)-C(11)	1.392(4)
N(5)-C(17)	1.348(3)	C(8)-N(7)	1.408(3)	C(11)-C(12)	1.369(3)
N(5)-C(13)	1.357(3)	C(21)-C(22)	1.377(4)	C(4)-C(3)	1.372(4)
N(8)-C(17)	1.403(3)	C(21)-C(20)	1.380(4)	C(4)-C(5)	1.380(4)
N(8)-C(18)	1.405(3)	C(17)-C(16)	1.401(3)	C(5)-C(6)	1.369(4)
N(8)-C(24)	1.477(3)	N(3)-C(7)	1.336(3)	C(23)-C(25)	1.504(4)
N(6)-C(18)	1.342(3)	N(3)-C(3)	1.359(3)		
N(6)-C(22)	1.354(3)				

Tableau 8.Angles de liaison dans le composé **2** à 170K.

Angles (°)		Angles(°)		Angles(°)	
N(2)-Fe-N(1)	93.36(8)	C(18)-N(6)-Fe	123.57(16)	C(7)-N(3)-Fe	124.2(16)
N(2)-Fe-N(5)	176.75(9)	C(22)-N(6)-Fe	118.64(16)	C(3)-N(3)-Fe	117.7(16)
N(1)-Fe-N(5)	89.07(8)	C(1)-N(1)-Fe	171.51(19)	C(15)-C(16)-C(17)	119.7(2)
N(2)-Fe-N(6)	91.23(8)	C(2)-N(2)-Fe	161.58(18)	N(3)-C(7)-N(7)	117.9(2)
N(1)-Fe-N(6)	86.98(8)	N(1)-C(1)-S(1)	178.8(2)	N(3)-C(7)-C(6)	121.6(2)
N(5)-Fe-N(6)	86.74(8)	C(10)-C(9)-C(8)	119.8(2)	N(7)-C(7)-C(6)	120.5(2)
N(2)-Fe-N(3)	88.22(8)	C(8)-N(4)-C(12)	117.1(2)	C(7)-N(7)-C(8)	119.6(19)
N(1)-Fe-N(3)	92.50(8)	C(8)-N(4)-Fe	123.53(15)	C(7)-N(7)-C(23)	117.1(2)
N(5)-Fe-N(3)	93.83(8)	C(12)-N(4)-Fe	119.34(16)	C(8)-N(7)-C(23)	118.5(2)
N(6)-Fe-N(3)	179.22(8)	N(6)-C(18)-C(19)	121.7(2)	N(5)-C(13)-C(14)	124.2(2)
N(2)-Fe-N(4)	86.98(8)	N(6)-C(18)-N(8)	117.7(2)	C(20)-C(19)-C(18)	119.3(2)
N(1)-Fe-N(4)	178.86(8)	C(19)-C(18)-N(8)	120.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	117.8(2)
N(5)-Fe-N(4)	90.63(7)	N(2)-C(2)-S(2)	177.9(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118.9(2)
N(6)-Fe-N(4)	94.10(8)	N(4)-C(8)-C(9)	121.8(2)	C(12)-C(11)-C(10)	118.3(2)
N(3)-Fe-N(4)	86.42(8)	N(4)-C(8)-N(7)	117.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(2)
C(17)-N(5)-C(13)	117.52(19)	C(9)-C(8)-N(7)	120.3(2)	N(8)-C(24)-C(26)	112.9(2)
C(17)-N(5)-Fe	122.69(15)	C(22)-C(21)-C(20)	118.0(2)	N(4)-C(12)-C(11)	124.0(2)
C(13)-N(5)-Fe	119.78(16)	N(6)-C(22)-C(21)	123.5(2)	C(6)-C(5)-C(4)	119.1(3)
C(17)-N(8)-C(18)	119.74(19)	N(5)-C(17)-C(16)	121.1(2)	N(3)-C(3)-C(4)	122.9(2)
C(17)-N(8)-C(24)	118.61(19)	N(5)-C(17)-N(8)	118.49(19)	C(19)-C(20)-C(21)	119.6(2)

C(18)-N(8)-C(24)	117.22(18)	C(16)-C(17)-N(8)	120.4(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(2)
C(18)-N(6)-C(22)	117.8(2)	C(7)-N(3)-C(3)	118.0(2)	N(7)-C(23)-C(25)	113.3(2)

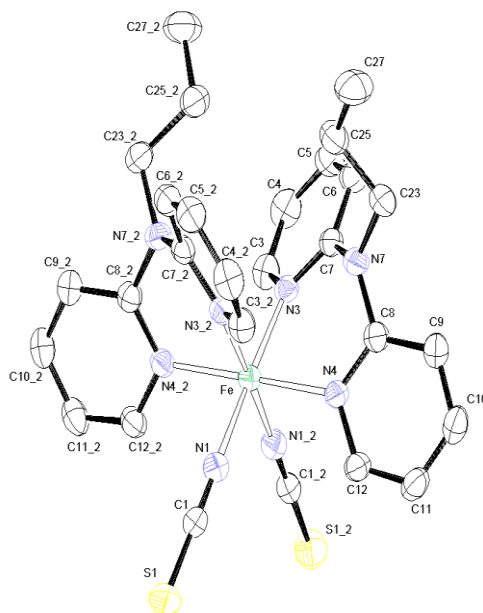


Figure 3. Représentation de l'unité asymétrique de (**3a**) à 170 K.

Tableau 9: Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe (**3a**) à 170 K.

Composé	[Fe (dppa) ₂ (NCS) ₂] (3a)
Formule	C ₂₈ H ₃₀ Fe N ₈ S ₂
Masse	598.57
Température(K)	170(2)
système	Orthorhombique
Groupe d'espace	P c c n
a(Å)	11.1465(3)
b(Å)	11.9640(4)
c(Å)	21.1526(6)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
z	4
v(Å ³)	2820.84(15)
forme	rectangulaire
couleur	Rouge
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2
Radiation	MoK/α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.409
λ (Å)	0.71073

F(000)	1248
Nb de réflexions collectées	18121
coefficient d'adsorption	0.716
GOF	1.082
Limites en 2 θ (°)	3.66 - 26.36
Limites h;k;l	-13-13, -14-12, -26-21
R(int)	0.1068
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e/Å ³]	0.367 / -0.370

Tableau 10. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ Å) et paramètres de déplacement isotopique dans (**3a**) à 170K

	x	y	z	U(eq)
C(1)	616(2)	2882(2)	6048(1)	34(1)
C(3)	4394(2)	1323(2)	4305(1)	35(1)
C(4)	5219(2)	1064(2)	3845(1)	42(1)
C(5)	5415(2)	1842(2)	3368(1)	38(1)
C(6)	4814(2)	2833(2)	3379(1)	35(1)
C(7)	3988(2)	3043(2)	3861(1)	28(1)
C(8)	3337(2)	4661(2)	4459(1)	30(1)
C(9)	3634(2)	5795(2)	4479(1)	36(1)
C(10)	3588(2)	6356(2)	5048(1)	40(1)
C(11)	3269(2)	5773(2)	5585(1)	41(1)
C(12)	3000(2)	4662(2)	5536(1)	35(1)
C(23)	3213(2)	4721(2)	3296(1)	36(1)
C(25)	2543(2)	4050(2)	2793(1)	41(1)
C(27)	2062(3)	4781(3)	2272(1)	56(1)
N(1)	1285(2)	2775(2)	5633(1)	35(1)
N(3)	3751(2)	2280(2)	4317(1)	27(1)
N(4)	3001(2)	4097(2)	4981(1)	28(1)
N(7)	3384(2)	4070(2)	3887(1)	30(1)
S(1)	-337(1)	3021(1)	6631(1)	53(1)
Fe	2500	2500	4976(1)	26(1)

Tableau 11. Distances de liaison (Å) dans le composé (**3a**) à 170K.

Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)	
C(1)-N(1)	1.159(3)	C(8)-N(4)	1.346(3)	C(25)-C(27)	1.5060(4)
C(1)-S(1)	1.636(2)	C(8)-C(9)	1.398(3)	N(1)-Fe	1.9680(2)
C(3)-N(3)	1.352(3)	C(8)-N(7)	1.403(3)	N(3)-Fe	1.9889(18)
C(3)-C(4)	1.373(3)	C(9)-C(10)	1.378(3)	N(4)-Fe	1.9899(19)
C(4)-C(5)	1.390(4)	C(10)-C(11)	1.381(4)	Fe-N(1)#1	1.968(2)

Annexes

C(5)-C(6)	1.362(3)	C(11)-C(12)	1.366(3)	Fe-N(3)#1	1.9889(18)
C(6)-C(7)	1.396(3)	C(12)-N(4)	1.355(3)	Fe-N(4)#1	1.9899(19)
C(7)-N(3)	1.353(3)	C(23)-N(7)	1.485(3)		
C(7)-N(7)	1.402(3)	C(23)-C(25)	1.528(3)		

Tableau 12. Angles de liaison dans (**3a**) à 170K.

Angle(°)		Angle(°)		Angle(°)	
N(1)-C(1)-S(1)	179.4(2)	N(4)-C(12)-C(11)	123.5(2)	N(1)#1-Fe-N(3)	89.41(8)
N(3)-C(3)-C(4)	124.0(2)	N(7)-C(23)-C(25)	111.92(19)	N(1)-Fe-N(3)	177.84(7)
C(3)-C(4)-C(5)	117.9(2)	C(27)-C(25)-C(23)	112.2(2)	N(1)#1-Fe-N(3)#1	177.84(7)
C(6)-C(5)-C(4)	119.5(2)	C(1)-N(1)-Fe	174.9(2)	N(1)-Fe-N(3)#1	89.41(8)
C(5)-C(6)-C(7)	119.6(2)	C(3)-N(3)-C(7)	117.05(19)	N(3)-Fe-N(3)#1	91.07(10)
N(3)-C(7)-C(6)	121.8(2)	C(3)-N(3)-Fe	119.81(15)	N(1)#1-Fe-N(4)#1	91.67(8)
N(3)-C(7)-N(7)	118.01(19)	C(7)-N(3)-Fe	123.13(15)	N(1)-Fe-N(4)#1	87.91(8)
C(6)-C(7)-N(7)	120.2(2)	C(8)-N(4)-C(12)	117.3(2)	N(3)-Fe-N(4)#1	94.21(7)
N(4)-C(8)-C(9)	121.9(2)	C(8)-N(4)-Fe	123.73(14)	N(3)#1-Fe-N(4)#1	86.20(7)
N(4)-C(8)-N(7)	117.69(19)	C(12)-N(4)-Fe	118.92(15)	N(1)#1-Fe-N(4)	87.91(8)
C(9)-C(8)-N(7)	120.4(2)	C(7)-N(7)-C(8)	119.50(18)	N(1)-Fe-N(4)	91.67(8)
C(10)-C(9)-C(8)	119.3(2)	C(7)-N(7)-C(23)	119.26(18)	N(3)-Fe-N(4)	86.20(7)
C(9)-C(10)-C(11)	118.9(2)	C(8)-N(7)-C(23)	117.22(18)	N(3)#1-Fe-N(4)	94.21(7)
C(12)-C(11)-C(10)	118.9(2)	N(1)#1-Fe-N(1)	90.18(12)	N(4)#1-Fe-N(4)	179.41(10)

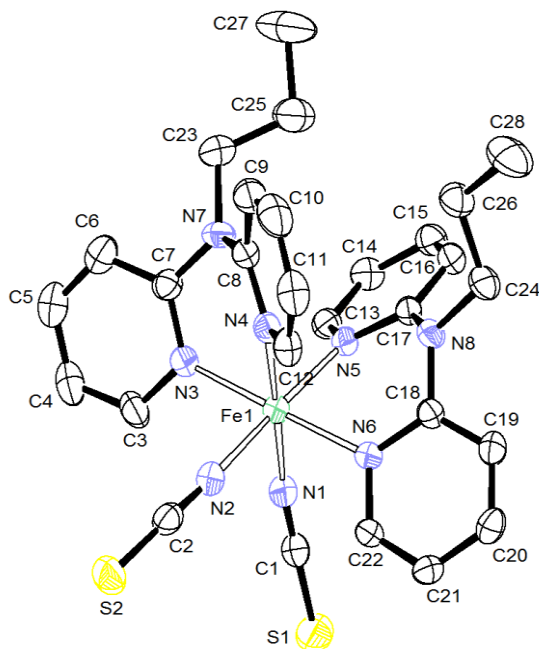


Figure 3. Représentation de l'unité asymétrique de **(3b)** à 170 K.

Tableau 13. Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe à 170 K.

Composé	[Fe (dppa) 2 (NCS) 2] (3b)
Formule	C ₂₈ H ₃₀ Fe N ₈ S ₂
Masse	598.57
Température(K)	170(2)
système	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a(A°)	9.1603(7)
b(A°)	10.1973(9)
c(A°)	16.8680(12)
α(°)	89.911(6)
β(°)	89.874(6)
γ(°)	67.590(8)
z	2
v(A ³)	1456.6(2)
forme	Prisme hexagonale

couleur	Rouge
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2
Radiation	MoK/ α
dcalcd(g.cm-3)	1.365
λ (Å)	0.71073
F(000)	624
Nb de réflexions collectées	10104
coefficient d'adsorption	0.694
GOF	1.063
Limites en 2θ (°)	3.41 to 26.37
Limites h;k;l	-8-11, -12-12, -20-21
R(int)	0.0687
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$e/\text{Å}^3$]	0.649 /-0.467

Tableau14 : Coordonné anionique ($\times 10^4 \text{ Å}$) et les paramètres de déplacement iso-tropique pour le composé à 170 K.

x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)	
C(1)	4207(4)	8198(4)	1718(2)	37(1)	C(20)	3078(4)	4239(4)	5(2)	36(1)
C(2)	1541(4)	6536(4)	3238(2)	35(1)	C(21)	2204(4)	5448(4)	452(2)	34(1)
C(3)	5093(4)	6980(4)	3883(2)	39(1)	C(22)	2858(4)	5683(4)	1155(2)	31(1)
C(4)	5505(5)	7367(4)	4605(2)	45(1)	C(23)	9080(4)	2282(4)	4082(2)	50(1)
C(5)	6592(5)	6335(5)	5080(2)	48(1)	C(24)	7258(4)	1199(3)	985(2)	36(1)
C(6)	7264(5)	4958(4)	4814(2)	43(1)	C(25)	10151(5)	1312(5)	3456(3)	58(1)
C(7)	6812(4)	4619(4)	4058(2)	32(1)	C(26)	8246(5)	81(4)	1585(2)	43(1)
C(8)	6493(4)	2545(4)	3466(2)	32(1)	C(27)	11642(5)	248(5)	3858(3)	80(2)
C(9)	6748(5)	1125(4)	3681(2)	43(1)	C(28)	8643(6)	-1397(4)	1255(3)	71(1)
C(10)	5745(5)	510(4)	3400(2)	52(1)	N(1)	4693(3)	7135(3)	2086(2)	35(1)
C(11)	4453(5)	1314(4)	2928(2)	44(1)	N(2)	2792(3)	6002(3)	2947(2)	36(1)
C(12)	4251(4)	2700(4)	2742(2)	37(1)	N(3)	5751(3)	5619(3)	3594(2)	32(1)
C(13)	8242(4)	5047(3)	2261(2)	30(1)	N(4)	5287(3)	3304(3)	2975(2)	29(1)
C(14)	9805(4)	4543(4)	2019(2)	35(1)	N(5)	7202(3)	4419(3)	2057(2)	27(1)
C(15)	10362(4)	3324(4)	1531(2)	34(1)	N(6)	4279(3)	4782(3)	1450(2)	28(1)
C(16)	9326(4)	2702(4)	1303(2)	31(1)	N(7)	7481(3)	3203(3)	3761(2)	34(1)
C(17)	7739(4)	3281(3)	1559(2)	27(1)	N(8)	6632(3)	2700(3)	1295(2)	30(1)

Annexes

C(18)	5137(4)	3620(3)	1003(2)	28(1)	S(1)	3515(2)	9669(1)	1183(1)	63(1)
C(19)	4542(4)	3335(4)	274(2)	33(1)	S(2)	-251(1)	7246(1)	3634(1)	52(1)
					Fe(1)	5004(1)	5217(1)	2521(1)	28(1)

Tableau 15 .Distances de liaison (Å°) dans le composé (**3b**) à 170K.

Distance (Å°)		Distance (Å°)		Distance (Å°)	
C(1)-N(1)	1.179(4)	(18)-N(8)	1.421(4)	C(21)-C(22)	1.390(4)
C(1)-S(1)	1.655(4)	C(19)-C(20)	1.384(5)	C(22)-N(6)	1.370(4)
C(2)-N(2)	1.171(4)	C(9)-C(10)	1.380(5)	C(23)-N(7)	1.508(4)
C(2)-S(2)	1.661(4)	C(10)-C(11)	1.403(6)	C(23)-C(25)	1.521(5)
C(3)-N(3)	1.375(4)	C(11)-C(12)	1.389(5)	C(24)-N(8)	1.509(4)
C(3)-C(4)	1.377(5)	C(12)-N(4)	1.372(4)	C(24)-C(26)	1.535(5)
C(4)-C(5)	1.394(5)	C(13)-N(5)	1.379(4)	C(25)-C(27)	1.541(5)
C(5)-C(6)	1.376(5)	C(13)-C(14)	1.386(4)	C(26)-C(28)	1.516(5)
C(6)-C(7)	1.425(5)	C(14)-C(15)	1.414(5)	N(1)-Fe(1)	2.005(3)
C(7)-N(3)	1.358(4)	C(15)-C(16)	1.383(5)	N(2)-Fe(1)	2.005(3)
C(7)-N(7)	1.428(4)	C(16)-C(17)	1.411(4)	N(3)-Fe(1)	2.032(3)
C(8)-N(4)	1.362(4)	C(17)-N(5)	1.364(4)	N(4)-Fe(1)	2.017(3)
C(8)-N(7)	1.408(4)	C(17)-N(8)	1.428(4)	N(5)-Fe(1)	2.019(3)
C(8)-C(9)	1.422(5)	C(18)-N(6)	1.371(4)	N(6)-Fe(1)	2.034(3)
C(18)-C(19)	1.420(4)	C(20)-C(21)	1.407(5)		

Tableau 15. Angles de liaison dans le composé (**3b**) à 170K.

