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

> UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU FACULTÉ DES SCIENCES DÉPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES

Spécialité : CHIMIE

Option : Physico- Chimie Des Matériaux

Présentée Par

NEBBALI Kahina

Sujet :

Conception de matériaux moléculaires magnétiques à base de complexes polymétalliques porteurs de ligands tétra-azotés originaux et de ligands polynitrile

Soutenu publiquement le 27-06-2019, devant le jury composé de :

Mr. GUERMOUCHE Hassan	e Professeur	USTHB, Alger	Président
Mr. YEFSAH Saïd	Professeur	UMM, Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr. TRIKI Smail	Professeur	UBO, France	Co-Rapporteur
Mr. BOUKHEDDADEN Kame	el Professeur	U. de Versailles, France	Examinateur
Mme. DERRIDJ Fazia	Professeur	UMM, Tizi-Ouzou	Examinatrice

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration scientifique entre le laboratoire de Physico-chimie des matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU (UMMTO) et l'UMR CNRS 6521 « Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique » dans le cadre du programme TASSILI et le PHC Maghreb.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur S. YEFSAH pour m'avoir accueillie dans le Laboratoire LPCM et d'avoir dirigé ce travail avec une continuelle disponibilité tout en apportant son expérience et sa rigueur scientifique.

J'adresse ma profonde gratitude à monsieur S. TRIKI, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale (U. B. O) pour avoir co-encadré cette thèse et de m'avoir accueillie dans son laboratoire où j'ai réalisé la totalité de l'expérimentation. Je lui suis sincèrement reconnaissance pour le temps qu'il m'a consacré et pour ses précieux conseils.

Je suis honorée par la présence de Monsieur H. GUERMOUCHE professeur à l'USTHB, je le remercie d'avoir jugé mon travail et d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Je remercie Monsieur K. BOUKHEDDADEN professeur à l'université de Versailles, qui a examiné ce travail et a accepté d'être membre du jury de soutenance. Je tiens également à remercier Madame F. DERRIDJ professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de juger mon travail et d'être membre du jury.

Un grand merci à mes collègues pour leur aide précieuse et amicale et toutes les personnes qui m'ont soutenue moralement.

Je ne remercierai jamais assez ma famille pour son soutien sans faille, ainsi que pour sa compréhension, tout au long de mes années d'études.

TABLE DES MA	ATIERES
--------------	---------

INTRODUCTION GENERALE	10
Références	15
CHAPITRE I : Rappels sur la transition de spin	
I.1. Introduction et rappel historique	17
I.2. Champ cristallin et champ de ligand	17
I.2.1 Champ cristallin octaédrique	18
I.2.2 Etat bas spin et haut spin du Fe(II)	19
I.3. Transition de spin thermo-induite et notion de coopérativité	20
I.4. Aspect thermodynamique	25
I.5. Influence des interactions	28
I.5.1.Systèmes mononucléaires	29
I.5.2.Edifices polymériques	30
I.5.2.1. Réseau 1D	30
I.5.2.2. Systèmes 2D	31
I.5.2.3.Systèmes 3D	32
I.6. Effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)	34
I.7. Effet de la pression sur la transition de spin	36
I.8. Effet du champ magnétique sur la transition de spin	37
I.9. Modifications engendrées par la transition de spin	38
Références	44

Chapitre II :

Étude du système Fe/dpa/Anion polynitrile Anion = tcnome⁻, tcnoef⁻, tcnopr⁻ et tcnsef⁻ et du composé [{Fe(tpc-OMe) (NCS)(μ-NCS) }n]

II.1. Synthèse des anions polynitrile	
II.1.1. Introduction	50
II.1.2. Etapes de synthèse	50
II.1.3. Synthèse des anions tcnome ⁻ , tcnoet ⁻ et tcnopr ⁻	51
II.1.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	53

II.1.5. Caractérisation par résonnance magnétique nucléaire	56
II.2 Cristallogenèse	58
II.3 Etude du système Fe(II) /dpa/tcnome ⁻	60
II.3.1. Cristallogenèse du complexe [Fe (dpa) ₂ (tcnome) ₂]	60
II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des phases 1a et 1b	60
II.3.3. Caractérisation structurale	62
II.3.3.1. Structures cristallines des phases 1a et 1b	63
II.3.3.2. Empilements intermoléculaires	69
II.3.3.3. Interactions à caractère hydrogène	69
II.3.3.4. Etude des recouvrements entre ligands dpa	73
II.3.4. Propriétés magnétiques	75
II.3.5. Relation structure - propriétés magnétiques	79
\mathbf{H} A = \mathbf{E} (\mathbf{H}) / \mathbf{J} = (\mathbf{H}) / \mathbf{J} = (\mathbf{H})	80
II.4 Etude du système $Fe(H)/dpa/ichoet$	80
II.4.1. Cristanogenese du compose $[Fe(II)(dpa)_2(lcnoet)_2]$ II.4.2. Caractérisation par apactroscopia infrarousa	80
II.4.2. Caractérisation structurale	82
II 4 4 Empilements intermoléculaires	89
II $4 4 1$ Interactions à caractère hydrogène	89
II 4 4 2 Etude des recouvrements entre ligends dra dans 2 et 3	95
II 4 5 Propriétés magnétiques des phases 2 et 3	95
II.4.6 Relation structure-propriétés magnétiques	101
II 5 Etude du quetème Ee(II)/dre/tenenr ⁻	101
II.5 Etude du systeme re(II)/dpa/tenopi	102
II.5.1. Cristanogenese du systeme $[Fe(II)(dpa)_2(tcnopr)_2]$	102
II.5.2. Caracterisation par spectroscopie infrarouge	102
II.5.3. Caractérisation structurale	105
II.5.4. Empilements intermoléculaires	110
II.5.4.1. Interactions à caractère hydrogène	110
II.5.4.2. Etude des recouvrements entre ligands dpa	115
II.5.5. Propriétés magnétiques des composés 4a et 4b	116
II.5.6. Relation structure - propriétés magnétiques	122

II.6. Etude du système [Fe(II)/dpa/tcnset	122
II.6. 1. Synthèse des anions	122
II.6. 2. Cristallogenèse du complexe [Fe(dpa) ₂ (tcnset) ₂]	126
II.6. 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	127
II.6. 4. Caractérisation structurale	129
II.6.4.1. Structure cristalline	130
II.6.5. Empilements intermoléculaires	135
II.6.5.1 Interactions à caractères hydrogène	135
II.6.5.2. Interactions à caractère π	137
II.6.6. Propriétés magnétiques du composé 5	138
II.6.7. Relation structure et propriétés magnétique	142
II.6.8. Comparaison entre les systèmes Fe/dpa/tcnoet et Fe/dpa/tcnset	142
II.7. Etude du système Fe II/tpc-OMe/ NCS ⁻	145
II.7.1. Synthèse et caractérisation du ligand tpc-OMe	146
II.7.2.Synthèse et cristallogenèse du composé [{Fe(tpc-OMe) (NCS)(µ-NCS) }n]	146
II.7.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	147
II.7.4. Etude structurale	147
II.7.5. Empilement moléculaire	149
II.7.6. Caractérisation thermique du composé 6	150
II.7.7. Propriétés magnétiques du composé 6	151
II.7.8. Effet LIESST pour le composé 6	152
II.7.8. Relation structure-propriétés magnétiques	153
Références	155
Conclusion	158
Partie expérimentale	162
Annexe	181

FORMULAIRE

Ligands des composés du mémoire

Abbréviation	Nom	Formule
KtcnoMe	Le monoanion 1,1,3,3- tétracyano-2- méthoxypropénure de potassium	$\mathbf{K}^{+}\begin{bmatrix}\mathbf{O} & \mathbf{C}\mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{N}\mathbf{C} & \mathbf{C}\mathbf{N} \\ \mathbf{C}\mathbf{N} & \mathbf{C}\mathbf{N} \end{bmatrix}$
KtcnoEt	Le monoanion 1,1,3,3- tétracyano-2- éthoxypropénure de potassium	K CH2-CH3 NC CN CN CN
KtcnoPr	Le monoanion 1,1,3,3- tétracyano-2- propoxypropénure de potassium	K CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ NC CN CN CN
KtcnsEt	Le monoanion 1,1,3,3- tétracyano-2- éthylsulfanylpropénure de potassium	K CH ₂ -CH ₃ NC CN CN CN
dpa	Co-ligand 2,2- dipyridylamine	H N N N
tpc-OMe	Co-ligand tris(2- pyridyl)metoxymethane	

Ligands des composés référencés

Abréviation	Nom	Formule
bpym 2,2'-bipyrimidine		$\left<\!$
bipy	4,4'bipyridine	N
abpt	4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)- 1,2,4-triazole	N-N N N N N NH ₂
ьрр	2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine	N-N N-N
btr	4,4-bis-1,2,4-triazole	
btzp	1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane	$ \begin{array}{c} $
Htrz	1,2,4-4H-triazole	
ptz	1-propyltétrazole	$N = N - CH_2 CH_3 CH_3$

INTRODUCTION GENERALE

A notre époque, la technologie ne cesse de progresser. Dans l'industrie électronique, la réduction de la taille des composants tout en augmentant leurs capacités reste un défi majeur. Cependant, à une certaine échelle de miniaturisation, les propriétés physiques recherchées risquent d'être modifiées, et parfois pour des raisons techniques de fabrication il n'est plus possible d'atteindre la taille souhaitée. Ces limitations ont orienté les chercheurs vers le domaine de l'électronique moléculaire.

Dans ce contexte, des études approfondies ont été menées pour la conception, la synthèse et la compréhension des matériaux moléculaires à transition de spin, qui ont révélé un fort potentiel dans le stockage de l'information.^[1]

Le phénomène de transition de spin se manifeste dans les complexes de métaux de transition dont la configuration électronique allant de d⁴ à d⁷. Selon la force du champ de ligands, on observe un état haut spin (HS) et un état bas spin (BS). Quand l'énergie d'appariement *P* des électrons *d* est proche du champ de ligands, le passage d'un état à l'autre est possible, sous l'influence d'une contrainte extérieure : une variation de température, une irradiation lumineuse, l'application d'une pression, d'un champ magnétique intense.

Les complexes de Fe(II) de configuration d⁶ dans un environnement pseudo-octaédrique de type [FeN₆] sont les plus étudiés. Dans ces composés, l'état BS (S=0, ${}^{1}A_{1g}$) est diamagnétique, et l'état HS (S=2, ${}^{5}T_{2g}$) est paramagnétique.

Le changement de l'état de spin s'accompagne de modifications structurales de la molécule telle que les distances métal-ligand, un changement de volume. Une modification des propriétés magnétiques est également enregistrée. Un changement de couleur peut être également observé, cette propriété offre des potentialités dans les dispositifs d'affichage.^[2]

La transition de spin s'accompagne également d'une distorsion moléculaire qui affecte tout le réseau, on parle alors d'élasticité du système.

La coopérativité dans ces matériaux dépend de l'élasticité et de la capacité du centre métallique à influencer l'état de spin des autres centres plus proches. Elle augmente avec la force des interactions intermoléculaires, ce qui influe directement sur les caractéristiques de la transition de spin.

Selon la coopérativité, la transition est graduelle puis abrupte, et enfin abrupte avec une boucle d'hystérésis, si les interactions sont très fortes. ^[3] Dans le dernier cas il y a une bistabilité moléculaire et magnétique qui confère au matériau sa capacité de stocker l'information.^[1,2]

Actuellement, de nombreux matériaux moléculaires à transition de spin ont été synthétisés et décrits dans la littérature, plusieurs sont à base de ligands anioniques et de co-ligands neutres pontants ou chélate.

Les complexes de Fe(II) comportant le co-ligand chélate 2,2'-dipyridylamine (dpa) (Figure 1) et des ligands anioniques, ont été explorés en raison de leurs propriétés magnétiques originales. Cependant, jusqu'à maintenant l'étude est limitée aux complexes obtenus avec des mono-anions simples tels que NCS^{- [4,5]}, dca^{- [5]} (anion dicyanamide) ou $ClO_4^{- [6]}$.



Figure 1. Ligand 2,2'-dipyridylamine (dpa).

Ces composés ont des structures mononucléaires discrètes, avec de faibles interactions intermoléculaires, et des transitions de spin assez graduelles. On cite l'exemple de $[Fe(dpa)_2(NCS)_2]$, 0.5 H₂O (Figure 2. (a)). Il n'y a pas de liaisons hydrogène entre les entités. Il n'y a pas d'interactions π , uniquement de faibles interactions intermoléculaires de type van der Waals. Les cations Fe(II) s'empilent en zig-zag, formant des chaînes qui incluent des molécules de même chiralité (Figure 2. (b)).^[5]



Figure 2. (a). Structure moléculaire du complexe [Fe(dpa)₂(NCS)₂]. 0.5 H₂O .(b) empilement moléculaire.^[5]

Ce composé présente une transition de spin graduelle et incomplète, au dessous de 70 K plus de 50% des molécules sont à l'état HS (la décroissance de χ_m T au dessous de 25 K est due à l'écart d'énergie à champ faible ou effet ZFS (Zéro- Field Splitting) pour les ions Fe(II) qui restent à l'état HS). (Figure 3).



Figure 3. Propriétés magnétique du complexe [Fe(dpa)₂(NCS)₂]. 0.5 H₂O.^[5]

Afin de substituer dans ces complexes les mono-anions tels que NCS⁻, dca⁻ et ClO₄⁻, des anions polynitrile ayant l'oxygène et le soufre comme hétéroatome ont été synthétisés au laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique (UBO). Ils sont dotés d'un système d'électrons π hautement conjugué et de géométrie et charges très variées (Figure 4).



Figure 4. Exemples d'anions polynitrile synthétisés au laboratoire sous forme de sels de potassium.

Ces anions en l'absence de co-ligand ont conduit par leurs modes de coordination variés à des architectures originales ^[7], néanmoins les composés obtenus présentent de faibles interactions magnétiques. La combinaison de ces anions avec des co-ligands tels que la bpym ou abpt a engendré des complexes présentant des propriétés magnétiques très intéressantes ^[8,9].

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la conception de nouveaux systèmes de Fe(II) à transition de spin, basés sur les ligands bidentates tel que le 2-dipyridylamine (dpa) ou tridentates de type tris(2-pyridyl) méthane fonctionnalisés (tpcR, $R = OCH_3$). Ces derniers sont associés à des anions simples tels que le thiocyanate (NCS⁻) ou à des anions plus sophistiqués, tels que les anions polynitrile.

Dans une première étape, une série de complexes neutres, de formule générale $[Fe(dpa)_2(tcnXR)_2]$ ($[tcnXR]^-$ = anion polyntrile, X = O, S ; R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇), a été préparée. L'objectif étant d'étudier l'influence d'une part de la denticité (d) des ligands polypyridiniques (dpa (d = 2), tpcR (d = 3)) et d'autre part l'effet de la longueur de la chaine alkyle des anions $[tcnXR]^-$ utilisés sur les structures moléculaires et supramoléculaires, et par conséquent, sur les caractéristiques de la transition de spin.

Dans une seconde étape, nous avons orienté nos investigations vers un système faisant intervenir un ligand plus volumineux et plus contraint tel que le tris(2pyridyl)méthoxyméthane(tpcOMe), se distinguant par trois groupements pyridiniques coordinants. Cette extension nous a conduit à un polymère de coordination monodimensionnel, de formule [Fe(tpcOMe)(NCS)(μ -NCS)]_n, générée par le mode de coordination pontant du ligand NCS⁻. Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation du phénomène de transition de spin en mettant l'accent sur son aspect coopératif. Nous avons fait également le point sur les paramètres structuraux qui sont influencés par l'état de spin de ces matériaux, et nous avons présenté les principaux résultats récents obtenus dans ce domaine de recherche.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude de la série de complexes $[Fe(dpa)_2(A)_2]$, (A= Anion polynitrile : tcnome⁻, tcnoet⁻ et tcnopr⁻). Nous avons étudié aussi le système $[Fe(dpa)_2(tcnset⁻)_2]$, dans lequel on a introduit le tcnset⁻ en remplacement du tcnoet⁻. Le composé tcnset⁻ est un anion qui inclut le soufre comme hétéroatome au lieu de l'oxygène et dont la structure carbonée est similaire à celle du tcnoet⁻.

A la fin de ce chapitre, nous avons étudié un autre complexe de Fe(II) construit à partir d'un monoanion simple et d'un co-ligand neutre. Il s'agit du composé $[{Fe(tpc-OMe)(NCS)(\mu-NCS)}n]$. Il inclue le ligand tpc-OMe (Figure 5), possédant trois cycles pyridine qui peuvent se coordiner au métal via les atomes d'azote possédant des doublets libres, et présentant une bonne flexibilité.



Figure 5. Ligand OR -Tris(2-pyridyl) méthane (R = Me) (tpc-OMe).

Les complexes obtenus pour l'ensemble de ces systèmes ont fait l'objet d'études par spectroscopie IR, RMN, DRX. Leurs propriétés magnétiques ont été également étudiées, un lien entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques a été observé. Enfin nous avons conclu ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus et leurs apports significatifs sur ce nouveau thème de recherche puis nous avons présenté quelques perspectives.

Références bibliographiques

[1] O. Khan et C. Jay Martinez, Science, **1998**, 279, 44-48.

[2] O. Khan, J. Cröber et C. Jay, adv. Mater, 1992, 4, 718.

[3] E. König, Progress inorganic chem, 1987, 35, 527.

[4] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, J.A. Real, P. Gutlich, *Chemical Physics Letters*. 2003, 373, 385-391

[5] A.B. Gaspar, G. Agustı', V. Martı'nez, M.C. Mun^oz, G. Levchenko, J. A. Real, *Inorganica Chimica Acta*. **2005**, 358,4089-4094.

[6] A.W. Addison, S. Burman, C.G. Wahlgren, O. A. Rajan, T.M. Rowe, E. Sinn, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1987**,2621-2630.

M. Decoster, J. E Guerchais, Y. Le Mest, J. Sala-Pala, S. Triki, Polyhedron 1996, 15, [7] 195-202; M. Decoster, F. Conan, M. M. Kubicki, Y. Le Mest, P. Richard, J. Sala-Pala, L. Toupet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1997, 265-271; S. Triki, J. Sala-Pala, A. Riou, P. Molinie, Synth. Met. 1999, 102, 1472-1473 ; S. Triki, J. Sala-Pala, M. Decoster, P. Molinie, L. Toupet, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 113-115; S. Triki, F. Thétiot, J. R. Galan-Mascaros, Sala-Pala, J. Dunbar, K. R. New J. Chem. 2001, 25, 954-958 ; F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, J. Chem. Soc, Dalton Trans. 2002, 1687-1693 ; F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, Polyhedron 2003, 22, 1837-1843; F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, S. Golhen, Inorg. Chim. Acta 2003, 350, 314-320 ; J. R. Galan-Mascaros, F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, K. R. Dunbar, J. Phys. IV 2004, 114, 625-626 ; F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, J.R. Galan-Mascaros, J. M. Martinez-Agudo, K. R. Dunbar, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 3783-3791; F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, Synth. Met. 2005, 153, 481-484; F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, S. Golhen, Inorg. Chim. Acta 2005, 358, 3277-3282; S. Triki, F. Thétiot, F. Vandevelde, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, Inorg. Chem. 2005, 44, 4086-4093; E. Lefebvre, F. Conan, N. Cosquer, J.M. Kerbaol, M. Marchivie, J. Sala-Pala, M. M. Kubicki, E. Vigier, C. J. Gomez-Garcia, New J. Chem. 2006, 30, 1197-1206; F. Setifi, A. Bouchama, J. Sala-Pala, J.Y. Salaun, S. Triki, Inorg. Chim. Acta 2006, 359, 3269-3274; S. Benmansour, F. Setifi, S.Triki, J.Y. Salaun, F. Vandevelde, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, T. Roisnel, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 186-194.

[8] C. Athmani. Thèse de doctorat, université de Bretagne occidentale, 2011.

[9] G. Dupouy. Thèse de doctorat, université de Bretagne occidentale, 2008.

CHAPITRE I :

Rappels sur la transition de spin

I.1. Introduction et rappel historique

La transition de spin peut être observée dans les métaux de transition à configuration électronique d⁴ à d⁷ introduits dans des complexes de symétrie octaédrique. Elle se produit, lorsque la force du champ de ligands est du même ordre que l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d. C'est le cas des cations Fe(III) ^[1,2], Co(II) ^[3], Co(III) ^[4], Mn(II) ^[5], Mn(III) ^[6], Cr(II) ^[7] et Fe(II) ^[8,9]. Ce dernier est le plus étudié en raison des propriétés originales et la diversité observée dans ses complexes.

Sous l'effet d'une contrainte extérieure (variation de température, une irradiation lumineuse, une pression, l'application d'un champ magnétique,), le cation métallique subit une modification de l'état de spin.

Ce phénomène a été observé pour la première fois en 1931 dans le complexe fer(III)tris(dithiocarbamate) par L. Cambi et L. Szegö ^[1]. Ces chercheurs ont expliqué le changement des propriétés dans ce composé par l'existence de deux isomères magnétiques. C'est en 1956 que la notion « d'équilibre de spin » est évoquée par Griffith dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde ^[10]. Pus tard en 1959, Balhausen et Liehr expliquèrent l'équilibre de spin de certains complexes tétracoordinés du Ni(II) par le faible écart énergétique existant entre les niveaux triplet et singulet plutôt qu'un changement de conformation ^[11]. Ils soupçonnèrent que la conversion de spin est provoquée par une variation de température qui entraîne le peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. En 1961, cette hypothèse est vérifiée grâce au suivi du moment magnétique du composé [Co(PdAdH)₂]I₂ (PdAdH = 2,6-pyridindialdihydrazone) en fonction de la température ^[12]. En 1964 Baker et Bobonich mirent en évidence la première transition de spin d'un composé de Fe(II) à l'état solide avec le complexe [Fe(phen)₂(NCS)₂] ^[13] et Ewald et *al* ^[2] ont introduit la notion de « spin crossover ; *SCO* » (transition de spin), dans le cadre de la théorie du champ de ligands, pour un changement d'état de spin.

I.2. Champ cristallin et champ de ligand

La théorie du champ cristallin est fondée sur les interactions purement électrostatiques entre le cation métallique central et les ligands qui l'entourent, qui sont soit ioniques, ou ayant des doublets libres.

I.2.1. Champ cristallin octaédrique

Dans le cation métallique libre, les cinq orbitales *d* sont dégénérées. Lorsqu' il est au centre d'un champ sphérique de charges négatives, la répulsion entre ce champ et les électrons des orbitales *d* augmente leur énergie tout en restant dégénérées. S'il est entouré de six ligands formant un environnement octaédrique, il y aura levée de dégénérescence, en niveaux de symétrie t_{2g} triplement dégénérés et en niveaux de symétrie e_g doublement dégénérés. Le niveau t_{2g} inclut les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , qui pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands, leur énergie est donc abaissé (orbitales stabilisées). Le niveau e_g inclut les orbitales d_z^2 et $d_x^2 - y^2$ qui sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales duit une répulsion plus forte de la part de ces ligands, leur énergie est alors augmentée (orbitales déstabilisées). La différence d'énergie entre t_{2g} et e_g correspond à l'éclatement du champ cristallin octaédrique noté Δo (Figure 1).



Figure 1. (a) Les orbitales d et leurs orientations dans un environnement octaédrique.(b) Levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ octaédrique.

1.2.2. État bas spin et haut spin du Fe(II)

L'ion libre Fe(II) présente une configuration électronique [Ar] $3d^6$. Lorsque celui-ci est dans un complexe octaédrique, la levée de dégénérescence des orbitales *d* entraîne deux configurations possibles. Selon les valeurs relatives du champ de ligand Δo et de l'énergie d'appariement, Π on a :

- Π > Δο (champ cristallin faible) : les électrons d se répartissent sur les orbitales t_{2g} et e_g selon la règle de Hund du maximum de spins parallèles S = 2 et la configuration électronique énergétiquement favorable est celle de l'état HS paramagnétique ⁵T_{2g} (t_{2g})⁴ (e_g)².
- Π < Δο (champ cristallin fort) : les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} de plus basse énergie. S = 0 et le complexe est dans l'état BS diamagnétique ¹A_{1g} (t_{2g})⁶ (Figure 2).



Figure 2. États électroniques de l'ion Fe(II) sous l'influence d'un champ de ligands en symétrie octaédrique.

I.3. Transition de spin thermo-induite et notion de coopérativité

La variation de température est le moyen le plus utilisé pour induire une transition de spin. Il sert le plus souvent de référence pour les autres moyens d'induction de la transition de spin. Les courbes ci-dessous représentent l'évolution de la fraction de cations métalliques dans l'état haut spin notée γ_{HS} , en fonction de la température T, ou la variation thermique du produit $\chi_m T$ avec χ_m : susceptibilité magnétique molaire.

On définit T_{1/2} la température à laquelle 50 % des molécules sont à l'état haut spin et 50 % à l'état bas spin. Lorsque S =2, la fraction des entités Fe(II) à l'état HS γ_{HS} est égale à 100% et le produit $\chi_m T = 3$ lorsque g =2 selon la loi $\chi_m T = g_s^2 S(S+1)/8$, g étant le facteur de Landé. Lorsque S = 0, la fraction des entités Fe(II) à l'état HS γ_{HS} est égale à 0 % ou bien γ_{BS} égale à 100% et le produit $\chi_m T = 0$ (Figure 3).



Figure 3. Représentation schématique d'une courbe de transition de spin pour l'ion Fe(II)



Les comportements rencontrés à l'état solide sont représentés dans la Figure 4.

Figure 4. Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température.

a) Transition de spin graduelle

La caractéristique de la transition de spin dépend de la coopérativité du système ^[14]. Une transition graduelle est observée dans les systèmes peu coopératifs où les centres métalliques sont en faible interaction. Par conséquent, chaque cation subit la transition de spin indépendamment de son voisin. Ce type te transition a été observé dans la famille des composés, $[Fe(L)_3](NO_3)_2$, $[Fe(L)_3](NO_3)_2$. H₂O et $[Fe(L)_3](ClO_4)_2$ avec L = 2-(2'-pyridyl)benzimidazole ^[15].

b) Transition de spin abrupte

La transition abrupte est rencontrée dans les systèmes coopératifs, ayant de fortes interactions, la première transition de ce type a été observée dans le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]^{[13]}$ (phen = 1,10-phénanthroline) (Figure 5).



Figure 5. Structure et comportement magnétique du composé [Fe(phen)₂(NCS)₂].

c) Transition de spin avec hystérésis

L'hystérésis thermique est observée dans les matériaux présentant de fortes interactions à longue distance. Ces systèmes sont dits fortement coopératifs. Elle peut également être associée à un changement de phase cristallographique, à la modification de la nature d'un même système tel que le départ d'une molécule de solvant, « hystérésis apparente » ^[16]. L'hystérésis confère au matériau son principal intérêt dans le stockage de l'information, la première hystérésis a été décrite en 1976 par E. König et G. Ritter pour le complexe $[Fe(4,7-(CH_3)_2-phen)_2(NCS)_2]$ ^[17].

d) Transition de spin en deux étapes

La transition de spin en deux étapes est caractérisée par l'apparition de trois plateaux. La courbe $\chi_m T= f(T)$ indique que le plateau de haute température correspond à 100% de molécules HS dans le cristal. Le plateau intermédiaire correspond à 50% de molécules HS et 50 % à BS. Le plateau de basse température correspond donc à 100% de BS. Ce comportement a été observé pour la première fois dans un complexe de Fe(III) ^[18]. Le premier composé de Fe(II) présentant une transition de ce type est le [Fe(2-pic)₃] Cl₂.EtOH ^[19] (2-pic = 2-picolylamine). Plus tard, une étude par diffraction de RX a montré que l'origine de la transition en deux étapes dans ce composé est une transition de phase structurale ^[20]. C'est le cas également pour [Fe (5-NO₂-sal-N (1,4,7,10))] ^[21] (5-NO₂-sal-N (1,4,7,10) =1,10-bis(5-nitrosalicylaldehyde) -1,4,7,10-tétraazadécane O, O', N, N', N''', N''') qui présente une

transition de spin en deux étapes avec deux boucles d'hystérésis ^[22] (Figure 6), ainsi que le composé $[Fe(bpp)_2]$ -(NCS)₂.H₂O ^[23] (bpp =2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine).



Figure 6. χ_m T en fonction de la température pour [Fe-5NO₂-sal-N(1,4,7,10)]^[22].

La transition en deux étapes peut être également associée à un phénomène d'ordredésordre c'est le cas dans le dérivé [Fe(Hpy-DAPP)] (BF4)2^[24], (DPPA= (bis(3-aminopropyl) (2-pyridylmethyl) amine). Elle peut apparaître aussi dans des composés qui présentent deux sites de Fer symétriquement indépendants^[25], illustré dans le composé [Fe(btr)₃] (ClO₄)2^[26] (btr = 4,4-bis-1,2,4-triazole).

e) Transition de spin incomplète

La transition de spin incomplète est liée à la cinétique de transition. A basse température, la cinétique de transition $HS \rightarrow BS$ est très lente, si bien qu'un blocage de l'état haut spin par un pseudo-effet de trempe (phénomène de « spin freezing ») ^[27] est observé. Ce type de transition peut également 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 sur tout l'intervalle de température. Ainsi un fort résidu HS est enregistré à basse température.

La nature de la coopérativité dans les composés à TS du Fer(II) a été décrite sous de nombreuses versions ^[28-34]. Deux effets ont été évoqués : un effet électronique et un effet stérique. Dans le cas d'effets électroniques, l'information de coopérativité est transmise d'une molécule à l'autre grâce au couplage entre les électrons et le système de phonons.

Ce couplage provoque des vibrations ^[31] intra et intermoléculaires, il se forme alors des domaines de même état de spin. Plus la taille de ces domaines est importante, plus la transition est abrupte, et une hystérésis est généralement observée.

Pour les effets stériques qui sont liés à l'élasticité ^[35,36], on évoque les interactions entre les molécules à longue distance. Les centres métalliques non isolés, sont assimilés à des sphères reliées par des ressorts, ce qui schématise le réseau moléculaire. Lors de la transition de spin, un changement du volume de la sphère de coordination se produit, une pression interne est alors engendrée, elle affecte l'ensemble du réseau cristallin; ceci traduit la coopérativité du réseau moléculaire.

I.4. Aspect thermodynamique

La transition de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces, BS et HS, régi par la variation d'enthalpie libre ΔG .

$$\Delta G_{BS \to HS} = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T \Delta S \qquad (équation 1)$$

La variation d'enthalpie, ΔH , en première approximation est directement liée à la distribution électronique (ΔH_{el}) estimée à 12000 J.mol⁻¹ ^[37,38]. La variation d'enthalpie, ΔS est comprise entre 48 et 90 J.K⁻¹.mol⁻¹. Elle a une contribution électronique (ΔS_{el}) et vibrationnelle (ΔS_{vib}) ^[39]. L'entropie électronique représente 30 % et l'entropie vibrationnelle 70 %. Cette dernière est attribuée aux vibrations intramoléculaires (élongation des liaisons Fer-ligand, déformation des angles N-Fe-N)^[40,41]. Les vibrations intermoléculaires sont, souvent négligeables.

La transition BS \rightarrow HS s'accompagne d'une augmentation de l'entropie. La température d'équilibre $T_{1/2}$ caractérise l'état où il y a autant de molécules en BS que de molécules en HS, ce qui signifie que :

$$\Delta G = 0$$
 et $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$.

Si T < T_{1/2}, Δ H > Δ S, donc Δ G > 0 l'enthalpie domine et c'est l'état BS qui est le plus stable. Si T > T_{1/2}, Δ G < 0 c'est l'entropie qui domine et l'état HS est le plus stable. Les différents comportements rencontrés en phase solide lors d'une transition de spin peuvent être expliqués par le modèle macroscopique de Slichter et Drickamer ^[42]. Ce dernier se base sur la répartition aléatoire des états HS et BS, dans un solide, en introduisant une constante Γ et le terme S_{mix} .

 Γ représentant les interactions intermoléculaires S_{mix} , désigne l'entropie du mélange HS/BS. S_{mix} est obtenue grâce aux résultats de la mécanique statistique, elle est donnée par l'expression :

$$S_{mix} = -R \left[\gamma_{BS} \ln \left(\gamma_{BS} \right) + \gamma_{HS} \ln \left(\gamma_{HS} \right) \right]$$
 (équation 2)

 $\mathbf{R} = \mathbf{N}.\mathbf{k}_{\mathbf{B}}$:

L'enthalpie libre devient alors :

$$G = \gamma_{BS} G_{BS} + \gamma_{HS} G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS})$$
 (équation 3)

En prenant G_{BS} comme origine des énergies, l'expression devient :

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

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0 \qquad (\text{équation 5})$$

La fraction haut spin peut alors s'exprimer en fonction le la température.

Dans le cas limite où les interactions intermoléculaires sont absentes le paramètre $\Gamma = 0$, on obtient l'expression suivante :

(équation 6)

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

Cette équation est appliquée pour les milieux dilués, c'est le cas pour les transitions en phase liquide.

La Figure 7 présente une courbe obtenue pour un système à transition de spin sans interactions moléculaires.



Figure 7. Variation théorique de la fraction haut spin γ_{HS} en fonction de la température pour un système sans interactions intermoléculaires : $T_{1/2} = 150$ K et $\Delta H = 12$ kJ. mol⁻¹.

Lorsque les interactions intermoléculaires sont non négligeables, l'équation 6 devient plus compliquée. Il n'est plus possible d'exprimer la fraction γ_{HS} en fonction de la température même si cela n'a pas de sens physique, mais il est possible d'exprimer la température en fonction de γ_{HS} , on peut donc représenter les différentes évolutions attendues de γ_{HS} en fonction de T et de Γ :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S}$$
 (équation 7)

La Figure 8 montre la variation de la température en fonction de la fraction molaire HS pour différentes valeurs du facteur de coopérativité Γ . Lorsque ($\Gamma < 2RT_{1/2}$), le système présente une transition graduelle, puis abrupte pour ($\Gamma = 2RT_{1/2}$) et enfin une hystérésis thermique si $\Gamma > 2RT_{1/2}$.

En inversant les axes de coordonnées, la Figure 8 (b) offre une vision plus réaliste du phénomène.



Figure 8. Variation théorique de la température en fonction de la fraction haut spin γ_{HS} (a) pour un système avec interactions intermoléculaires Γ (~ 2500 J.mol⁻¹ soit 200 cm⁻¹) : $T_{1/2} = 150$ K et $\Delta H = 12$ kJ.mol⁻¹. Les axes x et y peuvent être inversés (b) afin d'obtenir une vision plus réaliste du phénomène.

Ce modèle, montre clairement que les interactions intermoléculaires jouent un rôle capital dans le comportement de la transition de spin. Dans ce contexte, il est primordial d'étudier méticuleusement les propriétés structurales des complexes à transition de spin afin d'identifier la nature des interactions intermoléculaires. Cette stratégie peut conduire à une meilleure compréhension du phénomène donc orienter les synthèses vers les propriétés recherchées.

I.5 Influence des interactions

Deux approches ont été adoptées pour renforcer les interactions entre les centres métalliques Fe(II). La première stratégie consiste à assurer la cohésion au sein du réseau

cristallin via des interactions faibles (liaisons π - π , liaisons de type hydrogène et liaisons Van der Waals)^[43].

Les liaisons hydrogène observées dans nos complexes se créent entre un groupement nitrile et une amine, entre un nitrile et un alcool. La force de ces liaisons dépend des distances entre ces molécules.

T. Steiner ^[44] a classé les liaisons hydrogène en trois catégories principales, selon les critères suivants : la distance entre le groupe donneur D et l'atome accepteur A [D...A] et l'angle formé entre l'atome donneur, l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur. Le Tableau 1 résume les caractéristiques de chaque catégorie.

 Tableau 1. Force de la liaison hydrogène.
 [44]

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

Les liaisons π - π rencontrées dans nos complexes se créent entre les ligands présentant des cycles aromatiques qui se positionnent parallèlement et qui sont séparés par une distance de l'ordre de 3 à 4 Å.

La deuxième stratégie, la plus privilégiée, consiste à relier les cations métalliques par des ponts chimiques tel que des ligands pontant comme la bpym (2,2'-bipyrimidine) et cela via des liaisons covalentes pour engendrer un réseau d'interactions intermoléculaires fortes et contrôlables^[45].

I.5.1. Systèmes mononucléaires

Dans les systèmes mononucléaires, la coopérativité dépend exclusivement des interactions intermoléculaires. Les interactions via les liaisons hydrogène ou de type π favorisent les transitions coopératives et l'apparition d'hystérésis, ce qui est illustré dans les dérivés [Fe^{II}(L)₂(NCS)₂] (L = 2,2'-bithiazoline (btz), 2,2'-phénanthroline (phen) ou dipyrido [3,2-a :2'3'-c] phénazine (dppz)). Le ligand btz étant aliphatique, la structure de son complexe suggère peu d'interactions intermoléculaires, la transition de spin observée est graduelle ^[46]. Pour

le ligand aromatique phen, on observe des interactions de type π dans la structure ; la transition de spin est abrupte ^[47]. Les interactions π sont si importantes avec le ligand dppz que l'on observe l'ouverture d'un cycle d'hystérésis d'environ 40 K ^[48] (Figure 9).



Figure 9. Propriétés magnétiques des complexes $[Fe^{II}(btz)_2(NCS)_2]$ (à gauche), [Fe^{II}(phen)₂(NCS)₂] (au centre) et [Fe^{II}(dppz)₂(NCS)₂]. Pyridine (à droite) ^[48]

I.5.2. Edifices polymériques

La stratégie polymérique a été proposée par O. Kahn en 1996. Cette approche consiste à relier les centres métalliques par des ponts chimiques via des liaisons covalentes ^[49] afin de renforcer les interactions. Cette idée est née après l'observation de diverses transitions de spin dans les complexes de Fe(II) à base de ligands 1, 2, 4-triazole ^[50].

I.5.2.1. Réseau 1D

Les systèmes monodimensionnels sont majoritairement à base de dérivés de triazole, tétrazole ou pyridine. La famille des triazole est la plus étudiée ^[51,52, 53]. Ce ligand a permis d'obtenir des chaînes de formule [Fe(H-trz)₂(trz)] (A) ou [Fe(R-trz)₃](A)₂.n solvant, R-trz = 4-R-1,2,4-triazole, A⁻ un contre-ion. La structure de ce type de complexe a été résolue ^[54]. La bistabilité dans ces systèmes est attribuée à la formation de liaisons hydrogène via les molécules d'eau ou de solvant protique ainsi qu'un contre ion, ce qui augmente la coopérativité ^[55]. D'autre part, l'interaction entre les chaînes polymériques joue un rôle important.

Les composés 1D à base de tétrazole possèdent également des propriétés originales, on cite les systèmes polymériques $[Fe(btzp)_3]$ $(ClO_4)_2$ ^[56] et $[Fe(btze)_3](BF_4)_2$ ^[57] (btzp = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane, btze = (1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane).

Les deux composés présentent des transitions de spin graduelles et incomplètes avec des $T_{1/2}$ respectivement de 148 K et 140 K. Le dérivé btzp montre un effet LIESST et une température maximale de photo-inscription de 50 K. La coopérativité, dans ces dérivés est relativement faible, ceci est attribué à la flexibilité trop importante des groupements 1,2-propane et 1,2-éthylène pontant les unités tétrazole (Figure 10).



Figure 10. Système 1D $[Fe(btzp)_3]^{2+}$.

L'étude de ces chaînes monodimensionnelles a permis de mettre en évidence, le lien entre la dimension du réseau et la coopérativité. Dans cet élan l'augmentation de la dimensionnalité du réseau en construisant des édifices 2D et 3D a été envisagée.

I.5.2.2. Systèmes 2D

Le premier composé présentant un réseau bidimensionnel est le $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$. H₂O (btr = 4,4-bis-1,2,4-triazole) (Figure 11). Chaque ion Fe(II) est entouré par quatre ligands btr. Ce composé présente une transition de spin très abrupte avec une hystérésis de 21 K ($T_{1/2} \uparrow = 144,5$ K et $T_{1/2} \downarrow = 123,5$ K). Le comportement coopératif dans ce composé est associé aux fortes interactions élastiques entre les centres métalliques assurées par la rigidité du ligand btr ^[58].



Figure 11. Structure du système 2D [Fe(btr)₂(NCS)₂].H₂O.

Des systèmes polymériques 2D de formule $[Fe(L)_2(NCS)_2]$. n (solv) ont été obtenus, tel que bispyridyléthylène (bpe, n = 1, solv = MeOH), ^[59] le trans- 4,4'-azopyridine (azpy, n = 1, Solv = MeOH, EtOH et PrOH) ^[60]. L'ensemble de ces dérivés présentent un très faible caractère coopératif, attribué à la présence de molécules de solvant entre les couches du réseau moléculaire.

Il existe également des systèmes bidimensionnels polymériques homo- et hétérométalliques à base de ponts cyano, tel que le { $Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]$ }^[61] qui présente une transition de spin abrupte centrée à 190 K avec une hystérésis de 10 K. On cite des composés analogues dérivés des anions [$Pd(CN)_4$] ⁻ et [$Pt(CN)_4$] ⁻. Ils présentent un comportement magnétique similaire, assez coopératif, accompagné d'un changement de couleur très marqué du blanc, à l'état HS au rouge intense, à l'état BS ^[62].

I.5.2.3. Systèmes 3D

Le ligand btr a permis également d'obtenir des polymères tridimensionnels à transition de spin tel que [Fe(btr)₃] (ClO₄)₂^[26]. Dans ce composé, le btr lie les sites métalliques dans les trois directions de l'espace. Ce dernier présente une transition de spin en deux étapes, (T_{1/2} = 222 K et 184 K) avec pour cette dernière une hystérésis d'une largeur de 3 K.

Il existe une autre famille de dérivés 3D constituée des complexes $[Fe(btzp)_3]$ (A)₂. solv (btzp = 1,4-bis (tétrazole-1-yl) butane ; A = ClO₄⁻ (Solv = 0) ou PF₆⁻ (Solv = MeOH, H₂O) ^[26,63]. Ils présentent des structures similaires à leurs homologues à base du ligand btr. L'utilisation de l'anion ClO₄⁻ a conduit à la formation d'un complexe avec une transition de spin incomplète, tandis que l'anion PF₆⁻ a engendré une transition de spin en deux étapes ^[63].

Enfin, une nouvelle famille de composés 3D, obtenue en remplaçant la pyridine des systèmes 2D {Fe(pyridine)₂[M(CN)₄]}·2H₂O (M= Ni, Pd, Pt) par le ligand pyrazine. Il s'agit de {Fe(pyrazine)₂[M(CN)₄]}·2H₂O (M= Ni, Pd, Pt) ^[62, 64] dans lesquels la pyrazine joue le rôle d'un ligand pontant (Figure 12). Ces dérivés présentent des transitions de spin avec hystérésis. Ils sont plus coopératifs comparés à leurs homologues bidimensionnels. La boucle d'hystérésis est très large pour ces systèmes, elle se situe entre 20- 40 K, alors qu'elle est au maximum de 9 K pour les dérivés de la pyridine. Les T_{1/2} dans ces composés sont significativement plus élevées que celles observées dans les systèmes à base de pyridine. Cela ne peut pas être expliqué 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 12. Structure du complexe $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}^{[62]}$.

I.6. Effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)

Le phénomène de commutation photo-induite a été observé d'abord en phase liquide. En 1982 McGarvey et Lawthers ont montré que l'irradiation de complexes de fer(II) en solution dans la région de transfert de charge métal-ligand provoque une transition de l'état BS vers l'état HS. Cependant les états de spin photo-induits ont une durée de vie très courte ^[65]. La première étude en phase solide remonte aux travaux de Decurtins en 1984 ^[66]. Des cristaux de [Fe(ptz)₆] (BF₄)₂ (ptz = 1-propyltétrazole) à l'état BS à 20K ont été irradiés avec un rayonnement de 514 nm. L'état HS métastable induit, présente une durée de vie supérieure à 10⁶ s. Comme le complexe reste bloqué dans l'état HS après irradiation, cet effet est appelé « Light-Induced Excited Spin State Trapping » ou LIESST. Ce phénomène ^[67] est expliqué Par le diagramme de la Figure 13.



Figure 13. Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST ^[67]. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs.

L'irradiation à 514 nm d'un échantillon BS provoque une transition autorisée ${}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{1}T_{1}$, état instable (durée de vie de quelques nanosecondes) qui relaxe de manière non radiative en deux étapes vers l'état haut spin métastable ${}^{1}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{1}$ (ou ${}^{3}T_{2}$) $\rightarrow {}^{5}T_{2}$, car la conversion directe d'un état photo excité singulet (${}^{1}T_{1}$) en état quintuplet (HS) (${}^{5}T_{2}$) est interdite. L'existence du niveau triplet intermédiaire ${}^{3}T_{1}$ est confirmée par la possibilité de convertir directement un complexe à l'état BS vers l'état HS par une irradiation à 980 nm. À basse température, la relaxation ${}^{5}T_{2} \rightarrow {}^{1}A_{1}$ est bloquée, le complexe est piégé dans l'état HS qui peut donc avoir une durée de vie assez longue. La transition BS \rightarrow HS photo induite engendre ainsi un état HS métastable, une bistabilité photomagnétique est donc crée. Le complexe peut ensuite repasser à l'état BS si la température croit au-delà de 50 K (relaxation non radiative ${}^{5}T_{2} \rightarrow {}^{1}A_{1}$) ou s'il est irradié par une lumière rouge (λ = 820 nm) ^[68], on parle alors d'effet Reverse-LIESST (${}^{5}T_{2} \rightarrow {}^{5}E \rightarrow {}^{3}T_{1}{}^{1} \rightarrow {}^{1}A_{1}$) ^[69]. L'effet LIESST a été observé dans de nombreux complexes du fer(II) (Figure 14) ^[67,70,71].



Figure 14. $\chi_m T = f(T)$ avec effet LIESST pour $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2^{[67]} T(LIESST) = 60K$. Δ irradiation, o irradiation stoppée.

La Figure 15 illustre schématiquement une expérience type. Le composé généralement à l'état HS, est placé dans la cavité d'un magnétomètre SQUID à température ambiante. La température est abaissée de (10K/min). Le composé passe alors à l'état BS à une température $T_{1/2}$. L'échantillon est irradié à 10 K avec la longueur d'onde appropriée (514 nm). Une fois qu'il y a équilibre entre le peuplement et la relaxation de l'état photo-induit métastable, l'irradiation est stoppée. La température est alors augmentée de 0,3 K/min. La dérivée de la fraction HS par rapport à la température va alors admettre un minimum pour une température donnée. Cette température est appelée T_{LIESST} .



Figure 15. Schéma du protocole expérimental de la mesure du T_{LIESST}^[72].

Evidemment, il existe d'autres moyens que la température pour induire une transition de spin dans un complexe :

- L'application d'une pression extérieure
- L'application d'un champ magnétique intense.

I.7. Effet de la pression sur la transition de spin

Appliquer une pression favorise l'état de moindre volume. En conséquence, une augmentation de la pression extérieure aura tendance à favoriser l'état BS par rapport à l'état HS du complexe.

La pression a tendance à déplacer la température de la transition de spin vers les hautes températures, la Figure 16 donne une illustration de ce phénomène pour le composé [Fe(phen)₂(NCS)₂]^[73].



Figure 16. Évolution du produit χ_m T en fonction de la température, à différentes pressions, du composé [Fe(phen)₂(NCS)₂]^[73].

Il faut noter que la pression influe aussi sur 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 phénomène observé également sur la Figure 16.

I.8. Effet du champ magnétique sur la transition de spin

Le champ magnétique a pour effet la stabilisation de l'état HS de la molécule 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. En 1983, H. Spiering et *al* ^[74] réalisent des expériences en champ statique de 5,5 Tesla sur un composé de référence [Fe(phen)₂(NCS)₂]. Ils observèrent un déplacement de la température de transition de 0,11 K vers les basses températures (Figure 17). L'équipe de A. Bousseksou a approfondie l'étude sur ce complexe par l'application d'un champ magnétique plus intense de 32 Tesla. Le déplacement de la température de transition fut de 2 K ($\Delta T_{1/2} = 2$ K)^[75].


Figure 17. Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin [Fe(phen)₂(NCS)₂].

I.9. Modifications engendrées par la transition de spin

Le passage d'un état de spin à un autre, s'accompagne de modifications des propriétés physiques du complexe. Le magnétisme de la molécule varie, en effet, dans le cas du Fe(II), le complexe passe de l'état BS diamagnétique à l'état HS paramagnétique.

L'influence de la transition de spin sur les propriétés optiques, se traduit par le thermochromisme. Ce dernier se traduit par le changement de couleur de la molécule lorsqu'elle passe d'un état de spin à un autre sous l'effet de la température résultat de transferts d'électrons entre les orbitales *d*. On cite à titre d'exemple le dérivé [Fe(abpt)₂(tcpd)] ^[76] jaune (HS) \rightarrow rouge(BS) (Figure 18).



Figure 18. Thermochromisme dans le complexe [Fe(abpt)₂(tcpd)] lors de la TS.

L'échantillon peut présenter alors un comportement magnétique particulier, ou une hystérésis thermique et dans le même domaine de température le composé peut présenter deux couleurs différentes (Figure 19).



Figure 19. Comportement magnétiques d'une molécule présentant un Thermochromisme.

Ce comportement permet plusieurs applications potentielles telles que le stockage de l'information, ces matériaux peuvent également être utilisés comme capteurs thermiques et comme dispositifs d'affichage.

Les composés à base de ligands 1,2,4-triazole tel que $[Fe(NH_2trz)_3]$ Br₂·H₂O^[51] montrent un impressionnant thermochromisme réversible du rose à l'état BS vers du blanc pour les poudres ou incolore pour les monocristaux à l'état HS. Des afficheurs à base d'un dispositif chauffant avec des polymères à transition de spin ont été imaginés^[47,51]



Figure 20. (a) Echantillon d'un complexe de type Fe-triazole à 21°C dans les deux états de spin : rose dans l'état BS (droite), blanc dans l'état HS (gauche). (b) Prototype d'afficheur à base de [Fe(Htrz)_{3-3x}-(atrz)_{3x}] (ClO₄)₂ développé au ICMCB, CNRS (France) ^[77].

Le thermochromisme est l'un des moyens existant pour détecter une transition de spin.

La constante diélectrique du matériau est également influencée par la transition de spin ^[78]. Elle varie d'environ 10 %. Il est de même pour la résistance électrique ^[79] qui peut être modifiée.

Les modifications structurales concernent essentiellement les distances métal-ligand. Lors de la transition BS \rightarrow HS, l'allongement moyen de ces liaisons est estimé à 0,2 Å dans le cas Fe-N ^[80]. Les longueurs de liaison Fe-N permettent à elles seules de prévoir l'état de spin d'une manière rigoureuse. Cet aspect est bien confirmé par l'étude des distances <Fe-N> réalisée sur un grand nombre de structures des complexes de Fe(II) à partir de la " Cambridge Structural Data base (CSD)". Cette étude a permis de tracer, sous forme d'histogramme, la distribution de l'ensemble des distances moyennes <Fe-N> pour tous les composés de Fe(II) répertoriés dans la CSD (Figure 21).



Figure 21. Distances moyennes Fe-N.

A l'état HS, les orbitales anti-liantes e_g sont occupées par deux électrons engendrant une répulsion avec les électrons des ligands. Par conséquent, la liaison chimique Fe-ligand est affaiblie et devient plus longue. A l'état BS, les orbitales t_{2g} sont plus peuplées, favorisant le transfert d'électrons vers le ligand et renforçant la rétro-coordination métal \rightarrow ligand. Cet effet est important lorsque l'état de valence du métal est faible, les ligands sont neutres et non saturés. C'est le cas de la pyridine dont les orbitales π^* sont d'un niveau énergétique peu élevé et sont partiellement vides donc capables d'accepter des électrons.

La transition de spin s'accompagne d'une augmentation du volume de la sphère de coordination. Le ΔV_{BS-HS} varie de 40 à 70 Å³ par atome de fer ^[81]. Une variation des paramètres de maille du cristal et de son volume est alors observée. Il s'en suit également une modification des propriétés mécaniques du cristal. (Figure 22)



Figure 22. Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination de Fe(II) lors d'une transition de spin.

Les angles "ligand-métal-ligand" subissent aussi des modifications. La variation N-Fe-N est estimée entre 6° et 10° selon la géométrie des ligands. Lors de la transition HS \rightarrow BS, les angles évoluent systématiquement vers la formation d'un octaèdre plus régulier, les angles N-Fe-N inférieurs à 90° augmentent et les angles supérieurs à 90° diminuent. Dans ce contexte, le paramètre Σ a été introduit. Il sert à évaluer la contrainte autour du cation métallique, ou la distorsion de la sphère de coordination. Il s'agit de la somme des écarts à 90° des 12 angles cis (noté φ sur la figure 23) définissant un octaèdre



Figure 23. Représentation de l'angle φ dans un octaèdre FeN₆ et le calcul du paramètre Σ .

Des études réalisées sur les composés $[FeL_n(NCS)_2]$ ^[82,83,84] ont montré que les angles 'ligand-métal-ligand' affichent une différence significative (de l'ordre de 30 %) entre l'état HS et l'état BS. Les valeurs de Σ sont très dépendantes du type de ligands utilisés. Une étude menée sur différents ligands a donné les résultats suivants ^[85]:

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

Le paramètre Σ dépend donc de l'état de spin, et il est quasiment indépendant de la température.

Un autre moyen d'étudier la distorsion de l'octaèdre de coordination est d'examiner l'évolution d'un angle dérivé du « twist angle » des deux bases triangulaires de l'octaèdre ^[86,87] obtenus lorsque l'octaèdre se présente suivant un axe 3. Les trois atomes d'azote qui définissent le triangle supérieur et l'atome de fer sont projetés perpendiculairement sur le plan défini par les trois atomes d'azote décrivant le triangle inférieur. Nous obtenons ainsi 24 angles θ (Figure 24). Dans un octaèdre régulier, les angles θ sont de 60°. Ainsi, le paramètre

 Θ est défini par l'équation : $\Theta = \sum_{i=1}^{24} |60 - \theta_i|$



Figure 24. Représentation d'un angle de θ dans un octaèdre FeN₆.

Une étude réalisée sur les complexes $[FeL_n(NCS)_2]^{[83,87]}$ a montré que ce paramètre est lié aux températures $T_{1/2}$ de ces complexes. Cette dernière varie linéairement en fonction du paramètre $\Delta\Theta$ (différence entre la valeur Θ de l'état HS et celle de l'état BS). Ainsi, l'étude de ces paramètres structuraux permet de caractériser parfaitement l'état de spin d'un composé, et leurs variations permettent de prédire la présence d'une transition de spin.

Références

[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] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, Proc. Roy. Soc. A. 1964, 280,235.
- [3] R. C. Stoufer, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 1167;
 D. Gatteschi, C. A. Ghilardi, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 3023; J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 589; J. Zarembowitch, *New J. Chem.* 1992, 16, 255; J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.-A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5535; K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schrober, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5457.
- [4] W. Kläui, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 1979, 700; P.
 Gütlich, B. R. McGarvey, W. Kläui, Inorg. Chem. 1980, 19, 3704; W. Eberspach, E. El Murr,
 W. Kläui, Angew. Chem. Int. Ed. 1982, 21, 915; G. Navon, W. Kläui, Inorg. Chem. 1984, 23, 2722; W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, Inorg. Chem. 1987, 26, 3977.

[5] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 7833; M. E. Switzer,
R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 7669; D. Cozack, F. Gauvin,
Organomet. 1987, 6, 1912.

[6] P. G. Sim, E. Sinn, J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 241; L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503.

- [7] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith,
 J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1989, 1322; M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F.
 Larkworthy, J. Phys. Chem. Solids 1993, 54, 421.
- [8] H. Toftlund, Coord. Chem. Rev., 1989, 94, 67.
- [9] P. Gütlich, Struct. Bond. 1981, 44, 83.
- [10] J. S. Griffith, Proc. Roy. Soc. 1956, 235A, 23.
- [11] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 538.
- [12] R. C. Stoufer, D. H. Bush, W. B. Hardley, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 3732.
- [13] W. A. Baker, H. M. Bobonich, Inorg. Chem. 1964, 3, 1184.
- [14] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, Coord. Chem. Rev. 1999, 190-
- 192, 471-491; M.A. Halcrow, Chem. Commun. 2013, 49, 10890-10892.

[15] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*; Wiley-interscience ed; Wiley-interscience: London, **1969**.

[16] P. J. Van Koningbsruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn,

- L. Fournes, L. J. Rabardel, Mater. Chem. 1997, 7, 2069.
- [17] E. König, G. Ritter, Sol. State. Comm. 1976, 18, 279.
- [18] V. V. Zelentsov, Sov. Sci. Rev B. Chem. 1981, 81, 543.
- [19] H. Köppen, E.W. Müler, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348.
- [20] D. Chernyshov, M. Hostettler, K.W. Törnroos, H.B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3825.
- [21] D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.***1994**, *33*, 271.
- [22] V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, Chem. Phys. Lett. 1987, 137, 21.

[23] A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, P. Gutlich, *Adv.Funct. Mater.* **2003**, *13*, 877.

- [24] G. S. Matouzenko, D. Luneau, G. Molnar, N. Ould-Moussa, S. Zein, S. A. Borshch,
- A. Bousseksou, F. Averseng, Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 2671.

[25] H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* 1982, *91*, 348-352; J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O.Kahn, F. Varret, J. J. Zarembowitch, *Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 4650-4658.

- [26] Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg.Chem.***1999**, *38*, 4663.
- [27] A. Bousseksou, H. Constant-Macuada, F. J. Varret, Phys. I Fr. 1995, 747-760.
- [28] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 2024.
- [29] M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids. 1974, 35, 555.
- [30] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH publishers: New York, Chapter 4, 1993
- [31] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 1972, 56, 2142.
- [32] R. Zimmermann and E. König, J. Phys. Chem. Solids, 1977, 38,779.
- [33] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich, J. Chem. Phys. 1982, 68, 65.
- [34] D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. 1964, 40, 405
- [35] P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, Inorg. Chem. 1982, 21, 3429
- [36] H. Spiering, N. Willenbacher, J. Phys. Condens. Matt. 1989, 1, 10089.
- [37] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, Coord. Chem. Rev. 1967, 2, 173-193.
- [38] P. Gütlich, P. Struct. Bond. 1981, 44, 83.

- [39] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, Chem. Rev. 1985, 85, 219-234.
- [40] M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Soc. Jpn. 1972, 33, 575.
- [41] M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids 1974, 35, 555-570.
- [42] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. 1972, 56, 2142.
- [43] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. 1994, 33 2024; J. F. Létard, P.

Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravis, D. Chasseau, O. Kahn, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 10861.

[44] E. König, *Struct. Bond.* **1991**, *76*, 51; P. Gütlich, Y. Garcia, H. Spiering, *Magnetism: molecules to materials IV*; J. S. Miller: Wiley-CH, **2003**.

[45] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, Adv. Mater. **1992**, 4, 178; O. Kahn, E. Codjovi, Trans. R. Soc. London A. **1996**, 354.

[46] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem*, **1992**, *31*, 4972-4979.

[47] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem*, **1990**, *29*, 1152-1158.

[48] Z. J. Zhong, J. Q. Tao, Z. Yu, C. Y. Dun, Y. J. Liu and X. Z. You, J. Chem. Soc.-

- Dalton Trans, **1998**, 327-328.
- [49] J. A. Real, A. B. Gaspar and M. C. Munoz, *Dalton Trans*, 2005, 2062-2079.

[50] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L Groeneveld, Z. Naturforsch., Teil B 1977, 32, 1421.

[51] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Munoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.*, Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Spinger-Verlag, Berlin, **2004**, *233*, 229-257.

[52] J. G. Haasnoot, Coord. Chem. Rev., 2000, 200, 131-185.

[53] O. Kahn, C. J. Martinez, Science, 1998, 279, 44-48.

[54] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Comm*, **2011**, *47*, 12382-12384.

[55] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Kahn, ,V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mat*, **1998**, *10*, 2426-2433.

[56] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, L. Fournes, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz and P. Gutlich, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 891.

[57] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher,P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert and W. Linert, *Inorg. Chem. Acta*, 2002, 339, 297.

[58] W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk,

A. M. Van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, Polyhedron. 1990, 9, 2971.

[59] J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou and F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265.

[60] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray and J.D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.

[61] T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, ed. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Academic, London, **1984**, vol. 1, ch. 2, p. 29; T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, ed. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Oxford University Press, London, UK, **1991**, vol. 5, ch. 6, p. 177.

[62] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3838.

- [63] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn,
- J. Linares, E. Codjovi and F. Varret, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 466; C. M. Grunert,

J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Muller, G. Wiesinger and P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*,155.

[64] S. Cobo, D. Ostrovskii, S. Bonhommeau, L. Vendier, G. Molnar, L. Salmon, K. Tanaka,A. Bousseksou, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 9019.

- [65] J. J. McGarvey, I. Lawthers, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 906.
- [66] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, Chem. Phys. Lett. 1984,

105, 1-4; S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, Inorg. Chem.

1985, 24, 2174-2178; S. Decurtins, P. Guetlich, C. P. Koehler, H. Spiering, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1985**, 430-432.

- [67] A. Hauser, J. Chem. Phys. 1991, 94, 2741-2748.
- [68] A. Hauser, Chem. Phys. Lett. 1986, 124, 543-548.

[69] G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. Van der Kraan, P. de Vaal,

- J. Reedijk, Inorg. Chem. 1984, 23, 2905.
- [70] J. F. Létard, J. Mater. Chem., 2006, 16, 2550-2559.

[71] V. A. Money, J. S. Costa, S.Marcen, G. Chastanet, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. K Howard, J.F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *391*, 273-277

[72] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432.

[73] V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, P. Gütlich, Top. Curr. Chem. 2004, 235, 23.