Angle (°)		Angle (°)		Angle (°)	
N(1)-C(1)-S(1)	178.6(3)	C(16)-C(17)-N(8)	120.8(3)	C(8)-N(7)-C(23)	118.7(3)
N(2)-C(2)-S(2)	177.8(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.9(3)	C(7)-N(7)-C(23)	116.3(3)
N(3)-C(3)-C(4)	122.8(4)	C(19)-C(20)-C(21)	119.4(3)	C(18)-N(8)-C(17)	119.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.2(4)	C(22)-C(21)-C(20)	118.1(3)	C(18)-N(8)-C(24)	116.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.7(4)	N(6)-C(22)-C(21)	123.8(3)	C(17)-N(8)-C(24)	118.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	118.8(4)	N(7)-C(23)-C(25)	112.8(3)	N(1)-Fe(1)-N(2)	89.69(12)
N(3)-C(7)-C(6)	121.8(3)	N(8)-C(24)-C(26)	114.4(3)	N(1)-Fe(1)-N(4)	178.94(10)
N(3)-C(7)-N(7)	117.7(3)	C(1)-N(1)-Fe(1)	162.2(3)	N(2)-Fe(1)-N(4)	89.39(11)
C(6)-C(7)-N(7)	120.5(3)	C(2)-N(2)-Fe(1)	174.1(3)	N(1)-Fe(1)-N(5)	90.03(11)
N(4)-C(8)-N(7)	118.4(3)	C(7)-N(3)-C(3)	117.7(3)	N(2)-Fe(1)-N(5)	178.09(10)
N(4)-C(8)-C(9)	121.0(3)	C(7)-N(3)-Fe(1)	124.3(2)	N(4)-Fe(1)-N(5)	90.90(11)
N(7)-C(8)-C(9)	120.6(3)	C(3)-N(3)-Fe(1)	118.0(2)	N(1)-Fe(1)-N(3)	93.52(11)
C(10)-C(9)-C(8)	119.7(4)	C(8)-N(4)-C(12)	118.1(3)	N(2)-Fe(1)-N(3)	88.21(11)
C(9)-C(10)-C(11)	119.4(4)	C(8)-N(4)-Fe(1)	123.9(2)	N(4)-Fe(1)-N(3)	85.92(11)
C(12)-C(11)-C(10)	118.5(4)	C(12)-N(4)-Fe(1)	117.9(2)	N(5)-Fe(1)-N(3)	93.70(10)
N(4)-C(12)-C(11)	123.0(3)	C(17)-N(5)-C(13)	117.5(3)	N(1)-Fe(1)-N(6)	87.23(11)

Annexes

N(5)-C(13)-C(14)	123.5(3)	C(17)-N(5)-Fe(1)	124.1(2)	N(2)-Fe(1)-N(6)	92.30(11)
C(13)-C(14)-C(15)	118.2(3)	C(13)-N(5)-Fe(1)	118.3(2)	N(4)-Fe(1)-N(6)	93.33(11)
C(16)-C(15)-C(14)	119.1(3)	C(22)-N(6)-C(18)	117.7(3)	N(5)-Fe(1)-N(6)	85.80(10)
C(15)-C(16)-C(17)	120.0(3)	C(22)-N(6)-Fe(1)	118.9(2)	N(3)-Fe(1)-N(6)	179.10(11)
N(5)-C(17)-C(16)	121.5(3)	C(18)-N(6)-Fe(1)	123.4(2)		
N(5)-C(17)-N(8)	117.7(3)	C(8)-N(7)-C(7)	120.1(3)		

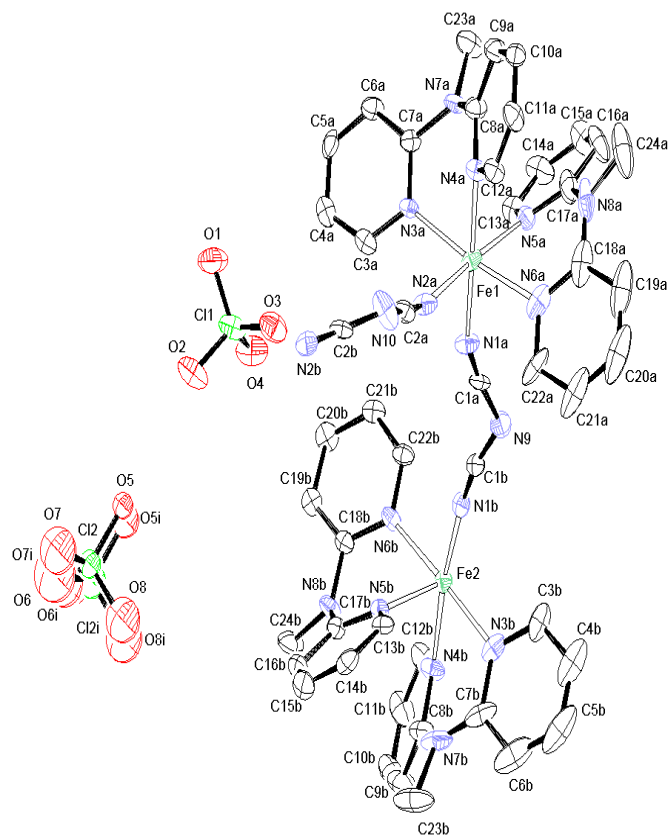


Figure 1 Représentation de l'unité asymétrique de **4** à 100 K.

Tableau 1 : Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe **4** à 100 K.

Formule	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ Fe ₂ N ₁₈ O ₈
Masse	1183.61
Température(K)	100(2)
système	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a(A°)	17.962(2)
b(A°)	13.603(2)
c(A°)	21.394(2)
α(°)	90
β(°)	92.478(9)
γ(°)	90
z	4
v(A ³)	5222.5(11)
forme	Fraize
couleur	Rouge
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2

Radiation	MoK/α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.505
λ (Å)	0.71073
F(000)	2432
Nb de réflexions collectées	14747
coefficient d'adsorption	0.730
GOF	1.035
Limites en 2θ (°)	3.33 - 20.81
Limites h;k;l	-17-14, -13-10, -18-21
R(int)	0.1560
Δρmax/min [e/Å ³]	0.807 / -0.592

Tableau 2. Coordonné anionique ($\times 10^4 \text{ \AA}$) et les paramètres de déplacement iso-tropique pour le composé à 100 K

x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)	
C(3A)	4344(7)	3879(9)	423(6)	52(3)	N(4B)	7480(4)	10063(6)	1824(4)	57(3)
C(4A)	4422(8)	3895(10)	-217(6)	64(4)	C(13B)	7560(7)	7203(10)	1990(6)	49(3)
C(5A)	3780(8)	3861(10)	-606(6)	61(4)	C(14B)	8209(8)	6657(10)	2034(6)	58(4)
C(6A)	3097(7)	3780(9)	-351(5)	54(4)	C(15B)	8794(8)	6871(13)	1629(7)	83(5)
C(7A)	3056(7)	3747(9)	296(6)	47(3)	C(16B)	8673(7)	7597(12)	1197(6)	65(4)
C(8A)	2208(7)	2978(11)	1064(6)	57(4)	C(17B)	7987(7)	8125(10)	1169(6)	47(3)
C(9A)	1526(7)	2487(11)	1075(6)	66(4)	C(18B)	7134(7)	8952(9)	401(5)	46(3)
C(10A)	1403(7)	1814(10)	1563(6)	56(4)	C(19B)	7058(7)	9059(9)	-263(6)	55(4)
C(11A)	1974(8)	1658(11)	2002(6)	64(4)	C(20B)	6346(7)	9099(10)	-542(6)	60(4)
C(12A)	2625(7)	2176(10)	1968(6)	55(4)	C(21B)	5714(7)	9041(9)	-178(6)	51(3)
C(13A)	2744(8)	5787(10)	1171(6)	62(4)	C(22B)	5842(7)	8990(9)	458(6)	47(3)
C(14A)	2151(8)	6403(11)	986(7)	80(5)	C(23B)	8834(9)	8797(12)	2933(9)	127(7)
C(15A)	1488(10)	6283(11)	1293(9)	97(5)	C(24B)	8495(7)	9274(12)	361(6)	79(5)
C(16A)	1421(8)	5587(12)	1746(9)	94(5)	N(5B)	7450(5)	7958(7)	1591(4)	43(2)
C(17A)	2070(8)	4986(12)	1908(7)	78(4)	N(6B)	6518(5)	8970(7)	756(4)	43(2)
C(18A)	2651(5)	4102(8)	2873(5)	91(4)	N(8B)	7846(5)	8863(9)	709(4)	57(3)
C(19A)	2542(7)	4023(8)	3511(6)	135(7)	Fe(2)	6626(1)	8995(1)	1738(1)	43(1)
C(20A)	3151(9)	3941(7)	3930(3)	142(8)	C(1A)	4572(6)	5970(13)	1876(5)	48(3)
C(21A)	3869(7)	3937(8)	3713(4)	134(7)	C(1B)	5326(8)	7375(10)	1890(6)	43(3)
C(22A)	3978(5)	4016(7)	3075(5)	85(4)	N(1A)	4350(6)	5163(9)	1767(5)	56(3)
N(6A)	3369(6)	4098(6)	2656(3)	72(3)	N(1B)	5801(6)	7912(8)	1805(4)	45(3)
C(23A)	1677(7)	4024(12)	206(6)	81(5)	N(9)	4757(6)	6870(10)	2074(5)	68(3)
C(24A)	1294(10)	3947(12)	2630(10)	151(8)	C(2A)	4655(7)	2102(14)	1938(6)	54(4)
N(3A)	3665(5)	3849(7)	688(4)	40(2)	C(2B)	5384(8)	652(12)	1872(6)	50(4)
N(4A)	2760(5)	2858(7)	1521(4)	45(2)	N(2A)	4400(6)	2858(9)	1850(5)	60(3)
N(5A)	2720(5)	5066(8)	1614(5)	49(2)	N(2B)	5820(6)	80(9)	1787(5)	55(3)
N(7A)	2336(5)	3649(8)	573(4)	56(3)	N(10)	4822(7)	1170(11)	2049(6)	88(4)

Annexe II

N(8A)	2048(7)	4282(9)	2434(7)	90(4)	Cl(1)	6289(2)	2351(3)	58(2)	76(1)
Fe(1)	3583(1)	3983(1)	1680(1)	46(1)	O(1)	5871(5)	2017(8)	-484(4)	102(4)
C(7B)	7486(5)	9043(7)	3018(5)	76(4)	O(2)	7048(4)	1976(7)	57(4)	100(3)
N(3B)	6781(5)	9025(6)	2723(3)	61(3)	O(3)	5940(5)	2011(7)	624(4)	85(3)
C(3B)	6152(5)	8962(7)	3078(4)	81(4)	O(4)	6313(5)	3413(7)	54(4)	95(3)
C(4B)	6228(7)	8917(8)	3726(4)	113(6)	Cl(2)	9647(4)	1994(6)	184(3)	64(2)
C(5B)	6933(8)	8934(8)	4021(3)	137(8)	O(5)	8836(7)	2122(13)	114(7)	56(5)
C(6B)	7562(6)	8998(8)	3667(5)	129(6)	O(6)	10023(14)	2626(19)	-215(12)	220(19)
N(7B)	8101(7)	9181(9)	2657(6)	83(4)	O(7)	9818(13)	973(12)	100(11)	182(12)
C(8B)	8130(5)	9889(6)	2183(4)	69(4)	O(8)	9857(12)	2220(19)	840(8)	165(11)
C(9B)	8760(4)	10458(8)	2095(5)	94(5)	Cl(2I)	9766(6)	2834(8)	20(5)	105(3)
C(10B)	8740(4)	11201(7)	1649(5)	99(6)	O(5I)	8937(8)	2773(17)	6(9)	105(8)
C(11B)	8090(6)	11375(6)	1290(4)	88(5)	O(6I)	9954(13)	3541(16)	-447(10)	180(12)
C(12B)	7460(4)	10806(6)	1378(4)	65(4)	O(7I)	10052(16)	1886(14)	-93(14)	248(19)
					O(8I)	10003(13)	3210(20)	627(8)	185(12)

Tableau 3. Longueurs de liaisons (Å°) dans le composé 4 à 100 K.

Distance (Å°)		Distance (Å°)		Distance (Å°)	
C(3A)-N(3A)	1.367(13)	C(24A)-N(8A)	1.504(17)	C(18B)-N(6B)	1.368(13)
C(3A)-C(4A)	1.383(16)	N(3A)-Fe(1)	2.141(9)	C(18B)-N(8B)	1.419(14)
C(4A)-C(5A)	1.393(17)	N(4A)-Fe(1)	2.146(10)	C(18B)-C(19B)	1.429(15)
C(5A)-C(6A)	1.368(15)	N(5A)-Fe(1)	2.139(10)	C(19B)-C(20B)	1.389(16)
C(6A)-C(7A)	1.391(14)	Fe(1)-N(1A)	2.118(12)	C(20B)-C(21B)	1.406(15)
C(7A)-N(3A)	1.356(14)	Fe(1)-N(2A)	2.142(13)	C(21B)-C(22B)	1.372(15)
C(7A)-N(7A)	1.452(14)	C(7B)-N(7B)	1.388(15)	C(22B)-N(6B)	1.348(13)
C(8A)-N(4A)	1.372(14)	C(7B)-N(3B)	1.3900	C(24B)-N(8B)	1.518(13)
C(8A)-C(9A)	1.395(16)	C(7B)-C(6B)	1.3900	N(5B)-Fe(2)	2.079(10)
C(8A)-N(7A)	1.419(15)	N(3B)-C(3B)	1.3900	N(6B)-Fe(2)	2.100(9)
C(9A)-C(10A)	1.412(16)	N(3B)-Fe(2)	2.116(6)	Fe(2)-N(2B)#1	2.074(13)
C(10A)-C(11A)	1.378(17)	C(3B)-C(4B)	1.3900	Fe(2)-N(1B)	2.098(12)
C(11A)-C(12A)	1.369(16)	C(4B)-C(5B)	1.3900	C(1A)-N(1A)	1.187(15)
C(12A)-N(4A)	1.360(14)	C(5B)-C(6B)	1.3900	C(1A)-N(9)	1.333(17)
C(13A)-N(5A)	1.364(15)	N(7B)-C(8B)	1.401(14)	C(1B)-N(1B)	1.144(14)
C(13A)-C(14A)	1.399(17)	N(7B)-C(23B)	1.513(17)	C(1B)-N(9)	1.306(16)
C(14A)-C(15A)	1.395(19)	C(8B)-C(9B)	1.3900	C(2A)-N(2A)	1.137(16)
C(15A)-C(16A)	1.360(2)	C(8B)-N(4B)	1.3900	C(2A)-N(10)	1.323(18)
C(16A)-C(17A)	1.450(2)	C(9B)-C(10B)	1.3900	C(2B)-N(2B)	1.124(15)
C(17A)-N(5A)	1.354(15)	C(10B)-C(11B)	1.3900	C(2B)-N(10)	1.300(17)
C(17A)-N(8A)	1.480(19)	C(11B)-C(12B)	1.3900	N(2B)-Fe(2)#2	2.074(13)
C(18A)-C(19A)	1.3900	C(12B)-N(4B)	1.3900	Cl(1)-O(1)	1.428(8)
C(18A)-N(6A)	1.3900	N(4B)-Fe(2)	2.117(7)	Cl(1)-O(4)	1.446(8)
C(18A)-N(8A)	1.424(17)	C(13B)-N(5B)	1.344(14)	Cl(1)-O(2)	1.455(8)
C(19A)-C(20A)	1.3900	C(13B)-C(14B)	1.382(16)	Cl(1)-O(3)	1.463(8)
C(20A)-C(21A)	1.3900	C(14B)-C(15B)	1.420(17)	Cl(2)-O(6)	1.406(14)

Annexe II

C(21A)-C(22A)	1.3900	C(15B)-C(16B)	1.363(18)	Cl(2)-O(7)	1.434(14)
C(22A)-N(6A)	1.3900	C(16B)-C(17B)	1.425(16)	Cl(2)-O(5)	1.468(11)
N(6A)-Fe(1)	2.145(7)	C(17B)-N(5B)	1.369(13)	Cl(2)-O(8)	1.470(13)
C(23A)-N(7A)	1.482(14)	C(17B)-N(8B)	1.420(15)		

Tableau 4. Angles (°) dans le composé **4** à 100 K.

Angle (°)	Angle (°)	Angle (°)			
N(3A)-C(3A)-C(4A)	122.8(12)	N(5A)-Fe(1)-N(3A)	94.3(4)	C(22B)-C(21B)-C(20B)	116.7(12)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	118.3(12)	N(1A)-Fe(1)-N(2A)	95.0(4)	N(6B)-C(22B)-C(21B)	125.4(11)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	119.9(13)	N(5A)-Fe(1)-N(2A)	173.4(4)	C(13B)-N(5B)-C(17B)	117.3(11)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	119.1(12)	N(3A)-Fe(1)-N(2A)	91.8(4)	C(13B)-N(5B)-Fe(2)	120.5(8)
N(3A)-C(7A)-C(6A)	122.4(11)	N(1A)-Fe(1)-N(6A)	90.1(4)	C(17B)-N(5B)-Fe(2)	120.9(9)
N(3A)-C(7A)-N(7A)	117.8(10)	N(5A)-Fe(1)-N(6A)	81.6(4)	C(22B)-N(6B)-C(18B)	118.1(10)
C(6A)-C(7A)-N(7A)	119.7(11)	N(3A)-Fe(1)-N(6A)	173.6(4)	N(2B)#1-Fe(2)-N(5B)	173.9(4)
N(4A)-C(8A)-C(9A)	122.6(12)	N(2A)-Fe(1)-N(6A)	92.1(4)	N(2B)#1-Fe(2)-N(1B)	90.0(4)
N(4A)-C(8A)-N(7A)	118.0(11)	N(1A)-Fe(1)-N(4A)	174.9(4)	N(5B)-Fe(2)-N(1B)	92.5(4)
C(9A)-C(8A)-N(7A)	119.4(12)	N(5A)-Fe(1)-N(4A)	89.3(4)	N(2B)#1-Fe(2)-N(6B)	91.7(4)
C(8A)-C(9A)-C(10A)	119.2(13)	N(6A)-Fe(1)-N(4A)	93.1(4)	C(18B)-N(6B)-Fe(2)	121.0(8)
C(11A)-C(10A)-(9A)	117.9(12)	N(7B)-C(7B)-N(3B)	118.8(8)	C(18B)-N(8B)-(17B)	120.8(10)
C(12A)-C(11A)-(10A)	119.7(13)	N(3A)-Fe(1)-N(4A)	81.9(4)	C(18B)-N(8B)-(24B)	115.9(10)
N(4A)-C(12A)-C(11A)	124.5(12)	N(2A)-Fe(1)-N(4A)	88.8(4)	C(17B)-N(8B)-(24B)	118.8(10)
N(5A)-C(13A)-C(14A)	125.5(13)	N(7B)-C(7B)-C(6B)	121.0(8)	N(5B)-Fe(2)-N(6B)	82.7(4)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	116.8(15)	N(3B)-C(7B)-C(6B)	120.0	N(1B)-Fe(2)-N(6B)	91.3(4)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	121.3(17)	C(7B)-N(3B)-C(3B)	120.0	N(2B)#1-Fe(2)-N(3B)	89.8(4)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	117.7(15)	C(7B)-N(3B)-Fe(2)	122.0(5)	N(5B)-Fe(2)-N(3B)	95.7(3)
N(5A)-C(17A)-C(16A)	122.8(15)	C(3B)-N(3B)-Fe(2)	117.8(5)	N(1B)-Fe(2)-N(3B)	90.5(4)
N(5A)-C(17A)-N(8A)	117.3(14)	C(4B)-C(3B)-N(3B)	120.0	N(6B)-Fe(2)-N(3B)	177.7(4)
C(16A)-C(17A)-N(8A)	119.8(13)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	120.0	N(2B)#1-Fe(2)-N(4B)	90.7(4)
C(19A)-C(18A)-N(6A)	120.00(13)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	120.0	N(5B)-Fe(2)-N(4B)	87.7(3)
C(19A)-C(18A)-N(8A)	121.7(9)	C(5B)-C(6B)-C(7B)	120.0	N(1B)-Fe(2)-N(4B)	171.0(3)
N(6A)-C(18A)-N(8A)	118.1(9)	C(7B)-N(7B)-C(8B)	123.4(11)	N(6B)-Fe(2)-N(4B)	97.7(3)
C(20A)-C(19A)-C(18A)	120.0	C(7B)-N(7B)-C(23B)	115.9(12)	N(3B)-Fe(2)-N(4B)	80.5(3)
C(19A)-C(20A)-C(21A)	120.0	C(8B)-N(7B)-C(23B)	117.4(12)	N(1A)-C(1A)-N(9)	171.2(14)
C(20A)-C(21A)-C(22A)	120.0	C(9B)-C(8B)-N(4B)	120.0	N(1B)-C(1B)-N(9)	169.4(14)
N(6A)-C(22A)-C(21A)	120.0	C(9B)-C(8B)-N(7B)	122.5(8)	C(1A)-N(1A)-Fe(1)	158.3(11)
C(22A)-N(6A)-C(18A)	120.0	N(4B)-C(8B)-N(7B)	117.4(8)	C(1B)-N(1B)-Fe(2)	173.1(10)
C(22A)-N(6A)-Fe(1)	117.0(6)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	120.0	C(1B)-N(9)-C(1A)	125.2(11)
C(18A)-N(6A)-Fe(1)	122.3(6)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	120.0	N(2A)-C(2A)-N(10)	169.3(16)
C(7A)-N(3A)-C(3A)	117.2(10)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	120.0	N(2B)-C(2B)-N(10)	167.6(16)
C(7A)-N(3A)-Fe(1)	122.2(8)	C(11B)-C(12B)-N(4B)	120.0	C(2A)-N(2A)-Fe(1)	160.5(12)