- [74] Y. Qi, E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Lett. 1983, 101, 503.
- [75] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P.Tuchagues, M. Boillot,K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J.* 2000, *13* B, 451.
- [76] G. Dupouy, thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2008.
- [77] A. Hauser, Adv Polym Sci., 2004, 233, 49; N. Figgis, M. A. Hitchman, "Ligand
- Field Theory and its Applications", Wiley, 1966.
- [78] A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont and J. Menegotto, J. Mater. Chem., 2003, 13,
- 2069-2071; S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. L. Daku, P. Demont, J. S. Costa, J. F. Letard,
- G. Molnar and A. Bousseksou, Angew. Chem.-Int. Edit., 2006, 45, 1625-1629.
- [79] E. König, Prog. Inorg. Chem. 1987, 35, 527.
- [80] E. König, Struct. Bond. **1991**, 76, 51; P. Gütlich, Y.Garcia, H. Spiering, Magnetism: molecules to materials IV; J. S. Miller, Wiley-CH, **2003**.
- [81] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J. F Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIc* **2001**, *4*, 161-171.
- [82] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, J. Mater. Chem. 2002,
- 12, 2546-2551 ; M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.F. Létard, A.
- E. Goeta, D. Chasseau, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 194-195.
- [83] M. Marchivie, Bordeaux 1, 2003.
- [84] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr.Chem.*2004, 234, 97.
- [85] M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1035-1038.
- [86] K. F. Purcell, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 5147-5152; J. K. McCuskey, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 1996, 35, 2100-2112; J. Musher, I. Inorg. Chem. 1972, 11, 2335-2340.
- [87] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Letard, D. Chasseau, Acta Cryst. 2005, B61, 25.

Chapitre II :

Étude du système Fe/dpa/Anion polynitrile Anion = tcnome⁻, tcnoet⁻, tcnopr⁻ et tcnset⁻ et du composé [{Fe(tpc-OMe) (NCS)(μ-NCS) }n]

II.1. Synthèse des anions polynitrile

II.1.1. Introduction

Les anions polynitrile sont des composés organiques contenant plusieurs groupements nitrile liés à un squelette carboné. Ils sont souvent fonctionnalisés sur leur carbone central par des groupements alkoxyle, hydroxyle et thionyle. Ces entités sont planes, ou proche de la planéité, et présentent une délocalisation électronique le long de leur squelette carboné, délocalisation qui se prolonge jusqu'aux groupements nitrile.

La recherche sur les anions polynitrile a commencé, durant les années 50, par la synthèse du tétracyanoéthylène (TCNE) (Figure 1)^[1] qui a été utilisé comme composé de départ pour la synthèse de nouveaux anions polynitrile.^[2]



Figure 1. Réaction de synthèse du tétracyanoéthylène.

II.1.2. Etapes de synthèse

a-Synthèse des acétals

Ces anions sont préparés à partir du TCNE et d'alcools en présence de l'urée utilisée comme base pour générer les ions alcoolate. L'attaque nucléophile des ions alcoolate sur TCNE permet de substituer deux groupements CN du même carbone par deux groupements OR (Figure 2).



Figure 2. Réaction de synthèse des dicyanoacétals.

Ce protocole décrit par W.J. Middleton. ^[3] a conduits à un faible rendement (5-10%). Au sein du laboratoire, nous avons obtenus des rendements de 60 à 80 % en réalisant la réaction à 60 °C avec un temps à quinze minutes.

b-Synthèse des anions

La synthèse des anions polynitrile dérivés de TCNE à partir d'acétals a été mise au point par W.J. Middleton^[4] et Coll. selon la Figure 3.



Figure 3. Mécanisme réactionnel de la synthèse des anions polynitrile.

Ce protocole constitue une méthode aisée d'accès aux produits désirés avec de très bons rendements.

II.1.3. Synthèse des anions polynitrile tcnome, tcnoet et tcnopr.

La synthèse des acétals de ces anions est représentée dans la Figure 4, la synthèse est détaillée dans la partie expérimentale.



Figure 4. Synthèse des acétals à partir de TCNE

Nous avons ainsi obtenu les acétals suivants : $(NC)_2C=C(OMe)_2$ sous forme d'aiguilles blanches avec un rendement de 60%, $(NC)_2C=C(OEt)_2$; sous forma d'aiguilles beige avec un rendement de 80 % et $(NC)_2C=C(OPr)_2$; sous forme d'une huile orange avec un rendement de 70 %. Les acétals sont représentés dans la Figure 5.



Figure 5. Acétals de départ pour la synthèse des anions polynitrile.

Les anions polynitrile sont obtenus sous forme de sels de potassium, leurs synthèses se fait en suivant le même protocole.

Une solution alcoolique tiède (méthanol pour tcnome⁻, éthanol pour tcnoet⁻ et propanol pour tcnopr⁻) contenant le malononitrile (CH₂(CN)₂) et le tertiobutylate de potassium est ajoutée à une solution d'alcool correspondant tiède contenant l'acétal désiré dans un rapport stœchiométrique (1/1/1). L'ensemble est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le produit beige qui cristallise est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide. L'anion tcnome⁻ est obtenu avec un rendement de 80 %, l'anion tcnoet⁻ avec un rendement de 78 % et l'anion tcnopr⁻ avec un rendement de 68%. Ces anions sont représentés dans la Figure 6.



Figure 6. Anions polynitrile synthétisés au laboratoire.

Ces anions ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IR) afin de confirmer la présence des groupements CN et par résonnance magnétique nucléaire (RMN) pour monter l'existence des groupements alkyle (-CH₃ pour tcnome⁻, -C₂H₅ pour tcnoet⁻ et -C₃H₇ pour tcnopr⁻).

II.1.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'étude infrarouge a été réalisée entre 2000 et 2300 cm⁻¹, zone où sont observées les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements CN. Les spectres sont portés ci-dessous.



Figure 7. Spectre IR du sel Ktcnome



Figure 8. Spectre IR du sel Ktcnoet



Figure 9. Spectre IR du sel Ktcnopr

Après l'étude des spectres, nous avons regroupé les nombres d'onde des bandes CN v_{CN} observées dans les sels d'anions polynitrile correspondant, respectivement Ktenome, Ktenoet, et Ktenopr, dans le tableau 1.

Tableau 1. Vibrations infrarouges v_{CN} dans le spectre des sels Ktcnome, Ktcnoet et Ktcnopr.(L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible)

Anion polynitrile	tcnome	tcnoet	tcnopr ⁻	
Composés	Ktcnome	Ktcnoet	Ktcnopr	
	2182 m	2198 F	2200 F	
Bandes v _{CN}	2198 F	2226 m	2224 f	
(cm ⁻¹)	2226 f			

Nous observons deux catégories de bandes : la première catégorie est composée d'une ou plusieurs bandes larges et intenses comprises entre 2182 et 2200 cm⁻¹ attribuées aux groupements CN libres, la seconde catégorie est composée d'une seule bande fine et d'intensité moyenne (2226 cm⁻¹ pour Ktcnome et Ktcnoet et 2224 cm⁻¹ pour Ktcnopr) attribuées aux groupements CN en légère interaction avec le cation K⁺.

II.1.5. Caractérisation par résonnance magnétique nucléaire

Le spectre RMN de tcnome⁻ présente un singulet (-CH₃) et celui de tcnoet⁻ un triplet et un quadruplet (-CH₂-CH₃) et celui de tcnopr⁻ deux triplet et un sixtuplet (-CH₂-CH₂-CH₃), (Figures 10,11 et 12)



Figure 10. Spectre RMN du sel Ktcnome







Figure 12. Spectre RMN du sel Ktcnopr

Le co-ligand dpa (Figure 13), les sels de Fe(II) utilisés dans nos complexations sont d'origine commerciale.



Figure 13. Co-ligand 2,2-dipyridylamine.

Par ailleurs, les solvants utilisés ont été distillés afin d'améliorer l'état de pureté.

II.2. Cristallogenèse

Afin d'avoir des monocristaux exploitables à l'aide des rayons X, nous avons envisagé deux méthodes de cristallisation : la méthode classique qui est l'évaporation lente d'une solution contenant le Fe(II) et les ligands, et une méthode plus récente qui est la cristallisation en tube fin (Figure 14), cette dernière a permis l'obtention de cristaux de meilleure qualité.

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 les réactifs (mélange Fe(II)-co ligand neutre) dans une autre solution introduite précédemment et contenant l'autre réactif (Anion polynitrile) et qui diffuse par capillarité. Les solvants utilisés doivent être miscibles et de densités différentes. Les solutions 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, leur croissance se fait progressivement.



(a) Photographie d'un tube fin.

(b) Schéma d'un tube fin.

Figure 14. Cristallisation en tube fin.

Nous avons adopté le même protocole en solution ou en tube fin, nous avons fait réagir un équivalent du sel de Fe(II) avec deux équivalents de dpa et deux équivalents de l'anion polynitrile noté A⁻, selon la Figure 15.



Figure 15. La synthèse générale des complexes.

II.3 Etude du système Fe(II)/dpa/tcnome

II.3.1 Cristallogenèse du complexe [Fe (dpa)₂(tcnome)₂]

Nous avons réalisé cette complexation en tube fin en adoptant deux stratégies :

La première consiste à introduire en premier lieu, une solution aqueuse du Fe(II) et l'anion polynitrile tcnome⁻ dans le tube fin, puis le co-ligand dpa en solution méthanoïque, nous avons obtenu des monocristaux en forme de prisme de couleur violette. Cette phase est nommée **1a**.

La seconde stratégie, consiste à introduire d'abord l'anion en solution aqueuse dans le tube fin puis un mélange méthanoïque Fe-dpa par-dessus. Nous avons obtenu des monocristaux en forme de prisme de couleur verte. Cette phase est nommée **1b**. Il faut préciser que les monocristaux apparaissent à l'interface des deux solutions.

II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des phases 1a et 1b.

L'étude infrarouge des composés **1a** et **1b**, a été réalisée dans entre 2000 et 2300 cm⁻¹, zone d'apparition des bandes CN afin de confirmer la présence des anions polynitrile dans ces complexes (Figures 16 et 17).



Figure 16. Spectre IR de la phase 1a



Figure 17. Spectre IR de la phase 1b

Nous avons ainsi fait une comparaison entre les bandes CN observées sur le spectre de l'anion tenome⁻ et celles relevées sur le spectre des complexes **1a** et **1b**. Les données sont portées dans le tableau 2.

Anion polynitrile	tcnome						
Composés	Ktcnome	1a	1b				
	2182 m	2189 f	2170 m				
Bandes v_{CN}	2198 F	2206 F	2197 F				
(cm^{-1})	2226 f	2239 m	2222 f				

Tableau 2. Vibrations infrarouges v_{CN} dans le spectre du sel Ktcnome, etdans les phases **1a**, **1b** (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible)

Dans les spectres infrarouges des composés **1a**, **1b**, on retrouve les bandes observées dans le spectre de Ktcnome (2189 et 2206 cm⁻¹ pour **1a**, 2170 et 2197 cm⁻¹ pour **1b**), attribuées aux groupements CN non coordinés. Dans chacune de ces phases, Il existe une troisième bande : Pour **1a** elle est décalée vers des nombres d'ondes plus élevés vers 2239 cm⁻¹, elle est attribuée à des groupements CN coordinés au métal. En revanche pour le composé **1b**, cette bande (2222 cm⁻¹) est décalée vers les nombres d'ondes plus faibles comparée à celle observée dans le spectre de Ktcnome (2226 cm⁻¹), elle est attribuée à des nitriles non coordinés différemment que ceux de la phase **1a**.

Afin de compléter l'étude par spectroscopie infrarouge et étudier le mode de coordination des anions polynitrile dans chaque complexe ainsi que les différences existantes entre les phases **1a** et **1b**, nous avons réalisé une étude structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal.

II.3.3. Caractérisation structurale

L'étude structurale des composés **1a** et **1b**, a été réalisée par DRX sur monocristal. Les mesures cristallographiques ont été effectuées à température ambiante et à basse température. Les données cristallographiques les plus pertinentes sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des complexes1a et 1b à température ambiante.

Complayor	$[Fe(dpa)_2(tcnome)_2]$	[Fe(dpa) ₂ (tcnome) ₂]		
Complexes	1 a	1b		
Formule	$C_{36}H_{24}FeN_{14}O_2$	$C_{36}H_{24}FeN_{14}O_2$		
$M (g.mol^{-1})$	740.54	740.54		
Système	Monoclinique	Triclinique		
Groupe d'espace	$P2_1/c$	P-1		
a (Å)	12.1879(7)	8.7496(4)		
b (Å)	13.4330(8)	12.0460(10)		
c (Å)	22.0041(12)	17.6123(16)		
α (°)	90	77.482(7)		
β (°)	97.377(6)	78.439(6)		
γ (°)	90	70.329(6)		
V (Å ³)	3572.7(4)	1689.9(2)		
Z	4	2		
	Violet à RT, Violet	Vert foncé à RT,		
Couleur	foncé à 150 K	violet à basse		
		température		
R1(F)	0.0475	0.0496		
$R2(F^2)$	0.0641	0.0823		
GOF	0.752	0.854		

II.3.3.1. Structures cristallines des phases 1a et 1b.

Bien que les phases 1a et 1b présentent la même formule chimique et la même structure moléculaire, elles cristallisent dans des systèmes différents (monoclinique P2₁/c pour 1a; et triclinique P-1 pour 1b). Il est clair qu'il s'agit d'isomères structuraux. A température ambiante, le composé 1a présente une coloration violette tandis que le composé 1b présente une coloration vert foncé.

Ces phases se présentent sous forme d'entités discrètes (Figures 18 et 19) où la sphère de coordination du cation métallique présente une symétrie pseudo-octaédrique de type FeN_6 . Chaque cation Fe(II) est lié à quatre atomes d'azote provenant de deux ligands dpa coordinés en mode chélate et à deux atomes d'azote provenant de deux anions tenome⁻ coordinés en mode terminal.



Figure 18. Représentation de la molécule de [Fe(dpa)₂(tcnome)₂] **1a** à la température ambiante.



Figure 19. Représentation de la molécule de [Fe(dpa)₂(tcnome)₂] 1b à température ambiante.

Les atomes d'azote provenant des anions polynitrile (N2A et N22B dans **1a** et N1b, N21b dans **1b**) sont notés par la suite N(P). Les atomes d'azote provenant des ligands dpa (N1, N2, N3, N4 pour **1a**, et **1b**) notés par la suite N (dpa).

Mode de coordination de tcnome

Afin de cerner la différence entre les deux structures, nous avons examiné de plus près l'environnement du cation métallique. Nous avons constaté que dans les complexes **1a** les deux anions tenome⁻ se coordinent au Fe(II) via un atome d'azote appartenant à un groupement nitrile en cis du groupement méthoxy, (N2a et N22a). Dans le complexe **1b** les deux anions tenome⁻ se coordinent de manière différente ; l'un via un groupement nitrile en position *cis* du groupement méthoxy (N21b) et l'autre via un groupement nitrile en position *trans* du groupement méthoxy (N1b) (Figure 20).

N_{SC} U

(a) coordination encis



(b) coordination entrans

Figure 20. Modes de coordination des anions polynitrile tenome- au Fe(II) dans 1a (en cis) et 1b ; (*cis* et *trans*).

Les deux types de bandes CN observés en spectroscopie infrarouge peuvent être attribuées aux groupements coordinés en mode terminal (cis ou trans) et aux groupements CN non coordinées.

L'anion polynitrile tenome (Figure 21) a été étudié lors de précédents travaux ^[5]. Il est caractérisé par une conjugaison π (les atomes de carbone centraux sont hybridés sp² et les

longueurs des liaisons C-C sont comprises entre celles de liaisons simples et celles de liaisons doubles). Dans le cas des composés **1a** et **1b**, ces caractéristiques sont vérifiées (tableaux 4 et 5)



Figure 21. Représentation de l'anion tenome⁻ dans le complexe 1a (à gauche) et dans le complexe 1b (à droite)

Tableau 4. Longueurs et anges de liaisons de l'anion tenome dans le complexe 1a àtempérature ambiante.

Distanc	e (Å)	Distar	nce (Å)	Angle (°)		Angle (°)	
N22b-C34	1.14(18)	C36-C31	1.40(31)	Fe-N22b-C34	165.45	C35-C36-C31	124.65
C34-C37	1.14(16)	C31-N21a	1.12(82)	N22b-C34-C37	177.98	C32-C36-C31	115.32
C37-C33	1.42(11)	C36-C32	1.42(21)	C34-C37-C33	116.57	C36-C31-N21a	175.53
C33-N21b	1.14(10)	C32-N22a	1.14(02)	C34-C37-C35	118.66	C36-C32-N22a	177.06
C37-C35	1.40(48)	C35-O2	1.35(54)	C37-C33-N21b	176.93	O2-C35-C37	116.75
C35-C36	1.37(88)	O2-C38	1.43(11)	C33-C37-C35	124.68	O2-C35-C36	114.49
				C37-C35-C36	128.55	C38-O2-C35	117.30
				C35-C36-C32	120.02		

Distan	ce (Å)	Distan	Distance (Å)		°)	Angle (°)	
N21b-C32	1.16(51)	O2-C38	1.44(88)	Fe-N21b-C32	172.90	O2-C35-C37	121.97
C32-C36	1.41(21)	C35-C37	1.38(64)	N21b-C32-C36	5 179.14	C35-O2-C38	121.28
C36-C31	1.40(03)	C37-C34	1.43(12)	C32-C36-C35	119.07	C35-C37-C34	124.67
C31-N21a	1.16(51)	C34-N22b	1.1500	C32-C36-C31	116.82	C35-C37-C33	121.89
C36-C35	1.40(34)	C37-C33	1.42(54)	C36-C35-C37	126.41	C37-C33-N22a	173.08
C35-O2	1.34(40)	C33-N22a	1.12(84)	C36-C31-N21a	a 177.31	C37-C34-N22b	175.98
				C36-C35-O2	111.59	C34-C37-C33	113.42
						C35-C36-C31	124.02

Tableau 5. Longueurs et anges de liaisons de l'anion tcnome dans le complexe 1b àtempérature ambiante.

On peut dire que la délocalisation électronique au sein de l'anion tenome⁻ dans la phase **1b** est plus importante car les angles des carbones centraux se rapprochent plus de 120° (C32-C36-C35 (119.07°), C35-C37-C33 (121.89°) C35-C37-C33 (121.89°)).

Outre la représentation des structures moléculaires, le logiciel (WINGX) nous fournit les valeurs des longueurs de liaisons Fe-N ainsi que celles des angles de l'octaèdre de coordination pour les phases **1a** et **1b** (tableau 6).

Angles de liaisons (°) Composé Longueurs de liaisons (Å) Fe-N1 (dpa) 2.0715(19) N3-Fe-N1 91.61(7) N22b-Fe-N2a 85.83(7) Fe-N2 (dpa) 96.08(7) 2.0767(19)N3-Fe-N2 N22b-Fe-N4 90.35(7) **1**a Fe-N3 (dpa) 2.0550(18) N3-Fe-N2A 89.96(7) N1-Fe-N4 94.93(7) Fe-N4 (dpa) 2.0747(17) N3-Fe-N4 86.57(7) N4-Fe-N2a 86.74(7) Fe-N2A (P) 2.067(2)N22b-Fe-N1 92.68(7) N2A-Fe-N2 92.07(8) Fe-N22b (P) N22b-Fe-N2 86.93(7) 86.20(8) 2.065(2) N2-Fe-N1 <Fe-N> 2.068(4) Σ(°) 35.49 Fe-N1 (dpa) 1.984(4) N3-Fe-N1 91.23(19) N1b-Fe-N4 88.08(18) Fe-N2 (dpa) 2.006(4)N3-Fe-N2 90.66(17) N21b-Fe-N4 93.29(17) 1bFe-N3 (dpa) 1.993(4) N3-Fe-N4 86.62(18) N21b-Fe-N1b 89.27(17) Fe-N4 (dpa) 2.012(4) N3-Fe-N1b 89.71(18) N4-Fe-N1 91.02(18) Fe-N1b (P) 1.963(5) N21b-Fe-N1 89.78(17) N1-Fe-N2 85.60(18) Fe-N21b (P) 1.938(5) N21b-Fe-N2 89.48(16) N2-Fe-N1b 95.35(19) <Fe-N> 1.983(1) Σ(°) 22.35

Tableau 6. Longueurs et angles de liaisons principaux dans les complexes 1a et 1b àtempérature ambiante.

Dans les complexes **1a** et **1b**, les liaisons Fe-N formées avec le dpa sont les plus longues que celles formée avec l'anion sauf, Fe-N3 dans **1a**. La valeur moyenne <Fe-N> dans **1a** est supérieure à celles du composé **1b** à la température ambiante. L'écart est de l'ordre de 0,09 Å donc la sphère de coordination du composé **1a** est donc plus volumineuse.

Le co-ligand dpa exerce une certaine contrainte sur le cation métallique ce qui se traduit par les valeurs angulaires N2-Fe-N1 (86.20(8) ° **1a**, 85.60(18) ° **1b**) et N3-Fe-N4 (86.57(7) ° **1a** et 86.62(18) ° **1b**) et qui s'écartent significativement de 90°, angle caractéristique d'un octaèdre régulier.

Dans le composé **1a**, les deux anions tenome⁻ sont proches l'un de l'autre ce qui se traduit par la faible valeur angulaire (85.83(7) °) correspondant à l'angle N22B-Fe-N2A. Pour **1b** ces anions sont presque perpendiculaires car l'angle formé avec le Fer N21b-Fe-N1b est de (89.27(17) °).

Le paramètre Σ est de l'ordre de 35° dans **1a** et de 22° dans **1b**, par conséquent on peut dire que la déformation au sein de la sphère de coordination est plus importante dans la phase **1a**,

cela est probablement dû à l'encombrement stérique causé par les deux anions tenome qui se coordient tous les deux via des CN *cis*.

II.3.3.2. Empilements intermoléculaires

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

La représentation schématique des structures moléculaires à l'aide du logiciel Mercury nous permet de visualiser le type d'interactions existantes dans les complexes **1a** et **1b**.

II.3.3.3. Interactions à caractère hydrogène

Dans les phases **1a** et **1b**, il existe des liaisons hydrogène, elles se créent entre l'amine du dpa (NH) et un azote d'un groupement nitrile (CN) de l'anion polynitile tcnome⁻ (N-H...NC-). Dans la phase **1a**, elles se forment entre l'amine du dpa et un azote d'un groupement nitrile du tcnome⁻ en position *trans* par rapport au groupement méthoxy, appartenant à un complexe adjacent. On observe que le composé tcnome⁻ participe avec un seul groupement nitrile. Enfin on constate que chaque molécule du composé **1a** est en interaction avec deux molécules voisines.



Figure 22. Représentation des liaisons hydrogène dans le composé 1a.

Les liaisons hydrogène qui existent entre les molécules du composé **1a** génèrent une chaîne monodimensionnelle dans laquelle les cations Fe(II) s'empilent en zigzag. La distance entre les centres métalliques est de l'ordre de 11,304 Å (Figure 23)



Figure 23. Empilement en zig-zag des cations Fe(II) par liaisons hydrogène dans 1a.

Dans la maille, les chaînes formées par les liaisons hydrogène sont parallèles (Figure 24).



Figure 24. Chaînes parallèles formées par les liaisons hydrogène dans la maille du composé **1a**

Pour le composé **1b**, l'anion tenome est coordiné via un nitrile en position *trans* qui participe à la formation des liaisons H, alors que l'anion coordiné en *cis* ne forme pas de liaisons H. Ces liaisons se créent entre l'hydrogène de l'amine du dpa et l'oxygène de cet anion d'une part et un groupement nitrile en position *cis* de cet anion d'autre part. Ces liaisons sont représentées dans la Figure 25.



Figure 25. Représentation des liaisons hydrogène dans le composé 1b.

On constate (Figures 26 et 27) que les liaisons hydrogène dans la phase **1b** génèrent un réseau bidimensionnel de cations métalliques, chaque molécule du composé **1b** est en interaction avec quatre molécules adjacentes. La distance minimale entre les centres paramagnétiques Fe(II)...Fe(II) est de l'ordre de 8,750 Å.



Figure 26. Réseau 2D générées par les liaisons hydrogène dans le complexe 1b.



Figure 27. Distances minimale Fe(II)...Fe(II) dans le réseau 2D générées par les liaisons hydrogène dans 1b.

Les caractéristiques des liaisons hydrogène dans les complexes **1a** et **1b** sont récapitulées dans le tableau 7. Les valeurs rapportées sont données par le logiciel Mercury.

Complexes	D-H···A	D-H (Å)	H···A (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A(^{\circ})$
1a	N5-H5NN1A	0,823	2,258	3.079	174.89
	N6-H6NN21B	0,837	2,213	3.011	159.49
1b	N5-H5N…O1	0.849	2.610	3.425	161.28
	N6-H6N…N2A	0.848	2.330	3.059	144.25

Tableau 7. Caractérisations des liaisons hydrogène dans les phases 1a et 1b.

En se référant au tableau établi par T. Steiner cité dans le premier chapitre, et aux données du tableau 7 il est clair que dans les composés **1a** et **1b**, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont de force modérée puisque les distances D...A varient entre 3.011 Å et 3.079 Å et les angles D-H...A sont supérieurs à 130°. Cependant, la liaison N5-H5N…O1 dans le composé **1b** formée entre le dpa et l'oxygène de l'anion tcnome⁻, est relativement faible car la distance D...A est égale à 3,425 Å et l'angle D-H...A est de 121°.

Dans les complexes discrets $[Fe(dpa)_2(tcnome)_2)$] **1a** et $[Fe(dpa)_2(tcnome)_2)$] **1b**, la cohésion entre les entités discrètes est essentiellement assurée par des interactions à caractère hydrogène dont la force est modérée. Par ailleurs, les distances entre les centres métalliques sont de l'ordre de 8.75 Å pour le composé **1b** et 11.30 Å pour le composé **1a**.

II.3.3.4. Etude des recouvrements entre ligands dpa

L'étude de l'empilement moléculaire dans la phase **1a** a donné une distance minimale entre deux plans de 6.727 Å (Figure 28) ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interactions de type π , en revanche pour la phase **1b** les ligands dpa se rapprochent plus et la distance minimale est de 3.9 Å (Figure 29), on peut donc dire qu'il existe de faibles interactions à caractère π dans cette phase.


Figure 28. Complexes de 1a dans la maille et distance minimale entre les ligands dpa



Figure 29. Les complexes de 1b dans la maille.



Figure 30. Interactions π entre les ligands dpa dans le composé **1b**.

II.3.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques mesurées pour les phases **1a** et **1b**, 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 les phases **1a** et **1b** est représentée dans la Figure 31.



Figure 31. Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T des complexes 1a et 1b.

Les phases **1a** et **1b** 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. Dans la phase **1a**, le produit $\chi_m T$ est nul de 2 à 210 K, puis augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 3,2 emu.K.mol⁻¹ à 360 K puis se stabilise au dessus de cette température jusqu'à 400 K. Pour la phase **1b**, le produit $\chi_m T$ s'annule de 2 à 130 K puis augmente progressivement jusqu'à 4,1 emu.K.mol⁻¹ à 270 K et reste constant jusqu'à 325 K.

Dans les deux complexes la valeur de $\chi_m T$ est supérieure à celle d'un cation Fe(II) seul dans l'état haut spin (S = 2, g = 2, $\chi_m T$ = 3,0 emu.K.mol⁻¹) mais reste du même ordre de grandeur que celles observées pour les complexes de même type.^[6] La valeur nulle de $\chi_m T$ dans l'intervalle de température correspondant à chaque composé peut s'expliquer par un diamagnétisme dû à un champ fort des ligands. Quand à l'augmentation importante du produit $\chi_m T$, elle est attribuée à un changement de l'état de spin du Fe(II) dans ces complexes aux plus hautes températures. Comme détaillée dans le premier chapitre, nous pouvons ainsi dire que les phases **1a** et **1b** présentent la propriété de transition de spin avec T_{1/2} (295 K pour **1a** et 173 K pour **1b**). L'allure des courbes qui traduit une variation très progressive des produits $\chi_m T$ en fonction de la température suggère des transitions de spin assez graduelles dans les complexes **1a** et tend vers une transition abrupte dans le cas de la phase **1b**.

Afin d'étudier l'influence de la transition de spin sur les propriétés structurales, nous avons réalisées des études par DRX sur monocristal à différentes températures. Nous nous sommes intéressés en particulier aux distances métal-ligand, aux paramètres de maille ainsi qu'au paramètre de distorsion Σ . Pour le complexe **1a**, nous avons réalisé une étude à 150 K, température à laquelle les cations métalliques Fe(II) se trouvent pratiquement à l'état 100 % BS et une étude à 293 K où la transition est partielle, presque à 50% (T_{1/2} = 296 K) selon la définition citée dans le premier chapitre. Les données structurales obtenues sont rassemblées respectivement dans les tableaux 8 et 9.

La transition de spin s'accompagne toujours de modifications structurales, à cet effet, nous avons réalisé une analyse par DRX à 150 K pour la phase **1a** dont les résultats sont portés sur les tableaux 8 et 9.

T (K)	293	150	
Formule	C ₃₆ H ₂₄	FeN ₁₄ O ₂	
M (g.mol ⁻¹)	74	0.54	
Système. crist.	Mono	clinique	
Groupe d'espace	$P2_1/c$		
a (Å)	12.1879(7)	11.9923(7)	
b (Å)	13.4330(8)	13.1705(8)	
c (Å)	22.0041(12)	21.5895(12)	
β (°)	97.377(6)	97.622(6)	
$V(A^3)$	3572.7(4)	3379.8(3)	
Z(unité asymétrique)	4	4	
R1(F)	0.0477	0.0625	
$R2(F^2)$	0.0616	0.0945	
GOF	0.827	0.850	

Tableau 8. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du complexe 1aà 293 et à 150 K.

L'examen de ces données montre clairement un allongement des trois paramètres maille (a, b et c) à 293 K, et comme attendu, une variation du volume de la maille est également observée. Le système cristallin reste invariable, le composé cristallise dans le système monoclinique $P2_1/c$ pour les deux températures, néanmoins il faut réaliser une étude à partir de 360 K où la transition de spin est complète pour voir si la transition de spin s'accompagne ou non d'une transition de phase cristallographique ou d'un thermochromisme.

T (K)		293 K	150 K
	Fe-N1	2.0715(19)	1.966(2)
Distance (Å)	Fe-N2	2.0767(19)	1.976(2)
	Fe-N3	2.0550(18)	1.961(2)
	Fe-N4	2.0747(17)	1.974(3)
	Fe-N22B	2.065(2)	1.941(3)
	Fe-N2A	2.068(4)	1.953(3)
	<fe-n></fe-n>	2.068(22)	1.962
	N3-Fe-N1	91.61(7)	91.21(10)
Angle (°)	N3-Fe-N2	96.08(7)	94.01(10)
	N3-Fe-N2A	89.96(7)	89.52(10)
	N3-Fe-N4	86.57(7)	89.66(10)
	N22b-Fe-N1	92.68(7)	93.13(10)
	N22b-Fe-N2	86.93(7)	86.45(10)
	N22b-Fe-N2a	85.83(7)	86.13(10)
	N22b-Fe-N4	90.35(7)	89.72(10)
	N1-Fe-N4	94.93(7)	93.45(10)
	N4-Fe-N2a	86.74(7)	86.85(10)
	N2A-Fe-N2	92.07(8)	90.90(10)
	N2-Fe-N1	86.20(8)	88.76(10)
	Σ (°)	35.49	22.67

Tableau 9. Longueurs et angles de liaisons principaux dans le complexe 1a à températureambiante et à 150 K.

La distance moyenne Fe-N pour le composé **1a** est de 2,068(22) Å à 293 K, et de 1.962(1) Å à 150 K. Le paramètre Δ <Fe-N> est d'environ 0.1 Å, cet allongement des distances métal-ligand n'a pas atteint 0.2 Å, valeur attendue lors du passage d'un état HS vers l'état BS dans le cas des cations Fe(II) car la transition est presque à 50 % à 293 K. Pour les angles de liaisons, nous remarquons qu'à 293 K, la majorité des angles s'écarte plus sensiblement de 90°, angle définissant un octaèdre régulier. Cet écart conduit à l'augmentation du paramètre Σ dont la valeur passe de 22.67° à 150 K à 35.49° à 293 K.

Pour le composé **1b**, la moyenne des distances Fe-N est de 1,983(1) Å à 293 K, température à laquelle les cations Fe(II) sont à l'état 100 % HS. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la moyenne des distances Fe-N d'un complexe de fer à l'état 100 % BS (1,96 Å). Cette observation nous permet de conclure que contrairement au composé **1a** dont la distance <Fe-N> est de 2,068(22) Å à 293 K température à laquelle les cations Fe(II) sont à 50 % HS, les distances métal-ligand dans **1b** n'ont pas subi une grande modification dans ce composé lors de la transition de spin. La valeur du paramètre Σ l'ordre de 22.67° à 293 K est inférieure à celle observée dans **1a** à la même température (35.49°), ce qui signifie que la déformation de la sphère de coordination qui accompagne la transition de spin dans **1b** est moins importante que dans **1a**.

Nous pouvons donc conclure que la transition de spin (HS \rightarrow BS) dans l'intervalle de température étudié s'accompagne d'un allongement des paramètres de maille, des liaisons métal-ligand, 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 de Fe(II) à transition de spin ^[7].

II.3.5. Relation structure - propriétés magnétiques

Les courbes $\chi_m T = f(T)$ des phases **1a** et **1b**, indique que l'état BS est plus stable dans le composé **1a** (2 - 240 K), alors que dans **1b** l'état BS est moins stable (2 à 140 K). Le champ des ligands dans **1a** est donc plus fort, bien que dans les deux complexes on retrouve les mêmes ligands. La répulsion électronique entre les électrons de la couche d du Fe(II) et ceux des ligands est donc plus importante dans la phase **1a**, ce qui peut être attribué à l'emplacement des ligands. En effet dans la phase **1a** les deux anions polynitrile se coordinent de la même manière via des groupements nitriles en position *cis*. Alors que dans la phase **1b** un anion est coordiné via un groupement nitrile en position *cis* et l'autre via un groupement nitrile en position *trans*.

Il est bien clair que les transitions de spin dans les phases **1a** et **1b** sont graduelles. Ce type de transition est attendu, car d'une part ces phases se présentent sous forme de complexes mononucléaire discrets de Fe(II), les interactions intermoléculaires se limitent à des interactions de type hydrogène dont la force est modérée dans les composés **1a** et **1b** avec cependant la présence d'interactions π dans la phase **1b**.

La transition de spin dans la phase **1a** est très graduelle alors que dans **1b** elle se rapproche d'une transition abrupte. En effet dans la phase **1a**, les liaisons hydrogène, forment un réseau monodimensionnel dans lequel les cations métalliques s'empilent en zigzag. La distance métal-métal via ces liaisons est de l'ordre de 11.52 Å, distance assez longue qui ne permet pas d'engendrer d'importantes interactions entre les centres métalliques, d'où la faible coopérativité. Dans la phase **1b**, les liaisons hydrogène génèrent un réseau bidimensionnel de cations métalliques. La distance minimale entre les centres métallique Fe(II) dans ce réseau est de l'ordre de 8.75 Å par conséquent les interactions métal-métal sont donc plus importantes. D'autre part, les interactions π entre les ligans dpa, sont présentes uniquement dans le composé **1b**. On peut donc dire que ce système est plus coopératif.

II.4. Etude du système Fe(II)/dpa/tcnoet

II.4.1. Cristallogenèse du composé [Fe(II)(tcnoet)₂(dpa)₂]

La phase nommée 2 est obtenue en introduisant une solution eau/méthanol contenant l'anion tcnoet dans un tube fin, puis une solution eau/méthanoïque du mélange Fe-dpa. Les cristaux obtenus sont sous forme de prismes de couleur violet foncé. Dans le cas de cet anion la combinaison [Fe-co-ligand] Anion génère une phase violette. La phase 3 est obtenue en mettant dans un tube fin une solution aqueuse de l'anion et du cation métallique puis pardessus le dpa en solution méthanolique. La stratégie [Fe-Anion]-co-ligand conduit dans ce cas majoritairement à la phase verdâtre et peu de phase violette

II.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les complexes 2 et 3 ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge afin de confirmer l'existence des anions tcnoet⁻ par la présence des bandes CN dans leurs spectres IR (Figures 32 et 33). Les valeurs des nombres d'onde correspondant aux bandes CN ont été rapportées dans le tableau 10.



Figure 32. Spectre infrarouge de 2.



Figure 33. Spectre infrarouge de 3.

Nous avons rassemblé dans le tableau 10 les valeurs des bandes CN relevées sur le spectre IR du sel Ktcnoet (figure 8) et celles relevées dans les spectres des phases 2 et 3.

Tableau 10. Vibrations infrarouges V_{CN} du sel Ktcnoet et des phases **2**, **3** (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible)

Anion polynitrile		tcnoet	
composés	Ktcnoet	2	3
Bandes v _{CN} (cm ⁻¹)	2198 F 2226 m	2195 F 2230m	2200 F 2223m

Dans les spectres infrarouges des composés 2 et 3 on retrouve des bandes 'Fortes' (2195 cm⁻¹ pour 2, 2200 cm⁻¹ pour 3), similaires à celles du spectre Ktcnoet. Ces bandes sont attribuées à des groupements CN non coordinés au métal. Dans le composé 2 la deuxième bande 2230 cm⁻¹ est déplacée vers les longueurs d'onde plus élevées. Elle est attribuée à des CN coordinés au Fe(II). Par contre dans la phase 3, la deuxième bande est observée à 2223 cm⁻¹. Elle est déplacée vers les longueurs d'ondes plus faibles comparée à celle observée dans le spectre de Ktcnoet (2226 cm⁻¹). Elle est attribuée à des groupements CN non coordinés ou coordinés différemment que ceux de la phase 2. Nous pouvons donc confirmer l'existence des anions tcnoet⁻ dans les phases 2 et 3, néanmoins leurs modes de coordination au métal restent à étudier en réalisant les mesures structurales par DRX sur monocristal.

II.4.3 Caractérisation structurale

Des monocristaux des composés 2 et 3 ont été analysés par diffraction de rayons X à la température ambiante et à basses températures. Les données cristallographiques les plus importantes ont été consignées dans le tableau 11.

Tableau 11. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinentsdes complexes 2 et 3.

Complexes	[Fe(dpa) ₂ (tcnoet) ₂]	[Fe(dpa) ₂ (tcnoet) ₂].CH ₃ OH	
complexes	2	3	
Formule	$C_{38}H_{28}FeN_{14}O_2$	C ₃₉ H ₃₂ FeN ₁₄ O ₃	
M (g.mol ⁻¹)	768,59	800.64	
Système	Monoclinique	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	
T (K)	120	150	
a (Å)	11.677(2)	8.0975(3)	
b (Å)	13.817(2)	21.7156(7)	
c (Å)	22.953(3)	21.5036(7)	
β (°)	97.513(14)	95.234(3)	
V (Å ³)	3671.3(10)	3765.5(2)	
Z	4	4	
	Violet foncé à 120 K,	Vert clair à RT et 150 K,	
Couleur	violet à RT	violet à très basse	
		température	
R1(F)	0,1159	0,0478	
$R2(F^2)$	0,1369	0,0707	
GOF	1,269	0,9190	

Les complexes 2 et 3 cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$, leurs structures moléculaires sont les mêmes sauf que dans la phase 3 il y a une molécule de méthanol provenant du solvant utilisé lors de la synthèse. Ils se présentent sous forme d'entités discrètes mononucléaires. Le cation Fe(II) est dans un environnement octaédrique de type FeN₆. La sphère de coordination est constituée de six atomes d'azote ; deux appartiennent à deux anions polynitrile différents notés N(P) et quatre proviennent de deux ligands dpa notés N (dpa), voir figures 34 et 35.



Figure 34. Représentation de la molécule [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂] **2** à 120 K.



Figure 35. Représentation de la molécule [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂]. CH₃OH 3 à 150 K.

Modes de coordination de l'anion tcnoet dans les complexes 2 et 3

L'anion tcnoet⁻ précédemment étudié ^[3] présente des caractéristiques originales telles que la quasi-planéité (angles dièdres inférieurs à 30°), et une conjugaison d'orbitales π .

En examinant les figures 34 et 35 on constate que l'anion tcnoet est coordiné au métal en mode terminal dans les phases 2 et 3. La différence est que dans le complexe 2 il se coordine via un azote (N2a, N22b) appartenant à un CN en *cis* du groupement éthoxy tandis que dans 3, les deux anions tcnoet se coordinent via un d'azote (N21a, N1b) d'un groupement CN en position *trans* par rapport au groupement éthoxy, comme le montre la Figure 36. Ces deux modes de coordination de l'anion ont engendré les différences structurales (paramètres des mailles et volumes des mailles) observées entre les deux dérivés.





(b) coordination en trans

Figure 36. Modes de coordination des anions polynitrile tenome⁻ au Fe(II) dans 2 (en cis) et 3 (en trans).

L'anion tcnoet dans les phases 2 et 3 est représenté dans les figures 37 et 38.



Figure 37. Représentation de l'anion tenoet dans le complexe 2.



Figure 38. Représentation de l'anion tenoet dans le complexe 3.

Les distances C-C ainsi que les longueurs des liaisons CN sont représentées dans les tableaux 12 et 13. Les angles dièdres sont également étudiés.

Distanc	ce (Å)	Distan	ce (Å)	Angle (°)	Angle (°)
N2a-C22	1.1411	C24-N2b	1.1400	Fe-N2a-C22	167.03	C25-C27-C24	124.72
C22-C26	1.3882	C27-C23	1.3923	N2a-C22-C26	172.56	C25-C27-C23	122.74
C26-C25	1.4220	C23-N1b	1.1451	C22-C26-C21	116.72	C27-C25-O1	125.16
C26-C21	1.4033	C25-O1	1.3123	C26-C21-N1a	177.62	C25-O1-C28	124.11
C21-N1a	1.1543	O1-C28	1.4136	C22-C26-C25	120.33	01-C28-C29	107.68
C25-C27	1.1400	C28-C29	1.4838	C21-C26-C25	122.91	C23-C27-C24	112.43
C27-C24	1.4043			C26-C25-C27	122.92	C27-C23-N1b	177.17
						C27-C24-N2b	176.38

Tableau 12. Longueurs et angles de liaisons de l'anion tcnoet dans le complexe 2 à 120 K.

Tableau 13. Longueurs et angles de liaisons de l'anion tcnoet dans le complexe 3 à 150 K.

Distar	nce (Å)	Distan	ice (Å)	Angle	(°)	Angle (°)
N1b-C23	1.154(3)	C28-C29	1.502(4)	Fe-N1b-C23	167.6(2)	C26-C25-O1 112.7(2)
C23-C27	1.404(4)	C25-C26	1.390(4)	N1b-C23-C27	177.8(3)	C25-O1-C28 122.2(2)
C27-C24	1.427(4)	C26-C21	1.423(4)	C23-C27-C24	115.9(2)	O1-C28-C29 106.1(2)
C24-N2b	1.141(4)	C21-N1a	1.147(4)	C23-C27-C25	120.5(2)	C25-C26-C21 123.7(3)
C27-C25	1.408(4)	C26-C22	1.428(4)	C27-C24-N2b	179.4(3)	C25-C26-C22 120.0(3)
C25-O1	1.342(3)	C22-N2a	1.149(4)	C25-C27-C24	123.4(3)	C26-C21-N1a 177.9(3)
O1-C28	1.455(3)			C27-C25-C26	124.0(2)	C26-C22-N2a 176.9(3)
						C27-C25-O1 123.3(2)

Les données des tableaux 12 et 13 indiquent que les angles formés par les carbones centraux dans l'anion tcnoet⁻ sont plus proches de 120° dans le complexe **3** (C23-C27-C25 120.5(2) ° et C25-C26-C22 120.0(3) °) ce qui induit une meilleure délocalisation électronique dans l'anion polynitrile pour ce composé.

Nous avons étudié de plus près les structures des composés 2 et 3, en se basant sur les liaisons Fe-N, les angles de la sphère de coordination à basse température, puis nous avons effectué une comparaison, les résultats sont portés dans le tableau 14.

Tableau 14. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe 2à 120 K et 3 à 150 K.

Composés	Longueurs de la	iaisons (Å)		Angles de	e liaisons (°)	
	Fe-N1 (dpa)	2.113(4)	N1-Fe-N2	85.37(17)	N2a-Fe-N4	85.11(17)
2	Fe-N2 (dpa)	2.092(5)	N1-Fe-N3	89.40(16)	N2a-Fe-N22b	86.84(17)
-	Fe-N3 (dpa)	2.103(4)	N1-Fe-N4	96.11(17)	N2-Fe-N22b	88.04(17)
	Fe-N4 (dpa)	2.099(4)	N1-Fe-N22b	94.10(16)	N22b-Fe-N4	92.31(16)
	Fe-N2a (P)	2.090(4)	N2a-Fe-N2	93.41(17)	N4-Fe-N3	84.93(16)
	Fe-N22b (P)	2.101(5)	N2a-Fe-N3	89.72(16)	N3-Fe-N2	94.64(16)
	<fe-n></fe-n>	2.1		Σ (*	°) 41	
	Fe -N1 (dpa)	2.179(2)	N1-Fe-N2	80.56(8)	N1b-Fe-N4	97.19(9)
3	Fe –N2 (dpa)	2.148(2)	N1-Fe-N3	91.30(8)	N1b-Fe-N21a	86.25(9)
5	Fe –N3 (dpa)	2.193(2)	N1-Fe-N4	87.27(8)	N2-Fe-N3	88.39(8)
	Fe –N4 (dpa)	2.154(2)	N1-Fe-N21a	90.16(9)	N3-Fe-N4	80.59(8)
	Fe –N1b (P)	2.138(2)	N1b-Fe-N2	95.66(8)	N4-Fe-N21a	95.01(9)
	Fe –N21a (P)	2.142(2)	N1b-Fe-N3	92.60(8)	N21a-Fe-N2	96.26(9)
	<fe-n> 2,159(2)</fe-n>		Σ (°) 55			

La distance moyenne Fe-N dans 2 à 120 K est de 2,1 Å. Pour 3, elle est de 2,159(2) Å à 150 K. Dans le complexe 2 la longueur de liaison Fe-N4 formée avec le dpa est égale à la longueur de la liaison Fe-N22a formée avec l'anion tcnoet⁻. Pour le complexe 3, les plus longues liaisons Fe-N sont celles qui font intervenir le ligand dpa. Concernant les angles de l'octaèdre de coordination, ils s'écartent sensiblement de 90°. Cet écart est plus important dans le dérivé 3 où un ligand dpa exerce une forte contrainte sur le Fer (l'angle N1-Fe-N2 est de 80.56(8) °. On constate également que l'angle formé entre les deux anions polynitrile est du même ordre de grandeur dans les deux structures 86.84(17) °dans 2, 86.25(9) ° dans 3).

En ce qui concerne le paramètre Σ il est de l'ordre de 41° à 120 K dans **2** et de 55° à 150 K dans **3**.

II.4.4. Empilements intermoléculaires

On a étudié la nature des liaisons assurant la cohésion intermoléculaire entre les entités mononucléaires dans 2 et 3, on retrouve ainsi deux types d'interactions :

II.4.4.1. Interactions à caractère hydrogène

Concernant la phase **2**, les ponts hydrogène se créent entre l'amine du dpa et un groupement CN en position *trans* d'un anion tcnoet adjacent. On constate également que les groupements nitriles impliqués dans ces liaisons sont différents, en effet le premier appartient au fragment $C(CN)_2$ lié au métal et le second à l'autre fragment. Chaque molécule est ainsi en interaction avec deux autres molécules (Figure 39).



Figure 39. Représentation des liaisons hydrogène composé 2.

Les liaisons hydrogène dans la phase 2 génère une chaîne monodimensionnelle où les cations métalliques s'empilent en zig-zag. La distance entre les centres métalliques Fe(II) est de l'ordre de 11.93 Å (Figure 40).



Figure 40. Empilement en zig-zag des cations Fe(II) par liaisons hydrogène dans 2.

L'empilement généré par les liaisons hydrogène dans la maille de 2 est représenté par des chaînes monodimensionnelles parallèles (Figure 41).



Figure 41. Chaînes parallèles formées par les liaisons hydrogène dans la maille.

Les principales liaisons hydrogène dans la phase **3** sont formées entre l'amine du dpa et un CN en position *cis* d'un anion appartenant à une molécule voisine, et entre un CN en position *cis* d'un tenoet⁻ et la molécule du méthanol. Ces ponts sont représentés dans la Figure 42.



Figure 42. Principales liaisons hydrogènes dans la phase 3.

Les liaisons hydrogène dans la phase **3** conduisent à un empilement bidimensionnel des cations métalliques, la distance minimale entre les cations Fe(II)...Fe(II) dans ce réseau est de l'ordre de 8,1 Å (Figures 43 et 44).



Figure 43. Empilement moléculaire généré par les liaisons hydrogène dans la phase 3.



Figure 44. Distances Fe(II)...Fe(II) dans le réseau 2D générées par les liaisons hydrogène dans la phase 3.

On peut également représenter les molécules du composé 3 en superposition et en chaînes.



Figure 45. Chaînes générées par les liaisons hydrogènes dans 3.

Les liaisons hydrogène dans les composés 2 et 3 sont regroupées dans le tableau 15.

Complexes	D-H···A	D-H (Å)	$H \cdots A(A)$	$D \cdots A(A)$	$D-H\cdots A(^{\circ})$
2	N5-H5NN1B	0.850	2.251	3.056	159.23
	N6-H6NN21B	0.843	2.311	3.073	150.58
3	N5-H5NN22A	0.847	2.125	2.968	173.91
	N6-H6NN2B	0.863	2.152	3.005	169.96
	O3-H3AN22B	0.840	2.019	2.858	177.66

Tableau 15. Caractérisations des liaisons hydrogène dans les phases2 et 3.

Les données du tableau 15, indiquent clairement que dans les composés 2 et 3, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont de force modérée puisque les distances D...A varient entre 2.858 Å et 3.073 Å et les angles D-H...A sont supérieurs à 130°.

II.4.4.2. Etude des recouvrements entre ligands dpa dans les composés 2 et 3.

Concernant la phase 2, l'étude de l'empilement moléculaire dans la maille montre qu'il n'y a pas d'interactions π entre les ligands dpa car la distance minimale entre ces ligands est de l'ordre de 6.91 Å (Figure 46), cependant pour la phase 3, un examen plus fin de l'empilement moléculaire dans la maille révèle l'existence de faibles interactions à caractère π entre ligands dpa de molécules adjacentes, la distance qui les séparent est de l'ordre de 4.15 Å (Figure 47).



Figure 46. Représentation des distances entre les ligands dpa dans la maille de 2 à 120 K.



Figure 47. Interactions π entre les ligands dpa dans **3**.

II.4.5. Propriétés magnétiques des phases 2 et 3 a : Composé 2

La courbe $\chi_m T$ caractérisant la phase 2 est représentée dans la Figure 48. Le produit $\chi_m T$ est nul de 2 à 180 K, conséquence de la présence d'un champ de ligand fort qui maintient les cations métalliques du complexe 2 à l'état 100 % BS. De 180 K à 340 K, la valeur de ce produit augmente progressivement pour atteindre 3.6 emu.K.mol⁻¹ puis reste constante jusqu'à 400 K. Dans le domaine 340- 400 K on peut dire que les cations Fe(II) sont à l'état 100 % HS. Cette augmentation du produit $\chi_m T$ est synonyme de l'existence d'une transition de spin assez graduelle et totale des cations métalliques Fe(II) de l'état BS vers l'état HS.



Figure 48. Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T pour la phase 2.

Les courbes $\chi_m T = f(T)$ obtenues en chauffant et en refroidissant ne coïncident pas dans le domaine (180-340 K) et ($T_{1/2} \uparrow 243$ K, $T_{1/2} \downarrow 239$ K), il ya donc une l'hystérésis thermique dont la largeur est de l'ordre de 4K.

Afin d'étudier l'influence de la transition de spin sur les propriétés structurales dans la phase **2**, nous avons réalisé une étude structurale par DRX sur monocristal à 120 K et 310 K, les résultats sont portés dans le tableau 16.

T (K)	310	120
Formule	C ₃₈ H ₂₈ I	$N_{14}O_2Fe_1$
$M (g.mol^{-1})$	76	8.59
Système. crist.	Mono	clinique
Groupe d'espace	P	$2_1/c$
a (Å)	11.8174(5)	11.677(2)
b (Å)	13.8389(5)	13.817(2)
c (Å)	23.0682(8)	22.953(3)
β (°)	97.171(3)	97.513(14)
V (Å ³)	3743.1(2)	3671.3(10)
Z (unité asymétrique)	4	4
Couleur	Vert	Violet foncé
R1(F)	0.0484	0.1159
$R2(F^2)$	0.0628	0.1369
GOF	0.827	1.264

Tableau 16. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du composé 2 à310 et à 120 K.

Les données du tableau montrent clairement qu'il y a un allongement des trois paramètres de maille (<u>a</u>, <u>b</u>, <u>c</u>) entre 120 K état où les cations Fe(II) sont à l'état 100 % BS et 310 K où la majorité des cations ont subi une transition et le complexe se rapproche de l'état 100 % HS donc la transition est presque totale. Dans l'intervalle [120-310K], le système cristallin ne subit pas de modification il reste monoclinique avec le groupe P2₁/c, on constate que la transition de spin ne s'accompagne pas de changement de phase cristallographique. On constate également un changement de coloration car à 310 K le composé présente une coloration verte qui devient violette en refroidissant (Figure 49 et 50). Un tel effet de thermochromisme est observé dans la plupart des composés à transition de spin de Fe(II).



310 K

Figure 49. Photos du monocristal de 2 entre 120K -310K avec un pas de 5 K.





Figure 50. Photos du complexe 2 à 120 K (Violet foncé) et à 310 K (Vert).

Nous avons également étudié l'influence de cette transition sur les distances métal- ligand, les résultats sont portés dans le tableau 17.

T (K)		310	120
	Fe-N1	2.1490(19)	2.113(4)
Distance (Å)	Fe-N2	2.1505(18)	2.092(5)
	Fe-N3	2.1381(18)	2.103(4)
	Fe-N4	2.1567(18)	2.099(4)
	Fe-N2a	2.120(2)	2.090(4)
	Fe-N22b	2.152(2)	2.101(5)
	<fe-n></fe-n>	2.14	2.1
	N1-Fe-N2	84.63(7)	85.37(17)
Angle (°)	N1-Fe-N3	89.52(7)	89.40(16)
	N1-Fe-N4	96.38(7)	96.11(17)
	N1-Fe-N22b	93.82(7)	94.10(16)
	N2a-Fe-N2	92.62(7)	93.41(17)
	N2a-Fe-N3	90.03(7)	89.72(16)
	N2a-Fe-N4	86.36(7)	85.11(17)
	N2a-Fe-N22b	86.81(8)	86.84(17)
	N2-Fe-N22b	88.32(7)	88.04(17)
	N22b-Fe-N4	92.38(7)	92.31(16)
	N4-Fe-N3	83.65(7)	84.93(16)
	N3-Fe-N2	95.60(7)	94.64(16)
	Σ (°)	41.55	41

Tableau 17. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe 2 à 310 et à 120 K.

Un examen plus fin de la sphère de coordination révèle que la moyenne des distances métal-ligand ou Fe-N passe de 2,1 Å à 120 K à 2.14 Å à 310 K, la valeur du paramètre Δ <Fe-N> est ainsi évaluée à 0.04 Å. Il n'y a donc pratiquement pas d'allongement Fe-N qui accompagne cette transition de spin. D'autre part, on constate que le paramètre Σ est pratiquement identique (41° à 120 K et 41.55 ° à 310 K) les angles de l'octaèdre ne subissent donc pratiquement pas d'évolution.

Dans ce composé la sphère de coordination ne subit pas une importante déformation lors de la transition de spin. Par conséquent, seule l'étude des propriétés magnétiques et le changement de coloration avec la température nous permet de déduire l'existence d'une transition de spin.

b. Composé 3

De 240 K à 120 K la valeur du produit $\chi_m T$ est égale à 3.5 emu.K.mol⁻¹ synonyme d'un état 100 % HS pour les cations métalliques. On observe une diminution brutale de ce produit qui atteint 1.3 emu.K.mol⁻¹ à 80 K puis diminue à 1.15 emu.K.mol⁻¹ à 58 K et reste constant jusqu'à 2 K. La chute du produit $\chi_m T$ est attribuée au passage des cations Fe(II) de HS vers un état BS. La transition de spin se fait d'une façon brutale, on peut dire qu'elle est assez abrupte par rapport aux composés précédents. Le plateau observé entre 2 et 58 K indique l'existence d'un résidu HS de cations métalliques même à basse température. La transition de spin dans ce composé est donc incomplète.



Figure 51. Produit χ_m T en fonction de la température T du complexe 3.

On constate également qu'il y a un faible décalage entre les courbes lors du chauffage et du refroidissement, elles ne coïncident pas. On peut parler du phénomène d'hystérésis mais avec une largeur très faible. Elle a lieu à basse température ($T_{1/2} \uparrow 115$ K, $T_{1/2} \downarrow 114$ K).

L'étude structurale de ce composé effectuée à 150 K (tableau 9) donne une distance moyenne Fe-N de l'ordre de 2.159(2) Å. Elle correspond à celle d'un composé à l'état 100 % HS. Ceci est en accord avec la courbe $\chi_m T = f(T)$ qui indique que ce composé est à l'état HS à cette température. La valeur du paramètre Σ qui est de 55 ° indique une forte déformation au sein de la sphère de coordination de ce complexe à cette température. Afin de voir l'évolution des paramètres de maille et des distances métal-ligand pour ce complexe lors de la transition de spin, il est nécessaire de réaliser une étude structurale à une température inférieure à 90 K.

II.4.6. Relation structure-propriétés magnétiques

L'allure de la courbe d'hystérésis n'est pas la même dans les phases 2 et 3, en effet, pour la phase 2 elle est assez graduelle sa largeur est de 4K alors que pour le composé 3 elle est abrupte et sa largeur est de 1 K. Cette différence peut être attribuée à la nature du réseau généré par les interactions intermoléculaires.

Dans le cas de 2, les liaisons hydrogène génèrent un réseau monodimensionnel de cations Fe(II) qui s'empilent en zig-zag et dont la distance intermétallique est de l'ordre de 12 Å. Dans la phase 3, un réseau bidimensionnel de cations métalliques qui se répète selon des couches parallèles. De plus dans ce réseau, il y a une liaison hydrogène supplémentaire entre un nitrile de l'anion en position cis et une molécule de méthanol.

Une autre étude concernant l'empilement moléculaire dans la maille a révélé que contrairement à la phase 2, dans la phase 3 il existe de faibles interactions π entre les ligands dpa, compte tenu de la distance 4.15 Å qui les sépare.

Les interactions sont donc plus importantes dans la phase 3 ce qui augmente la coopérativité et qui explique l'allure abrupte de la courbe $\chi_m T = f(T)$.

D'autre part, la transition de spin dans la phase 2 est complète mais pour la phase 3 on observe un résidu de cations Fe(II) à l'état HS, ce qui indique que le champ des ligands est plus fort dans la phase 2 car les deux anions sont coordinés via des groupements nitrile en positions *cis* et engendrent plus de répulsion alors que dans la phase 3 ils se coordinent via des groupements en position *trans* qui sont plus éloignés.

La différence des propriétés magnétiques dans ces deux phases est attribuée au mode de coordination des anions polynitrile et donc influencée par la structure de chaque complexe.

II.5. Etude du système Fe(II)/dpa/tcnopr

II.5.1. Cristallogenèse du composé [Fe(II)(tcnopr)₂(dpa)₂]

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus avec l'anion tenopr⁻. Le groupement Opr⁻ de l'anion est plus long donc plus encombrant que les segments précédents. La phase violette nommée **4a**, a été obtenue par cristallisation en solution. Le Ktenopr et le dpa en mélange eau/méthanol sont ajoutés simultanément à une solution aqueuse du cation Fe(II). Les cristaux sont en forme de prismes violets. La phase vert clair **4b** est obtenue en tube fin. Un mélange eau/méthanol contenant l'anion et le cation est introduit dans le tube puis on a ajouté par-dessus le dpa en solution méthanolique. Les cristaux obtenus sont en forme d'aiguilles. La combinaison [Fe-Anion]-co-ligand a engendré la phase verte comme dans le cas du tenoet⁻. La compétition entre le dpa et le tenopr⁻ a engendré la phase violette, on peut donc dire que la coordination du dpa est favorisée dans ce cas, vu l'encombrement engendré par le groupement OPr de l'anion tenopr⁻.

II.5.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les phases **4a** et **4b** sont analysée par IR leurs spectres sont comparés à celui du sel Ktcnopr, afin de confirmer l'existence de l'anion tcnopr⁻qui se traduit par la présence de bandes CN (Figures 52 et 53).



Figure 52. Spectre IR de 4a.



Figure 53. Spectre IR de 4b.

Les données des spectres infrarouges des composés **4a** et **4b** sont récapitulées dans le tableau 18.

	Tableau 18. Vibrations infrarouges v _{CN} du sel Ktcnopr, et	
des	phases 4a, 4b (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faibl	le).

Anion polynitrile	tcnopr				
composés	Ktcnopr	4 b			
Bandes v _{CN} (cm ⁻¹)	2200 F 2224 f	2197 F 2233 m 2236 f	2194 f 2200 F 2227m		

On observe des bandes CN similaires à celles du spectre du sel Ktcnopr (2197 cm⁻¹ pour la phase **4a**, 2194 et 2200 cm⁻¹ pour la phase **4b**). Elles sont attribuées à un ou plusieurs groupements CN non coordinés ou libres. On observe également des bandes décalées vers les nombres d'onde plus élevés, (à 2236 pour **4a** et à 2233 cm⁻¹ ou pour **4b**), attribuées à des groupements CN, coordinés au métal. Ces bandes certifient l'existence des anions tcnopr⁻¹ dans les structures cristallines des phases **4a** et **4b**.

Afin de compléter l'étude effectuée par spectroscopie infrarouge et de déterminer le mode de coordination des anions tenopr⁻ dans chacun des complexes **4a** et **4b**, nous avons réalisé une étude par DRX sur monocristal.