Annexe II

C(3A)-N(3A)-Fe(1)	120.6(8)	C(12B)-N(4B)-C(8B)	120.0	C(2B)-N(2B)-Fe(2)#2	173.6(12)
C(12A)-N(4A)-C(8A)	115.9(11)	C(12B)-N(4B)-Fe(2)	116.2(5)	C(2B)-N(10)-C(2A)	129.8(13)
C(12A)-N(4A)-Fe(1)	121.2(8)	C(8B)-N(4B)-Fe(2)	121.3(5)	O(1)-Cl(1)-O(4)	109.2(6)
C(8A)-N(4A)-Fe(1)	120.0(9)	N(5B)-C(13B)-(14B)	123.6(12)	O(1)-Cl(1)-O(2)	110.3(6)
C(17A)-N(5A)-C(13A)	115.7(13)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	119.5(13)	O(4)-Cl(1)-O(2)	108.8(6)
C(17A)-N(5A)-Fe(1)	123.4(10)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	117.5(13)	O(1)-Cl(1)-O(3)	110.1(6)
C(13A)-N(5A)-Fe(1)	119.7(8)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	120.4(13)	O(4)-Cl(1)-O(3)	109.6(6)
C(8A)-N(7A)-C(7A)	122.5(10)	N(5B)-C(17B)-N(8B)	117.7(11)	O(2)-Cl(1)-O(3)	108.9(5)
C(8A)-N(7A)-C(23A)	117.6(10)	N(5B)-C(17B)-C(16B)	121.3(12)	O(6)-Cl(2)-O(7)	113.9(11)
C(7A)-N(7A)-C(23A)	117.2(10)	N(8B)-C(17B)-C(16B)	121.0(11)	O(6)-Cl(2)-O(5)	111.5(10)
C(18A)-N(8A)-C(17A)	124.6(12)	N(6B)-C(18B)-N(8B)	118.5(10)	O(7)-Cl(2)-O(5)	108.6(10)
C(18A)-N(8A)-C(24A)	115.7(13)	N(6B)-C(18B)-C(19B)	120.4(11)	O(6)-Cl(2)-O(8)	110.0(11)
C(17A)-N(8A)-C(24A)	117.5(15)	N(8B)-C(18B)-C(19B)	121.1(10)	O(7)-Cl(2)-O(8)	105.9(10)
N(1A)-Fe(1)-N(5A)	87.2(4)	C(20B)-C(19B)-C(18B)	118.6(11)	O(5)-Cl(2)-O(8)	106.5(9)
N(1A)-Fe(1)-N(3A)	94.6(4)	C(19B)-C(20B)-C(21B)	120.6(12)		
		C(22B)-N(6B)-Fe(2)	120.9(7)		

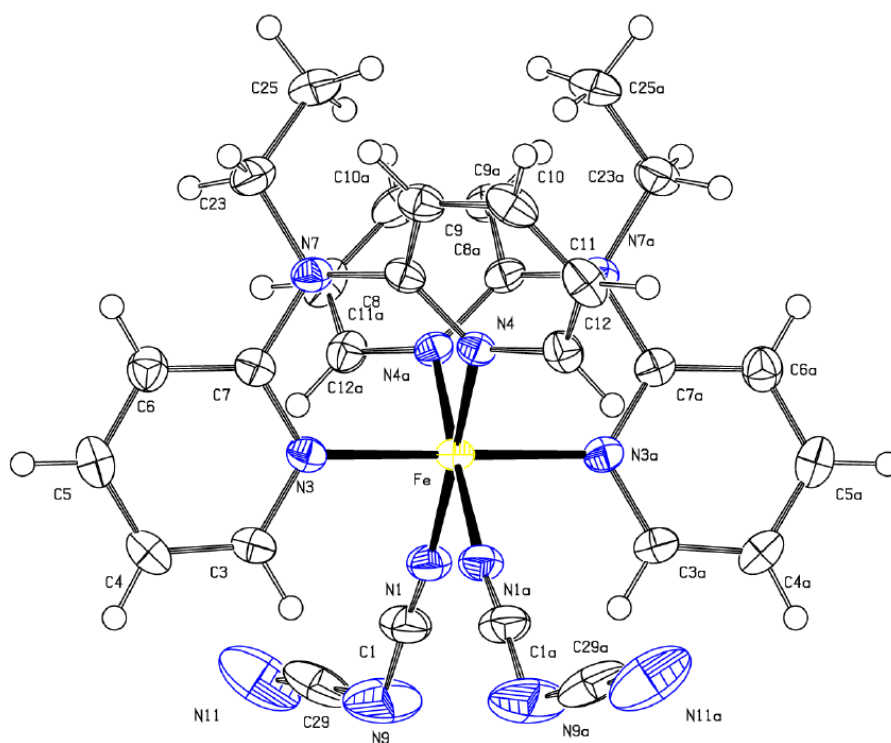


Figure 2. Représentation de l'unité asymétrique de **5a** à 170 K.

Tableau 5 : Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe **5** à 170 et à 298 K.

Formule	C28 H26 Fe N12	C28 H26 Fe N12
Masse	586.46	586.46
Température(K)	170(2)	298(2)
système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P2 ₁ /c
a(Å)	17.8575(6)	18.3652(6)
b(Å)	9.7996(3)	9.7536(3)
c(Å)	15.5624(5)	16.0104(4)
α(°)	90	90
β(°)	91.710(3)	93.295(3)
γ(°)	90	90
z	4	4
v(Å ³)	2722.15(15)	2863.15(15)
forme	Prisme hexagonale	Prisme hexagonale
couleur	Rouge	Orange
Monochromateur	Graphite	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2
Radiation	MoK/α	MoK/α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.431	1.361
λ (Å)	0.71073	0.71073
F(000)	1216	1216
Nb de réflexions collectées	7401	56562
coefficient d'adsorption	0.597	0.568
GOF	1.081	1.015
Limites en 2θ (°)	3.42 -26.37	3.26 - 26.37
Limites h;k;l	-20-22, -12-11, -19-19	-22-22, -12-12, -20-20
R(int)	0.0434	0.0833
Δρmax/min [e/Å ³]	0.660 / -0.290	0.373 / -0.188

Tableau 6. Coordonné anionique (x 10⁴ Å) et les paramètres de déplacement iso-tropique pour le composé **5** à 170 K

x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)	
C(1)	4446(1)	1149(2)	1211(2)	37(1)	C(23)	3646(1)	7027(2)	3293(2)	33(1)
C(3)	3624(1)	2184(2)	3087(1)	30(1)	C(25)	4031(1)	8190(2)	2842(2)	40(1)
C(4)	2905(1)	2093(2)	3377(2)	35(1)	C(29)	3653(2)	367(3)	169(2)	52(1)
C(5)	2551(1)	3279(2)	3618(2)	36(1)	N(1)	4688(1)	1955(2)	1672(1)	31(1)
C(6)	2927(1)	4497(2)	3582(1)	31(1)	N(3)	3998(1)	3377(2)	3015(1)	24(1)
C(7)	3663(1)	4521(2)	3287(1)	24(1)	N(4)	5285(1)	4762(2)	3374(1)	22(1)
C(8)	4808(1)	5727(2)	3645(1)	24(1)	N(7)	4076(1)	5737(2)	3279(1)	26(1)

Annexe II

C(9)	5021(1)	6675(2)	4277(1)	30(1)	N(9)	4205(2)	147(2)	723(2)	71(1)
C(10)	5736(1)	6639(2)	4634(1)	34(1)	N(11)	3157(2)	442(3)	-325(2)	78(1)
C(11)	6225(1)	5630(2)	4370(1)	33(1)	Fe	5000	3376(1)	2500	22(1)
C(12)	5975(1)	4725(2)	3755(1)	27(1)					

Tableau 7. Distances et Angles de liaison dans le composé **5** à 170K

Distance		Angle		Angle	
C(1)-N(1)	1.142(3)	N(3)-Fe	1.9828(16)	N(1)#1-Fe-N(3)	88.71(7)
C(1)-N(9)	1.308(3)	N(4)-Fe	1.9776(17)	N(4)-Fe-N(3)	86.52(7)
C(3)-N(3)	1.353(3)	Fe-N(1)#1	1.9668(19)	N(4)-C(12)-C(11)	124.3(2)
C(3)-C(4)	1.377(3)	Fe-N(4)#1	1.9776(17)	N(7)-C(23)-C(25)	13.11(18)
C(4)-C(5)	1.380(3)	Fe-N(3)#1	1.9828(16)	N(11)-C(29)-N(9)	174.2(3)
C(5)-C(6)	1.371(3)	N(1)-C(1)-N(9)	174.9(3)	C(1)-N(1)-Fe	174.24(19)
C(6)-C(7)	1.406(3)	N(3)-C(3)-C(4)	123.4(2)	C(7)-N(3)-C(3)	118.01(17)
C(7)-N(3)	1.344(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118.3(2)	C(7)-N(3)-Fe	122.86(13)
C(7)-N(7)	1.402(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.5(2)	C(3)-N(3)-Fe	119.12(14)
C(8)-N(4)	1.349(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(2)	C(8)-N(4)-C(12)	117.17(18)
C(8)-C(9)	1.397(3)	N(3)-C(7)-N(7)	117.85(17)	C(8)-N(4)-Fe	122.99(14)
C(8)-N(7)	1.410(3)	N(3)-C(7)-C(6)	121.14(19)	C(12)-N(4)-Fe	119.77(14)
C(9)-C(10)	1.378(3)	N(7)-C(7)-C(6)	121.00(18)	C(7)-N(7)-C(8)	118.18(17)
C(10)-C(11)	1.390(3)	N(4)-C(8)-C(9)	121.72(19)	C(7)-N(7)-C(23)	116.89(16)
C(11)-C(12)	1.369(3)	N(4)-C(8)-N(7)	117.68(17)	C(8)-N(7)-C(23)	118.38(17)
C(12)-N(4)	1.351(3)	C(9)-C(8)-N(7)	120.58(19)	C(29)-N(9)-C(1)	119.2(3)
C(23)-N(7)	1.480(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.7(2)	N(1)-Fe-N(1)#1	89.87(11)
C(23)-C(25)	1.515(3)	C(9)-C(10)-C(11)	118.8(2)	N(1)-Fe-N(4)	177.32(7)
C(29)-N(11)	1.158(4)	C(12)-C(11)-C(10)	118.3(2)	N(1)#1-Fe-N(4)	88.47(7)
C(29)-N(9)	1.307(4)	N(4)-Fe-N(4)#1	93.27(9)	N(1)-Fe-N(4)#1	88.47(7)
N(1)-Fe	1.9668(19)	N(1)-Fe-N(3)	91.34(7)	N(1)#1-Fe-N(4)#1	77.32(7)

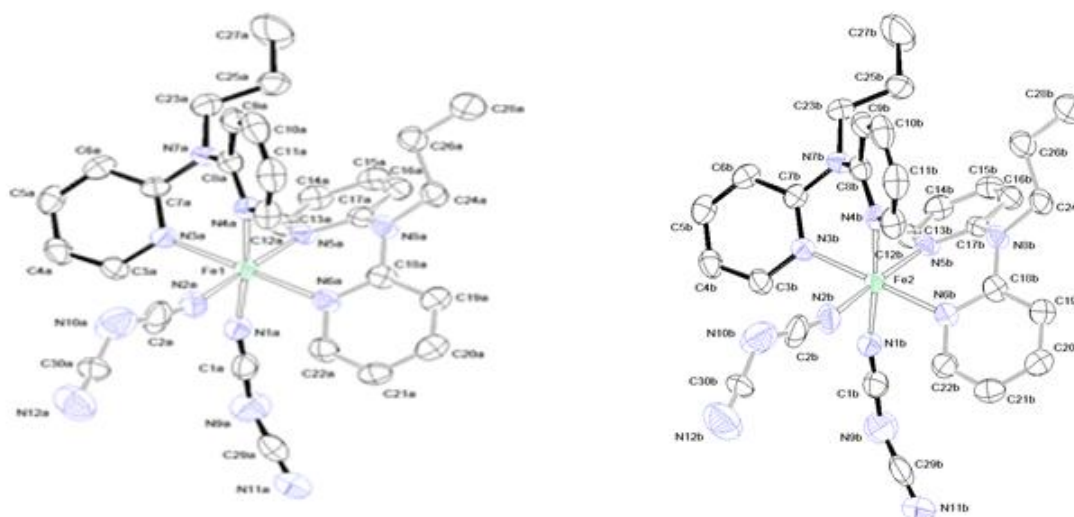


Figure 3. Représentation de l'unité asymétrique de **6A** à 170 K.

Tableau 8 : Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe à 170 et à 297 K..

Formule	C30 H30 Fe N12	C30 H30 Fe N12
Masse	614.51	614.51
Température(K)	297(2)	170
système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1
a(A°)	11.3551(7)	11.2676(6)
b(A°)	17.5871(12)	17.1045(7)
c(A°)	18.4834(13)	18.0744(9)
α (°)	116.536(7)	115.003(4)
β (°)	107.875(6)	108.164(4)
γ (°)	89.978(5)	90.000(4)
z	4	4
v(A ³)	3102.1(4)	2964.3(2)
forme	Prisme	Prisme
couleur	jaune	rouge
Monochromateur	Graphite	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2
Radiation	MoK/ α	MoK/ α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.316	1.377

λ (Å)	0.71073	0.71073
F(000)	1280	1280
Nb de réflexions collectées	20031	24132
coefficient d'adsorption	0.527	0.552
GOF	0.945	1.007
Limites en 2θ (°)	3.35 - 26.37	3.37 -26.37
Limites h;k;l	-9-14, -21-21, -23-16	-13-14, -21-19, -16-22
R(int)	0.0940	0.0713
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [$e/\text{Å}^3$]	0.346 / -0.421	0.725 and -0.487

Tableau 9. Coordonné anionique ($\times 10^4$ Å) et les paramètres de déplacement iso-tropique pour le composé à 170 K

x	y	z	U(eq)	x	y	z	U(eq)		
C(1A)	6421(6)	3670(3)	3922(4)	47(2)	C(2B)	8625(6)	1015(4)	8599(5)	64(2)
C(2A)	5045(6)	3990(4)	1406(5)	70(2)	C(3B)	6502(5)	-527(3)	6550(3)	40(1)
C(12A)	1841(5)	3078(3)	889(3)	44(1)	C(4B)	6240(5)	-1425(3)	6159(3)	45(1)
C(11A)	725(6)	2994(4)	258(3)	51(2)	C(5B)	5115(5)	-1819(3)	6092(3)	44(1)
C(10A)	-133(5)	3524(4)	470(4)	51(2)	C(6B)	4312(5)	-1302(3)	6426(3)	38(1)
C(8A)	1297(4)	4194(3)	936(3)	33(1)	C(7B)	4615(4)	-397(3)	6813(3)	33(1)
C(9A)	142(5)	4132(3)	1312(4)	45(1)	C(8B)	4362(4)	801(3)	8058(3)	35(1)
C(7A)	2807(4)	5396(3)	3188(3)	33(1)	C(9B)	3830(5)	870(3)	8686(3)	43(1)
C(6A)	2876(5)	6301(3)	3575(3)	40(1)	C(10B)	4394(6)	1483(4)	9526(4)	52(2)
C(5A)	4029(5)	6811(3)	3902(3)	44(1)	C(11B)	5474(6)	2007(4)	9743(3)	50(2)
C(4A)	5091(5)	6425(3)	3844(3)	45(1)	C(12B)	5948(5)	1922(3)	9106(3)	46(1)
C(3A)	4956(4)	5537(3)	3459(3)	40(1)	C(13B)	3965(5)	918(3)	5843(3)	38(1)
C(22A)	4795(5)	2047(3)	1859(3)	41(1)	C(14B)	2797(5)	952(3)	5329(3)	42(1)
C(21A)	4843(5)	1175(3)	1457(3)	41(1)	C(15B)	2203(5)	1653(3)	5664(3)	41(1)
C(20A)	3815(5)	587(3)	1265(3)	42(1)	C(16B)	2811(4)	2294(3)	6494(3)	38(1)
C(19A)	2801(5)	895(3)	1500(3)	39(1)	C(17B)	3986(4)	2219(3)	6986(3)	35(1)
C(18A)	2811(4)	1796(3)	1911(3)	35(1)	C(18B)	5894(5)	3202(3)	8087(3)	35(1)
C(17A)	2005(4)	2784(3)	3015(3)	35(1)	C(19B)	6303(5)	4104(3)	8500(3)	39(1)
C(16A)	1307(4)	2705(3)	3503(3)	40(1)	C(20B)	7552(5)	4415(3)	8739(3)	43(1)
C(15A)	1545(5)	3348(3)	4341(3)	42(1)	C(21B)	8382(5)	3835(4)	8545(3)	44(1)
C(14A)	2471(5)	4052(3)	4672(3)	42(1)	C(22B)	7928(5)	2955(3)	8144(3)	41(1)
C(13A)	3117(4)	4084(3)	4160(3)	38(1)	C(23B)	2483(4)	-228(3)	6865(3)	43(1)

C(23A)	621(5)	5230(3)	3136(3)	45(1)	C(24B)	3859(4)	3447(3)	8308(3)	38(1)
C(24A)	548(4)	1554(3)	1688(3)	39(1)	C(25B)	1599(4)	450(3)	6929(4)	48(1)
C(25A)	-332(5)	4552(3)	3073(4)	49(2)	C(26B)	2867(5)	2956(3)	8426(3)	47(1)
C(26A)	-563(4)	2059(3)	1574(3)	44(1)	C(27B)	247(5)	18(5)	6584(5)	116(3)
C(27A)	-1355(7)	4977(5)	3414(6)	121(4)	C(28B)	2023(6)	3547(4)	8819(5)	82(2)
C(28A)	-1801(5)	1442(4)	1172(5)	82(2)	C(29B)	9029(7)	2053(5)	5943(4)	64(2)
C(29A)	8085(6)	2949(5)	4056(5)	66(2)	C(30B)	10641(6)	822(4)	9272(4)	55(2)
C(30A)	6377(6)	4185(4)	732(4)	55(2)	N(1B)	6960(4)	1200(3)	6477(3)	48(1)
N(1A)	5483(4)	3806(3)	3521(3)	48(1)	N(2B)	7830(4)	1195(3)	8159(3)	53(1)
N(2A)	4669(4)	3804(3)	1838(3)	50(1)	N(3B)	5700(4)	-7(2)	6860(2)	33(1)
N(4A)	2140(3)	3665(2)	1733(2)	32(1)	N(4B)	5407(3)	1337(2)	8265(2)	33(1)
N(3A)	3841(4)	5009(2)	3138(2)	33(1)	N(5B)	4563(3)	1524(2)	6667(2)	32(1)
N(6A)	3781(4)	2373(3)	2077(2)	36(1)	N(6B)	6705(4)	2628(2)	7926(2)	35(1)
N(5A)	2900(3)	3484(2)	3338(2)	32(1)	N(7B)	3817(3)	151(2)	7186(2)	34(1)
N(7A)	1634(3)	4850(2)	2809(2)	33(1)	N(8B)	4629(4)	2867(2)	7844(2)	35(1)
N(8A)	1778(3)	2133(2)	2152(2)	35(1)	N(9B)	8035(5)	1423(3)	5589(3)	70(2)
N(9A)	7459(5)	3573(4)	4419(3)	70(2)	N(10B)	9433(5)	788(4)	9182(4)	83(2)
N(10A)	5254(6)	4205(4)	812(4)	81(2)	N(11B)	9882(5)	2582(4)	6212(5)	97(2)
N(11A)	8681(5)	2422(4)	3800(5)	95(2)	N(12B)	11650(6)	852(4)	9468(4)	96(2)
N(12A)	7182(6)	4139(4)	526(4)	92(2)	Fe(2)	6198(1)	1311(1)	7387(1)	33(1)
Fe(1)	3811(1)	3689(1)	2613(1)	33(1)					
C(1B)	7490(5)	1328(3)	6085(4)	48(2)					

Tableau 10. Distances de liaison dans le composé 6A à 170K.