II.5.3. Caractérisation structurale

Les données structurales les plus pertinentes sont rapportées dans le tableau 19.

Complexes	$[Fe(dpa)_2(tcnopr)_2]$	[Fe(dpa) ₂ (tcnopr) ₂]		
Complexes	4a	4b		
Formule	$C_{40}H_{32}FeN_{14}O_2$	$C_{40}H_{32}FeN_{14}O_2$		
$M (g.mol^{-1})$	796.65	796.65		
Système	Monoclinique	Monoclinique		
Groupe d'espace	C2/c	$P2_1/c$		
T(K)	120	120		
a (Å)	13.0120(6)	11.3419(11)		
b (Å)	19.5200(8)	13.0374(12)		
c (Å)	14.6467(7)	25.432(2)		
β (°)	91.896(4)	98.090(9)		
V (Å ³)	3718.1(3)	3723.2(6)		
Z	4	4		
Couleur	Violet à RT, violet	Vert clair à RT, violet		
	foncé à 120 K	foncé à 120 K		
R1(F)	0.0466	0,0821		
$R2(F^2)$	0.0648	0,1027		
GOF	0,865	0,829		
	$\begin{array}{c} \mbox{Complexes} \\ \mbox{Formule} \\ \mbox{M (g.mol}^{-1}) \\ \mbox{Système} \\ \mbox{Groupe d'espace} \\ \mbox{Groupe d'espace} \\ \mbox{T(K)} \\ \mbox{a (Å)} \\ \mbox{b (Å)} \\ \mbox{c (Å)} \\ \mbox{b (A)} \\ \mbox{c (A)} (A)} \\ c $	Complexes $[Fe(dpa)_2(tcnopr)_2]$ 4a Formule $C_{40}H_{32}FeN_{14}O_2$ M (g.mol ⁻¹) 796.65 Système Monoclinique Groupe d'espace C2/c T(K) 120 a (Å) 13.0120(6) b (Å) 19.5200(8) c (Å) 19.5200(8) b (Å) 19.896(4) V (Å ³) 3718.1(3) Z 4 Violet à RT, violet foncé à 120 K R1(F) 0.0466 R2(F ²) 0.0648 GOF		

Tableau 19. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des complexes4a et 4b à 120 K.

Les complexes **4a** et **4b** cristallisent dans le système monoclinique avec deux groupes d'espace différents ; C2/c pour **4a** et P2₁/c pour **4b**. Dans les deux composés, la sphère de coordination est composée d'un cation Fe(II) entouré de deux ligands dpa et de deux anions polynitrile, il est lié à six atomes d'azote ; deux provenant de deux anions différents ; ils sont notés N(P), les quatre autres proviennent de deux ligands dpa qui se coordinent en mode chélate ; ils sont notés N(dpa), par conséquent le cation métallique se trouve dans un environnement octaédrique. Les structures des complexes **4a** et **4b** sont représentées respectivement sur les Figures 54 et 55.



Figure 54. Représentation de la molécule [Fe(dpa)₂(tcnopr)₂] 4a à 120 K.



Figure 55. Représentation de la molécule [Fe(dpa)₂(tcnopr)₂] **4b** à 120 K.

Un examen plus fin des structures des composés **4a** et **4b** révèle que l'anion polynitrile tcnopr⁻ se coordine de la même façon dans les deux composés. En effet, l'anion est lié au métal via un groupement CN en position *cis* du groupement propanoxy (N2a, N2a(a)) pour le composé **4a** et (N22a, N2b) pour le composé **4b** (Figures 56 et 57). Cependant, dans le composé **4a**, les anions sont orientés dans deux sens opposés, alors que dans la phase **4b**, les anions sont orientés dans le même sens.



Figure 56. Mode de coordination de l'anion polynitrile tcnopr⁻ au Fe(II) dans 4a et 4b.



Figure 57. Représentation du ligand tcnopr⁻ dans les complexes 4a (à gauche) et 4b (à droite) à 120 K.

Nous avons rassemblé dans les tableaux 20 et 21 les longueurs et angles de liaison du ligand tcnopr⁻ dans les complexe **4a** et **4b** à 120K.

Tableau 20. Longueurs et angles de liaison du ligand tcnopr⁻ dans le complexe 4a à 120 K.

Distar	nce (Å)	Distar	ice (Å)	Angle (°)	Angle (°)
N2a-C22	1.155(3)	C23-N1b	1.151(3)	Fe-N22a-C22	160.39(2)	C25-C27-C24 124.42(2)
C22-C26	1.414(3)	C27-C24	1.421(3)	N2a-C22-C26	178.4(2)	C27-C23-N1b 177.9(3)
C26-C21	1.421(3)	C24-N2b	1.147(3)	C22-C26-C21	116.68(2)	C27-C24-N2b 176.5(2)
C21-N1a	1.151(3)	C25-O1	1.340(2)	C22-C26-C25	118.68(2)	C25-O1-C28 122.62(2)
C26-C25	1.409(3)	O1-C28	1.457(2)	C26-C21-N1a	178.1(2)	O1-C28-C29 106.11(2)
C25-C27	1.403(3)	C28-C29	1.508(3)	C21-C26-C25	124.63(2)	C28-C29-C30 111.91(2)
C27-C23	1.422(3)	C29-C30	1.522(3)	C26-C25-C27	124.57(2)	01-C25-C27 123.59(2)
				C26-C25-O1	111.84(2)	C23-C27-C24 114.68(2)
				C25-C27-C23	120.86(2)	

Tableau 21. Longueurs et angles de liaison du ligand tcnopr⁻ dans le complexe 4b à 120 K.

Distance (Å)		Distance (Å)		Angle (°)		Angle (°)	
N22a-C32 1	,147(5)	C33-N21b	1.134(6)	Fe-N22a-C32	158.7(3)	O2-C38-C39	107.1(3)
C32-C36 1	.409(5)	C37-C34	1.423(6)	N22a-C32-C36	175.7(5)	C38-C39-C40	112.3(4)
C36-C31 1	.422(5)	C34-N22b	1.148(5)	C32-C36-C31	116.9(4)	C35-C37-C33	119.6(4)
C31-N21a 1	.154(5)	C35-O2	1.347(4)	C32-C36-C35	120.8(4)	C35-C37-C34	124.6(4)
C36-C35 1	.413(5)	O2-C38	1.450(4)	C36-C35-O2	112.1(3)	C36-C31-N21a	176.6(5)
C35-C37 1	.394(5)	C38-C39	1.492(5)	C36-C35-C37	123.6(4)	C37-C33-N21b	176.4(5)
C37-C33 1	.432(6)	C39-C40	1.508(5)	C37-C35-O2	124.3(4)	C37-C34-N22b	176.8(5)
				C35-O2-C38	120.6(7)	C33-C37-C34	115.8(4)
						C31-C36-C35	122.3(4)

Les données des tableaux 20 et 21 indiquent clairement l'existence d'une conjugaison π au sein de l'anion tenopr⁻ dans les phases **4a** et **4b**. Car les angles des carbones centraux sont de l'ordre de 120° angle caractéristique d'une hybridation sp². En outre les longueurs de liaison C-C sont de l'ordre de 1,40 Å, valeur comprise entre celles des longueurs de liaisons simples et celles des longueurs de liaisons doubles. Néanmoins les valeurs des angles des

carbones centraux sont plus proches de 120° dans la phase **4b** (C35-C37-C33 119.6(4)° et C32-C36-C35 120.8(4)°) que dans la phase **4a** (C22-C26-C25 118.68(2)° et C25-C27-C23 120.86(2)°).

Nous pouvons donc dire que la délocalisation électronique dans le squelette carboné de l'anion tcnopr⁻ est plus importante dans la phase **4b** ce qui indique que la contrainte exercée par cet anion sur le Fe(II) est plus importante dans ce complexe. D'autre part, nous avons étudié de plus près les structures des deux phases qui représentent des isomères structuraux, en se basant sur l'environnement du cation métallique. Les distances métal-ligand ainsi que les angles de l'octaèdre de coordination sont portés dans le tableau 22

Composé	Longueurs de l	liaisons (Å)	Angles de liaisons (°)					
	Fe-N1 (dpa) 1	1.9701(17)	N1-Fe-N1(a	.) 91.26	N2a-Fe-N2(a	a)	86.49	
4 a	Fe-N2 (dpa) 1.9870(16)		N1-Fe-N2 89.96 N2a-Fe-N2a		(a)	84.15		
			N1-Fe-N2(a	.) 92.30	N1(a)-Fe-N2		92.30	
	Fe-N2a (P) 1.9538(18)		N1-Fe-N2a(a) 92.31 N2-Fe-N2a(a)		.)	86.49		
	<fe-n> 1.97</fe-n>		N2a-Fe-N1(a) 92.31	N2a(a)-Fe-N2	2(a)	91.11	
			N2a-Fe-N2	91.11	N2(a)-Fe-N1	(a)	89.96	
			Σ (°) 26					
4b	Fe-N1 (dpa)	1.970(4)	N1-Fe-N2	88.18(14)	N2b-Fe-N4	86.38	(14)	
	Fe-N2 (dpa)	1.996(3)	N1-Fe-N3	90.22(13)	N2b-Fe-N22a	85.6	2(14)	
	Fe-N3 (dpa)	1.976(4)	N1-Fe-N4	93.47(15)	N2-Fe-N3	93.21	1(15)	
	Fe-N4 (dpa)	2.005(3)	N1-Fe-N22a	a 94.40(14)	N3-Fe-N4	88.5	4(14)	
	Fe-N2b (P)	1.940(4)	N2b-Fe-N2	91.97(14)	N4-Fe-N22a	89.0	5(15)	
	Fe-N22a (P)	1.966(4)	N2b-Fe-N3	89.75(14)	N22a-Fe-N2	89.0	8(14)	
	<fe-n></fe-n>	1.975		Σ (°)	26.6(7)			

Tableau 22. Longueurs et angles de liaison principaux dans les complexes 4aet 4b à 120 K.

L'examen de ces données révèle que le composé **4a** présente une moyenne des distances <Fe-N> de 1,97 Å, valeur assez proche de celle observée dans les composés de Fe(II) à l'état 100 % BS. En ce qui concerne les angles de l'octaèdre de coordination, ils sont
équivalents deux à deux sauf N2a-Fe-N2a (a) (84,15°) et N1-Fe1-N1(a) (91,11°) ; le premier est formé par les anions polynitrile avec le Fer, le second, par les deux ligands dpa avec le métal.

Le composé **4b** présente une distance moyenne Fe-N égale à 1,975 Å, ce qui signifie que le Fe(II) est aussi dans l'état BS à basse température. La mesure des angles autour du métal révèle que les deux anions polynitrile s'écartent plus l'un de l'autre dans ce composé par rapport à ceux du composé **4a** .L'angle N2b-Fe-N22a ($85,62(14)^\circ$) dans le composé **4b** est supérieure à N2a-Fe-N2a(a) du composé **4a** (84.15°).Par ailleurs les deux ligands dpa dans le composé **4b** sont dans deux plans perpendiculaires comme le suggère l'angle N1-Fe-N3 qu'ils forment et qui est de ($90,22(13)^\circ$).

II.5.4. Empilements intermoléculaires

Une étude plus fine des interactions entre les entités discrètes dans le cas des composés 4a et 4b a révélé qu'il existe une cohésion intermoléculaire assurée par des liaisons de type hydrogène ainsi que des interactions à caractère π dans la phase 4b.

II.5.4.1. Interactions à caractère hydrogène

Concernant la phase **4a**, les liaisons hydrogènes se créent entre l'amine du dpa et un nitrile en position *cis* du groupement propanoxy du tcnopr⁻. Chaque molécule est en interaction avec quatre molécules adjacentes par l'intermédiaire de la liaison N5H....N2B (Figure 58).



Figure 58. Représentation des liaisons hydrogène dans le composé 4a.

Les liaisons hydrogène au sein du composé **4a** génèrent un empilement moléculaire où les cations métalliques forment un réseau bidimensionnel (Figure 59). La plus courte distance Fe(II)...Fe(II) est de 11.730 Å.



Figure 59. Empilement moléculaire engendré par les liaisons hydrogène dans le composé 4a.

Dans le complexe **4b**, les liaisons hydrogène se créent entre l'amine du ligand dpa et un nitrile en position trans par rapport au groupement propanoxy du tenopr⁻ (Figure 60).



Figure 60. Représentation des liaisons hydrogène dans le composé 4b.

Chaque molécule **4b** est en interaction avec quatre molécules adjacentes. Les ponts hydrogène entre ces molécules génèrent un empilement tridimensionnel de cations métalliques. La distance minimale Fe...Fe est de 8.637 Å (Figures 61, 62).



Figure 61. Empilement moléculaire 3D engendré par les liaisons hydrogène dans 4b.



Figure 62. Distances Fe...Fe dans le réseau généré par les liaisons hydrogène dans la phase 4b.

Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont rassemblées dans le tableau 23.

Fableau 2	3.	Caractérisations	des	liaisons	hyd	rogène	dans	les p	hases (4a	et	41)
------------------	----	------------------	-----	----------	-----	--------	------	-------	---------	----	----	----	---

Complexes	D-H···A	D-H (Å)	H···A (Å)	$D \cdots A(Å)$	$D-H\cdots A(^{\circ})$
4 a	N5-H5NN2B	0.841	2.227	3.016	156.23
4 b	N5-H5NN1A	0.859	2.098	2.955	175.29
	N6-H6NN21A	0.877	2.184	3.053	170.77

Les données du tableau 23, indiquent que dans les composés **4a** et **4b** les liaisons hydrogène intermoléculaire sont de force modérée car les distances D...A varient entre 2.955 Å et 3.016 Å et les angles D-H...A sont supérieurs à 130°.

II.5.4.2. Etude du recouvrement entre ligands dpa

En ce qui concerne la phase **4a**, l'empilement moléculaire dans la maille révèle que les ligands dpa se tiennent éloignés les uns par rapport autres à une distance minimale de l'ordre de 4.684 Å. Il n'existe donc pas d'interactions π intermoléculaire dans cette phase (Figure 63).



Figure 63. Distance minimale entre les ligands dpa dans le complexe 4a.

Pour la phase **4b** les ligands dpa dans la maille sont plus rapprochés, la distance minimale entre deux ligands est de 3.45 Å. On peut donc conclure à l'existence d'interactions intermoléculaires de type π (Figure 64) dans ce complexe.



Figure 64. Interactions π entre les ligands dpa dans **4b**.

II.5.5. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques des phases **4a** et **4b** se résument à l'étude de la variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T. Les courbes correspondantes aux phases **4a** et **4b** sont représentées ci-dessous.



Figure 65. Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T des complexes 4a et 4b.

Dans un premier temps, on peut dire que les phases **4a** et **4b** présentent la propriété de la transition de spin. Dans la phase **4b**, elle est abrupte tandis que dans **4a** elle est assez graduelle. Pour **4a** la transition ne commence qu'à partir de 270 K alors que pour la phase **4b**, elle commence à une température plus basse vers 150 K. L'état BS est donc plus stable dans le complexe **4a** ce qui signifie que le champ des ligands est plus fort dans cette phase, bien que les ligands soient les mêmes dans les deux composés. Le champ fort peut être expliqué par la présence d'une forte répulsion électronique due au positionnement des anions et des ligans dpa par rapport au Fer(II). Nous allons étudier le comportement magnétique de chaque phase en détail.

a. Composé 4a

Le produit $\chi_m T$ est nul de 2 à 270 K ce qui indique que les cations métalliques dans le composé **4a** sont à l'état 100 % bas spin dans cet intervalle de température. Le cation métallique se trouve dans un champ de ligand fort. De 270 à 400 K une augmentation progressive est observée et la valeur de ce produit atteint 2.7 emu.K.mol⁻¹ à 400 K, température finale de l'expérience. Cette valeur est relativement faible comparée à celles observé dans les composés à base de Fe(II) à haut spin (3 emu.K.mol⁻¹) ce qui indique que la transition n'est pas totale à 400 K néanmoins les cations se trouvent proches de l'état 100 % HS. La transition de spin dans ce composé est assez graduelle.



Figure 66. Produit χ_m T en fonction de la température T du complexe **4a**.

Nous avons vu précédemment (tableau 22) que la moyenne des distances Fe-N dans ce complexe à 120 K est de 1.97 Å, et nous avons supposé qu'il était à 100 % BS. Cette hypothèse est confirmée par les mesures magnétiques et l'allure de la courbe $\chi_m T = f(T)$.

b. Composé 4b

Le produit $\chi_m T$ dans la phase **4b** est nul de 2 à 150 K. Dans cet intervalle de température, le cation métallique est dans un champ de ligands fort, par conséquent, les cations Fe(II) dans ce complexe restent dans un état 100 % BS. A partir de cette température, on observe une augmentation progressive jusqu'à atteindre la valeur de 3.5 emu.K.mol⁻¹ à 250 K, cette valeur reste constante jusqu'à 300 K, température finale de l'expérience. Ce palier indique un état 100 % HS pour le cation métallique. Le composé **4b** présente une transition de spin de type graduelle qui tend vers une transition abrupte.



Figure 67. Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T du complexe **4b**.

La propriété magnétique du monocristal a été étudiée en montée et en descente en température Les courbes $\chi_m T=f(T)$ ne coïncident pas. En effet, ($T_{1/2} \uparrow 186$ K, $T_{1/2} \downarrow 181$ K).

On peut donc évoquer l'existence d'une hystérésis thermique d'une faible largeur qui est de l'ordre de 5 K.

Afin de voir l'influence de l'état de spin sur les propriétés structurales du composé **4b**, nous avons étudié la structure de ce complexe à 120 K température dans laquelle les cations métalliques sont à l'état BS et à 296 K température dans laquelle ils se trouvent à l'état 100 % HS, les résultats sont portés dans le tableau 24.

T (K)	296	120		
Formule	C ₄₀ H ₃₂ Fe N ₁₄ O ₂			
$M (g.mol^{-1})$	79	6.65		
Système. crist.	Mono	clinique		
Groupe d'espace	$P2_1/c$			
a (Å)	11.6320(6)	11.3419(11)		
b (Å)	13.3028(6)	13.0374(12)		
c (Å)	25.5683(11)	25.432(2)		
β (°)	97.439(5)	98.090(9)		
V (Å ³)	3923.1(3)	3723.2(6)		
Z (unité asymétrique)	4	4		
Couleur	Vert clair	Violet foncé		

Tableau 24. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du complexe 4bà 296 et à 120 K.

Ces données montrent qu'il n'y a pas de changement de phase cristallographique, le complexe cristallise dans les deux états de spin dans le système monoclinique avec le groupe $P2_1/c$. Cependant, on observe un thermochromisme : passage du vert clair à 270 K vers un violet foncé à 120 K comme le montre la photo des Figures 68 et 69.



Figure 68 : Photos du composé 4b foncé à basse température lorsqu'il est à l'état BS et vert à haute température état HS.





Figure 69. Photos du complexe 4b à 120 K (violet) et à 296 K (vert clair).

Les paramètres de mailles (a, b, c) s'allongent d'une manière apparente ce qui confirme le changement de l'état de spin pour ce complexe. Une étude structurale concernant le composé **4b** a été réalisée à basse température ainsi qu'à la température ambiante. Les résultats obtenus pour les distances métal-ligand et pour les angles de l'octaèdre de coordination sont consignés dans le tableau 25.

Tableau 25. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe 4b à 296 et à 120 K.

		296 K	120 K
	Fe-N1	2.136(3)	1.970(4)
Distance (Å)	Fe-N2	2.182(3)	1.996(3)
	Fe-N3	2.154(3)	1.976(4)
	Fe-N4	2.161(3)	2.005(3)
	Fe-N2b	2.163(3)	1.940(4)
	Fe-N22a	2.199(3)	1.966(4)
	<fe-n></fe-n>	2.166(1)	1.975(6)
	N1-Fe-N2	82.70(10)	88.18(14)
	N1-Fe-N3	91.83(10)	90.22(13)
Angle (°)	N1-Fe-N4	97.16(10)	93.47(15)
	N1-Fe-N22a	93.94(10)	94.40(14)
	N2b-Fe-N2	92.61(10)	91.97(14)
	N2b-Fe-N3	89.34(11)	89.75(14)
	N2b-Fe-N4	87.51(10)	86.38(14)
	N2b-Fe-N22a	85.35(11)	85.62(14)
	N2-Fe-N3	97.34(10)	93.21(15)
	N3-Fe-N4	83.71(10)	88.54(14)
	N4-Fe-N22a	90.16(10)	89.05(15)
	N22a-Fe-N2	88.81(10)	89.08(14)
	Σ (°)	46	27

Ces données révèlent une variation de la moyenne des distances Fe -N de l'ordre de 0.19 Å entre 296 et 120 K. Cette valeur est proche de celle rapportée par la littérature qui caractérise le passage d'un composé de l'état BS vers l'état HS ou inversement, ce qui est en accord avec l'allure de la courbe $\chi_m T = f(T)$.

Un autre paramètre est la valeur de Σ qui passe de 27 ° à 120 K à 46 ° à 296 K, ce qui indique une déformation au sein de la sphère de coordination qui accompagne le changement de l'état de spin.

II.5.6. Relation structure - propriétés magnétiques

Les phases **4a** et **4b** synthétisées à base de l'anion polynitrile tcnopr⁻ présentent des transitions de spin assez graduelles, l'état BS est beaucoup plus stable dans le composé **4a** car la transition vers l'état HS ne commence qu'à partir de 260 K alors que dans **4b** elle commence à partir de 150 K. Le champ induit par les ligands est donc plus important dans **4a** ce qui est dû à une grande répulsion des électrons des ligands avec ceux du cation métallique.

La répulsion peut être attribuée à l'emplacement des deux anions polynitrile qui s'orientent dans deux sens opposés l'un par rapport à l'autre dans cette phase. Contrairement à la phase **4b** où ils s'orientent dans le même sens. Le mode de coordination des anions étant le même pour les deux composés via des CN en *cis*.

La transition de spin dans la phase **4b** tend vers une transition abrupte et présente une hystérésis d'une largeur de 5 K, ce qui indique dans un premier temps que les interactions intermoléculaires sont plus fortes dans cette phase.

Les liaisons hydrogène dans le composé **4a** se créent entre l'amine du dpa et un nitrile en position *cis* et engendrent ainsi un réseau bidimensionnel de cations métalliques. La distance minimale entre les centres Fe(II)...Fe(II) dans ce réseau est de 11.73 Å. Dans la phase **4b**, ces liaisons se forment ente l'amine du dpa et un groupement nitrile en position *trans*, ce qui conduit à un empilement tridimensionnel des cations Fe(II) dont la distance intermétallique minimale est de l'ordre de 8.64 Å. Les interactions à caractère π sont présentes uniquement dans la phase verte **4b**.

II.6. Etude du système Fe(II)/dpa/tcnset

II.6.1. Synthèse des anions :

Les anions polynitrile à base de soufre sont constitués d'un squelette carboné similaires à ceux des anions polynitrile que nous avons étudiés précédemment (tcnome⁻, tcnopr⁻). La différence est au niveau de l'hétéroatome : le soufre qui a pris la place de l'oxygène. Plusieurs anions de ce type ont été synthétisés au sein du laboratoire (Figure 70).

Figure 70. Exemples d'anions soufrés synthétisés au laboratoire.

La synthèse de ces anions est délicate car contrairement à la synthèse des anions polynitrile ces thioacétals n'ont pas pu être obtenu par substitution nucléophile de deux groupements alkoxy d'acétals par divers thiolates (Figure 71).



Figure 71. Les thioacétals ne peuvent pas être par substitution nucléophile de deux groupements alkoxy d'acétals par divers thiolates.

En s'appuyant sur les résultats décrits dans la littérature par E. Edwards et H. D. Soderback. ^[8,9] un protocole expérimental a été développé au sein du laboratoire qui a permis d'accéder à un certain nombre de thioacétals (Figure 72).



Figure 72. Réaction de synthèse des dicyanothioacétals.

Les thioacétals souhaités ont été obtenus avec de bons rendements $((NC)_2C=C(SR)_2$ (R = Me (81 %), Et (64 %) et Pr (53 %)).

La synthèse des anions polynitrile soufrés se fait selon la réaction décrite ci-dessous.



Figure 73. Réaction de synthèse des anions polynitrile soufrés.

Une nouvelle famille d'anions polynitrile soufrés a été obtenue (KtcnsR avec R = Me, Et, Pr), en suivant des conditions analogues à celles décrites par W.J. Middleton.^[4]

Cette méthode de synthèse a été modifiée plus tard, de manière à réduire à deux le nombre d'étapes de la synthèse et de manière à éviter l'utilisation du sodium. On cite l'exemple du sel Ktcnset. Dans la première étape (schéma14)^[10] l'intermédiaire réactionnel 2-[bis(ethylthio)méthylène] malononitrile (I) est obtenu par réaction d'un halogénure d'alkyle et le sel 2,2-dicyanoethene-1,1-bis(thiolate) de potassium .Ce dernier était obtenu auparavant par réaction *in situ* (schéma 15)^[10a,b] en mélangeant le malononitrile le carbonate

de potassium et le carbondisulphide. Une huile est obtenue qui après purification par chromatographie sur colonne a donné un solide jaune verdâtre (I).

La seconde étape consiste à synthétiser le sel [1,1,3,3-tetracyano-2-thioethylpropenide] de potassium (II). Ce sel est préparé dans l'éthanol par réaction du 2-[bis (ethylthio)methylene] malononitrile (I) avec le malononitrile en présence du tértiobutylate du potassium ^[10c]. Après reflux pendant une heure, la solution finale est refroidie à 4 °C jusqu'à formation d'un solide jaune cristallin qui a pour composition [1,1,3,3-tetracyano-2-thioethylpropenide] de potassium ou [K(tcnset)] (II).



Figure 74. Synthèse du sel [1,1,3,3-tetracyano-2-thioethylpropenide] de potassium K(tcnset).



Figure 75. Synthèse du 2,2-dicyanoethene-1,1-bis(thiolate) de potassium par réaction in situ.

Ces anions ont été utilisés comme ligands dans des travaux précédents, on cite à titre d'exemple le composé $[Cu_2(tpbd)(tcnsme)Cl_2]$. $5(CH_3CN)$ ^[11] avec tpbd [N, N, N', N'- tétrakis (2-pyridinylméthyl) -1,4-benzènediamine]. Dans ce complexe le tpbd est coordiné en mode pontant donnant une structure dinucléaire. L'anion tcnsme⁻ est coordiné en mode terminal et ne participe pas à la formation de liaisons hydrogène via l'hétéroatome.

Le ligand (tpbd) transmet les effets électroniques entre les deux centres métalliques distants de 8,289 (1) Å, induisant des interactions antiferromagnétiques entre les cations métalliques Cu(II). Un autre exemple est celui du complexe trinucléaire à base de Fe(II) $[Fe_3(bntrz)_6(tcnset)_6]^{[12]}$ sous forme de monocristaux roses. Le ligand bntrz est coodiné en mode pontant et l'anion tcnset⁻ en mode terminal. Un examen plus fin révèle que les entités trinucléaire sont reliées par six liaisons hydrogène incluant les hydrogènes des triazoles et les groupements CN des anions appartenant au trinucléaire adjacent. Ce composé présente une transition de spin abrupte et complète en une seule étape [*BS-BS-BS*] à [*HS-HS-HS*].

Dans cet élan, nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'anion tenset⁻ qui est analogue au tenoet⁻. Nous avons donc substitué ce dernier dans le système Fe/dpa/tenoet⁻ par le tenset⁻. Le but est l'étude de l'influence du changement de l'hétéroatome de l'anion polynitrile sur le système Fe/dpa/Anion polynitrile d'un point de vue structural, interactions moléculaires et propriétés magnétiques.

II.6.2. Cristallogenèse du complexe [Fe(dpa)₂(tcnset)₂]

Contrairement aux anions tenome⁻, tenoet⁻ et tenopr⁻ qui ont conduit chacun à deux phases différentes (chapitre I), dans le cas de l'anion tenset⁻, une seule phase a été obtenue. Elle a été synthétisée en solution ainsi et par la technique en tube fin.

En solution aqueuse, le Ktcnset est additionné, progressivement, à une solution méthanoïque de perchlorate de fer (II). Ensuite une solution méthanoïque de dpa est ajoutée goutte à goutte à ce mélange. L'évaporation lente a permis d'obtenir de beaux prismes violets.

En tube fin, l'anion tenset⁻ en solution aqueuse est introduit en premier dans le tube puis un mélange méthanoïque contenant le Fer et le dpa. Les monocristaux semblables à ceux obtenus en solution apparaissent à l'interface des deux solutions.

On peut dire que dans ce système, quel que soit l'ordre de l'ajout des réactifs, on obtient une phase de couleur violette, il n'y a donc pas de ligand qui se coordine plus qu'un autre, les deux combinaisons [(Fe- Anion) - dpa] et [(Fe- dpa) - Anion] conduisent au même complexe.

II.6.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les bandes V_{CN} relevées sur les spectres infrarouges du sel Ktcnset et du composé 5 (Figures 76 et 77), sont portées dans le tableau 26.



Figure 76 : Spectre infrarouge du sel Ktcnset



Figure 77 : Spectre infrarouge du complexe [Fe(dpa)₂(tcnset)₂]

Tableau 26. Vibrations infrarouges V_{CN} du spectre du sel Ktcnset et du complexe 5.

(L : large ; F : forte (intense) ; m : moyer	ine; f	: faible)
--	--------	-----------

Anion polynitrile	tcnset		
Composés	Ktcnest	[Fe(dpa) ₂ (tcnset) ₂]	
		(5)	
Bandes	2194 F	2193 F	
$v_{\rm CN} ({\rm cm}^{-1})$	2215 F	2229 m	

Le spectre infrarouge du sel Ktcnset révèle l'existence de deux bandes intenses V_{CN} ; la première à 2194 cm⁻¹ correspond aux groupements nitriles non coordinés, la deuxième à 2215 cm⁻¹ est attribuée aux groupements nitriles en légère interaction avec le cation K^{+.}

Ainsi, une simple comparaison entre celles-ci et les bandes V_{CN} relevées dans le spectre infrarouge du complexe **5** permet de conclure l'existence de groupements nitrile non coordinés, ce qui est clairement indiqué par la bande intense à 2193 cm⁻¹. La bande d'intensité moyenne à 2229 cm⁻¹ qui est décalée vers des nombres d'ondes plus élevées indique une coordination de Ktcnset via un ou plusieurs groupements nitrile.

II.6. 4. Caractérisation structurale

La structure du complexe **5** a été déterminée par DRX sur monocristal. Les mesures ont été effectuées à 150 K. Les données cristallographiques les plus importantes sont portées dans le tableau 27.

Complexes	$[Fe(dpa)_2(tcnset)_2] (5)$	
Formule	$C_{38}H_{28}$ Fe $N_{14}S_2$	
$M (g.mol^{-1})$	800.71	
Système	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2_1/c$	
Т	150	
a (Å)	11.5442(6)	
b (Å)	12.9807(6)	
c (Å)	25.1722(12)	
β (°)	99.604(5)	
V (Å ³)	3719.2(3)	
Z	4	
Couleur	Violet foncé	
R1(F)	0.0471	
$R2(F^2)$	0.0629	
GOF	0.863	

Tableau 27. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du complexe 5

II.6.4.1. Structure cristalline

Le composé 5 cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. La sphère de coordination est composée d'un cation métallique Fe(II), de deux ligands dpa et de deux anions polynitile tcnset⁻. Le métal est dans un environnement octaédrique constitué de deux atomes d'azote provenant des deux anions soufrés et de quatre atomes d'azote provenant des deux ligands dpa coordinés chacun en mode chélate (Figure 78).



Figure 78. Représentation de la molécule [Fe(dpa)₂(tcnset)₂] (5) à 150 K.

Nous avons étudié d'une manière plus fine l'environnement du cation métallique. Les longueurs et angles de liaisons principaux de la sphère de coordination sont rassemblés dans le tableau 28.

Composé	Longueurs de	liaisons	Angles de liaisons (°)			
	(Å)					
	Fe-N1 (dpa)	1.975(2)	N1-Fe-N2	88.44(9)	N2b-Fe-N4	86.49(9)
5	Fe-N2 (dpa)	2.002(2)	N1-Fe-N3	91.40(9)	N2b-Fe-N22a	86.17(9)
	Fe-N3 (dpa)	1.979(2)	N1-Fe-N4	93.52(9)	N2-Fe-N3	94.39(9)
	Fe-N4 (dpa)	2.004(2)	N1-Fe-N22	2a 93.21(9)	N3-Fe-N4	89.03(9)
	Fe-N22a (P)	1.959(2)	N2b-Fe-N2	2 91.52(9)	N4-Fe-N22a	89.12(9)
	Fe-N2b (P)	1.933(2)	N2b-Fe-N3	3 89.22(9)	N22a-Fe-N2	87.31(9)
	<fe-n> 1.9</fe-n>	975(5)		Σ (°)	28.24	

 Tableau 28. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe 5 à 150 K.

Le composé **5** présente une moyenne des distances Fe-N de 1.975(5) Å. Les plus longues distances Fe-N sont Fe-N2 (2.002(2) Å) et Fe-N4 (2.004(2) Å) ; elles correspondent à celles formés par le Fer avec deux dpa différents. La plus courte distance est Fe-N2b (1.933(2) Å) elle correspond à celle formé par le cation avec l'un des anions tenset⁻. D'une manière générale, les angles de l'octaèdre de coordination ne présentent pas un écart important par rapport à ceux d'un octaèdre régulier, ce qui se traduit par la faible valeur du paramètre de distorsion Σ qui est de 28.24°. Les deux anions forment entre eux un angle de 86,17(9) ° correspondant à la plus petite valeur angulaire observée ce qui signifie qu'ils sont proches l'un de l'autre. Les deux ligands dpa sont presque perpendiculaires, ce qui se traduit par la valeur de l'angle N1-Fe-N3 (91.40(9) °).

Nous avons également étudié la structure de l'anion polynitrile tcnset⁻ (Figure 79), nous avons rassemblé dans le tableau 29 les longueurs et angles de liaison du ligand tcnset⁻ dans le complexe **5** à basse température.



Figure 79. Représentation du ligand tcnset⁻ dans le complexe **5** à 150 K.

Tableau 29. I	Longueurs et	angles de	liaison du ligand tenset	dans le complexe 5 à	150 K.
	0	0	U	1	

Distance (Å)	Distance (Å)	Angle (°)	Angle (°)
N2b-C24 1.144(3)	C22-N2a 1.147(4)	Fe-N2b-C24 171.3(2)	C26-C21-N1a 176.4(3)
C24-C27 1.420(4)	C25-S1 1.756(3)	N2b-C24-C27 173.7(3)	C26-C22-N2a 176.2(3)
C27-C23 1.418(4)	S1-C28 1.819(3)	C24-C27-C23 112.5(3)	C25-S1-C28 108.3(4)
C23-N1b 1.141(4)	C28-C29 1.489(4)	C27-C23-N1b 175.2(4)	S1-C28-C29 109.8(2)
C27-C25 1.401(4)	C26-C21 1.428(4)	C24-C27-C25 124.3(3)	C27-C25-S1 120.6(2)
C25-C26 1.396(4)	C21-N1a 1.152(4)	C27-C25-C26 123.9(3)	C26-C25-S1 115.5(2)
C26-C22 1.424(4)		C25-C26-C22 122.7(3)	C23-C27-C25 123.2(3)
		C25-C26-C21 122.9(3)	

Ces données indiquent clairement l'existence d'une conjugaison π au sein du ligand tenset. En effet les angles autour des atomes de carbone centraux sont de l'ordre de 120°

donc ils sont hybridés sp². Les longueurs des liaisons C-C sont de l'ordre de 1,40 Å, valeur comprise entre les longueurs de liaisons simples et les longueurs de liaisons doubles.

La coordination de chaque anion tcnset⁻ au cation métallique dans ce composé se fait via un atome d'azote en position cis par rapport au groupement, il s'agit respectivement de (N2b, N22a) éthylsulfanyl (Set) voir la Figure 80.



Figure 80. Mode de coordination de l'anion tenset au cation Fe(II).

Comme dans les composés étudiés précédemment, la sphère de coordination dans ce complexe est constituée uniquement d'atomes d'azote. L'atome de soufre de l'anion tenset n'est pas lié au cation métallique comme c'était le cas de l'atome d'oxygène dans les anions tenome, tenoet et tenopr.

Une autre observation concernant ce complexe : les deux groupements éthylsulfanyl (Set) s'orientent dans le même sens comme le montre la Figure 81.



Figure 81. Représentation des deux anions tcnset dans le composé 5.

II.6.5. Empilements intermoléculaires

Les molécules du composé 5 sont en interactions via des liaisons hydrogène ainsi que par des interactions à caractère π entre les ligands dpa.

II.6.5.1 Interactions à caractères hydrogène

L'étude des interactions intermoléculaires au sein du composé **5** a révélé l'existence de liaisons hydrogène mettant en jeu les ligands dpa ainsi que les anions polynitrile. Les ponts hydrogène se créent entre l'amine du dpa et un nitrile de l'anion en position *trans* par rapport au groupement éthylsulfanyl (Set). On constate également que le groupement CN qui participe dans la formation de ces liaisons n'est pas le même car dans un anion il appartient au même fragment $C(CN)_2$ que le groupement CN lié au métal tandis que dans l'autre anion il appartient à l'autre fragment $C(CN)_2$ comme le montrent respectivement les figures ci-dessous. Le soufre ne participe pas à la formation de liaison hydrogène comme il a été observé dans les phases obtenues avec les anions polynitrile à base d'oxygène.



Figure 82. Liaisons hydrogènes formées par la molécule 5.



Figure 83. Empilement moléculaire engendré par les liaisons hydrogène dans le composé 5.

L'empilement généré par les liaisons hydrogène conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel de cations métalliques. La plus courte distance Fe(II)...Fe(II) dans ce réseau est de 8.708 Å.

Les principales caractéristiques des liaisons hydrogène dans le composé 5, sont récapitulées dans le tableau 30.



Figure 84. Principales liaisons hydrogène dans le complexe 5

Tableau 30. Caractéristiques des liaisons hydrogène D-H...A à 150 K dans le complexe 5.

D-H···A	D-H (Å)	H···A (Å)	$D\cdots A(A)$	$D-H\cdots A(^{\circ})$
N5-H7NN1A	0.84(3)	2.177	3.013	174.22
N6-H8NN21A	0.93(3)	2.091	2.987	161.48

D'après les données du tableau on peut dire que les liaisons hydrogène au sein du dérivé **5** sont de force modérée car les distances D...A sont de l'ordre de 3 Å et les angles D-H...A sont supérieurs à 130°.

II.6.5.2. Interactions à caractère π

Un examen plus fin de l'empilement moléculaire dans la maille révèle l'existence de faibles interactions à caractère π entre les ligands dpa avec une distance de 3.437 Å figure 68.



Figure 85. Interactions à caractère π dans la maille du composé **5.**

II.6.6. Propriétés magnétiques du composé 5

Les mesures de susceptibilité magnétique du composé 5 sont présentées sous la forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T, dans l'intervalle 2- 400 K.



Figure 86. Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T du complexe **5.**

A 400 K le produit χ_m T est de 3.5 emu.K.mol⁻¹ ce qui indique une valeur de 100% HS des cations métalliques, puis une décroissance de ce produit jusqu'à 0.4 emu.K.mol⁻¹ à 250 K, ce qui est expliqué par le passage d'une partie des ions Fe(II) à l'état BS. La valeur de χ_m T reste constante jusqu'à 20 puis on observe une décroissance de χ_m due à l'écart d'énergie à champ faible ou effet ZFS (Zéro- Field Splitting) pour les ions Fe(II) qui restent à l'état HS.

Pour mieux comprendre le comportement magnétique du complexe 5, nous avons réalisé une étude par diffraction des rayons X à 150 K afin d'obtenir des données structurales dans l'état où une partie des cations métalliques a subi la transition de spin ainsi qu'à la température ambiante à laquelle la transition est partielle T ¹/₂ est de l'ordre de 293 K. Le tableau 31 rassemble les données structurales obtenues pour ce composé à température ambiante et à 150 K.

Tableau 31. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe 5 à températureambiante et à 150 K.

T (K)	296 150			
Formule	$C_{38}H_{28}FeN_{14}S_2$			
M (g.mol ⁻¹)	80	0.71		
Système. crist.	Mono	clinique		
Groupe d'espace	P2	2 ₁ /c		
a (Å)	11.7343(5)	11.5442(6)		
b (Å)	13.0693(5)	12.9807(6)		
c (Å)	25.3869(8)	25.1722(12)		
β (°)	99.977(4)	99.604(5)		
V (Å ³)	3834.4(3)	3719.2(3)		
Z (unité asymétrique)	4	4		
Couleur	Violet clair	Violet foncé		
R1(F)	0.0512	0.0471		
$R2(F^2)$	0.0703	0.0629		
GOF	1.0150	0.8630		





Figure 87. Photos du cristal à 150 K et à 296 K

Un examen plus fin des donnés structurales montre clairement l'allongement des paramètres de la maille cristalline (a, b, c) à température ambiante, par conséquent une augmentation du volume de la maille. Un changement de couleur est également observé, la couleur du cristal passe du violet à la température ambiante à un violet foncé à 150 K (Figure 87). La phase cristallographique ne subit pas de modification dans le domaine de température 150-296 K, le groupe d'espace est le même (P2₁/c).Cependant une étude par DRX à 400 K, température à laquelle la transition est complète, est indispensable afin de confirmer l'inexistence d'une transition structurale.

Nous avons également étudié de plus près l'évolution de la sphère de coordination en particulier les distances Fe-N et les angles de l'octaèdre de coordination, les données sont rapportées dans le tableau 32.

T (K)		296 K	150 K
	Fe-N1	2.058(2)	1.975(2)
Distance (Å)	Fe-N2	2.096(2)	2.002(2)
	Fe-N3	2.073(2)	1.979(2)
	Fe-N4	2.086(2)	2.004(2)
	Fe-N22a	2.077(2)	1.959(2)
	Fe-N2b	2.047(2)	1.933(2)
	<fe-n></fe-n>	2.073(1)	1.975(5)
	N1-Fe-N2	88.44(9)	85.77(9)
	N1-Fe-N3	91.40(9)	91.79(9)
Angle (°)	N1-Fe-N4	93.52(9)	95.63(9)
	N1-Fe-N22a	93.21(9)	93.02(9)
	N2b-Fe-N2	91.52(9)	91.48(9)
	N2b-Fe-N3	89.22(9)	89.28(9)
	N2b-Fe-N4	86.49(9)	87.08(9)
	N2b-Fe-N22a	86.17(9)	86.09(9)
	N2-Fe-N3	94.39(9)	96.66(9)
	N3-Fe-N4	89.03(9)	86.07(9)
	N4-Fe-N22a	89.12(9)	89.90(9)
	N22a-Fe-N2	87.31(9)	87.26(9)
	Σ (°)	28.242	28.24

Tableau 32. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe 5 à 296 et à 150 K.

•

La moyenne des distances Fe-N à 150 K est de 1.975(5) Å. Cette valeur est plus courte que celle observée 296 K (2.073(1) Å), Δ <Fe-N> est de l'ordre de 0.1 Å, la transition est donc autour de 50 %. La valeur du paramètre Σ reste invariable, l'octaèdre de la sphère de coordination ne subit donc pas de déformation dans cet intervalle de température.

II.6.7. Relation structure et propriétés magnétiques

L'allure de la courbe $\chi_m T = f(T)$ indique que la transition de spin dans le complexe **5** se fait en deux étapes, bien que le composé soit mononucléaire et ne présente pas de sites de Fe(II) symétriquement indépendants. Cette transition est graduelle et tend vers une transition abrupte ce qui peut être expliqué par la présence de liaisons hydrogène de force modérée formant un réseau bidimensionnel de cations métallique ainsi que la présence d'interactions de type π entre les ligands dpa.

II.6.8. Comparaison entre les systèmes Fe/dpa/tcnoet et Fe/dpa/tcnset

Les deux systèmes possèdent le même squelette carboné sauf que dans le tcnoet⁻ l'hétéroatome est l'oxygène alors que dans le tcnset⁻ c'est le soufre.

Avec l'anion tcnoet on obtient deux phases une phase violette $[Fe(dpa)_2(tcnoet)_2]$ nommée **2** et une phase verte $[Fe(dpa)_2(tcnoet)_2]$.CH₃OH nommée **3** tandis que pour le tcnset on obtient une seule phase de couleur violette $[Fe(dpa)_2(tcnset)_2]$ nommée **5**.

L'anion tcnoet se coordine de deux manières différentes via les groupements nitriles N2A(*cis*)-N22B (*cis*) conduisant à la phase violette (**2**) et N21A (*trans*)-N1B (*trans*) conduisant à la phase vert clair (**3**), pour le tcnset on observe un seul mode de coordination via les groupements nitrile en position *cis* N2B-N22A conduisant à la phase **5** (Figure 88).



Figure 88. Différents modes de coordination des anions polynitile dans les phases 2, 3 et 5.

Les phases 2 et 5 présentent une coordination de l'anion avec des groupements nitrile en position *cis* mais dans la phase 2 Fe/dpa/tcnoet les anions s'orientent dans deux sens opposés. Alors que dans la phase 5 Fe/dpa/tcnset ils s'orientent dans le même sens (Figure 89) pour éviter un encombrement stérique dû au fait que le soufre possède un rayon atomique plus grand que celui de l'oxygène.



Figure 89. Orientation des anions polynitrile dans les phases 5 et 2.

Concernant les interactions intermoléculaires, dans la phase **2**, les liaisons hydrogène génèrent un réseau monodimensionnel de cations Fe(II) qui s'empilent en zig-zag dont la distance intermétallique est de l'ordre de 12 Å. Dans la phase **3** il se forme un réseau bidimensionnel de cations métalliques qui se répète selon des couches parallèles. Dans ce réseau, il y a une liaison hydrogène supplémentaire entre un nitrile de l'anion en position cis et une molécule de méthanol. L'empilement généré par les liaisons hydrogène dans le composé **5** a conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel de cations métalliques. La plus courte distance Fe...Fe dans ce réseau est de 8.708 Å. Dans les systèmes **2** et **5** l'oxygène et le soufre ne participent pas à la formation de liaisons hydrogène.

Les interactions à caractère π sont présentes dans les phases [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂].CH₃OH (3) et [Fe(dpa)₂(tcnset)₂](5).

Si on compare l'allure des courbes $\chi_m T$ en fonction de la température T des phases où l'anion se coordine via un nitrile *cis* (phases 5 et 2) on constate qu'elles se ressemblent dans le domaine 250 - 400 K. La transition est graduelle dans les deux cas sauf que dans la phase 2 il

existe une hystérésis de l'ordre de 4 K, ce qui signifie que les interactions sont plus fortes dans la phase 2 (Figure 90). Au-dessous de cette température, on constate l'existence d'un plateau pour le composé 5 indiquant un résidu HS à basse température puis un effet ZFS donc les interactions sont faibles .Pour le composé 2, le produit $\chi_m T$ étant nul, le champ des ligands est plus fort donc le cation Fe(II) est dans l'état BS. On peut donc dire que l'anion tenoet induit un champ plus fort que tenset, ce qui est conforme à la série spectrochimique des ligands qui indique que le champ induit par le soufre est faible par rapport à celui de l'oxygène.



Figure 90. Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T (a) phase 5 (b) phase 2.

Le système Fe/dpa/tcnoet forme la phase (**3**) dans laquelle l'anion se coordine via un nitrile en position *trans* ce qui induit une transition abrupte mais incomplète (Figure 91).



Figure 91. Produit $\chi_m T$ en fonction de la température T dans la phase **3.**

Dans le cas du système Fe/dpa/tcnset il n'existe pas de phase où l'anion est coordiné avec un nitrile en *trans* .Ce qui peut être expliqué par le fait que le rayon atomique du soufre étant supérieur à celui de l'oxygène il empêche l'anion de se coordiner de cette manière. De ce fait la structure obtenue pour la phase **5** est plus stable (figure 75).



Figure 92. Orientation des anions polynitrile dans les phases 5 et 2.

II.7. Etude du système Fe II/tpc-OMe/ NCS⁻

Des complexes mononucléaire ou dinucléaire à base de ligands thioéther, avec une sphère de coordination de type FeN₄S₂ ont montré des transitions originales telles que la transition de spin coopérative en plusieurs étapes ^[13-16]. Concernant les complexes Fe (II) avec la sphère de coordination FeN₅S, très peu d'exemples ont été étudiés ^[17-21]. L'exemple le mieux étudié est le composé [{Fe(tpc-OH) (NCS)(μ -NCS)}₂] (PrOH)₂, qui présente une transition de spin ^[17]. Ce dernier est un complexe dinucléaire présentant une transition de spin à base de ligand tripodal tris (2-pyridyl) méthanol (Figure 93, R = H) dans lequel les ions Fe(II) sont reliés par des ponts thiocyanate ^[17]. Tout récemment, un autre composé a été obtenu, considéré comme un deuxième exemple dinucléaire de Fe(II), [{Fe (tpc-Obn) (NCS) -(μ -NCS)}₂], basé sur un ligand tripodal presque similaire (Figure 93, R = C₆H₅) mais pour lesquels les études magnétiques ont montré l'apparition d'interactions ferromagnétiques et l'absence de la transition de spin. ^[18]
Dans ce contexte, nous avons étudié le système Fe(II)/ tpc-OMe/ NCS⁻ où le ligand est substitué avec un groupement OMe.



Figure 93. Ligands (tpc-OR, avec R = H, Me, C6H5, etc.) tpc : Tris(2-pyridyl) méthane

II.7.1. Synthèse et caractérisation du ligand tpc-OMe

Le ligand tpc-OMe a été synthétisé selon la référence ^[22] avec un rendement de 61 % il a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et RMN.

II.7.2. Synthèse et cristallogenèse du composé [{Fe(tpc-OMe) (NCS)(μ -NCS) }n] (6)

Le composé nommé 6 a été obtenu sous forme d'une poudre cristalline jaune en ajoutant une solution de KNCS dans l'acétonitrile à une solution méthanoïque de FeCl₂·4H₂O et du ligand tris(2-pyridyl) methoxymethane (tpc-OMe) dans les proportions 2 / 1/ 1respectivement.

Afin d'obtenir des monocristaux exploitables pour l'étude structurale par DRX, la méthode du tube fin a été adoptée. Les monocristaux du composé **6** ont été obtenus par diffusion lente dans un tube fin en verre d'un diamètre de 3 mm en ajoutant délicatement une solution méthanoïque de KNCS à une solution méthanoïque contenant le $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ et le ligand tris(2-pyridyl) methoxymethane introduite précédemment dans le tube.

II.7.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé **6** a donné deux bandes d'absorption fortes respectivement à 2104 (F) et 2069 (F) cm⁻¹. La première bande est attribuée au mode de coordination pontant de l'anion NCS⁻ tandis que la seconde est attribuée à l'anion NCS⁻ coordiné en mode terminal ^[23].

II.7.4. Etude structurale

L'analyse structurale du composé [{Fe(tpc-OMe)(NCS)(μ -NCS)}n] (6) a été réalisée à température ambiante (296 K) ainsi qu'à basse température (150 K) voir tableau 33

T (K)	150	296	
Formule	C ₁₉ H ₁₅ FeN ₅ OS ₂		
M (g.mol ⁻¹)	449.33		
Système. crist.	Monoclinique		
Groupe d'espace	$P2_1/n$		
a (Å)	12.5687(11)	12.662(3)	
b (Å)	8.9723(7)	9.119(2)	
c (Å)	17.1901(15)	17.898(5)	
β (°)	110.015(10)	109.64(3)	
V (Å ³)	1821.4(3)	1946.4(9)	
Z (unité asymétrique)	4	4	
Couleur	Rouge	Orange	
GOF	1.001 0.879		

Tableau 33. Données cristallographiques pour le composé 6 à 150 et 296 K.

Les paramètres de maille déterminés pour ces deux températures ont révélé qu'il n'existe pas de transition structurale ou changement de phase cristallographique dans ce domaine de température. Le composé **6** cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$.

L'unité asymétrique du composé 6 (Figure 94) est constituée d'un ion Fe(II), d'un ligand tpc-OMe et de deux ions thiocyanate NCS⁻, tous situés en position générale.



Figure 94: Vue de la chaîne neutre covalente 1D du composé 6 dans la direction [010] et des environnements locaux de Fe (II)..

La structure moléculaire du composé 6 peut être décrite comme une chaîne en zig-zag régulière orientée selon la direction [010], dans laquelle un des deux anions NCS⁻ joue le rôle de ligand pontant μ 2 (Figure 94).

Dans la chaîne moléculaire covalente neutre, l'ion métallique Fer (II) présente un polyèdre FeN₅S déformé, résultant de la coordination des trois atomes d'azote (N3, N4, et N5) de la pyridine du ligand tpc-OMe de deux atomes d'azote (N1 et N2) et d'un atome de soufre (S1 $^{(a)}$).

À température ambiante, les trois distances Fe- Npyr sont comprises entre 2,165 et 2,213 Å sont significativement plus longues que les liaisons Fe-N formées avec l'anion NCS⁻ coordiné en mode terminal (Fe-N2 : 2.054(8) Å) et (Fe-N1 : 2.108(8) Å) appartenant au NCS⁻ pontant. Comme prévu, Fe – S (2.573 (3) Å) est la plus longue distance autour de l'ion Fe (II) et la distance Fe \cdots Fe est de 5,971(2) Å.

Composé	Longue	eurs de liaisons (Å)	Angles de liaisons (°)			
	Fe-N1	2.108(8)	N1-Fe-N2	94.5(3)	N2–Fe–S1 ^b	87.8(2)
6	Fe-N2	2.054(8)	N1-Fe-N3	168.8(3)	N3-Fe-N4	79.4(3)
Ŭ	Fe-N3	2.174(7)	N1-Fe-N4	91.4(3)	N3-Fe-N5	83.2(3)
	Fe-N4	2.179(7)	N1-Fe-N5	89.4(3)	N3-Fe-S1 ^b	99.4(2)
	Fe-N5	2.213(7)	N1-Fe-S1 ^b	88.1(2)	N4-Fe-N5	84.0(3)
	Fe-S ^b	2.573(3)	N2-Fe-N3	94.1(3)	N4-Fe-S1 ^b	97.4(2)
			N2-Fe-N4	172.2(3)		
			N5-Fe-S1 ^b	177.2(2)		
			N2-Fe-N5	91.1(3)		
				Σ (°) 56.0	

Tableau 34 : Longueurs de liaisons et angles de liaisons à 296 K du composé 6.

II.7.5. Empilement moléculaire

L'examen de la Figure 95 révèle que les distances intermoléculaires les plus courtes correspondent aux contacts entre les groupes pyridine de deux chaînes adjacentes. Deux contacts $\pi - \pi$ entre les ligands tpc-Ome de chaînes adjacentes, relient les chaînes 1D le long des directions cristallographiques *a*- *c* et *a* + *c*, et conduisent à un empilement 3D.



Figure 95. Empilement 3D du composé **6** dans le plan alternatif montrant les contacts les plus courts $\pi - \pi$ entre les groupes pyridine (lignes pointillées rouges) des chaines adjacentes.

II.7.6. Caractérisation thermique du composé 6 :

Nous avons effectué une analyse par diffraction de RX du composé **6** obtenu à l'état de poudre et une simulation pour celui obtenu à l'état monocristallin afin de confirmer leur isomorphisme. Le composé monocristallin est isomorphe du composé pulvérulent comme en témoigne la similitude des spectres de diffraction (Figure 96).Suite à cela nous avons caractérisé le comportement thermique de la poudre qui a été obtenue en grande quantité par rapport aux monocristaux. Les résultats sont portés sur la Figure 97.On note un échange exothermique dont le maximum se situe à 199K en montée en température et un échange endothermique dont le maximum est à 198 K lors du refroidissement. Cette boucle thermique traduit en fait un phénomène physique réversible dont le maximum se manifeste avec un décalage de 1K.



Figure 96 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre observés et calculés pour [{Fe (tpc-Ome) (NCS) (μ-NCS)} n] (**6**).



Figure 97 : Courbes DSC du composé 6 à l'état pulvérulent (vitesse d'échange =0.8 Kmin⁻¹) (pic exothermique courbe rouge, pic endothermique courbe bleue).

II.7.7. Propriétés magnétiques du composé 6 :

La variation du produit $\chi_m T$ pour le composé **6** (monocristal) dans le domaine de température de 10-350 K ($\chi_m T$ = susceptibilité magnétique molaire pour un ion Fe (II)) sous un champ magnétique de 10 kOe est représenté sur la Figure 98. À température ambiante, la valeur du produit $\chi_m T$ est de 3,56 cm³. K. mol⁻¹ ce qui est en accord avec la valeur attendue pour un ion Fe (II) HS isolé magnétiquement (S = 2) avec g = 2,18. Lors du refroidissement, la valeur du produit $\chi_m T$ reste relativement constante jusqu'à la température de 250 K puis décroît brusquement atteignant une valeur de 0,06 cm³ · K · mol⁻¹ à 10 K, indiquant l'apparition d'une transition de spin complète et abrupte HS \rightarrow BS avec une température de transition T ¹/₂ de 199 K.



Figure 98 : Variation thermique du produit $\chi_m T$ pour le composé **6** montrant la transition de spin brusque et incomplète à 199 K.

Ce comportement est en parfait accord avec les études DSC pour lesquelles la dépendance thermique du flux de chaleur révèle le caractère exo- et endothermique de la transition de spin avec des maximums à 199 et 198 K, respectivement (Figure 97).

II.7.8. Effet LIESST pour le composé 6

L'effet LIESST a été tenté sur le composé **6** (monocristal). Différentes longueurs d'onde comprises entre 405 et 980 nm ont été testées, la longueur d'onde 510 nm semble induire une augmentation de la réponse magnétique. Cependant, cette augmentation est très faible. Quelle que soit la fluence utilisée de 5 à 35 mW / cm² sur l'échantillon, la photo-conversion l'efficacité n'a pas dépassé 10%. De plus, quand la lumière est éteinte, une diminution très rapide du signal magnétique est observée car en moins de 1 minute on retrouve la valeur initiale (Figure 99). Cela indique une relaxation très rapide de l'état photo-induit.



Figure 99. Irradiation (triangles verts ouverts) de l'échantillon 1 à 10 K à différentes fluences lumineuses ; suivie de relaxation dans le noir (triangles noir remplis)

II.7.9. Relation structure-propriétés magnétiques :

Afin de voir l'évolution des longueurs de liaisons et des angles de liaisons lors de la transition de spin nous avons effectué une analyse structurale à basse température (150K).les résultats sont consignés dans le tableau 35.

Tableau 35 : Longueurs de liaisons Fe-N et Fe-S et la p	paramètre Σ à 296 K et à 150 K
---	--------------------------------

T(K)		HS/296 K	BS/150 K
Distances (Å)	Fe-N1	2.108(8)	1.949(3)
	Fe-N2	2.054(8)	1.946(4)
	Fe-N3	2.174(7)	1.976(3)
	Fe-N4	2.179(7)	1.967(3)
	Fe-N5	2.213(7)	1.993(3)
	Fe-S	2.573(3)	2.377(2)
	<fe-n></fe-n>	2.146(8)	1.966(4)
	Σ (°)	56.0	28.7

A la température ambiante ou à basse température la valeur de la liaison Fe-S est plus grande que la moyenne des liaisons <Fe-N>, ce qui était prévisible compte tenu du volume de l'atome de Soufre. Par ailleurs les données du tableau 34 révèlent une variation de la moyenne des distances Fe -N de l'ordre de 0.18 Å entre 296 et 120 K. Une telle valeur, proche de celle rapportée par la littérature, caractérise le passage d'un composé de l'état BS vers l'état HS ou inversement pour le Fe(II). La majorité des angles s'écarte de 90°, valeur caractérisant un octaèdre régulier, traduisant ainsi la déformation de l'octaèdre FeN₅S à 296 K.

La valeur du paramètre Σ qui passe de 28.7 ° à 120 K à 56 ° à 296 K, indique une déformation au sein de la sphère de coordination qui accompagne le changement de l'état de spin composé **6**. La transition de spin s'effectue sans transition structurale puisque le groupe d'espace P2₁/n est le même à basse température et à la température ambiante. Par ailleurs le passage de l'état BS à l'état HS se fait brutalement ce qui peut s'expliquer par les interactions $\pi - \pi$ entre les groupes pyridine et la coopérativité entre les centres cationiques qui sont séparés par une distance 5,971 Å valeur relativement faible.

Références bibliographiques :

[1] T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, Edith G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, R. M. Scribner, C. W. Theobald, and H. E. Winberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 2775.

[2] J. S. Miller, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 2508.

[3] W. J. Middleton, and V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 2788.

[4] W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, and V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **1958**, 80, 2795.

[5] G. Dupouy, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, UBO, 2008. [6] N. Moliner, M. C; Munoz, P. J. Van Koningsbruggen, J.-A. Real, Inorg. Chem. Acta 1998, 274, 1-6. N. Moliner; M. C Munoz; S. Létard, J.F.; Létard; X. Solans, R. Burriel; M. Castro; O. Kahn; J-A. Real, Inorg. Chem. Acta 1999, 291, 279-288; A. B. Gaspar; M. Carmen Munoz, N; Moliner, V. Ksenofontov; G. Levchenko; P. Gütlich; J.-A. Real, Monatsh. Chem. 2003, 134, 285-294; J.P. Cornelissen; J.H. Van Diemen; L.R. Groeneveld; J.G. Haasnoot; A.L. Spek; J. Reedijk, J. Inorg. Chem. 1992, 31, 198-202; P.J. Kunkeler. P.J. Van Koningsbruggen; J.P. Cornelissen; A.N. Van der Horst; A.M. Van der Kraan; Soc. 1996. 118. J.G.Haasnoot; J. Reedijk. J. Am. Chem. 2190-2197. [7] M. Marchivie, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, 2003; G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Saläun, C.J. Gómez-García, P. Guionneau, Inorg. Chem. 2008, 47, 8921; P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J-F. Létard, D. Chasseau, Top. Curr. Chem. 2004, 234, 97.