Distance (Å)(Fe1)		Distance (Å)(Fe1)		Distance (Å)(Fe1)	
C(1A)-N(1A)	1.168(7)	C(4A)-C(3A)	1.363(6)	C(23A)-N(7A)	1.473(5)
C(1A)-N(9A)	1.294(8)	C(3A)-N(3A)	1.354(5)	C(23A)-C(25A)	1.525(7)
C(2A)-N(2A)	1.142(7)	C(22A)-C(21A)	1.365(6)	C(24A)-N(8A)	1.475(5)
C(2A)-N(10A)	1.354(8)	C(22A)-N(6A)	1.366(5)	C(24A)-C(26A)	1.531(7)
C(12A)-N(4A)	1.354(5)	C(21A)-C(20A)	1.389(6)	C(25A)-C(27A)	1.517(7)
C(12A)-C(11A)	1.368(7)	C(20A)-C(19A)	1.370(6)	C(26A)-C(28A)	1.518(7)
C(11A)-C(10A)	1.357(7)	C(19A)-C(18A)	1.398(6)	C(29A)-N(11A)	1.149(8)
C(10A)-C(9A)	1.364(7)	C(18A)-N(6A)	1.343(6)	C(29A)-N(9A)	1.328(8)
C(8A)-N(4A)	1.340(7)	C(18A)-N(8A)	1.408(5)	C(30A)-N(12A)	1.074(6)
C(8A)-C(9A)	1.401(6)	C(17A)-N(5A)	1.354(5)	C(30A)-N(10A)	1.317(7)
C(8A)-N(7A)	1.422(5)	C(17A)-C(16A)	1.394(6)	N(1A)-Fe(1)	2.018(5)
C(7A)-N(3A)	1.348(5)	C(17A)-N(8A)	1.422(5)	N(2A)-Fe(1)	2.005(5)
C(7A)-C(6A)	1.394(6)	C(16A)-C(15A)	1.384(6)	N(4A)-Fe(1)	2.038(4)
C(7A)-N(7A)	1.408(6)	C(15A)-C(14A)	1.378(7)	N(3A)-Fe(1)	2.042(4)
C(6A)-C(5A)	1.372(6)	C(14A)-C(13A)	1.361(6)	N(6A)-Fe(1)	2.036(4)
C(5A)-C(4A)	1.378(6)	C(13A)-N(5A)	1.344(5)	N(5A)-Fe(1)	2.029(4)

Distance (Å)(Fe2)		Distance (Å)(Fe2)		Distance (Å)(Fe2)	
C(4B)-C(5B)	1.382(6)	C(15B)-C(16B)	1.375(6)	C(24B)-N(8B)	1.479(5)
C(5B)-C(6B)	1.362(6)	C(16B)-C(17B)	1.387(6)	C(24B)-C(26B)	1.516(6)
C(6B)-C(7B)	1.392(6)	C(17B)-N(5B)	1.349(5)	C(25B)-C(27B)	1.508(7)
C(7B)-N(3B)	1.354(5)	C(17B)-N(8B)	1.415(6)	C(26B)-C(28B)	1.498(6)
C(7B)-N(7B)	1.409(6)	C(18B)-N(6B)	1.345(6)	C(29B)-N(11B)	1.148(8)
C(8B)-N(4B)	1.344(6)	C(18B)-N(8B)	1.396(6)	C(29B)-N(9B)	1.340(8)
C(8B)-C(9B)	1.403(6)	C(18B)-C(19B)	1.401(6)	C(30B)-N(12B)	1.074(6)
C(8B)-N(7B)	1.419(6)	C(19B)-C(20B)	1.370(6)	C(30B)-N(10B)	1.318(7)
C(9B)-C(10B)	1.365(7)	C(20B)-C(21B)	1.376(7)	N(1B)-Fe(2)	2.024(5)
C(10B)-C(11B)	1.358(7)	C(21B)-C(22B)	1.378(7)	N(2B)-Fe(2)	2.000(5)
C(11B)-C(12B)	1.369(7)	C(22B)-N(6B)	1.357(5)	N(3B)-Fe(2)	2.038(4)
C(12B)-N(4B)	1.350(5)	C(23B)-N(7B)	1.469(5)	N(4B)-Fe(2)	2.033(4)
C(14B)-C(15B)	1.375(6)	C(23B)-C(25B)	1.519(7)	N(5B)-Fe(2)	2.031(4)
				N(6B)-Fe(2)	2.038(4)

Tableau 11. Angles de liaison dans le composé 6A à 170K

Angle(°) Fe1		Angle(°) Fe1		Angle(°) Fe1	
N(1A)-C(1A)-N(9A)	175.5(6)	N(7A)-C(23A)-C(25A)	113.1(4)	C(1A)-N(9A)-C(29A)	118.2(5)
N(2A)-C(2A)-N(10A)	169.0(8)	C(28A)-C(26A)-C(24A)	109.7(5)	C(30A)-N(10A)-C(2A)	119.6(6)
N(4A)-C(12A)-C(11A)	123.2(5)	N(11A)-C(29A)-N(9A)	175.1(8)	N(2A)-Fe(1)-N(1A)	91.82(19)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	119.5(5)	N(12A)-C(30A)-N(10A)	167.7(8)	N(2A)-Fe(1)-N(5A)	176.01(16)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	119.0(5)	C(1A)-N(1A)-Fe(1)	164.2(4)	N(1A)-Fe(1)-N(5A)	89.56(17)
N(4A)-C(8A)-C(9A)	121.8(4)	C(2A)-N(2A)-Fe(1)	168.0(5)	N(2A)-Fe(1)-N(6A)	91.31(16)
N(4A)-C(8A)-N(7A)	117.5(4)	C(8A)-N(4A)-C(12A)	117.0(4)	N(1A)-Fe(1)-N(6A)	88.26(17)
C(9A)-C(8A)-N(7A)	120.6(4)	C(8A)-N(4A)-Fe(1)	124.0(3)	N(5A)-Fe(1)-N(6A)	84.99(15)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	119.5(5)	C(12A)-N(4A)-Fe(1)	119.0(3)	N(2A)-Fe(1)-N(4A)	87.64(17)
N(3A)-C(7A)-C(6A)	122.0(5)	C(7A)-N(3A)-C(3A)	117.3(4)	N(1A)-Fe(1)-N(4A)	175.94(16)
N(3A)-C(7A)-N(7A)	117.4(4)	C(7A)-N(3A)-Fe(1)	123.8(3)	N(5A)-Fe(1)-N(4A)	91.25(15)
C(6A)-C(7A)-N(7A)	120.6(4)	C(3A)-N(3A)-Fe(1)	118.9(3)	N(6A)-Fe(1)-N(4A)	95.77(16)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	118.8(5)	C(18A)-N(6A)-C(22A)	117.3(4)	N(2A)-Fe(1)-N(3A)	88.11(16)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	119.9(5)	C(18A)-N(6A)-Fe(1)	123.9(3)	N(1A)-Fe(1)-N(3A)	92.06(16)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	118.2(5)	C(22A)-N(6A)-Fe(1)	118.7(3)	N(5A)-Fe(1)-N(3A)	95.59(15)
N(3A)-C(3A)-C(4A)	123.9(5)	C(13A)-N(5A)-C(17A)	116.9(4)	N(6A)-Fe(1)-N(3A)	179.34(16)
C(22A)-C(21A)-C(20A)	118.5(5)	C(13A)-N(5A)-Fe(1)	120.0(3)	N(4A)-Fe(1)-N(3A)	83.90(15)
C(19A)-C(20A)-C(21A)	119.4(5)	C(17A)-N(5A)-Fe(1)	123.0(3)	N(5A)-C(17A)-C(16A)	121.6(4)
C(20A)-C(19A)-C(18A)	119.2(5)	C(7A)-N(7A)-C(8A)	118.4(4)	N(5A)-C(17A)-N(8A)	117.8(4)
N(6A)-C(18A)-C(19A)	122.0(4)	C(7A)-N(7A)-C(23A)	116.2(4)	C(16A)-C(17A)-N(8A)	120.6(4)
N(6A)-C(18A)-N(8A)	117.3(4)	C(8A)-N(7A)-C(23A)	118.7(4)	N(8A)-C(24A)-C(26A)	112.3(4)
C(19A)-C(18A)-N(8A)	120.7(4)	C(18A)-N(8A)-C(17A)	119.0(4)	C(27A)-C(25A)-C(23A)	110.9(5)

Annexe II

C(15A)-C(16A)-C(17A)	119.5(5)	C(18A)-N(8A)-C(24A)	117.1(4)	
C(14A)-C(15A)-C(16A)	118.8(5)	C(17A)-N(8A)-C(24A)	117.8(4)	

Angle(°) Fe2		Angle(°) Fe2		Angle(°) Fe2	
N(1B)-C(1B)-N(9B)	175.6(7)	C(20B)-C(19B)-C(18B)	119.8(5)	C(8B)-N(7B)-C(23B)	118.8(4)
N(2B)-C(2B)-N(10B)	170.6(8)	C(19B)-C(20B)-C(21B)	119.3(5)	C(18B)-N(8B)-C(17B)	119.7(4)
N(3B)-C(3B)-C(4B)	123.1(5)	C(20B)-C(21B)-C(22B)	118.3(5)	C(18B)-N(8B)-C(24B)	117.1(4)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	119.0(5)	N(6B)-C(22B)-C(21B)	123.6(5)	C(17B)-N(8B)-C(24B)	117.2(4)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	118.6(5)	N(7B)-C(23B)-C(25B)	112.9(4)	C(1B)-N(9B)-C(29B)	119.1(5)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	120.3(5)	N(8B)-C(24B)-C(26B)	113.0(4)	C(30B)-N(10B)-C(2B)	120.1(6)
N(3B)-C(7B)-C(6B)	121.4(4)	C(27B)-C(25B)-C(23B)	110.2(5)	N(2B)-Fe(2)-N(1B)	91.89(19)
N(3B)-C(7B)-N(7B)	117.3(4)	C(28B)-C(26B)-C(24B)	111.7(5)	N(2B)-Fe(2)-N(5B)	175.73(17)
C(6B)-C(7B)-N(7B)	121.3(4)	N(11B)-C(29B)-N(9B)	177.1(7)	N(1B)-Fe(2)-N(5B)	89.42(17)
N(4B)-C(8B)-C(9B)	121.3(5)	N(12B)-C(30B)-N(10B)	168.6(8)	N(2B)-Fe(2)-N(4B)	87.90(18)
N(4B)-C(8B)-N(7B)	117.9(4)	C(1B)-N(1B)-Fe(2)	164.7(4)	N(1B)-Fe(2)-N(4B)	176.32(16)
C(9B)-C(8B)-N(7B)	120.7(5)	C(2B)-N(2B)-Fe(2)	167.6(5)	N(5B)-Fe(2)-N(4B)	91.04(15)
C(10B)-C(9B)-C(8B)	119.6(5)	C(3B)-N(3B)-C(7B)	117.5(4)	N(2B)-Fe(2)-N(6B)	91.29(17)
C(11B)-C(10B)-C(9B)	119.2(5)	C(3B)-N(3B)-Fe(2)	118.5(3)	N(1B)-Fe(2)-N(6B)	88.08(16)
C(10B)-C(11B)-C(12B)	119.0(5)	C(7B)-N(3B)-Fe(2)	124.0(3)	N(5B)-Fe(2)-N(6B)	84.69(16)
N(4B)-C(12B)-C(11B)	123.6(5)	C(8B)-N(4B)-C(12B)	117.1(4)	N(4B)-Fe(2)-N(6B)	95.60(1)
N(5B)-C(13B)-C(14B)	124.0(4)	C(8B)-N(4B)-Fe(2)	123.8(3)	N(2B)-Fe(2)-N(3B)	88.23(17)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	118.5(5)	C(12B)-N(4B)-Fe(2)	119.1(3)	N(1B)-Fe(2)-N(3B)	92.26(1)
C(14B)-C(15B)-C(16B)	118.6(5)	C(13B)-N(5B)-C(17B)	117.3(4)	N(5B)-Fe(2)-N(3B)	95.78(15)
C(15B)-C(16B)-C(17B)	120.3(5)	C(13B)-N(5B)-Fe(2)	119.1(3)	N(4B)-Fe(2)-N(3B)	84.06(15)
N(5B)-C(17B)-C(16B)	121.3(4)	C(17B)-N(5B)-Fe(2)	123.5(3)	N(6B)-Fe(2)-N(3B)	179.41(17)
N(5B)-C(17B)-N(8B)	117.3(4)	C(18B)-N(6B)-C(22B)	117.5(4)	N(8B)-C(18B)-C(19B)	121.0(4)
C(16B)-C(17B)-N(8B)	121.4(4)	C(18B)-N(6B)-Fe(2)	123.6(3)	C(7B)-N(7B)-C(23B)	116.4(4)
N(6B)-C(18B)-N(8B)	117.6(4)	C(22B)-N(6B)-Fe(2)	118.9(3)		
N(6B)-C(18B)-C(19B)	121.4(5)	C(7B)-N(7B)-C(8B)	117.5(4)		

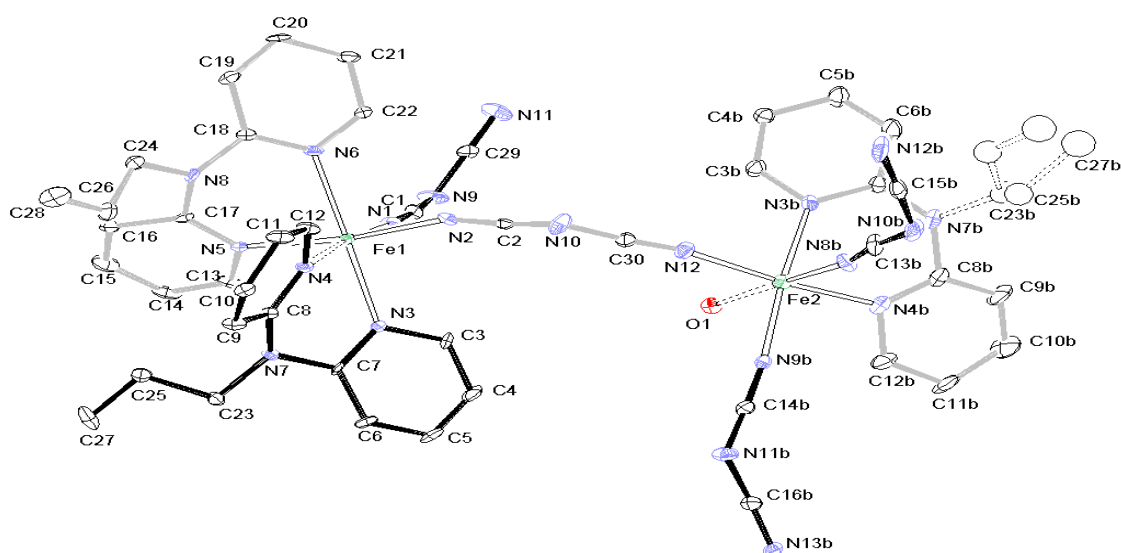


Figure 4 Représentation de l'unité asymétrique de **6B** à température ambiante.

Tableau 12 : Paramètres structuraux et résultats d'affinements pour le complexe à température ambiante.

Formule	C ₄₇ H ₄₇ Fe ₂ N ₂₁ O
Masse	1033.73
Température(K)	297(2)
système	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁
a(Å)	8.8520(6)
b(Å)	14.7654(12)
c(Å)	38.460(4)
α(°)	90
β(°)	93.422(7)
γ(°)	90
z	4
v(Å ³)	5017.9(7)
forme	plaquette
couleur	jaune
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2
Radiation	MoK α
dcalcd(g.cm ⁻³)	1.368
λ (Å)	0.71073
F(000)	2143
Nb de réflexions collectées	22478
coefficient d'adsorption	0.637
GOF	1.435
Limites en 2θ (°)	3.47 - 26.37
Limites h;k;l	-8-11, -17-18, -38-48

R(int)	0.1857
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e/Å ³]	1.250 / -1.073

Tableau 13. Coordonné anionique ($\times 10^4$ Å) et les paramètres de déplacement iso-tropique pour le composé **6B** à température ambiante.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	3360(20)	1076(13)	4595(5)	46(5)	N(10)	7130(20)	4276(13)	4402(5)	75(6)
C(2)	6400(20)	3736(12)	4582(5)	38(4)	N(7)	7638(19)	2069(10)	5783(4)	45(4)
C(3)	7700(30)	1548(14)	4857(5)	56(5)	N(8)	2763(18)	2976(10)	5791(4)	44(3)
C(4)	9100(30)	1224(15)	4837(7)	69(6)	N(11)	760(30)	957(13)	3926(6)	88(7)
C(5)	10030(30)	1124(19)	5122(7)	83(7)	N(12)	8240(20)	3932(12)	3848(5)	64(4)
C(6)	9550(20)	1409(13)	5430(6)	51(5)	Fe(1)	4972(3)	2446(2)	5174(1)	41(1)
C(7)	8099(18)	1710(12)	5462(4)	35(3)	C(12B)	10860(40)	2010(20)	2950(8)	113(11)
C(8)	7180(20)	2968(12)	5806(5)	39(4)	C(11B)	11550(30)	1650(20)	2673(9)	114(10)
C(9)	7760(20)	3502(13)	6070(5)	56(5)	C(10B)	11040(40)	1990(30)	2347(9)	128(13)
C(10)	7560(20)	4381(13)	6054(5)	48(4)	C(9B)	10000(40)	2590(30)	2318(9)	150(17)
C(11)	6540(30)	4795(14)	5808(6)	67(6)	C(8B)	9510(30)	2984(16)	2607(6)	68(5)
C(12)	5900(20)	4175(12)	5566(6)	53(5)	C(7B)	7010(30)	3607(14)	2726(5)	55(4)
C(13)	4260(30)	788(13)	5595(6)	66(5)	C(6B)	5560(30)	3700(30)	2529(7)	105(11)
C(14)	3760(30)	217(13)	5840(7)	69(6)	C(5B)	4340(30)	3720(20)	2690(7)	86(8)
C(15)	2940(30)	606(16)	6099(7)	82(7)	C(4B)	4370(30)	3525(15)	3058(6)	65(5)
C(16)	2680(20)	1564(14)	6115(6)	57(5)	C(3B)	5780(30)	3443(16)	3225(6)	66(6)
C(17)	3204(18)	2060(12)	5815(5)	38(3)	C(23B)	8320(40)	4210(30)	2235(11)	71(10)
C(18)	2100(20)	3261(11)	5472(5)	41(4)	C(25B)	9240(80)	5100(40)	2310(14)	114(15)
C(19)	710(20)	3702(14)	5457(6)	54(5)	C(27B)	8650(100)	5800(40)	2000(20)	160(30)
C(20)	-40(20)	3889(12)	5152(6)	56(5)	C(23C)	8540(50)	4360(30)	2289(11)	71(10)
C(21)	690(20)	3683(15)	4849(6)	63(6)	C(25C)	7940(90)	5200(30)	2354(13)	114(15)
C(22)	2070(20)	3306(13)	4876(5)	49(5)	C(27C)	8110(90)	5910(40)	2150(20)	160(30)
C(23)	8260(30)	1585(14)	6088(5)	56(5)	C(13B)	10220(30)	5347(18)	3149(6)	78(7)
C(24)	2570(30)	3515(13)	6099(5)	53(5)	C(14B)	12300(30)	2913(16)	3848(6)	59(5)
C(25)	7120(30)	1492(14)	6358(6)	61(6)	C(15B)	9960(30)	6850(20)	3103(6)	72(6)
C(26)	3910(30)	3577(19)	6368(6)	81(7)	C(16B)	14650(30)	2360(16)	3998(6)	62(6)
C(27)	7650(40)	943(19)	6641(6)	94(10)	N(4B)	9770(20)	2685(13)	2913(5)	72(4)
C(28)	3710(30)	4168(19)	6654(7)	96(10)	N(3B)	7100(20)	3475(13)	3075(4)	62(4)
C(29)	1660(20)	813(13)	4147(5)	48(5)	N(7B)	8340(20)	3663(13)	2573(5)	68(4)
C(30)	7710(30)	4027(15)	4105(6)	69(7)	N(8B)	9980(20)	4611(13)	3225(4)	68(5)
N(1)	3960(20)	1506(12)	4796(4)	60(4)	N(9B)	11210(20)	3102(13)	3668(4)	60(4)
N(2)	5690(20)	3401(12)	4785(4)	59(4)	N(10B)	10670(30)	6170(17)	3044(6)	99(8)
N(3)	7137(18)	1787(10)	5170(4)	44(3)	N(11B)	13460(20)	2819(13)	4051(5)	72(6)
N(4)	6283(18)	3310(10)	5564(4)	44(3)	N(12B)	9250(40)	7504(18)	3169(6)	

N(5)	4002(16)	1661(10)	5580(4)	40(3)	N(13B)	15820(20)	2008(12)	975(5)	68(5)
N(6)	2780(18)	3122(10)	5186(4)	46(3)	O(1)	8381(17)	2000(9)	3599(3)	57(3)
N(9)	2610(20)	563(12)	4396(6)	78(6)	Fe(2)	9148(4)	3331(2)	3396(1)	57(1)

Tableau 14. Distances de liaison dans le composé **6B** à température ambiante.

Distance (Å°)		Distance (Å°)		Distance (Å°)	
C(1)-N(1)	1.11(2)	C(18)-N(8)	1.40(2)	C(8B)-N(4B)	1.27(3)
C(1)-N(9)	1.25(2)	C(19)-C(20)	1.34(3)	C(8B)-N(7B)	1.44(3)
C(2)-N(2)	1.14(2)	C(20)-C(21)	1.40(3)	C(7B)-N(7B)	1.35(3)
C(2)-N(10)	1.26(3)	C(21)-C(22)	1.34(3)	C(7B)-N(3B)	1.36(2)
C(3)-C(4)	1.34(3)	C(22)-N(6)	1.34(2)	C(7B)-C(6B)	1.46(3)
C(3)-N(3)	1.37(2)	C(23)-N(7)	1.45(2)	C(6B)-C(5B)	1.27(4)
C(4)-C(5)	1.34(3)	C(23)-C(25)	1.50(3)	C(5B)-C(4B)	1.45(3)
C(5)-C(6)	1.35(3)	C(24)-N(8)	1.44(2)	C(4B)-C(3B)	1.38(3)
C(6)-C(7)	1.37(2)	C(24)-C(26)	1.53(3)	C(3B)-N(3B)	1.33(3)
C(7)-N(3)	1.37(2)	C(25)-C(27)	1.42(3)	C(23B)-N(7B)	1.52(3)
C(7)-N(7)	1.42(2)	C(26)-C(28)	1.42(3)	C(23B)-C(25B)	1.57(6)
C(8)-N(4)	1.29(2)	C(29)-N(11)	1.15(2)	C(25B)-C(27B)	1.65(7)
C(8)-C(9)	1.36(3)	C(29)-N(9)	1.29(2)	C(23C)-C(25C)	1.38(6)
C(8)-N(7)	1.39(2)	C(30)-N(12)	1.13(3)	C(23C)-N(7B)	1.52(3)
C(9)-C(10)	1.31(3)	C(30)-N(10)	1.33(3)	C(25C)-C(27C)	1.32(7)
C(10)-C(11)	1.41(3)	N(1)-Fe(1)	2.162(17)	C(13B)-N(8B)	1.15(3)
C(11)-C(12)	1.40(3)	N(2)-Fe(1)	2.175(18)	C(13B)-N(10B)	1.35(3)
C(12)-N(4)	1.32(2)	N(3)-Fe(1)	2.150(15)	C(14B)-N(9B)	1.18(3)
C(13)-N(5)	1.31(2)	N(4)-Fe(1)	2.241(15)	C(14B)-N(11B)	1.27(3)
C(13)-C(14)	1.36(3)	N(5)-Fe(1)	2.164(15)	C(15B)-N(12B)	1.19(3)
C(14)-C(15)	1.39(4)	N(6)-Fe(1)	2.185(15)	C(15B)-N(10B)	1.21(3)
C(15)-C(16)	1.43(3)	N(12)-Fe(2)	2.150(19)	C(16B)-N(13B)	1.17(3)
C(16)-C(17)	1.46(3)	C(12B)-C(11B)	1.37(4)	C(16B)-N(11B)	1.28(3)
C(17)-N(5)	1.32(2)	C(12B)-N(4B)	1.39(3)	N(4B)-Fe(2)	2.188(19)
C(17)-N(8)	1.41(2)	C(11B)-C(10B)	1.40(5)	N(3B)-Fe(2)	2.141(19)
C(18)-N(6)	1.30(2)	C(10B)-C(9B)	1.29(4)	N(8B)-Fe(2)	2.146(19)
C(18)-C(19)	1.39(3)	C(9B)-C(8B)	1.35(3)	N(9B)-Fe(2)	2.078(18)
				O(1)-Fe(2)	2.235(14)

Tableau 15. Angles de liaison dans le composé **6B** à température ambiante

Angle (°)		Angle (°)		Angle (°)	
N(1)-C(1)-N(9)	174(3)	C(7)-N(3)-Fe(1)	122.8(11)	C(5B)-C(6B)-C(7B)	120(2)
N(2)-C(2)-N(10)	166(2)	C(8)-N(4)-C(12)	121.3(16)	C(6B)-C(5B)-C(4B)	121(3)
C(4)-C(3)-N(3)	122(2)	C(8)-N(4)-Fe(1)	122.2(12)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	116(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121(2)	C(12)-N(4)-Fe(1)	115.7(12)	N(3B)-C(3B)-C(4B)	126(2)
C(4)-C(5)-C(6)	118(2)	C(13)-N(5)-C(17)	120.4(18)	N(7B)-C(23B)-C(25B)	108(4)
C(5)-C(6)-C(7)	122(2)	C(13)-N(5)-Fe(1)	119.0(15)	C(23B)-C(25B)-C(27B)	105(4)
C(6)-C(7)-N(3)	119.4(16)	C(17)-N(5)-Fe(1)	120.6(12)	C(27C)-C(25C)-C(23C)	124(6)
C(6)-C(7)-N(7)	121.1(17)	C(18)-N(6)-C(22)	120.1(16)	N(8B)-C(13B)-N(10B)	172(3)
N(3)-C(7)-N(7)	118.8(15)	C(18)-N(6)-Fe(1)	123.2(12)	N(9B)-C(14B)-N(11B)	172(3)
N(4)-C(8)-C(9)	120.0(17)	C(22)-N(6)-Fe(1)	116.3(12)	N(12B)-C(15B)-N(10B)	178(3)
N(4)-C(8)-N(7)	119.8(15)	C(8)-N(7)-C(7)	120.5(15)	N(13B)-C(16B)-N(11B)	172(3)
C(9)-C(8)-N(7)	120.1(16)	C(8)-N(7)-C(23)	121.0(14)	C(8B)-N(4B)-C(12B)	116(2)
C(10)-C(9)-C(8)	119.6(19)	C(7)-N(7)-C(23)	113.8(14)	C(8B)-N(4B)-Fe(2)	126.5(17)
C(10)-C(9)-H(9)	120.2	C(18)-N(8)-C(17)	116.6(14)	C(12B)-N(4B)-Fe(2)	116.0(18)
C(8)-C(9)-H(9)	120.2	C(18)-N(8)-C(24)	119.4(15)	C(3B)-N(3B)-C(7B)	115(2)
C(9)-C(10)-C(11)	122.7(18)	C(17)-N(8)-C(24)	121.4(15)	C(3B)-N(3B)-Fe(2)	118.7(15)
C(12)-C(11)-C(10)	112.3(18)	C(1)-N(9)-C(29)	125.9(19)	C(7B)-N(3B)-Fe(2)	125.9(15)
N(4)-C(12)-C(11)	123.0(18)	C(2)-N(10)-C(30)	122.0(2)	C(7B)-N(7B)-C(8B)	123.9(19)
N(5)-C(13)-C(14)	126(2)	C(30)-N(12)-Fe(2)	162.8(18)	C(7B)-N(7B)-C(23C)	120(2)
C(13)-C(14)-C(15)	116(2)	N(3)-Fe(1)-N(1)	92.2(6)	C(8B)-N(7B)-C(23C)	115(2)
C(14)-C(15)-C(16)	122(2)	N(3)-Fe(1)-N(5)	98.9(5)	C(7B)-N(7B)-C(23B)	116(2)
C(15)-C(16)-C(17)	114(2)	N(1)-Fe(1)-N(5)	88.6(7)	C(8B)-N(7B)-C(23B)	114.6(19)
N(5)-C(17)-N(8)	122.8(16)	N(3)-Fe(1)-N(2)	89.6(6)	C(23C)-N(7B)-C(23B)	114(4)
N(5)-C(17)-C(16)	121.6(17)	N(1)-Fe(1)-N(2)	94.7(7)	C(13B)-N(8B)-Fe(2)	169(2)
N(8)-C(17)-C(16)	115.5(16)	N(5)-Fe(1)-N(2)	170.8(6)	C(14B)-N(9B)-Fe(2)	172.5(16)
N(6)-C(18)-C(19)	119.6(17)	N(3)-Fe(1)-N(6)	179.1(6)	C(15B)-N(10B)-C(13B)	122(2)
N(6)-C(18)-N(8)	120.2(16)	N(1)-Fe(1)-N(6)	88.6(6)	C(14B)-N(11B)-C(16B)	127(2)
C(19)-C(18)-N(8)	120.2(18)	N(5)-Fe(1)-N(6)	80.7(6)	N(9B)-Fe(2)-N(3B)	174.1(8)
C(20)-C(19)-C(18)	121(2)	N(2)-Fe(1)-N(6)	90.8(6)	N(9B)-Fe(2)-N(8B)	89.3(7)
C(19)-C(20)-C(21)	116.9(18)	N(3)-Fe(1)-N(4)	80.5(6)	N(3B)-Fe(2)-N(8B)	91.8(7)
C(22)-C(21)-C(20)	119.5(19)	N(1)-Fe(1)-N(4)	172.7(6)	N(9B)-Fe(2)-N(12)	91.2(7)
N(6)-C(22)-C(21)	121.9(19)	N(5)-Fe(1)-N(4)	91.9(6)	N(3B)-Fe(2)-N(12)	94.6(7)
N(7)-C(23)-C(25)	111.5(17)	N(2)-Fe(1)-N(4)	86.0(6)	N(8B)-Fe(2)-N(12)	92.1(7)
N(8)-C(24)-C(26)	117.6(18)	N(6)-Fe(1)-N(4)	98.7(6)	N(9B)-Fe(2)-N(4B)	95.5(8)
C(27)-C(25)-C(23)	112(2)	C(11B)-C(12B)-N(4B)	123(3)	N(3B)-Fe(2)-N(4B)	78.6(8)
C(28)-C(26)-C(24)	116(2)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	120(3)	N(8B)-Fe(2)-N(4B)	90.9(8)
N(11)-C(29)-N(9)	174(2)	N(4B)-C(8B)-C(9B)	124(3)	N(12)-Fe(2)-N(4B)	172.7(8)
N(12)-C(30)-N(10)	171(3)	N(4B)-C(8B)-N(7B)	115(2)	N(9B)-Fe(2)-O(1)	87.6(6)
C(1)-N(1)-Fe(1)	174.5(17)	C(9B)-C(8B)-N(7B)	119(2)	N(3B)-Fe(2)-O(1)	91.4(6)
C(2)-N(2)-Fe(1)	160.7(16)	N(7B)-C(7B)-N(3B)	116(2)	N(8B)-Fe(2)-O(1)	176.7(6)

Annexe II

C(3)-N(3)-C(7)	117.2(16)	N(7B)-C(7B)-C(6B)	122(2)	N(12)-Fe(2)-O(1)	86.8(6)
C(3)-N(3)-Fe(1)	119.3(12)	N(3B)-C(7B)-C(6B)	122(2)	N(4B)-Fe(2)-O(1)	90.6(7)

Article

Iron(II) Spin Crossover (SCO) Materials Based on Dipyriddy-N-Alkylamine

Taous Houari ^{1,2}, Emmelyne Cuza ¹, Dawid Pinkowicz ³ , Mathieu Marchivie ⁴ , Said Yefsah ² and Smail Triki ^{1,*} 

¹ Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837-29238 Brest CEDEX 3, France; taous.houari@ummto.dz (T.H.); Emmelyne.Cuza@univ-brest.fr (E.C.)

² Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou 15000, Algeria; said.yefsah@ummto.dz

³ Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland; dawid.pinkowicz@uj.edu.pl

⁴ CNRS, University of Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, 87 Av. Doc. A. Schweitzer, F-33608 Pessac, France; Mathieu.Marchivie@icmcb.cnrs.fr

* Correspondence: smail.triki@univ-brest.fr; Tel.: +33-298-016-146

Received: 1 October 2018; Accepted: 21 October 2018; Published: 24 October 2018



Abstract: We present here a new series of spin crossover (SCO) Fe(II) complexes based on dipyriddy-N-alkylamine and thiocyanate ligands, with the chemical formulae [Fe(dpea)₂(NCS)₂] (**1**) (dpea = 2,2'-dipyriddy-N-ethylamine), I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂], (**2**) II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂], and (**2'**) (dppa = 2,2'-dipyriddy-N-propylamine). The three complexes displayed nearly identical discrete molecular structures, where two chelating ligands (dpea (**1**) and dppa (**2** and **2'**)) stand in the *cis*-positions, and two thiocyanato-κN ligands complete the coordination sphere in the two remaining *cis*-positions. Magnetic studies as a function of temperature revealed the presence of a complete high-spin (HS) to low-spin (LS) transition at $T_{1/2} = 229$ K for **1**, while the two polymorphs I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (**2**) and II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (**2'**) displayed similar magnetic behaviors with lower transition temperatures ($T_{1/2} = 211$ K for **2**; 212 K for **2'**). Intermolecular contacts in the three complexes indicated the absence of any significant interaction, in agreement with the gradual SCO behaviors revealed by the magnetic data. The higher transition temperature observed for complex **1** agrees well with the more pronounced linearity of the Fe–N–C angles recently evidenced by experimental and theoretical magnetostructural studies.

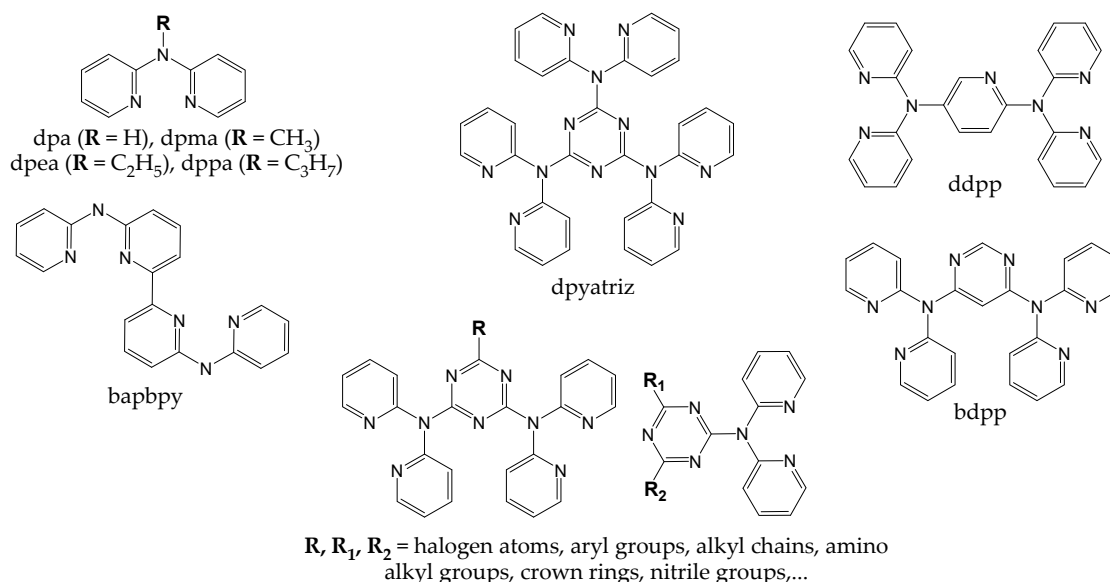
Keywords: Fe(II) complex; dipyriddy-N-alkylamine ligands; high spin (HS); low spin (LS); spin cross-over (SCO); magnetic transition

1. Introduction

The design of new coordination materials exhibiting the spin crossover (SCO) behavior is one of the most relevant challenge in the field of switchable materials [1–15]. In such materials, the spin state can be switched from a high-spin (HS) to a low-spin (LS) configuration through a number of external stimuli such as temperature, pressure, magnetic field, or light irradiation, for complexes involving transition metal ions of d^4 – d^7 electronic configurations [3–14]. However, iron(II)-based SCO complexes, for which the transition takes place between the paramagnetic high-spin (HS) state ($t_{2g}^4 e_g^2$, $^5T_{2g}$, $S = 2$) and the diamagnetic low-spin (LS) state ($t_{2g}^6 e_g^0$, $^1A_{1g}$, $S = 0$) are, by far, the most studied switchable molecular materials [1–14]. From the synthetic point of view, one of the relevant strategies to design original SCO systems is based on the use of appropriate polydentate rigid nitrogen-based ligands and simple anionic entities acting as terminal ligands, such as NCX (X = S, Se, BH₃) anions [16–22] or the more sophisticated ones such as cyanocarbanions exhibiting terminal or poly-bridging coordination

modes [4,7,23–27]. The latter are able to tune the ligand field energy and some SCO characteristics such as the transition temperature.