[8] E. Söderbäck, *Acta. Chem.Scand.*, **1963**, 17, 362; K. A. Jensen, and L. Henriksen, *Acta. Chem. Scand.*, **1968**, 22, 1107-1128.

[9] H. D. Edwards, and J. D. Kendall, U. S. Patent, 1950, 12, 2,533,233.

[10] (a) S. Lethu and J. Dubois, Eur. J. Org. Chem., 2011, 3920; (b) P. G. Baraldi, F.

Fruttarolo, M. A. Tabrizi, D. Preti, R. Romagnoli, H. El-Kashef, A. Moorman, K. Varani,

S. Stefania Gessi, S. Merighi and P. A. Borea, J. Med. Chem., 2003, 46, 1229 ; (c) G.

Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García and P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8921.

[11] K. Nebbali, *Mémoire de Magister*, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, UMMTO, **2009**.

[12] N. Pittala, *Thèse de Doctorat*, Université de Bretagne Occidentale, UBO, 2016.

[13] S. Yergeshbayeva ; J.J. Hrudka ; J. Lengyel ; R. Erkasov ; S.A. Stoian ; A. Dragulescu-Andrasi ; M. Shatruk, Heteroleptic Fe(II) Complexes with N_4S_2 Coordination as a Platform for Designing Spin-Crossover Materials. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 11096-11103.

[14] A. Arroyave ; A. Lennartson ; A. Dragulescu-Andrasi ; K.S. Pedersen,

S. Piligkos; S.A. Stoian; S. M. Greer; C. Pak; O. Hietsoi; H. Phan; S. Hill; C. J. McKenzie; M. Shatruk, Spin Crossover in Fe(II) Complexes with N_4S_2 Coordination. Inorg. Chem. **2016**, *55*,5904-5913.

[15] R. W. Hogue ; H. L. C. Feltham, R. G. Miller ; S. Brooker, Spin Crossover in Dinuclear N₄S₂ Iron(II) Thioether-Triazole Complexes : Access to [HS-HS], [HS-LS], and [LS-LS] States. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4152-4165.

[16] A. Lennartson ; A.D. Bond ; S. Piligkos ; C.J. Mc Kenzie, Four-Site Cooperative Spin Crossover in a Mononuclear FeII Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 11049–11052.

[17] M. Yamasaki, T. Ishida. First Iron(II) Spin-crossover Complexe with an N_5S Coordination Sphere. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 920-921.

[18] C. D. Mekuimemba; F. Conan; A.J. Mota; M.A. Palacios; E. Colacio, S. Triki;

; On the Magnetic Coupling and Spin Crossover Behavior in Complexes Containing the Head-to-Tail [FeII₂(μ -SCN)₂] Bridging Unit : A Magnetostructural Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2184 -2192.

[19] K. Pohl; K. Wieghardt; B. Nuber; J. Weiss, Preparation and Magnetism of the Binuclear Iron(II) Complexes [$\{Fe(C_9H_{21}N_3) X_2\}_2$] (X = NCS, NCO, or N) and their Reaction with NO. Crystal Structures of [$\{Fe(C_9H_{21}N_3) (NCS)_2\}_2$] and [$Fe(C_9H_{21}N_3) (NO)-(N_3)_2$]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 187-192.

[20] A. A. Salaudeen; C. A. Kilner; M. A. Halcrow, Mononuclear and dinuclear iron thiocyanate and selenocyanate complexes of trispyrazolylmethane ligands. *Polyhedron* **2008**, 27, 2569-2576.

[21] A. C. Mc Quilken ; Y. Jiang ; M. A. Siegler ; D. P. Goldberg, Addition of dioxygen to an N4S(thiolate) iron(II) cysteine dioxygenase model gives a structurally characterized sulfinato-iron(II) complex. J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 8758–8761.

[22] R. T., M. Jonas, T. D. P .Stack, Synthesis and Characterization of a Family of Systematically Varied Tris(2-pyridyl)methoxymethane Ligands: Copper(I) and Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6615-6629.

[23] M. Kabesova, J. Gazo, *Structure and classification ofthiocyanates and the mutual* influence of their ligands. Chcm. Zvesti, **1980**, 34, 800-841.

Conclusion

L'objectif principal des travaux réalisés dans cette thèse était la conception de nouveaux matériaux moléculaires magnétiques. Pour cela, nous avons opté pour des complexes construits autour du Fe(II). Dans un premier temps nous avons combiné ce métal avec les anions polynitrile caractérisés par des squelettes carbonés et des groupements nitriles qui constituent les sites de coordination avec des systèmes π conjugués (Figure 1) et un co-ligand neutre dpa (2,2⁻dipyridylamine) chélate via ses deux azotes des cycles pyridine (Figure 2).



Figure 1. Anions polynitrile utilisés comme ligand



Figure 1. Ligand 2,2'-dipyridylamine (dpa).

Nous avons étudié le système Fe(II)/dpa/Anion polynitrile, plusieurs phases ont été obtenues selon l'ordre de l'ajout des réactifs : **1a** [Fe(dpa)₂(tcnom)₂] sous forme de prismes violet, **1b** [Fe(dpa)₂(tcnom)₂] sous forme de prismes vert foncé, [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂] **2** sous forme de prismes violet et [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂].CH₃OH **3** sous forme d'aiguilles vert clair, **4a** [Fe(dpa)₂(tcnopr)₂] violette et **4b** [Fe(dpa)₂(tcnopr)₂] verte clair et enfin [Fe(dpa)₂(tcnset)₂] **5** qui se présente sous forme de prismes violets clair.

L'étude structurale par DRX sur monocristal a révélé que ces composés sont des complexes mononucléaires discrets. Le cation Fe(II) est dans un environnement octaédrique de type FeN₆, quatre atomes d'azote proviennent de deux ligands dpa coordinés en mode chélate et

deux azote de deux anions polynitrile coordiné en mode terminal. La différence structurale provient essentiellement du mode de coordination des anions polynitrile en (*cis* ou *trans*).

L'étude magnétique pour ces composés a révélé qu'ils présentent la transition de spin. Dans les phases **1a**, **2** et **4a** la transition de spin est graduelle ce qui peut s'expliquer par le fait que les distances entre ligands dpa varie de 4.5 à 7 Å, autrement dit il n'y a pas d'interactions π - π . De plus les distances entre cations métalliques, de l'ordre de 11 Å, est une valeur trop élevée pour favoriser la coopérativité entre les centres métalliques.

Les phases **1b**, **3** et **4b** présentent une transition de spin abrupte. Ce qui peut s'expliquer par les interactions π - π entre ligands dpa séparés par une distance comprise entre 3 et 4Å. Les distances Fe(II)...Fe(II) sont comprises entre 8 et 9 Å ce qui signifie une légère coopérativité entre les centres métalliques au sein de ces systèmes.

Pour le composé [Fe(tcnset)₂(dpa)₂] malgré des interactions π - π entre ligand dpa et une distance entre cations (8.70 Å) susceptible de favoriser la coopérativité sa transition de spin est graduelle. Elle se fait en deux étapes. Un plateau à 0.4 emu. K.mol⁻¹ jusqu'à 250 K et une montée graduelle jusqu' à 3.5 emu. K.mol⁻¹ à 400K. Ce système montre que les interactions π - π et la coopérativité des centres métalliques ne sont pas suffisantes pour obtenir une transition de spin abrupte dans un complexe.

Nous avons également étudié le système Fe(II)/ tpc-OMe/ NCS⁻, en utilisant un monoanion et un ligand tripodale (tpc-OMe Figure 3). Nous avons obtenu ainsi le composé [{Fe(tpc-OMe) (NCS)(μ -NCS) }n] 6 qui est sous forme de prismes jaune.



Figure 3. Ligand OR -Tris(2-pyridyl) méthane (R = Me) (tpc-OMe).

La structure moléculaire du composé **6** peut être décrite comme une chaîne en zig-zag, dans laquelle un des deux anions NCS⁻ joue le rôle de ligand pontant μ 2. L'ion métallique Fer (II) présente un polyèdre de coordination de type FeN₅S déformé, constitué de trois atomes d'azote des cycles pyridine du ligand tpc-OMe de deux atomes d'azote de NCS⁻ et d'un atome de soufre de NCS⁻.

L'étude magnétique pour le composé **6** a révélé qu'il présente une transition de spin abrupte qui peut s'expliquer par les très fortes interactions π - π mises en évidence et une coopérativité des cations métalliques qui sont séparés par une faible distance (5.971Å). La transition de spin présente une hystérésis de 1K.

Par ailleurs la transition de spin s'accompagne généralement de modifications structurales telles que les distances métal-ligand ainsi que la déformation de la sphère de coordination. Elle s'accompagne aussi d'un thermochromisme très clair.

Partie expérimentale

Réactifs et solvants

Le ligand 2,2'-dipyridylamine (dpa), les sels de Fer (II) ; le sulfate de fer hepta hydraté (Fe(SO₄).7 H₂O), le perchlorate de fer hexa hydraté Fe(ClO₄)₂. 6 H₂O et le tétra fluoro borate de fer hexahydraté (Fe(BF₄)₂.6 H₂O) ont été utilisés sans purification préalable.

Les anions polynitrile ont été synthétisés et au laboratoire. Les solvants ont été distillés avant utilisation sur les desséchants appropriés ; éthanol sur sodium et méthanol sur magnésium.

Appareils de mesure utilisés

• Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre de type Vertex 70.

Les valeurs des nombres d'ondes des bandes d'absorption (v) sont indiquées en cm⁻¹.

Les intensités des bandes sont désignées comme suit :

(L : large ; m : moyenne ; f : faible ; F : forte).

• Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les appareils suivants :

BRUKER ADVANCE DRX 400 (¹H : 400,13 MHz ; ¹³C : 100,62 MHz) BRUKER ADVANCEC DRX 500 (¹H : 500,13 MHz ; ¹³C : 125,76 MHz)

Chaque spectre est référencié à l'aide d'un solvant deutéré résiduel. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (partie par million) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Un singulet est désigné par « s », un doublet par « d », un triplet par « t », un quadruplet par « q », un quintuplet par « qt », un sixtuplet par « six » et un multiplet par « m ».

• Diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal

Caractérisation structurale par diffraction de rayons X à températures ambiante et à basse température.

Les enregistrements ont été effectués sur monocristal. Le diffractomètre de type CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction), est muni d'une anticathode au molybdène ($\lambda_{MoK\alpha}$ = 0,71073 Å) 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 CRYSALIS 171.13. Elles ont été résolues en utilisant le programme SIR97 puis affinées par moindre carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97, ces deux programmes se trouvant dans la suite de logiciels WINGX. Tous les atomes, excepté ceux d'hydrogène, ont été affectés de coefficients d'agitation thermiques anisotropes ; les atomes d'hydrogène ont été positionnés dans des positions calculées puis affinés à l'aide de paramètres d'agitation thermiques isotropes. Les représentations graphiques ont été réalisées à l'aide des logiciels ORTEP et Mercury.

• Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur des échantillons polycristallins en utilisant un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL-5 de Quantum Design Corporation.

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées dans le domaine de température 2-400 K sous un champ magnétique de 0,1 Tesla.

Le composé cristallin à analyser est placé dans une capsule médicale ou un sachet en plastique. L'échantillon est ensuite introduit dans une cavité entourée d'un réservoir d'hélium liquide, lui-même entouré d'un réservoir d'azote liquide. Pour des mesures effectuées au-delà de 300 K, les cristaux sont placés dans des gélules au lieu de sachets en plastique.

Synthèse des anions polynitrile

Synthèse du monoanion 1,1,3,3-tétracyano-2-méthoxypropénure de potassium (Ktcnome) avec tcnome⁻ = [(NC)₂CC(OMe)C(CN)₂]⁻

• Première étape : synthèse de l'acétal 1,1-diméthoxy-2,2-dicyanoéthylène (NC)₂C=C(OMe)₂

Une solution méthanoïque tiède (15 mL) contenant (3,2 g; 25 mmol) de tétracyanoéthylène et (0,5 g; 8 mmol) d'urée est agitée à 35 °C pendant trente minutes. La solution résultante jaune limpide est immédiatement versée dans 50 mL d'éther distillé refroidi à -80°C. Le mélange est conservé dans un bain d'alcool à -80 °C pendant une journée. Le lendemain, la solution est filtrée, une poudre beige est alors obtenue. Elle contient de l'acétal et de l'urée. Une extraction de l'acétal est réalisée avec de l'éther distillé à température ambiante. L'acétal se dissout dans l'éther donnant une solution jaune. La solution éthérée est remise dans le bain à -80 °C pendant une journée afin de favoriser la cristallisation. Une filtration à froid est ensuite réalisée en extrayant l'éther grâce à une pipette tout en laissant le ballon dans le bain. Des cristaux blancs d'acétal sont obtenus sous forme d'aiguilles, ils sont séchés sous rampe vide-azote. On obtient 2,07 g de ce composé. (Rendement 60%).



 $C_6H_6N_2O_2$ M = 138,12 g.mol⁻¹

2961f, 2877f, 2697f, 2224m, 2208F, 1915f, 1551F, 1483F, 1417m, 1346F, 1236m, 1217m, 1182f, 1136m, 996m, 941m, 929m, 713F, 676F, 552m, 472m, 426f.

Données RMN ¹H dans CD₃CN (δ en ppm)

4, 12.s.3H.CH3

Données RMN ¹³C dans CD₃CN (δ en ppm)

43,63 (C(CN)₂) 60,74 (OCH₃) 114,63 (CN) 177,97 (C(OMe)₂)

• Seconde étape synthèse du sel Ktcnome

Une solution méthanoïque tiède (45 mL) de malononitrile $(CH_2(CN)_2)$ (1,19 g ; 18 mmol) et de tertiobutylate de potassium (2,03 g ; 18 mmol) est ajoutée à une solution méthanoïque tiède (60 mL) de l'acétal précédemment préparé (2,5 g ; 18 mmol). L'ensemble est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le sel de Ktcnome ne cristallise pas étant trop soluble dans le méthanol. Le méthanol est donc ôté en utilisant la rampe vide-azote, ce qui fait précipiter le Ktcnome. La poudre est alors filtrée et lavée avec de l'éther distillé. Cette étape est refaite jusqu'à ce que l'éther ne soit plus coloré. Le produit est enfin séché sous rampe vide-azote. Ktcnome est obtenu sous forme de poudre beige. On obtient 3,03 g de ce composé (Rendement 80 %).

$$\mathbf{K}^{+} \begin{bmatrix} \mathbf{O} & \mathbf{C}\mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{N}\mathbf{C} & \mathbf{C}\mathbf{N} \\ \mathbf{C}\mathbf{N} & \mathbf{C}\mathbf{N} \end{bmatrix} \qquad \qquad \mathbf{C}_{8}\mathbf{H}_{3}\mathbf{N}_{4}\mathbf{O}\mathbf{K} \\ \mathbf{M} = 210,23 \text{ g.mol}^{-1}$$

2226f, 2198F, 2182m, 1645f, 1480m, 1463F, 1355F, 1213m, 1134m, 953m, 886f, 710m, 599f, 567m, 546m, 501m, 574m, 426f.

Données RMN ¹H dans D₂O (δ en ppm)

4, 06.s.3H.CH3

Données RMN ¹³C dans CD₃CN (δ en ppm)

45,93 (<u>C</u>(CN)₂) 62,27 (O<u>C</u>H₃) 118,1 (<u>C</u>N) 184,2 (<u>C</u>(OCH₃)).

Synthèse du monoanion 1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxypropénure de potassium (Ktcnoet) avec tcnoet⁻ = [(NC)₂CC(OEt)C(CN)₂]⁻

> Première étape : synthèse de l'acétal 1,1-diéthoxy-2,2-dicyanoéthylène (NC)₂C=C(OEt)₂

Une solution éthanoïque tiède (20 mL) contenant (3,2 g ; 25 mmol) de tétracyanoéthylène $((CN)_2CC(CN)_2)$ et (1,5 g ; 25 mmol) d'urée $((NH_2)_2CO)$ est agitée à 70 °C pendant quatre minutes. La solution limpide résultante est immédiatement versée dans 150 mL d'eau distillée froide, puis conservée au réfrigérateur pendant une journée. La solution est filtrée le lendemain, des cristaux blancs à oranges sous forme d'aiguilles sont obtenus. (3,32 g ; Rendement 80 %).

NC
$$O-CH_2-CH_3$$

NC $O-CH_2-CH_3$
NC $O-CH_2-CH_3$
 $C_8H_{10}N_2O_2$
M = 166,18 g.mol⁻¹

3013f, 2999f, 2943f, 2871f, 2218m, 2208F, 2176f, 1759f, 1690f, 1628f, 1543F, 1477f, 1462f, 1439m, 1380F, 1357m, 1327F, 1228m, 1213m, 1172F, 1146m, 1103m, 997F, 940f, 921f, 852m, 809f, 758f, 709m, 695m, 619m, 594m, 553m, 453f, 429m, 414f.

Données RMN ¹H dans CDCl₃ (δ en ppm)

1, 43.t.3H.CH3 4.53.q.2H.CH₂

Données RMN ¹³C dans CDCl₃ (δ en ppm)

14,6 (OCH₂<u>C</u>H₃) 44,1 (<u>C</u>(CN)₂) 69,7 (O<u>C</u>H₂CH₃) 113,4 (<u>C</u>N) 175,3 (<u>C</u>(OCH₂CH₃)₂).

• Seconde étape : synthèse du sel Ktcnoet

Une solution éthanoïque tiède (45 mL) de malononitrile $(CH_2(CN)_2)$ (1,19 g ; 18 mmol) et de tertiobutylate de potassium (C₄H₉OK) (2,03 g, 18 mmol) est ajoutée à une solution éthanoïque tiède (60 mL) de l'acétal précédemment préparé (3,00 g ; 18 mmol). L'ensemble est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le sel de Ktcnoet précipite sous forme d'aiguilles beiges qui sont récupérées par filtration puis séchées sous rampe vide-azote. La masse du produit obtenu est de 3,15 g. (Rendement 78%).



 $C_9H_5N_4OK$ M =224,26 g.mol⁻¹

2998f, 2986f, 2226m, 2198F, 1492m, 1488f, 1423m, 1377m, 1345m, 1281f, 1229f, 1178m, 1101f, 997m, 915f, 848m, 817f, 707m, 569f, 539m, 473m, 414f.

Données RMN 1 H dans D₂O (δ en ppm)

1, 34.t.3H.CH3 4, 37.q.2H.CH2

Données RMN ¹³C dans (CD₃)₂CO (δ en ppm)

15,4 (<u>CH</u>₃) 46,6 (<u>C</u>(CN)₂) 71,2 (<u>C</u>H₂) 117,5 (<u>C</u>N) 182,5 (<u>C</u>(OEt)).

Synthèse du monoanion 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxypropénure de potassium (Ktcnopr) avec tcnopr⁻ = [(NC)₂CC(OPr)C(CN)₂]⁻

> Première étape : synthèse de l'acétal 1,1-dipropoxy-2,2-dicyanoéthylène (NC)₂C=C(OPr)₂

Une solution de tétracyanoéthylène (3,2 g; 25 mmol) et d'urée (0,5 g; 8 mmol) dans 20 mL de propanol est agitée à température ambiante pendant deux heures. La solution jaune obtenue est additionnée à un mélange eau /éther. Après séparation, les phases organiques sont séchées sur MgSO₄, puis filtrées et évaporées. Le produit obtenu se présente sous forme d'une huile orange. On obtient 3,4 g de produit (Rendement 70%).



2973f, 2940f, 2883f, 2224m, 2214m, 1544F, 1464f, 1435m, 1379f, 1357f, 1324F, 1228f, 1172m, 1137f, 1048f, 961f, 925f, 896f, 790f, 715m, 550m, 454f.

Données RMN ¹H dans CD₃CN

0, 93.t.3H.CH3 1, 77.six.2H.CH2 4,45. t.2H.OCH₂

Données RMN ¹³C dans CD₃CN (δ en ppm)

10,2 (OCH₂CH₂CH₃) 22,99 (OCH₂CH₂CH₃) 43,85 (\underline{C} (CN)₂) 75,97 (OCH₂CH₂CH₂CH₃) 114,89 (\underline{C} N) 177,01 (\underline{C} (OCH₂CH₂CH₃)).

• Seconde étape : synthèse du sel Ktcnopr

Une solution propanolique tiède (45 mL) de malononitrile $(CH_2(CN)_2)$ (1,19 g ; 18 mmol) et de tertiobutylate de potassium (2,03 g ; 18 mmol) est ajoutée à une solution propanolique tiède (60 mL) de l'acétal précédemment préparé (3,5 g ; 18 mmol). L'ensemble est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le produit beige qui cristallise est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide, une masse de 2,9 g est obtenue (Rendement 68%).



3349f, 2975f, 2940f, 2927f, 2881f, 2224f, 2200F, 1625f, 1488F, 1431m, 1383f, 1364m, 1348m, 1274f, 1253f, 1226f, 1179m, 1143f, 1046f, 930m, 896f, 860f, 707f, 624f, 571f, 540m, 477f, 409f.

Données RMN ${}^{1}H$ dans D₂O (δ en ppm)

0, 95.t.3H.CH3 1, 74.six.2H.CH2 4,29. t.2H.O-CH₂

Données RMN 13 C dans D₂O (δ en ppm)

10,95 (OCH₂CH₂CH₃) 24,21(OCH₂CH₂CH₃) 47,34 (C(CN)₂) 79,34 (OCH₂CH₂CH₂CH₃)

119,77 (<u>C</u>N) 185,18 (<u>C</u>(OCH₂CH₂CH₃).

Synthèse du monoanion 1,1,3,3-tétracyano-2-éthylsulfanylpropénure de potassium (Ktcnset) avec tcnset⁻ = [(NC)₂CC(SEt)C(CN)₂]⁻

Première étape : synthèse du sel d'isomalononitriledithiolate de sodium trihydraté [Na₂(i-mnt).3H₂O]

A une solution de malononitrile (3,3 g ; 50 mmol) dans 15 mL d'éthanol, est ajoutée une solution d'éthylate de sodium (1,15 g ; 50 mmol) dans 25 mL d'éthanol. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, on ajoute une deuxième solution d'éthylate de sodium (1,15 g ; 50 mmol) dans 25 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures. La solution initialement jaune, devient orange puis l'ajout de l'eau (5,8 mL, 3 équivalents) conduit à la précipitation d'un produit jaune. Après une nuit au réfrigérateur, le produit est filtré, lavé à l'éthanol (2×5 mL) et à l'éther (10 mL) et séché sous vide. On obtient 9,7 g (rendement 81%) du composé souhaité à l'état de poudre blanche.



 $C_4H_6N_2O_3S_2Na_2$ 240 g.mol⁻¹

Données infrarouge (v en cm⁻¹)

3416L, 3227L, 2466f, 2359f, 2175F, 2108m, 1619m, 1343F, 1239m, 954m, 883m, 667m, 622m, 600f, 507F, 347f.

Données RMN ¹³C dans le méthanol deutéré (δ en ppm)

71,79 (<u>C</u>(CN)₂) 123,37 (<u>C</u>N) 223,70 (<u>C</u>(SNa)₂).

• Deuxième étape : synthèse de l'acétal 1,1-diéthylsulfanyl-2,2-dicyanoéthylène (NC)₂C=C(SEt)₂

A une solution du sel d'isomalononitriledithiolate de sodium trihydraté (3 g ; 12,5 mmol) dans 15 mL de méthanol, est ajoutée une solution de deux équivalents d'iodure d'éthyle (3,9 g ; 25mmol) dans 3 mL de méthanol. L'ensemble est porté à reflux pendant une heure. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation du méthanol, le produit jaune obtenu est dissout dans un mélange eau/ éther (50mL/50mL). Après séparation, les phases organiques sont séchées sur MgSO₄, puis filtrées et évaporées. Le produit obtenu se présente sous forme d'une huile orange avec une masse de 1,6 g (Rendement 64%).



3686L, 3600L, 3047f, 2987m, 2934f, 2875f, 2220F, 1606m, 1453F, 1423m, 1419f, 1381f, 1113f, 1056f, 941f, 899f, 892f, 779m, 761f, 748f, 730f, 711f, 699f, 693m, 685m, 618f, 507f, 448f.

Données RMN ¹H dans CD₂Cl₂ (δ en ppm)

1,45. t.6H.2CH₃ 2,75. q.4H.2CH₂

Données RMN ¹³C dans CD₂Cl₂ (δ en ppm)

14,60 (SCH₂<u>C</u>H₃) 31,66 (S<u>C</u>H₂CH₃) 79,02 (<u>C</u>(CN)₂) 113,26 (<u>C</u>N) 181,85 (<u>C</u>(SCH₂CH₃)₂)

• Troisième étape : synthèse du sel Ktcnset

Une solution éthanoïque tiède (45 mL) de malononitrile $(CH_2(CN)_2)$ (1,19 g ; 18 mmol) et de tertiobutylate de potassium (2,03 g ; 18 mmol) est ajoutée à une solution éthanoïque tiède (60 mL) de l'acétal préparé précédemment (3,57 g ; 18 mmol). L'ensemble est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le produit beige qui cristallise est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide. Une masse de 3,03g est obtenue (Rendement 70 %).



 $C_9H_5N_4SK$ M =240,33 g.mol⁻¹

3412L, 2973m, 2939m, 2445f, 2215F, 2194F, 1453F, 1373m, 1328F, 1263f, 1248m, 1052m, 1025f, 968f, 939m, 778m, 641m, 532m, 479m, 458m.

Données RMN ¹H dans (CD₃)₂CO (δ en ppm)

1, 27.t.3H.CH3 3, 05.q.2H.CH2.

Données RMN ¹³C dans (CD₃)₂CO (δ en ppm)

 14,65 (SCH₂ \underline{C} H₃)
 29,5 (S \underline{C} H₂CH₃)
 54,85 (\underline{C} (CN)₂)
 116,95 (\underline{C} N)
 119,18 (\underline{C} N)

 166,95 (\underline{C} (SCH₂CH₃)).

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnome)₂] violet foncé (1a)

Les monocristaux de ce composé sont obtenus par deux méthodes de cristallisations

différentes :

• En solution

Une solution aqueuse (2mL) de Ktcnome (42 mg; 0,2 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution méthanoïque (3 mL) de dpa (34,24 mg; 0,2 mmol) sous agitation. Le mélange limpide jaune clair est ajouté goutte à goutte à une solution eau/méthanol (2 mL/1 mL) de perchlorate de fer (II) (36,3 mg; 0,1 mmol). La solution jaune obtenue devient de plus en plus foncée et une suspension orange se forme au fur et à mesure. Cette solution est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement à température ambiante. Au bout d'une semaine, des cristaux sous forme de prismes violets foncés apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

L'obtention de monocristaux par cette voie de cristallisation (solution) est difficilement reproductible, nous avons donc eu recours à la cristallisation en tube fin.

• En tube fin

Une solution aqueuse (2 mL) contenant (21 mg; 0,1 mmol) de Ktcnome et (18,15 mg; 0,05 mmol) de perchlorate de fer (II) est introduite dans un tube fin. Une solution méthanoïque (1mL) de dpa (17,12 mg, 0,1 mmol) est ajoutée par-dessus pour compléter le tube. Au bout de cinq jours, des cristaux sous forme de prismes violets foncés apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

Données infrarouge (v en cm⁻¹)

3297L, 3244f, 3025f, 2239m, 2206F, 2189f, 1632m, 1582m, 1511f, 1492f, 1471F, 1434m, 1413f, 1360F, 1235m, 1208m, 1160m, 1020f, 948f, 871f, 844f, 776m, 764m, 743m, 705f, 642f, 555f, 533m, 473f, 424f.

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnome)₂] vert foncé (1b)

• En tube fin

Première méthode

Une solution aqueuse (0,5 mL) de Ktcnome (21 mg ; 0,1 mmol) est introduite, dans un tube fin. Par-dessus cette solution, (0,5 mL) de méthanol sont ajoutées. D'autre part, une solution méthanoïque (0,5 mL) de dpa (17,12 mg, 0,1 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution méthanoïque (0,5 mL) de perchlorate de fer (II) (18,15 mg ; 0,05 mmol). La solution jaune résultante est ajoutée par-dessus pour compléter le tube fin. La couche séparatrice de méthanol permet d'éviter un contact direct entre les deux solutions, et ralentir ainsi la diffusion. Au bout d'une semaine des cristaux verts foncés apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

Deuxième méthode

Une solution aqueuse (1 mL) de perchlorate de fer (II) (18,15 mg; 0,05 mmol) est introduite dans un tube fin puis quelques gouttes d'eau sont ajoutées par-dessus pour former

une couche séparatrice. D'autre part, une solution eau/méthanol (0,5 mL/0,5 mL) du sel Ktcnome (21 mg; 0,1 mmol) est additionnée à une solution méthanoïque (1mL) du ligand dpa (17,12 mg; 0,1 mmol). Ce mélange est introduit dans le tube fin. Au bout d'une semaine des cristaux verts foncés apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air libre.

Données infrarouge (v en cm⁻¹)

3388L, 3352L, 2222f, 2197F, 2170m, 1625m, 1580m, 1500m, 1459F, 1434f, 1362m, 1347m, 1230m, 1206m, 1154m, 1055f, 1012m, 953m, 900m, 875f, 773F, 745m, 709m, 645f, 601f, 567f, 532m, 500f, 469f, 423m.

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂] violet foncé (2)

• En solution

A une solution aqueuse (1 mL) de sulfate de fer (II) (55,6 mg ; 0,2 mmol) sous agitation, est additionnée, progressivement une solution méthanoïque (5 mL) de Ktcnoet (89,64 mg ; 0,4 mmol). Le mélange limpide de couleur jaune clair est ajouté goutte à goutte à une solution méthanoïque (4 mL) de dpa (68,48 mg ; 0,4 mmol). La solution résultante jaune verdâtre est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement à température ambiante. Le lendemain, la solution est filtrée une seconde fois car un précipité orange s'est formé. Au bout d'une heure, des cristaux violets foncés sous forme de petits prismes apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

• En tube fin

Une solution eau/méthanol (1 mL/0,5 mL) de Ktcnoet (39,15 mg; 0,18 mmol) est introduite dans un tube fin. D'autre part, une solution méthanoïque (1 mL) du ligand dpa (30 mg; 0,18 mmol) est ajoutée à une solution aqueuse (1mL) de perchlorate de fer (II) (31,5 mg; 0,09 mmol). Le mélange jaune foncée est introduit dans le tube fin. Le lendemain des cristaux sous forme de prismes violets apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air libre.

3313L, 3207L, 2230m, 2195F, 1632m, 1680m, 1468F, 1432m, 1412m, 1363m, 1346m, 1231m, 1180f, 1153m, 1004m, 905f, 858f, 769F, 739f, 699m, 640f, 603f, 539m, 485f, 667f, 422m.