In the large families of polydentate molecules, the use of the polypyridine-based ligands of different denticities, such as 2,2'-dipyridylamine (dpa) [18,19], tris(2-pyridyl)methane (tpc) [20,28,29], and tris(2-pyridylmethyl)amine (tpma) [21,23,30–33], has allowed the preparation of discrete and extended coordination compounds exhibiting original SCO transitions, allowing to understand more on the SCO phenomenon, such as the origin of cooperativity, the presence of complete or incomplete transitions, and the occurrence of one-step or multi-step behaviors and photo-induced effects. In this context, we have reported, in the last few years, a new series of dinuclear Fe(II) complexes based on the tetradentate tmpa ligand [23] and, more recently, a dinuclear complex and a one-dimensional coordination polymer, both based on the functionalized tris(2-pyridyl)methane (tpc) tripodal ligands and displaying unusual FeN₅S coordination spheres. By experimental and theoretical magnetostructural studies, we have shown in both systems the crucial role of the linearity of the N-bound terminal thiocyanato ligand in the presence of the SCO transition. As a continuation of this research, we have pursued our investigations using the N-functionalized 2,2'-dipyridylamine (dpa) bidentate ligands (see Scheme 1). The two first Fe(II) SCO systems based on the dpa ligands were reported by J. A. Real et al. [18,19]. The first one, [Fe(dpa)₂(NCS)₂], containing two *cis*-thiocyanato-κN ligands, showed an incomplete SCO transition at 88 K, while the second one, Fe(dpa)(NCS)₂]₂bpym (bpym = 2,2'-bipyrimidine, acting as bis-chelating ligand), was reported as a dinuclear Fe(II) neutral complex with a very gradual SCO behavior at 245 K. Inspired by these observations, a few years later, S. Bonnet et al. prepared a new rigid ligand, *N*-(6-(6-(pyridin-2-ylamino)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine (bapbpy, Scheme 1), composed by two directly linked dpa units, likely to induce stronger intermolecular interactions. The latter led to the new Fe(II) complex, [Fe(bapbpy)₂(NCS)₂], exhibiting a two-step SCO transition with an [HS–LS–LS] intermediate phase [22].



Scheme 1. Examples of ligands based on 2,2'-dipyridylamine (dpa), including those used in this work (see dpea and dppa).

With the same objectives, K.S. Murray et al. and P. Gamez et al. [34–50], separately designed triazines containing one, two, or three chelating dpa units and a variety of additional groups, such as halogen atoms, aryl groups, alkyl chains, aminoalkyl and nitriles units, as well as crown groups (see examples in Scheme 1). These sophisticated ligands have led to a variety of SCO materials exhibiting discrete structures generated by two chelating dpa units and two NCX (X = S, Se, BH₃)

acting as *cis*- or *trans*-terminal ligands [34–42], dinuclear complexes [43–45], or 1D coordination polymers in which the Fe(II) metal ions are connected through the central triazine group containing two or three dpa units (see dpyatriz ligand and some examples of its derivatives in Scheme 1) [45–50]. Magnetic investigations revealed various magnetic behaviors ranging from incomplete and gradual transitions to abrupt complete SCO transitions. However, since such sophisticated designed ligands did not result in significantly more cooperative SCO transitions than those obtained using simple dpa or bapbpy ligands [18,19,22], we have examined very recently the design of new Fe(II) SCO systems based on dpa ligands substituted by simple alkyl groups such dpma, dpea, and dppa (see Scheme 1) or by other rigid aryl functional groups such as luminophore units.

In this context, we report in the present work, the synthesis, crystal structures, and magnetic properties of a new series of spin crossover (SCO) Fe(II) complexes, based on dipyridyl-*N*-alkylamine and thiocyanate ligands, with the chemical formulae [Fe(dpea)₂(NCS)₂] (1) (dpea = 2,2'-dipyridyl-*N*-ethylamine), I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2), II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2'), and (2'') (dppa = 2,2'-dipyridyl-*N*-propylamine).

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis

The compound 2,2'-dipyridyl-*N*-ethylamine (dpea) was prepared according to the procedure described in reference [51], while 2,2'-dipyridyl-*N*-propylamine (dppa) was prepared by using a slightly modified procedure, by replacing ethyl iodide by propyl iodide (see Figures S1–S8) [51]. The complexes, [Fe(dpea)₂(NCS)₂] (1), I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2), and II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2'), were prepared, as single crystals, using the slow-diffusion procedure in a fine glass tube (3.0 mm diameter). A solution resulting from the mixture of an aqueous solution of FeCl₂·4H₂O and of an ethanolic solution of dpea ligand was carefully layered onto an aqueous solution of potassium thiocyanate in a 1:2:2 ratio. The infrared spectra showed a strong absorption band pointed at 2049 cm⁻¹ for 1 and at 2057 cm⁻¹ for 2 and 2', which can be assigned to the asymmetric stretching vibration modes ($\nu(\text{CN})$) of the thiocyanato-*N* coordination modes (see Figures S9–S11).

2.2. Crystal Structure Descriptions

Based on the conclusions derived from the thermal variation of the magnetic data, the crystal structures of the [Fe(dpea)₂(NCS)₂] (1) complex and of the two polymorphs I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2) and II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2') were determined at 296 and 170 K. Complexes 1, 2, and 2' crystallized in the *Pna*2₁, *Pccn*, and space *P* $\bar{1}$ space groups, respectively. The pertinent crystallographic data and selected bond lengths and bond angles for the three complexes are depicted in Table S1 and Table 1, respectively. The unit cell parameters of each complex (Table S1) revealed that there was no structural phase transition within the studied temperature range (170–296 K). The following structural descriptions of the molecular structures correspond to 296 K, and the structural modifications induced by cooling up to 170 K will be detailed in the paragraph dealing with structural and magnetic properties relationships. In Figure 1, the molecular structures of the complexes 1, 2, and 2', as well as the asymmetric units of each complex and the FeN₆ coordination environment of the iron (II) ions are depicted. Complexes 1 and 2' display a similar asymmetric unit consisting of an iron metal ion, two 2,2'-dipyridyl-*N*-alkylamine molecules (dpea for 1 and dppa for 2'), and two thiocyanate anions, while compound 2 exhibits an asymmetric unit involving one Fe(II) ion located on a special position, and a thiocyanate anion and a dppa molecule located on general positions. The molecular structures of the three complexes consist of discrete [FeL₂(NCS)₂] (L = dpea (1), dppa (2 and 2')) neutral units, where two chelating ligands (dpea (1), dppa (2 and 2')) stand in the *cis*-positions, and two NCS⁻ anions, acting as thiocyanato-κN ligands, complete the coordination sphere in the two remaining *cis*-positions (Figure 1). In each complex, the iron(II) metal ion exhibits a distorted FeN₆ polyhedron, arising from the coordination of the four pyridine nitrogen atoms (N3, N4, N5, N6 for 1 and 2'; N3, N4, N3^(a),

N4^(a) for **2**) of the two 2,2′-dipyridyl-*N*-alkylamine chelating ligands and from the two nitrogen atoms (N1 and N2 for **1** and **2**′; N1, N1^(a) for **2**) belonging to the two terminal thiocyanato-κN ligands. At room temperature (296 K), the four Fe–N_{pyr} distances in the 2.151–2.204 Å range, are longer than the Fe–N distances corresponding to the terminal thiocyanato-κN ligands (2.102–2.150 Å), as observed in other Fe(II) complexes involving rigid pyridine-based ligands and terminal thiocyanato-κN groups [20,28,29]. The bond angles, depicted in Table 1, deviate considerably from the ideal values (80.05° to 95.22°), as demonstrated by the high values of the Σ distortion parameter [52] (Σ = 45.80° for **1**, 41.08° for **2** and 39.87° for **2**′) summarized in Table 1.

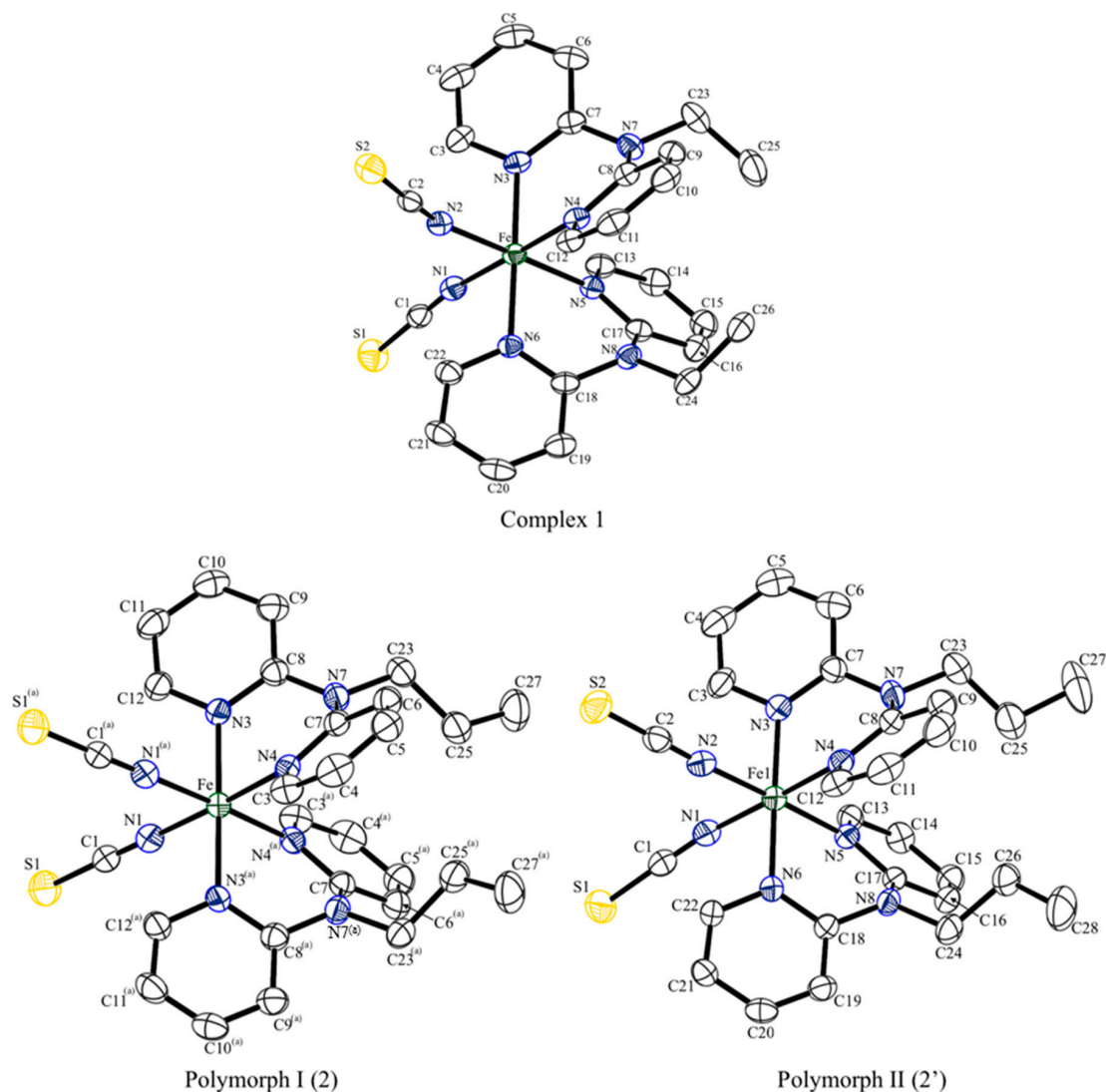


Figure 1. ORTEP drawings (50% probability ellipsoids) [53], showing the molecular structures at 170 K, the atom labelling schemes, and the coordination environments of the iron (II) ions for the three discrete complexes (**1** and the polymorphs **2** and **2**′). Codes of equivalent position: ^(a) $1/2 - x, 1/2 - y, z$.

Table 1. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) and the Σ distortion parameters for the complexes **1**, **2**, and **2'**.

Complex	1		2'		2		
	T/K	296	170	296	170	296	170
Fe–N1	2.150(5)	1.971 (3)	2.123(4)	2.005(3)	Fe–N1	2.137(3)	1.968(2)
Fe–N2	2.102(4)	1.968(3)	2.111(4)	2.004(3)	Fe–N1 ^(a)	2.137(3)	1.968(2)
Fe–N3	2.151(5)	1.983(3)	2.175(3)	2.032(3)	Fe–N3	2.184(3)	1.990(2)
Fe–N4	2.198(4)	1.986(3)	2.184(3)	2.017(3)	Fe–N4	2.204(2)	1.989(2)
Fe–N5	2.179(4)	1.976(2)	2.174(3)	2.019(3)	Fe–N4 ^(a)	2.204(2)	1.989(2)
Fe–N6	2.162(4)	1.978(3)	2.163(3)	2.034(3)	Fe–N3 ^(a)	2.184(3)	1.990(2)
<d _(Fe–N) >	2.157(5)	1.977(3)	2.155(4)	2.018(3)	<d _(Fe–N) >	2.175(3)	1.982(2)
Fe–N1–C1	164.7(5)	171.5(3)	171.6(3)	162.2(3)	Fe–N1–C1	174.8(3)	174.9(2)
Fe–N2–C2	150.7(4)	161.6(2)	155.6(4)	174.2(3)	Fe–N1 ^(a) –C1 ^(a)	174.8(3)	174.9(2)
N1–Fe–N2	94.10(17)	93.36(11)	90.98(15)	89.70(12)	N1–Fe–N1 ^(a)	91.21(17)	90.15(12)
N1–Fe–N3	94.29(18)	92.50(11)	93.75(12)	93.52(11)	N1–Fe–N3	92.75(11)	91.65(8)
N1–Fe–N5	89.94(15)	89.07(10)	89.69(13)	90.02(11)	N1–Fe–N4 ^(a)	89.63(11)	89.44(8)
N1–Fe–N6	89.42(17)	86.98(11)	90.37(12)	87.23(11)	N1–Fe–N3 ^(a)	91.74(11)	87.92(8)
N2–Fe–N3	92.31(17)	88.22(11)	90.28(13)	88.16(11)	N1 ^(a) –Fe–N3	91.74(11)	87.92(8)
N2–Fe–N4	87.28(16)	86.98(11)	90.26(13)	89.40(11)	N1 ^(a) –Fe–N4	89.63(11)	89.44(8)
N2–Fe–N6	93.07(17)	91.23(11)	94.85(13)	92.33(11)	N1 ^(a) –Fe–N3 ^(a)	92.76(11)	91.65(8)
N3–Fe–N4	81.24(17)	86.42(11)	80.52(11)	85.91(11)	N3–Fe–N4	80.27(9)	86.21(7)
N3–Fe–N5	94.29(17)	93.83(11)	94.36(12)	93.73(10)	N3–Fe–N4 ^(a)	95.15(9)	94.22(7)
N4–Fe–N5	89.23(13)	90.63(10)	89.54(12)	90.90(11)	N4–Fe–N4 ^(a)	90.38(13)	91.05(10)
N4–Fe–N6	94.90(15)	94.10(11)	95.22(12)	93.34(10)	N3 ^(a) –Fe–N4	95.15(9)	94.21(7)
N5–Fe–N6	80.05(18)	86.74(11)	80.45(12)	85.78(10)	N3 ^(a) –Fe–N4 ^(a)	80.27(9)	86.21(7)
^b Σ /°	45.80	31.24	39.87	27.66	^b Σ /°	41.08	25.79

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^(a) 1/2 – x, 1/2 – y, z. ^b Σ is the sum of the deviation from 90° of the 12 *cis*-angles of the FeN₆ octahedron [52].

Examination of the crystal packing in the three complexes did not reveal any strong intermolecular contacts. However, since the three complexes exhibit similar molecular structures, in particular the two polymorphs, a short description of the crystal packing for each compound should give the main differences between the complexes and show clearly that the two polymorphs display different crystal packing. In order to get a global view of the intermolecular interactions, Hirshfeld surface [54] was calculated for the three complexes, and the whole interaction map is displayed as fingerprints [55] in Figure 2. On fingerprints, d_i and d_e represent the distance to the surface of one atom respectively inside and outside the surface. Hirshfeld surfaces and fingerprints were drawn by using the crystalexplorer software [56]. In a first approximation, the fingerprints looked similar for the three complexes at room temperature. The main intermolecular interactions are thus of the same nature and consist of hydrogen-like contacts involving the sulfur atoms (corresponding to the couple (d_i , d_e) \approx (1.7, 1.1 Å) on the fingerprints). The main differences between the three complexes involve H–H Van der Waals contacts corresponding to the broad peak at (d_i , d_e) between (1.0, 1.0 Å) for **2'** to (1.2, 1.2 Å) for **2** on the fingerprints; consequently, the crystal structure of **2'** appeared slightly more compact than the others. At low temperature, the fingerprints looked very similar to the corresponding ones at room temperature but with lower (d_i , d_e) couples.

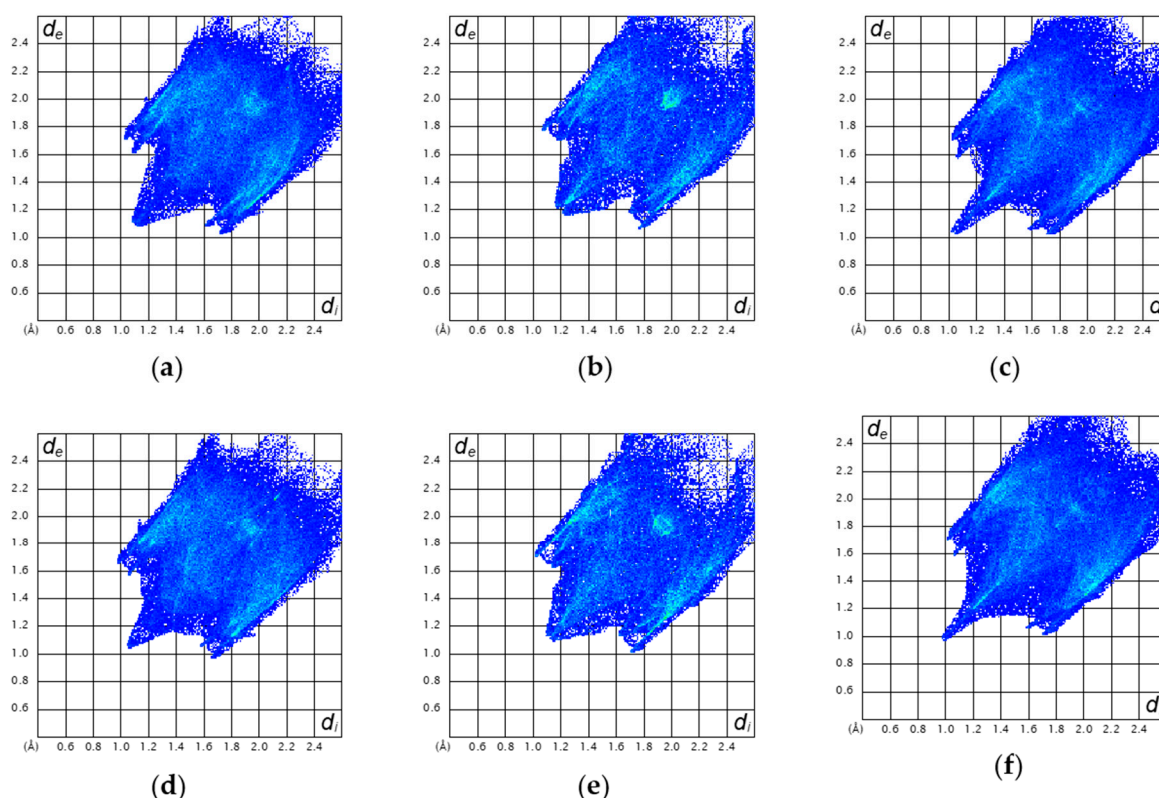


Figure 2. Fingerprints [55] of the intermolecular interactions for (a) **1**, (b) **2**, and (c) **2'** at room temperature (296 K) and for (d) **1**, (e) **2**, and (f) **2'** at 170 K (see text for definitions).

Thus, the intermolecular interactions are of the same nature but slightly shorter because of thermal contraction. This confirmed the absence of a structural transition associated to SCO for the three complexes. The main $S \cdots H$ interactions were found in the three complexes between one sulfur atom and one aromatic hydrogen from the pyridine moiety in meta position to the N atom (corresponding to H6 and H19 for **1** and **2'**, and to H9 for **2**). According to the intermolecular $S \cdots H$ distances (Table 2), which ranged between 2.873 and 3.105 Å, these interactions are weak comparing to those found in others SCO compound containing the NCS anion, such as in the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ series [52,57]. All these complexes should thus show a relatively low cooperativity, explaining the gradual spin conversions revealed by the magnetic data.

Table 2. Intermolecular $S \cdots H$ (Å) and corresponding $S \cdots C$ (Å) distances for compounds **1**, **2**, and **2'**.

	Compound 1		Compound 2		Compound 2'	
	$d(S \cdots C)$	$d(S \cdots H)$	$d(S \cdots C)$	$d(S \cdots H)$	$d(S \cdots C)$	$d(S \cdots H)$
$S1 \cdots H6-C6$ ⁽ⁱ⁾	3.755	2.999	3.769	3.105		
$S1 \cdots H9-C9$ ⁽ⁱⁱ⁾	3.692	3.037	3.811	2.970	3.782	2.898
$S2 \cdots H6-C6$ ⁽ⁱⁱⁱ⁾					3.803	2.886
$S2 \cdots H10-C10$ ^(iv)					3.677	3.028
$S2 \cdots H19-C19$ ^(v)	3.702	2.873				

Symmetry codes: ⁽ⁱ⁾ $-3/2 - x, 1/2 + y, -1/2 + z$ for **1**; $1/2 - x, y, 1/2 + z$ for **2**; ⁽ⁱⁱ⁾ $1/2 + x, -1/2 - y, z$ for **1**; $-1/2 + x, -1/2 + y, 1 - z$ for **2**; $1 - x, 1 - y, 1 - z$ for **2'**; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ $1 - x, 1 - y, -z$; ^(iv) $1 + x, -1 + y, z$; ^(v) $-3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 + z$.

2.3. Magnetic Properties

The susceptibility measurements were performed at 0.1 T magnetic field at variable temperatures in the 2–300 or 2–350 K range for the three complexes. The thermal dependences of the products of

the molar magnetic susceptibility and the temperature ($\chi_m T$) are shown in Figure 3 for complex 1 and in Figure 4 for the two polymorph complexes (2 and 2'). For compound 1, the $\chi_m T$ product of $3.205 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 300 K, slightly higher than the spin only value calculated for an isolated metal ion with $S = 2$ ($3.0 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), agrees well with the expected value for a magnetically isolated Fe(II) ion in the HS state ($S = 2$) (Figure 3) [17–20]. Upon cooling, the $\chi_m T$ value decreased gradually until approximately 250 K and then sharply decreased, reaching a value of $0.024 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 2 K, indicating the presence of a complete and gradual HS to LS transition at $T_{1/2} = 229 \text{ K}$, as also revealed by the thermochromism (yellow at 296 K and red at 150 K) observed on single crystals (see Figure 3). For the two polymorph complexes I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2) and II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (2'), the thermal variation of the $\chi_m T$ products depicted in Figure 4, showed clearly that the two polymorphs exhibited similar magnetic behaviors. For the polymorph 2, the $\chi_m T$ value at 300 K ($3.377 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) was slightly lower than the corresponding value observed for the polymorph 2' ($3.462 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$).

However, in both cases, these values are in agreement with the expected value for a magnetically isolated Fe(II) ion in the HS state [17–20] with g factors of 2.12 and 2.15, respectively. Upon cooling, the $\chi_m T$ value decreased gradually, in both cases, until approximately 260 K and then sharply decreased reaching a value of $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 2 K, indicating the presence of a complete and gradual HS to LS transition which was accompanied, as expected, by a change of color observed for each single crystal (See Figure 4: orange to red for 2, yellow to red for 2'). The two magnetic behaviors were similar and agree well with the presence of complete spin cross-over transitions at almost similar transition temperatures ($T_{1/2} = 211 \text{ K}$ for 2; 212 K for 2'). For the three complexes, the magnetic properties were measured in both cooling and warming modes, but no hysteretic effects were detected.

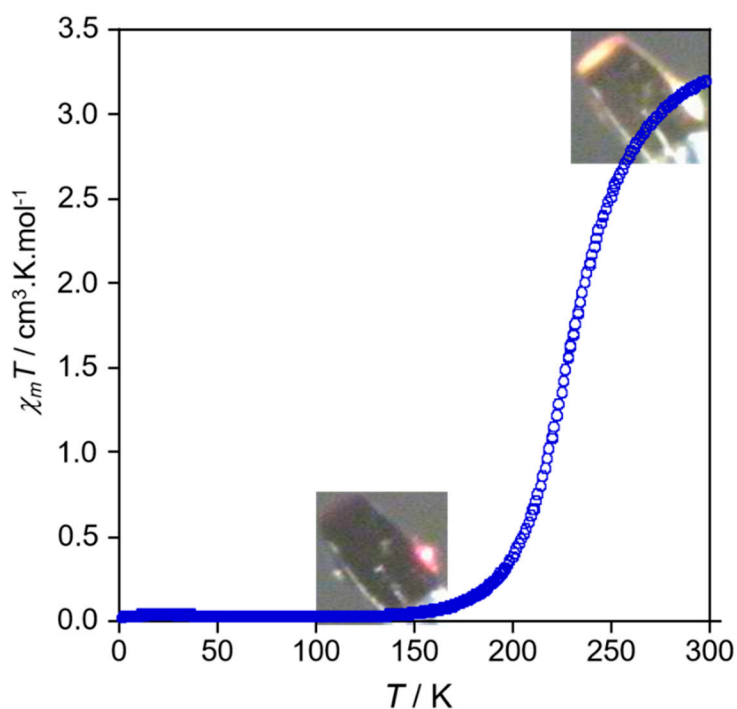


Figure 3. Thermal variation of the $\chi_m T$ product for complex [Fe(dpea)₂(NCS)₂] (1).

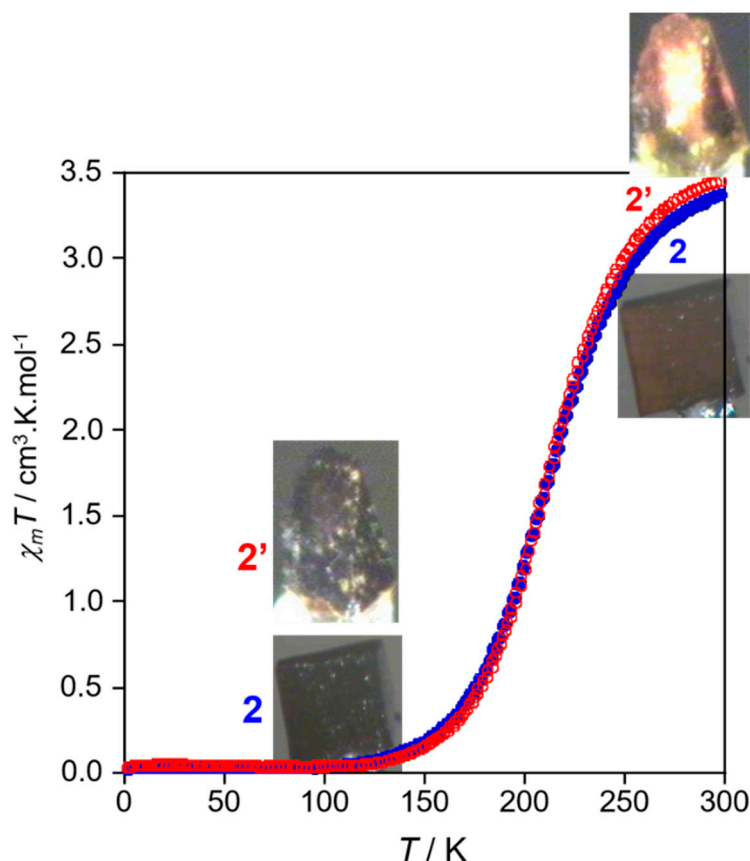


Figure 4. Thermal variation of the $\chi_m T$ product for the two polymorph complexes I-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (**2**) and II-[Fe(dppa)₂(NCS)₂] (**2'**).

2.4. Magneto-Structural Relationships

On the basis of the transition temperatures derived from the magnetic studies above, the crystal structures of **1**, **2**, and **2'** were determined at 170 K. Since the average value of the Fe–L distances (Fe–N) and the distortion parameter (Σ) are highly sensitive to the Fe(II) spin state, these structural parameters will be used in this section to assign the spin state on the Fe(II) centers. Table 1 lists the temperature evolution of the Fe–N bond lengths and selected bond angles (N–Fe–N and Fe–N–C) observed for each complex, as well as the values of the Σ distortion parameter. At room temperature (296 K), the average value of the six Fe–N distances ($\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$): 2.157(5) Å for **1**, 2.175(3) Å for **2**, and 2.155(4) Å for **2'** are in good agreement with the corresponding values observed for the HS Fe(II) ion in a FeN₆ distorted octahedral environment [6,7]. As shown in Table 1, the Fe–N bond lengths constitute the first structural parameter at the origin of the distorted FeN₆ coordination spheres in the three complexes, since the four slightly different Fe–N_{py} distances (2.151–2.198 Å for **1**, 2.184–2.204 Å for **2**, and 2.163–2.184 Å for **2'**) are significantly longer than the two Fe–N distances corresponding to the terminal thiocyanato ligands (2.150(5) Å and 2.102(4) Å for **1**, 2.137(3) Å for **2**, 2.123(4) Å and 2.111(4) Å for **2'**). This metric distortion is strengthened by the values of the N–Fe–N *cis*-bond angles (see Table 1) which deviate considerably from ideal values (80.05° to 95.22°), as demonstrated by the relatively high values of the Σ distortion parameter summarized in Table 1 for the three complexes, at room temperature. The crystal structures derived at 170 K for the three compounds revealed, as expected, significant changes since the six Fe–N distances are substantially smaller ($\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$): 1.977(3) Å for **1**, 1.982(2) Å for **2** and 2.018(3) Å for **2'**) than the corresponding values observed for the HS state at room temperature, suggesting the presence of an LS state of the Fe(II) ion for the three complexes, as revealed by the magnetic data. However, in contrast to the crystallographic data observed at room temperature, the four Fe–N_{py} and the two Fe–N(NCS) distances did not show

significant differences for the LS state (1.968–1.986 Å for **1**, 1.968–1.990 for **2**, and 2.004–2.034 for **2'**), suggesting less distorted FeN₆ environments, as demonstrated by the lower Σ distortion parameters (Table 1). It should be noted that the evolution of the Σ distortion parameter from the HS to the LS state ($\Delta\Sigma$) for the three complexes was rather small (14.5° (**1**), 15.3° (**2**), and 12.2° (**2'**)) [20,52]. This may explain the absence of any photo-induced state in the three compounds. As clearly shown by the structural characterizations, the three complexes displayed a similar discrete mononuclear structure without significant intermolecular contacts, in agreement with gradual switching behaviors, suggesting the absence of any significant cooperative effects. This observation allows to expect almost similar transition temperatures for the three complexes. Effectively, the two polymorph complexes displayed, as expected, similar transition temperatures ($T_{1/2}$ = 211 K for **2**; 212 K for **2'**), while complex **1** exhibited a SCO transition at a higher temperature ($T_{1/2}$ = 229 K). This observation led us to examine other structural parameters within the molecular structure of the complexes, such as the Fe–N–CS bond angles. On the basis of previous experimental and theoretical magnetostructural studies in which some of us suggested that the bent N-bound terminal thiocyanato ligand promotes a weaker ligand field on the Fe(II) ion than the linear configuration [20,29], the examination of the Fe–N–CS angles, summarized in Table 1 for the three complexes, clearly showed that the linearity of the Fe–N–CS angles is more pronounced in complex **2**, exhibiting the highest transition temperature.

3. Experimental Section

3.1. Materials and Instrumentation

All the starting reagents were purchased from commercial sources (Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, Isère, France), Acros (Illkirch, Bas-Rhin, France)), and Alfa Aesar (Zeppelinstraße, Karlsruhe, Germany)) and used without further purification. Deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich and Cambridge Isotope Laboratories. Elemental analyses were performed on a Perkin-Elmer Elemental Analyzer. Infrared (IR) spectra were collected in the range 4000–200 cm⁻¹ on a FT-IR BRUKER ATR VERTEX70 Spectrometer. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on Bruker AMX-400 and AMX-75 spectrometers, and the spectra were referenced internally using residual proton solvent resonances relative to tetramethylsilane (δ = 0 ppm). Magnetic measurements were performed with a Quantum Design MPMS3 SQUID magnetometer in the 2–350 K temperature range. Experimental susceptibility was corrected for the diamagnetism of the constituent atoms of the sample by using Pascal's tables and the diamagnetism of the sample holder.

3.2. Syntheses of the 2,2'-Dipyridyl-N-Alkylamine Ligands

2,2'-Dipyridyl-N-ethylamine (dpea) was prepared according to the procedure described in reference [51], with a yield of 1.777 g, 77%. IR data (ν cm⁻¹): 3068 w, 3052 w, 3001 w, 2973 w, 2929 w, 2869 w, 1640 w, 1582 s, 1560 m, 1466 s, 1420 s, 1320 m, 1263 s, 1137 m, 1046 w, 984 m, 953 m, 922 w, 769 s, 736 m, 699 w, 637 w, 622 w, 573 m, 533 w, 494 w, 406 w. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.30 (3H, t, ³J_{H-H} = 6.8 Hz); 4.30 (2H, q, ³J_{H-H} = 7.2 Hz); 6.90 (2H, t, ³J_{H-H} = 6 Hz); 7.08 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.4 Hz); 7.57 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz); 8.37 (2H, d, ³J_{H-H} = 4.3 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.66 (–CH₃, ethyl); 43.19 (N–CH₂–, ethyl); 114.87 (C=C, aromatic); 116.94 (C=C, aromatic); 137.20 (C=C, aromatic); 148.44 (N=C, aromatic); 157.37 (C=C, aromatic, quat). **2,2'-Dipyridyl-N-propylamine (dppa)** was prepared using a similar procedure as reported for 2,2'-dipyridyl-N-ethylamine (dpea), by replacing the ethyl iodide by the propyl iodide [51]. Yield (0.935 g, 73%). IR data (ν /cm⁻¹): 3420 br, 3068 w, 3052 w, 3007 m, 2961 m, 2872 m, 1640 w, 1582 s, 1558 s, 1529 m, 1465 s, 1419 s, 1377 s, 1321 m, 1276 s, 1236 m, 1142 m, 1106 m, 1050 m, 985 f, 957 m, 938 m, 890 s, 854 w, 768 s, 735 s, 638 w, 619 m, 605 m, 578 m, 531 m, 503 m, 466 w, 433 m. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.96 (3H, t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 1.74 (3H, q, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, ³J_{H-H} = 7.9 Hz); 4.18 (2H, t, ³J_{H-H} = 8 Hz); 6.91 (2H, t, ³J_{H-H} = 5.6 Hz); 7.06 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.4 Hz); 7.58 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz); 8.37 (2H, d, ³J_{H-H} = 4.4 Hz). ¹³C NMR (75 MHz,

CDCl_3 , δ (ppm): 21.62 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 50.12 ($\text{N-CH}_2\text{-}$); 114.84 (C=C , aromatic); 116.91 (C=C , aromatic); 137.19 (C=C , aromatic); 148.57 (N=C , aromatic); 157.88 (C=C , aromatic, quat).

3.3. Preparation of the Fe(II) Complexes $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$ (**1**) and $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ Polymorphs (**2** and **2'**)

$[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$ (1**)**. Single crystals of **1** were prepared using a slow diffusion procedure, in a fine glass tube (3.0 mm diameter): a solution of potassium thiocyanate (12.63 mg, 0.13 mmol) in 1.0 mL of H_2O was placed in the fine glass tube. A second solution (2 mL), containing a mixture of an aqueous solution (1.0 mL) of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13 mg, 0.065 mmol) and an ethanolic solution (1.0 mL) of dpea ligand (25.9 mg, 0.13 mmol), was then carefully added. After three days, yellow prismatic crystals of **1** were formed by slow diffusion at room temperature. CHN analysis: calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$ (**1**): C, 54.7; N, 19.6; H, 4.6. Found: C, 54.9; N, 19.9; H, 4.6. IR data (ν/cm^{-1}): 3108 w, 3079 w, 3031 w, 2980 w, 2939 w, 2861 w, 2087 sh, 2049 s, 1595 s, 1573 s, 1489 w, 1461 s, 1435 s, 1335 s, 1294 m, 1233 m, 1164 m, 1073 m, 1056 m, 1012 m, 910 w, 773 s, 749 s, 642 w, 629 w, 572 m, 507 m, 478 m, 449 m, 421 s. **$[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ polymorphs (**2** and **2'**)**. Using a similar procedure as that described above for **1**, but replacing dpea with dppa (27.7 mg, 0.13 mmol), two single-crystal phases **2** (orange prisms) and **2'** (yellow prisms) formed after two weeks. CHN analysis: calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$ (**2**): C, 56.2; N, 18.7; H, 5.0. Found: C, 56.4; N, 19.1; H, 4.9. IR data (ν/cm^{-1}) polymorph I (**2**): 3073 w, 3032 w, 2974 w, 2866 w, 2086 w, 2057 s, 1638 m, 1595 m, 1489 s, 1464 m, 1455 m, 1431 s, 1344 s, 1305 m, 1278 m, 1234 m, 1167 m, 1138 m, 1112 w, 1079 w, 1060 m, 1032 m, 1009 m, 965 w, 941 w, 914 w, 870 w, 819 s, 786 s, 775 s, 747 m, 643 m, 631 m, 602 m, 526 m, 505 m, 482 w, 472 w, 441 m, 421 m. CHN analysis: calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$ (**2'**): C, 56.2; N, 18.7; H, 5.0. Found: C, 56.5; N, 19.0; H, 4.9. IR data (ν/cm^{-1}) polymorph II (**2'**): 3073 w, 3032 w, 2965 w, 2867 w, 2170 w, 2152 w, 2089 w, 2057 s, 1638 m, 1596 m, 1490 s, 1465 m, 1456 m, 1431 s, 1344 s, 1306 m, 1280 m, 1235 m, 1167 m, 1138 m, 1112 w, 1080 w, 1059 m, 1010 m, 964 w, 941 w, 903 w, 786 s, 775 s, 746 s, 747 m, 642 m, 631 m, 603 m, 528 m, 482 w, 472 w, 441 m, 422 m.