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂].CH₃OH vert clair (3)

• En tube fin

Une solution aqueuse (1 mL) de perchlorate de fer (II) (18,15 mg; 0,05 mmol) est introduite dans un tube fin. Par-dessus cette solution, (0,5 mL) d'eau distillée sont ajoutées. D'autre part une solution eau/méthanol (0,5 mL/0,5 mL) de Ktcnoet (22,41 mg; 0,1 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution méthanoïque (1 mL) de dpa (17,12 mg; 0,1 mmol) sous agitation. La solution résultante jaune est alors introduite dans le tube fin. La couche séparatrice d'eau permet d'éviter un contact direct entre les deux solutions, et permettre ainsi une diffusion plus lente. Au bout de deux jours, des cristaux jaunes clairs en forme d'aiguilles apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

Données infrarouge (v en cm⁻¹)

3485L, 3305L, 3205f, 3141f, 2223m, 2200F, 2186f, 1634m, 1579m, 1526f, 1501m, 1489f, 1468F, 1464f, 1414m, 1377f, 1345m, 1231m, 1180L, 1149m, 1028f, 1008m, 905f, 839f, 771F, 744f, 703f, 678f, 640f, 600f, 569f, 537m, 490f, 465m, 427m, 419f.

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnopr)₂] violet foncé (4a)

• En solution

A une solution méthanoïque (5 mL) de dpa (68,48 mg; 0,4 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution eau/méthanol (4mL/4mL) de Ktcnopr (95,2 mg; 0,4 mmol). Le mélange marron est ajoutée à une solution aqueuse (6,5 mL) de perchlorate de fer (II) (72,6 mg; 0,2 mmol). La solution jaune foncée obtenue est filtrée et

le filtrat est mis à évaporer lentement à température ambiante. Au bout de deux heures, des cristaux sous forme de prismes violets foncés apparaissent.

Données infrarouge (v en cm⁻¹)

3310L, 3345f, 3209f, 3147f, 2935f, 2233m, 2197F, 1633m, 1583m, 1529f, 1468F, 1435m, 1421m, 1359m, 1290f, 1267f, 1225L, 1181m, 1153m, 1127f, 1019f, 957m, 897f, 876f, 857f, 783m, 768F, 740m, 718m, 697m, 655f, 620m, 569f, 534m, 506f, 493m, 482m, 466m, 409f.

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnopr)₂] vert clair (4b)

• En solution

Une solution éthanoïque (5 mL) de dpa (68,48 mg; 0,4 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution éthanoïque (2 mL) de perchlorate de fer (II) (72,6 mg; 0,2 mmol). Une solution aqueuse (7mL) de Ktcnopr (95,2 mg; 0,4 mmol) est ajoutée goutte à la solution jaune résultante. Le mélange jaune foncée est agité pendant trois heures, puis filtré, le filtrat est mis à évaporer lentement à température ambiante. Au bout d'un jour, des cristaux sous forme d'aiguilles vertes apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

• En tube fin

Une solution aqueuse (1mL) de perchlorate de fer (II) (18,15 mg; 0.05 mmol) est eau/méthanol additionnée à une solution (0.5mL/0.5mL)Ktcnopr du sel (23,8 mg; 0,1 mmol). Le mélange est filtré et une solution jaune verdâtre est obtenue. Elle est introduite dans un tube fin. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées par-dessus afin de constituer une couche séparatrice. Une solution méthanoïque (1 mL) du ligand dpa (17,12 mg; 0,1 mmol) est introduite dans le tube fin. Après une semaine des cristaux verts sous forme d'oursins apparaissent à l'interface des deux solutions. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

3308L, 3245f, 3209f, 3146f, 3102f, 2226m, 2200F, 2194f, 1638m, 1580m, 1529f, 1503f, 1469F, 1415m, 1378f, 1356m, 1234m, 1157m, 1006m, 961f, 904f, 876f, 772F, 741f, 705f, 639f, 603f, 569f, 542f, 531m, 462f, 421m.

Synthèse du composé [Fe(dpa)₂(tcnset)₂] (5)

• En solution

Une solution aqueuse (5mL) de Ktcnset (22 mg; 0,09 mmol) est additionnée, progressivement, à une solution méthanoïque (3 mL) de perchlorate de fer (II) (16 mg; 0,045 mmoles). A ce mélange vert, une solution méthanoïque (3 mL) de dpa (16 mg; 0,09 mmol) est ajoutée goutte à goutte. La solution jaune obtenue est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement à température ambiante. Au bout d'un jour, des cristaux sous forme de prismes violets apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

• En tube fin

Une solution aqueuse (2 mL) du sel Ktcnset (22,4 mg; 0,1 mmol) est introduite dans un tube fin. D'autre part, une solution méthanoïque (0,5 mL) de dpa (17,12 mg; 0,1 mmol) est additionné progressivement à une solution méthanoïque (0,5 mL) de perchlorate de fer (II) (18,15 mg; 0,05 mmol). Le mélange est introduit dans le tube fin. Au bout d'une journée des cristaux sous forme de prismes violets apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

Données infrarouge (v en cm⁻¹)

3304L, 3243f, 3208f, 3146L, 3108f, 3045f, 2229m, 2193F, 1637m, 1582m, 1529m, 1454F, 1433f, 1368f, 1357f, 1343f, 1322f, 1272f, 1236m, 1158m, 1124f, 1054f, 1018f, 1008f, 970f, 935f, 907f, 857f, 768F, 747m, 677f, 661f, 636m, 573m, 528m, 503f, 462m, 421m.

Préparation de [{Fe(tpc-OMe) (NCS)(µ-NCS)} n] (6)

A une solution de tris(2-pyridyl) methoxymethane (tpc-OMe) (138.4 mg, 0.5 mmol) dans 8 mL d'éthanol, est ajoutée progressivement 8 mL d'une solution méthanoïque de FeCl₂·4H₂O (99.4 mg, 0.5 mmol). A ce mélange, sous agitation, est ajoutée lentement une solution de thiocyanate de potassium (97.2 mg, 1.0 mmol) dans 10 mL d'acétonurie (MeCN). La solution résultante de couleur jaune a donné une poudre polycrystalline, après deux jours à température ambiante avec un rendement de 75 % avec une masse de 168.5 mg.

Analyse élémentaire : $C_{19}H_{15}FeN_5OS_2$ % calc : C : 50.7; N : 15.6 ; H : 3.4. % exp : C : 50.9; N : 15.9; H : 3.4.

Spectroscopie infrarouge (IR) :

2104 F, 2069 F, 1593 m 1461 F, 1434 m, 1204 m, 1157 m, 1131 m, 1100 m, 1082 F, 1013 m, 984 m, 783 m, 757 F, 658 F, 632 m, 633 m, 504 f, 473 m, 456 m, 424 F.

Les monocristaux de **6** ont été obtenus en tube fin de 3 mm de diamètre par diffusion de deux solutions de méthanoïque. La première solution est préparée en dissolvant (45.7mg, 0.2mmol) de FeCl₂·4H₂O et (63.0 mg, 0.23 mmol) de tris(2-pyridyl) methoxymethane dans 10 mL. La deuxième solution est obtenue en dissolvant (44.0 mg, 0.46 mmol) de KNCS dans 10 mL également. Un volume de 2 mL de la première solution est introduit dans le tube, puis un volume de 2 mL de la seconde solution est ajouté soigneusement. Après trois semaines des cristaux jaunes de **6** sous forme de plaquettes fines sont obtenues par diffusion lente à température ambiante.

Spectroscopie infrarouge (IR) :

2104 F, 2069 F, 1592 m, 1461 F, 1435 m, 1204 m, 1158 m, 1131 m, 1100 m, 1082 F, 1014 m, 984 m, 783 m, 762 F, 670 m, 659 F, 644 m, 633 m, 504 f, 474 m, 424 m.

Annexe

Composé	1a :	[Fe(dpa)	$_2(\text{tcnome})_2]$
---------	------	----------	------------------------

Т(К)	293	150	
Formule	$C_{36}H_{24}FeN_{14}O_2$		
$M (g.mol^{-1})$	740,54		
Syst. crist.	Monoclinique		
Groupe d'espace	P2 ₁ /c		
a (Å)	12.1879(7)	11,9923(7)	
b (Å)	13.4330(8)	13,1705(8)	
c (Å)	22.0041(12)	21,5895(12)	
β (°)	97.377(6)	97,622(6)	
$V(Å^3)$	3572.7(4)	3379,82(28)	
Z (unité asym)	4	4	
Couleur	Violet	Violet foncé	
$d_{calcd}(g.cm^{-3})$	1.377	1,455	
F(000)	1520	1520	
$\mu(MoK_{\alpha})(cm^{-1})$	0.477	0,504	
Radiation	ΜοΚ/α	ΜοΚ/α	
λ (Å)	0,71073	0,71073	
Monochromateur	Graphite	Graphite	
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2	
Nb de réflexions collectées	34799	32598	
Limites en 20 (°)	6-60	5,7-63	
Limites h;k;l	-15,15 ;-16,16 ;-27,27	-14,14 ;-16,16 ;-26,26	
Nb de réflexions indépendantes	10396	9849	
R(int)		0,112	
Réflexions observées $[I \ge 2\sigma(I)]$		6901	
Nombres de variables	486	486	
R1(F)		0,0625	
$R2(F^2)$		0,0945	
Goodness-of-fit		0,878	
$\Delta \rho_{\text{max/min}} [e/Å^3]$		0,910/-0,485	

Tableau 1. Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 1a

^a R1 =
$$\Sigma |F_o - F_c|/F_o$$

^b R2= {S[$w(F_o^2 - F_c^2)^2$]/ S[$w(F_o^2)^2$]}^{1/2}
^c GooF= {S[$w(Fo^2 - Fc^2)^2$]/($N_{obs} - N_{var}$)}^{1/2}


Figure 1. Diagramme ORTEP du composé **1a** à 150 K.

Tableau 2. Longue	eurs de liaison	on (Å) dans 1	a.
-------------------	-----------------	---------------	----

Liaisons	293K	150K	Liaisons	293 K	150K	Liaisons	293K	150K
Fe1 N1	2.0715(19)	1.966(2)	N3 C11	1.350(3)	1.331(4)	C27 C24	1.424(6)	1.415(6)
Fe1 N2	2.0767(19)	1.976(2)	N3 C15	1.345(3)	1.353(3)	C27 C23	1.378(6)	1.415(6)
Fe1 N3	2.0550(18)	1.961(2)	C11 C12	1.360(3)	1.373(4)	C23 N1b	1.153(6)	1.145(6)
Fe1 N4	2.0747(17)	1.974(3)	C12 C13	1.374(3)	1.384(4)	C24 N2b	1.133(5)	1.148(6)
Fe1 N2a	2.067(2)	1.953(3)	C13 C14	1.362(3)	1.359(4)	C25 O1	1.331(3)	1.345(4)
Fe1 N22b	2.065(2)	1.941(3)	C14 C15	1.391(3)	1.387(4)	O1 C28	1.435(3)	1.439(4)
N1 C1	1.353(3)	1.348(4)	C15 N6	1.395(3)	1.380(4)	N22b C34	1.142(3)	1.144(4)
C1 C2	1.362(3)	1.363(4)	N6 C16	1.374(3)	1.364(4)	C34 C37	1.412(3)	1.401(4)
C2 C3	1.381(4)	1.399(4)	C16 N4	1.336(3)	1.340(4)	C37 C33	1.421(3)	1.422(4)
C3 C4	1.359(4)	1.354(5)	C16 C17	1.395(3)	1.389(4)	C33 N21b	1.141(3)	1.137(4)
C4 C5	1.394(3)	1.395(4)	C17 C18	1.362(3)	1.355(5)	C37 C35	1.405(3)	1.396(4)
C5 N1	1.346(3)	1.352(4)	C18 C19	1.382(4)	1.395(5)	C35 C36	1.379(3)	1.370(4)
C5 N5	1.388(3)	1.372(4)	C19 C20	1.350(3)	1.350(5)	C36 C32	1.422(3)	1.420(5)
C6 N5	1.380(3)	1.378(4)	C20 N4	1.354(3)	1.352(4)	C36 C31	1.403(4)	1.401(5)
C6 N2	1.338(3)	1.346(4)	N2a C22	1.145(3)	1.138(4)	C32 N22a	1.140(3)	1.133(4)
C6 C7	1.393(3)	1.382(4)	C22 C26	1.417(3)	1.410(4)	C31 N21a	1.128(3)	1.139(5)
C7 C8	1.359(4)	1.358(5)	C26 C21	1.407(4)	1.415(4)	C35 O2	1.355(3)	1.368(3)
C8 C9	1.379(4)	1.390(5)	C21 N1a	1.148(3)	1.144(4)	O2 C38	1.431(3)	1.431(4)
C9 C10	1.356(4)	1.361(5)	C26 C25	181410(4)	1.409(4)			
C10 N2	1.356(3)	1.352(4)	C25 C27	1.393(4)	1.382(5)			

Tableau 3. Angles (°) dans 1a.

Angles	293K	150K	Angles	293K	150K
N1-C1-C2	124.5(2)	125.2(3)	O2 -C35- C37	116.7(2)	116.9(3)
C1- C2- C3	117.7(3)	117.1(3)	C36- C35- C37	128.6(2)	129.6(3)
C4- C3- C2	119.9(3)	119.3(3)	C35-C36-C31	124.6(2)	125.0(3)
C3- C4- C5	119.2(3)	120.4(3)	C35-C36-C32	120.0(2)	120.4(3)
N1- C5- N5	119.3(2)	119.3(3)	C31-C36-C32	115.3(2)	114.6(3)
N1- C5- C4	122.1(2)	121.3(3)	C35- C37- C34	118.66(19)	118.8(3)
N5-C5 -C4	118.6(2)	119.3(3)	C35-C37 -C33	124.7(2)	124.3(3)
N2- C6- N5	120.0(2)	119.1(3)	C34 -C37-C33	116.6(2)	116.8(3)
N2- C6 -C7	121.6(3)	122.2(3)	C1-N1-C5	116.5(2)	116.7(3)
N5-C6 -C7	118.4(2)	118.7(3)	C5- N1- Fe	123.30(17)	122.5(2)
C8- C7- C6	118.9(3)	119.5(3)	C1- N1- Fe	120.14(16)	120.7(2)
C7- C8 -C9	120.0(3)	119.4(3)	C6- N2- C10	117.7(2)	116.6(3)
C10- C9-C8	118.2(3)	117.8(3)	C6- N2- Fe	120.28(16)	120.9(2)
C9- C10-N2	123.2(3)	124.1(3)	C10- N2- Fe	118.82(17)	120.8(2)
N3-C11-C12	123.8(2)	124.6(3)	C22- N2A- Fe	171.07(19)	172.1(2)
N3-C15-C14	122.2(2)	121.9(3)	C15- N3- C11	116.8(2)	116.7(3)
N3- C15- N6	119.7(2)	119.8(3)	C15 -N3- Fe	123.09(15)	121.8(2)
C14-C15 -N6	118.1(2)	118.3(3)	C11- N3- Fe	119.88(15)	121.3(2)
N4 -C16- N6	120.03(19)	119.8(3)	C16- N4- C20	116.96(19)	117.1(3)
N4-C16- C17	121.9(2)	121.1(3)	C16- N4 -Fe	121.00(15)	121.2(2)
N6-C16- C17	118.1(2)	119.1(3)	C20- N4- Fe	119.44(14)	120.47(19)
C18-C17-C16	119.1(2)	120.3(3)	C6- N5- C5	128.9(2)	127.0(3)
C17-C18-C19	119.4(2)	119.0(3)	C16- N6- C15	129.60(18)	128.1(2)
C20-C19- C18	118.2(2)	117.5(3)	C34- N22B- Fe	165.45(19)	167.6(2)
C19- C20- N4	124.2(2)	124.6(3)	C25- O1- C28	123.2(3)	121.8(3)
N1A-C21-C26	179.8(4)	178.1(4)	C35- O2- C38	117.3(2)	116.2(3)
N2A-C22-C26	178.3(2)	177.0(3)	N3- Fe- N22B	174.92(7)	175.64(10)
N1B-C23-C27	177.9(6)	177.2(5)	N3- Fe- N2A	89.96(7)	89.52(10)
N2B-C24-C27	176.8(7)	178.8(7)	N22B- Fe-N2A	85.83(7)	86.13(10)
O1- C25- C27	123.0(3)	122.1(3)	N3-Fe- N1	91.61(7)	91.21(10)
O1- C25- C26	111.1(2)	110.5(3)	N22B- Fe- N1	92.68(7)	93.13(10)
C27-C25-C26	125.8(3)	127.4(3)	N2A- Fe- N1	177.77(7)	179.21(10)
C21-C26- C25	124.4(3)	125.0(3)	N3- Fe- N4	86.57(7)	93.45(10)
C21-C26-C22	117.6(2)	118.4(3)	N22B- Fe -N4	90.35(7)	89.72(10)
C25-C26- C22	118.0(2)	116.6(3)	N2A- Fe- N4	86.74(7)	86.85(10)
C23-C27-C25	123.6(4)	121.1(4)	N1- Fe- N4	94.93(7)	89.66(10)
C23-C27-C24	113.6(4)	114.7(4)	N3- Fe- N2	96.08(7)	94.01(10)
C25-C27- C24	122.6(4)	124.0(4)	N22B -Fe- N2	86.93(7)	86.45(10)
N21A-C31-C36	175.5(3)	175.2(4)	N2A -Fe- N2	92.07(8)	175.68(11)
N22A-C32 -C36	177.1(3)	176.5(3)	N1- Fe- N2	86.20(8)	88.76(10)
N21B-C33-C37	176.9(3)	177.4(4)	N4 -Fe- N2	177.10(8)	175.68(11)
N22B-C34-C37	178.0(2)	176.1(3)	O2 -C35-C36	114.5(2)	113.4(3)

Composé 1b : [Fe(dpa)₂(tcnome)₂]

Т (К)	293
Formule	C ₃₆ H ₂₄ FeN ₁₄ O ₂
$M (g.mol^{-1})$	740.54
Syst. crist.	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	8.7496(4)
b (Å)	12.0460(10)
c (Å)	17.6123(16)
α (°)	77.482(7)
β (°)	78.439(6)
γ (°)	70.329(6)
$V(Å^3)$	1689.9(2)
Z (unité asym)	2
Couleur	Vert foncé
$d_{calcd}(g.cm^{-3})$	1.455
F(000)	760
$\mu(MoK_{\alpha})(cm^{-1})$	0.504
Radiation	MoK/a
λ (Å)	0,71073
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2
Nb de réflexions collectées	3365
Limites en 20 (°)	6.2 - 40.82
Limites h;k;l	-7,7 ; -8,9 ; -13,12
Nb de réflexions indépendantes	1791
Réflexions observées $[I > 2\sigma(I)]$	1493
R(int)	
Nombres de variables	486
R1(F)	0.0496
$R2(F^2)$	0.0823
Goodness-of-fit	0.854
$\Delta \rho_{\text{max/min}} \left[e/\text{\AA}^3 \right]$	

 Tableau 4. Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 1b



Figure 2. Diagramme ORTEP du composé **1b** à 293 K.

Liaisons	293K	Liaisons	293 K	Liaisons	293K
Fe1 N1	1.984(4)	N3 C11	1.339(6)	C27 C24	1.427(8)
Fe1 N2	2.006(4)	N3 C15	1.348(7)	C27 C23	1.406(8)
Fe1 N3	1.993(4)	C11 C12	1.372(7)	C23 N1b	1.160(6)
Fe1 N4	2.012(4)	C12 C13	1.372(8)	C24 N2b	1.144(6)
Fe1 N1b	1.963(5)	C13 C14	1.368(7)	C25 O1	1.350(6)
Fe1 N21b	1.938(5)	C14 C15	1.395(7)	O1 C28	1.462(6)
N1 C1	1.360(6)	C15 N6	1.384(7)	N22b C34	1.150(6)
C1 C2	1.360(7)	N6 C16	1.397(6)	C34 C37	1.431(9)
C2 C3	1.389(7)	C16 N4	1.339(7)	C37 C33	1.425(8)
C3 C4	1.354(7)	C16 C17	1.390(7)	C33 N22a	1.128(6)
C4 C5	1.386(7)	C17 C18	1.366(7)	C37 C35	1.386(7)
C5 N1	1.348(6)	C18 C19	1.385(8)	C35 C36	1.403(8)
C5 N5	1.393(7)	C19 C20	1.363(7)	C36 C32	1.412(8)
C6 N5	1.385(7)	C20 N4	1.355(6)	C36 C31	1.400(9)
C6 N2	1.335(6)	N2a C22	1.152(6)	C32 N21b	1.165(6)
C6 C7	1.392(7)	C22 C26	1.434(8)	C31 N21a	1.165(8)
C7 C8	1.372(8)	C26 C21	1.421(8)	C35 O2	1.344(7)
C8 C9	1.373(7)	C21 N1a	1.142(6)	O2 C38	1.449(6)
C9 C10	1.363(7)	C26 C25	1.384(7)		
C10 N2	1.347(6)	C25 C27	1.415(7)		

Tableau 5. Longueurs de liaison (Å) dans 1b.

Tableau 6. Angles (°) dans 1b.

Angles	293K	Angles	293K
N1-C1-C2	124.0(5)	O2 -C35- C37	122.0(5)
C1- C2- C3	118.2(5)	C36- C35- C37	126.4(6)
C4- C3- C2	119.2(6)	C35-C36-C31	124.0(5)
C3- C4- C5	119.3(6)	C35-C36-C32	119.1(6)
N1- C5- N5	119.5(5)	C31-C36-C32	116.8(5)
N1- C5- C4	122.7(6)	C35-C37-C34	124.7(5)
N5-C5 -C4	119.5(5)	C35-C37 -C33	121.9(5)
N2- C6- N5	118.8(5)	C34 -C37- C33	113.4(5)
N2-C6-C7	122.5(6)	C1-N1-C5	115.8(5)
N5-C6 -C7	118.7(5)	C5- N1- Fe	121.5(4)
C8- C7- C6	118.3(5)	C1- N1- Fe	121.5(3)
C7- C8 -C9	119.7(5)	C6- N2- C10	117.3(5)
C10- C9-C8	118.4(6)	C6- N2- Fe	122.0(4)
C9- C10-N2	123.5(5)	C10- N2- Fe	120.6(3)
N3-C11-C12	124.8(6)	C23- N1B- Fe	158.6(4)
N3-C15-C14	122.2(5)	C15- N3- C11	116.2(5)
N3- C15- N6	118.5(5)	C15 -N3- Fe	121.8(4)
C14-C15 -N6	119.3(6)	C11- N3- Fe	121.3(5)
N4 -C16- N6	118.6(5)	C16- N4- C20	116.4(4)
N4-C16- C17	123.2(5)	C16- N4 –Fe	122.0(3)
N6-C16- C17	118.2(5)	C20- N4- Fe	121.5(4)
C18-C17-C16	119.1(5)	C6- N5- C5	125.3(5)
C17-C18-C19	118.4(5)	C16- N6- C15	125.1(5)
C20-C19- C18	119.4(5)	C32- N21B- Fe	172.9(4)
C19- C20- N4	123.3(5)	C25- O1- C28	118.5(4)
N1A-C21-C26	178.7(5)	C35- O2- C38	121.3(4)
N2A-C22-C26	177.3(6)	N3- Fe- N21B	178.99(19)
N1B-C23-C27	175.3(5)	N3- Fe- N1B	89.71(18)
N2B-C24-C27	178.8(6)	N21B- Fe-N1B	89.27(17)
O1- C25- C27	121.9(5)	N3-Fe- N1	91.23(19)
O1- C25- C26	115.0(6)	N21B- Fe- N1	89.78(17)
C27-C25- C26	123.1(5)	N1B- Fe- N1	178.66(17)
C21-C26- C25	120.9(5)	N3- Fe- N4	86.62(18)
C21-C26- C22	118.3(4)	N21B- Fe -N4	93.29(17)
C25-C26- C22	119.8(5)	N1B- Fe- N4	88.08(18)
C23-C27- C25	118.8(4)	N1- Fe- N4	91.02(18)
C23-C27- C24	119.0(5)	N3- Fe- N2	90.66(17)
C25-C27- C24	122.2(5)	N21B -Fe- N2	89.48(16)
N21A-C31-C36	177.3(6)	N1B -Fe- N2	95.35(19)
N21B-C32 -C36	179.1(5)	N1- Fe- N2	85.60(18)
N22A-C33- C37	173.1(6)	N4 -Fe- N2	175.6(2)
N22B-C34-C37	176.0(6)	O2 -C35-C36	111.6(5)
			. /

Composé 2 : [Fe(dpa)₂(tcnoet)₂]

T (K)	293	120		
Formule	$C_{38}H_{28}Fe_1N_{14}O_2$			
$M (g.mol^{-1})$	768,57			
Syst. crist.	Monoc	linique		
Groupe d'espace	P2	₁ /c		
a (Å)	11,7905(5)	11,677(2)		
b (Å)	13,8374(5)	13,817(2)		
c (Å)	23,0532(8)	22,953(3)		
β (°)	97,205(4)	97,513(14)		
$V(Å^3)$	3731,43(19)	3671,3(10)		
Z (unité asym)	4	4		
Couleur	Violet	Violet foncé		
$d_{calcd}(g.cm^{-3})$	1,368	1,391		
F(000)	1584	1584		
$\mu(MoK_{\alpha})(cm^{-1})$	0,459	0,470		
Radiation	ΜοΚ/α	MoK/a		
λ (Å)	0,71073	0,71073		
Monochromateur	Graphite	Graphite		
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2		
Nb de réflexions collectées	28370	26745		
Limites en 20 (°)	6-52,4	6,1-52,4		
Limites h;k;l	-14,14 ;-17,17 ;-28,23	-14,14 ;-17,17 ;-28,23		
Nb de réflexions indépendantes	7625	7501		
R(int)	0,0602	0,1703		
Réflexions observées $[I \ge 2\sigma(I)]$	4725	4196		
Nombres de variables	504	504		
R1(F)	0,0648	0,1214		
$R2(F^2)$	0,1042	0,1669		
Goodness-of-fit	0,836	1,075		
$\Delta \rho_{\text{max/min}} [e/Å^3]$	0,632/-0,301	0,896/-0,802		

 Tableau 7. Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 2

Liaisons	293K	120K	Liaisons	293 K	120K	Liaisons	293K	120K
Fe N1	2.1459(19)	2.113(4)	C11 N3	1.342(3)	1.344(6)	C24 N2B	1.131(3)	1.140(7)
Fe N2	2.1448(18)	2.092(5)	C11 C12	1.364(3)	1.358(7)	C24 C27	1.416(4)	1.404(7)
Fe N3	2.1337(18)	2.103(4)	C12 C13	1.374(3)	1.371(8)	C25 O1	1.332(2)	1.312(6)
Fe N4	2.1504(18)	2.099(4)	C13 C14	1.356(3)	1.349(8)	C25 C27	1.391(3)	1.402(6)
Fe N2A	2.113(2)	2.090(4)	C14 C15	1.396(3)	1.397(7)	C25 C26	1.399(3)	1.422(6)
Fe N22B	2.142(2)	2.101(5)	C15 N3	1.339(3)	1.352(6)	C28 O1	1.413(3)	1.414(7)
C1 N1	1.359(3)	1.365(6)	C15 N6	1.389(3)	1.385(6)	C28 C29	1.482(4)	1.484(10)
C1 C2	1.353(3)	1.371(8)	C16 N4	1.342(3)	1.340(6)	C31 N21A	1.128(3)	1.136(8)
C2 C3	1.381(4)	1.361(9)	C16 N6	1.376(3)	1.380(7)	C31 C36	1.423(4)	1.422(8)
C3 C4	1.355(4)	1.356(8)	C16 C17	1.398(3)	1.389(7)	C32 N22A	1.139(3)	1.129(7)
C4 C5	1.395(3)	1.377(7)	C17 C18	1.356(4)	1.346(8)	C32 C36	1.432(4)	1.430(8)
C5 N1	1.329(3)	1.331(6)	C18 C19	1.383(4)	1.390(9)	C33 N21B	1.142(3)	1.149(7)
C5 N5	1.391(3)	1.381(7)	C19 C20	1.361(3)	1.371(8)	C33 C37	1.420(3)	1.403(7)
C6 N2	1.334(3)	1.341(6)	C20 N4	1.350(3)	1.355(6)	C34 N22B	1.147(3)	1.162(6)
C6 N5	1.377(3)	1.386(7)	C21 N1A	1.142(3)	1.154(7)	C34 C37	1.411(3)	1.401(7)
C6 C7	1.392(3)	1.397(7)	C21 C26	1.418(3)	1.403(7)	C35 O2	1.363(2)	1.354(6)
C7 C8	1.360(4)	1.352(9)	C22 N2A	1.143(3)	1.141(6)	C35 C36	1.375(3)	1.388(7)
C8 C9	1.384(4)	1.389(9)	C22 C26	1.407(3)	1.388(6)	C35 C37	1.401(3)	1.413(7)
C9 C10	1.363(4)	1.353(8)	C23 N1B	1.135(3)	1.145(7)	C38 C39	1.406(4)	1.435(8)
C10 N2	1.354(3)	1.345(7)	C23 C27	1.415(4)	1.392(8)	C38 O2	1.446(3)	1.466(8)

Tableau 8. Longueurs de liaison (Å) dans 2.

RESUME

Les études sur les matériaux moléculaires à transition de spin se sont développées ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines de l'électronique et de la commutation moléculaires. Nous avons utilisé des anions polynitrile (ligands pontants via des groupements CN, variés en géométrie et en charge et possédant des systèmes Π conjugués) comme ligands pour la conception de nouveaux complexes moléculaires à transition de spin. Nous avons étudié le système Fe(II)/DPA/Anion polynitrile.

Nous avons obtenus plusieurs phases de formule $[Fe(DPA)_2(A)_2]$ sous forme d'entité mononucléaires discrètes. L'ensemble de ces composés présentent la transition de spin graduelles ou abrupte et parfois avec hystérésis qui s'accompagne de modifications structurales et d'un thermochromisme.

Nous avons également synthétisé le composé [{Fe(tpc-OMe)(NCS)(μ -NCS)}n] sous forme d'une chaîne 1D où le NCS⁻ joue le rôle d'un ligand pontant et la sphère de coordination est définie par FeN₅S. Ce composé se caractérise par une transition de spin très abrupte induite par les courtes distances intermétalliques.

Mots clés : Ligands polynitrile, co-ligands, complexes de Fer(II), magnétisme, transition de spin, commutation moléculaire.

ABSTACT

Studies on molecular spin-transition materials have developed in recent years because of their many potential applications in the fields of molecular electronics and switching. We have used polynitrile anions (bridging ligands via CN groups, varied in geometry and charge and possessing Π conjugated systems) as ligands for the design of new molecular complexes with spin transition. We studied the Fe (II) / DPA / Anion polynitrile system.

We obtained several phases of formula $[Fe(DPA)_2(A)_2]$ as a discrete mononuclear entity. All of these compounds exhibit gradual or abrupt spin transition and sometimes with hysteresis that is accompanied by structural changes and thermochromism.

We also synthesized the compound [{Fe (tpc-OMe) (NCS) (μ -NCS)} n] in the form of a 1D chain where the NCS⁻ plays the role of a bridging ligand and the coordination sphere is defined by FeN₅S. This compound is characterized by a very abrupt transition induced by short intermetallic distances.

Key words: Polynitrile ligands, co-ligands, Iron (II) complexes, magnetism, spin transition, molecular switching.