3.4. X-ray Crystallography

Crystallographic studies of compounds **1**, **2** and **2'** were performed at 296 and 170 K. The crystallographic data were collected on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with $\text{Mo K}\alpha$ radiation. For data collections, except for complex **2'**, similar single crystals were used at both temperatures: $0.20 \times 0.18 \times 0.13 \text{ mm}^3$ (**1**); $0.38 \times 0.30 \times 0.23 \text{ mm}^3$ (**2**); $0.14 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$ for **2'** at 296 K and $0.25 \times 0.23 \times 0.16 \text{ mm}^3$ for **2'** at 170 K. All the data collections were performed using 1° ω -scans with different exposure times (50 s and 40 s per frame for **1** at 296 and 170 K, respectively; 10 s per frame for **2** at 296 and 170 K; 50 s and 13 s per frame for **2'** at 296 and 170 K, respectively). The unit cell determinations and data reductions were performed using the CrysAlis program suite on the full set of data [58]. The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses with the Sir97 program [59] and refined on F^2 by weighted anisotropic full-matrix least-square methods using the SHELXL97 program [60]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, while the hydrogen atoms were calculated and therefore included as isotropic fixed contributors to F_c . Crystallographic data including refinement parameters, bond lengths and bond angles, are given in Table S1 and Table 1, respectively.

4. Conclusions

We prepared a new series of spin crossover (SCO) Fe(II) materials based on dipyriddy-N-alkylamine and thiocyanate ligands, with the chemical formulae $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$ (**1**) (dpea = 2,2'-dipyriddy-N-ethylamine), I- $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ (**2**), and II- $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ (**2'**) (dppa = 2,2'-dipyriddy-N-propylamine). All were structurally characterised by single-crystal X-ray diffraction at room temperature (296 K) and at 170 K and by magnetic studies as a function of temperature. Even if they displayed different crystallographic structures, as reflected by their different crystal packing, the three Fe(II) neutral complexes, exhibited almost similar molecular structures, which can be described as discrete mononuclear complexes of the general chemical formula

[FeL₂(NCS)₂], where two L chelating ligands (L = dpea (**1**), dppea (**2** and **2'**)) stand in the *cis*-positions, and the two thiocyanato-κN ligands complete the octahedral environment of the Fe(II) metal ions in the two remaining *cis*-positions. For complex **1**, the thermal variation of the $\chi^m T$ product showed a complete gradual HS–LS spin crossover transition at $T_{1/2} = 229$ K, while the two polymorphs I-[Fe(dppea)₂(NCS)₂] (**2**) and II-[Fe(dppea)₂(NCS)₂] (**2'**) displayed similar magnetic behaviors at lower transition temperatures ($T_{1/2} = 211$ K for **2**; 212 K for **2'**), which is in good agreement with the strong structural changes of the FeN₆ coordination spheres derived from the structural characterizations at room temperature and at 170 K. A careful examination of the intermolecular contacts in the three complexes did not reveal any significant intermolecular interaction, suggesting the absence of significant cooperative effects which agrees well the gradual behaviors shown by the magnetic data. However, complex **1** showed a transition temperature (229 K) clearly different from those observed for the two polymorph complexes ($T_{1/2} = 211$ K for **2**; 212 K for **2'**). Such difference was ascribed to the more pronounced linearity of the Fe–N–CS angles observed for the two polymorphs **2** and **2'**.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4352/8/11/401/s1>. Crystallographic data for the structure reported in this paper were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication Nos. CCDC 1866637 (170 K) and 1866638 (296 K) for **1**; 1866639 (170 K) and 1866640 (296 K) for **2**; 1866641 (170 K) and 1866642 (296 K) for **2'**. A copy of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Author Contributions: The manuscript was written through contributions of all authors. T.H. and E.C. synthesized the ligand and the metal complexes and made the first experimental characterizations. M.M. and S.Y. analyzed the crystal data of the three complexes at room temperature (296 K) and at 170 K. D.P. performed and analyzed the magnetic studies as a function of temperature. S.T. supervised the experimental work and wrote the manuscript to which all the authors contributed.

Funding: This research was funded by the Université de Brest, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Agence Nationale de la Recherche (project BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01) and by the Polish National Science Centre (Project 2016/22/E/ST5/00055).

Acknowledgments: The authors acknowledge the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), the “Université de Brest”, and the “Agence Nationale de la Recherche” (ANR project BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01). DP gratefully acknowledges the financial support of the Polish National Science Centre within the Sonata Bis 6 (2016/22/E/ST5/00055) research project.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Halcrow, M.A. (Ed.) *Spin-Crossover Materials, Properties and Applications*; John Wiley & Sons Ltd.: Oxford, UK, 2013.
2. Gütllich, P.; Goodwin, H.A. (Eds.) *Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; New York, NY, USA, 2004; pp. 233–235.
3. Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover Fe^{II} Material with Exceptional Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 490–494. [[CrossRef](#)]
4. Pittala, N.; Thétiot, T.; Charles, C.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. An unprecedented trinuclear Fe^{II} triazole-based complex exhibiting a concerted and complete sharp spin transition above room temperature. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8356–8359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11652–11661. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Shatruk, M.; Phan, H.; Chrisostomo, B.A.; Suleimenova, A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 62–73. [[CrossRef](#)]
7. Atmani, C.; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C.J. Guidelines to design new spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569. [[CrossRef](#)]

8. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361. [[CrossRef](#)]
9. Shalabaeva, V.; Ridier, K.; Rat, S.; Manrique-Juarez, M.D.; Salmon, L.; Séguy, I.; Rotaru, A.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Room temperature current modulation in large area electronic junctions of spin crossover thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 013301. [[CrossRef](#)]
10. Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205. [[CrossRef](#)]
11. Dugay, J.; Giménez-Marqués, M.; Kozlova, T.; Zandbergen, H.W.; Coronado, E.; van der Zant, H.S.J. Spin switching in electronic devices based on 2D assemblies of spin-crossover nanoparticles. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1288–1293. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. El Hajj, F.; Sebki, G.; Patinec, V.; Marchivie, M.; Triki, S.; Handel, H.; Yefsah, S.; Tripier, R.; Gomez-García, C.-J.; Coronado, E. Macrocyclic-Based Spin-Crossover Materials. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10416–10423. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Baadji, N.; Sanvito, S. Giant resistance change across the phase transition in spin-crossover molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 217201. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E.A.; Coronado, E.; van der Zant, H.S.J. Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545–1549. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Setifi, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Dupouy, G.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C.J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; et al. Magnetic bistability and thermochromism in molecular Cu^{II} chain. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269–1271. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Arroyave, A.; Lennartson, A.; Dragulescu-Andrasi, A.; Pedersen, K.S.; Piligkos, S.; Stoian, S.A.; Greer, S.M.; Pak, C.; Hietsoi, O.; Phan, H.; et al. Spin Crossover in Fe(II) Complexes with N₄S₂ Coordination. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5904–5913. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Matar, S.F.; Guionneau, P.; Guillaume Chastanet, G. Multiscale Experimental and Theoretical Investigations of Spin Crossover Fe^{II} Complexes: Examples of [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 4007–4027. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Gaspar, A.B.; Agustí, G.; Martínez, V.; Muñoz, M.C.; Levchenko, G.; Real, J.A. Spin crossover behaviour in the iron(II)-2,2-dipyridilamine system: Synthesis, X-ray structure and magnetic studies. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4089–4094. [[CrossRef](#)]
19. Gaspar, A.B.; Ksenofontov, V.; Real, J.A.; Gütllich, P. Coexistence of spin-crossover and antiferromagnetic coupling phenomena in the novel dinuclear Fe(II) complex [Fe(dpa)(NCS)₂]₂bpym. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385–391. [[CrossRef](#)]
20. Nebbali, K.; Mekuimemba, C.D.; Charles, C.; Yefsah, S.; Chastanet, G.; Mota, A.J.; Colacio, E.; Triki, S. One-dimensional Thiocyanato-Bridged Fe(II) Spin Crossover Cooperative Polymer With Unusual FeN₅S Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12338–12346. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Paulsen, H.; Grünsteudel, H.; Meyer-Klaucke, W.; Gerdan, M.; Grünsteudel, H.F.; Chumakov, A.I.; Rüffer, R.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A.X. The spin-crossover complex [Fe(tpa)(NCS)₂]. *Eur. Phys. J.* **2001**, *B23*, 463–472. [[CrossRef](#)]
22. Bonnet, S.; Siegler, M.A.; Sanchez Costa, J.; Molnar, G.; Bousseksou, A.; Spek, A.L.; Gamez, P.; Reedijk, J. A two-step spin crossover mononuclear iron(II) complex with a [HS–LS–LS] intermediate phase. *Chem. Commun.* **2008**, 5619–5621. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Milin, E.; Belaïd, S.; Patinec, V.; Triki, S.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Dinuclear Spin-Crossover Complexes Based on Tetradentate and Bridging Cyanocarbonyl Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9038–9046. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, C.J.Y.; Gómez-García, C.J.; Guionneau, P. The Key Role of the Intermolecular π - π Interactions on the Presence of Spin Crossover in Neutral [Fe(abpt)₂A₂] Complexes (A = terminal monoanion N-ligand). *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921–8931. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gomez-Garcia, C.J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J.-F. Photoinduced HS state in the first spin-crossover chain containing a cyanocarbonyl as bridging ligand. *Chem. Commun.* **2009**, *23*, 3404–3406. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

26. Benmansour, S.; Atmani, C.; Setifi, F.; Triki, S.; Marchivie, M.; Gómez-García, C.J. Polynitrile anions as ligands: From magnetic polymeric architectures to spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1468–1478. [[CrossRef](#)]
27. Dupouy, G.; Triki, S.; Marchivie, M.; Cosquer, N.; Gómez-García, C.J.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Lecomte, C.; Asthana, S.; Létard, J.-F. Cyanocarbanion-based spin crossover materials: Photocrystallographic and photomagnetic studies of a new iron(II) neutral chain. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358–9368. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Yamasaki, M.; Ishida, T. First Iron(II) Spin-crossover Complex with an N₅S Coordination Sphere. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 920–921. [[CrossRef](#)]
29. Mekuimemba, C.D.; Conan, F.; Mota, A.J.; Palacios, M.A.; Colacio, E.; Triki, S. On the Magnetic Coupling and Spin Crossover Behavior in Complexes Containing the Head-to-Tail [Fe^{II}₂(μ-SCN)₂] Bridging Unit: A Magnetostructural Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2184–2192. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Park, J.G.; Jeon, I.-R.; Harris, T.D. Electronic Effects of Ligand Substitution on Spin Crossover in a Series of Diiminoquinonoid-Bridged Fe^{II}₂ Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 359–369. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Wei, R.-J.; Li, B.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. Making Spin-Crossover Crystals by Successive Polymorphic Transformations. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1170–1172. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Wei, R.-J.; Huo, Q.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Spin-Crossover Fe^{II}₄ Squares: Two-Step Complete Spin Transition and Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8940–8943. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Li, B.; Wei, R.-J.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. Solvent-Induced Transformation of Single Crystals of a Spin-Crossover (SCO) Compound to Single Crystals with Two Distinct SCO Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1558–1566. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Scott, H.S.; Ross, T.M.; Phonsri, W.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Discrete Fe^{II} Spin-Crossover Complexes of 2,2'-Dipyridylamino-Substituted s-Triazine Ligands with Phenoxo, Cyanophenoxo and Dibenzylamino Functionalities. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 763–777. [[CrossRef](#)]
35. Scott, H.S.; Moubaraki, B.; Paradis, N.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Batten, S.R.; Murray, K.S. 2,2'-Dipyridylamino-based ligands with substituted alkyl chain groups and their mononuclear-M(II) spin crossover complexes. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7845–7857. [[CrossRef](#)]
36. Nassirinia, N.; Amani, S.; Teat, S.J.; Roubeau, O.; Gamez, P. Enhancement of spin-crossover cooperativity mediated by lone pair–p interactions and halogen bonding. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1003–1005. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Wannarit, N.; Roubeau, O.; Youngme, S.; Teat, S.J.; Gamez, P. Influence of supramolecular bonding contacts on the spin crossover behaviour of iron(II) complexes from 2,2'-dipyridylamino/s-triazine ligands. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7120–7130. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Wannarit, N.; Roubeau, O.; Youngme, S.; Gamez, P. Subtlety of the Spin-Crossover Phenomenon Observed with Dipyridylamino-Substituted Triazine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 730–737. [[CrossRef](#)]
39. Scott, H.S.; Ross, T.M.; Batten, S.R.; Gass, I.A.; Moubaraki, B.; Neville, S.M.; Murray, K.S. Iron(II) Mononuclear Materials Containing Functionalised Dipyridylamino-Substituted Triazine Ligands: Structure, Magnetism and Spin Crossover. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 874–882. [[CrossRef](#)]
40. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Neville, S.M.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Polymorphism and spin crossover in mononuclear Fe^{II} species containing new dipyridylamino-substituted s-triazine ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1512–1523. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Wallwork, K.S.; Batten, S.R.; Murray, K.S. A temperature-dependent order-disorder and crystallographic phase transition in a 0D Fe^{II} spin crossover compound and its non-spin crossover Co^{II} isomorph. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10147–10155. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Quesada, M.; Monrabal, M.; Aromí, G.; de la Peña-O'Shea, V.A.; Gich, M.; Molins, E.; Roubeau, O.; Teat, S.J.; MacLean, E.J.; Gamez, P.; et al. Spin transition in a triazine-based Fe(II) complex: Variable-temperature structural, thermal, magnetic and spectroscopic studies. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2669–2676. [[CrossRef](#)]
43. Amooore, J.J.M.; Kepert, C.J.; Cashion, J.D.; Moubaraki, B.; Neville, S.M.; Murray, K.S. Structural and Magnetic Resolution of a Two-Step Full Spin-Crossover Transition in a Dinuclear Iron(II) Pyridyl-Bridged Compound. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8220–8227. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

44. Quesada, M.; de Hoog, P.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Donnadieu, B.; Massera, C.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Reedijk, J. Coordination Dependence of Magnetic Properties within a Family of Related[Fe^{II}₂] Complexes of a Triazine-Based Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1353–1361. [[CrossRef](#)]
45. Neville, S.M.; Leita, B.A.; Offermann, D.A.; Duriska, M.B.; Moubaraki, B.; Chapman, K.W.; Halder, G.J.; Murray, K.S. Spin-Crossover Studies on a Series of 1D Chain and Dinuclear Iron(II) Triazine-Dipyridylamine Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1073–1085. [[CrossRef](#)]
46. Scott, H.S.; Ross, T.M.; Chilton, N.F.; Gass, I.A.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Paradis, N.; Létard, J.-F.; Vignesh, K.R.; Rajaraman, G.; et al. Crown-linked dipyridylamino-triazine ligands and their spin-crossover iron(II) derivatives: Magnetism, photomagnetism and cooperativity. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16494–16509. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Spin crossover in polymeric and heterometallic Fe^{II} species containing polytopic dipyridylamino-substituted-triazine ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2571–2581. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Turner, D.R.; Halder, G.J.; Chastanet, G.; Neville, S.M.; Cashion, J.D.; Létard, J.-F.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Spin Crossover and Solvate Effects in 1D Fe^{II} Chain Compounds Containing Bis(dipyridylamine)-Linked Triazine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1395–1417. [[CrossRef](#)]
49. Neville, S.M.; Leita, B.A.; Halder, G.J.; Kepert, C.J.; Moubaraki, B.; Létard, J.-F.; Murray, K.S. Understanding the Two-Step Spin-Transition Phenomenon in Iron(II) 1D Chain Materials. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10123–10133. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
50. Quesada, M.; de la Peña-O’Shea, V.A.; Aromí, G.; Geremia, S.; Massera, C.; Roubeau, O.; Gamez, P.; Reedijk, J. A Molecule-Based Nanoporous Material Showing Tuneable Spin-Crossover Behavior near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1397–1402. [[CrossRef](#)]
51. Rauterkus, M.J.; Fakih, S.; Mock, C.; Puscasu, I.; Krebs, B. Cisplatin analogues with 2,2-dipyridylamine ligands and their reactions with DNA model nucleobases. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 355–365. [[CrossRef](#)]
52. Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe^{II}L_n(NCS)₂] Complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
53. Farrugia, L.J. ORTEP-3 for Windows—A version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565. [[CrossRef](#)]
54. Spackman, M.A.; Byrom, P.G. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215–220. [[CrossRef](#)]
55. Spackman, M.A.; McKinnon, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378–392. [[CrossRef](#)]
56. Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Wolff, S.K.; Grimwood, D.J.; Spackman, P.R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. *CrystalExplorer17*; University of Western Australia: Crawley, Australia, 2017.
57. Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Towards direct correlation between spin crossover and structural properties in iron II complexes. *Acta Cryst. B* **2003**, *59*, 479–486. [[CrossRef](#)]
58. Oxford Diffraction. *Xcalibur CCD/RED CrystAlis Software System*; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, UK, 2006.
59. Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, C.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G.; Spagna, R. SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115–119. [[CrossRef](#)]
60. Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



Résumé

Ces dernières années de nombreux travaux ont été dédiés aux matériaux à transition de spin qui présentent des potentialités pour le stockage de l'information en raison de leurs propriétés physiques commutables : métastabilité thermique et optique. Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est de concevoir de nouveaux systèmes à transition de spin.

Nous avons envisagé de combiner autour du cation métallique Fe(II), des co-ligands neutres bidentates, d'une part, et des anions d'autre part. Ainsi, ce mémoire est divisé en trois chapitres.

Afin de bien comprendre les objectifs de ce travail, le premier chapitre est consacré à la présentation générale des propriétés des composés à transition de spin du Fe (II) et aux différents paramètres influençant leurs caractéristiques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une série de quatre nouveaux dérivés présentant des architectures originales à base le ligand dpaR et l'anion NCS^- .

Le troisième chapitre a été consacré, à l'association autour du cation métallique Fe(II) de mono-anion polynitrile dca^- et du co-ligand dpaR qui a conduit à quatre nouveaux composés possédant à la fois des structures originales et la propriété de transition de spin.

Mots clés : transition de spin, ligand, anions.

ABSTRACT

In recent years much work has been dedicated to the spin transition materials that have the ability to save information due to their physical commutable properties: thermal and optical metastability. In this context, the target of our work was to design new spin transition systems.

We have decided to combine around the metal cation Fe (II), bidentate neutral co-ligands, on the one hand, and anions on the other hand. Thus, this thesis is divided into three chapters.

In order to understand the objectives of this work, the first chapter is dedicated to presenting general properties of spin transition compounds of Fe (II) and the various parameters influencing their characteristics.

In the second chapter, we presented a series of four new compounds presenting original architectures based on dpaR ligand and the NCS^- anion.

The third chapter was devoted to the association of the metal cation Fe (II) with polynitrile monoanion dca^- and the co-ligand dpaR which led to four new compounds possessing both original structures and the property of spin transition.

Key words : spin transition, ligand, anions.