

PUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée par :

Fekrache Amina & Boufedah Badissi Wahiba

Thème

**Synthèse et caractérisation d'un nouveau complexe
à transition de spin à base d'anion thiocyanate**

Soutenu le 06/07/2022

Devant le jury :

Mohamed. A. Benaouida	MCB	Univ de Skikda	Président
Zouaoui Setifi	MCA	Univ de Skikda	Encadreur
Ali Benosmane	MCB	Univ Oum El-Bouaghi	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la volonté nécessaire afin de réaliser ce travail.

*Tout d'abord, nous tenons à remercier infiniment le Docteur **Zouaoui Setifi**, Maître de Conférences « Classe A » à l'Université 20 Août 1955–Skikda, d'avoir accepté de diriger ce travail. Son sérieux, sa patience, sa simplicité et surtout sa disponibilité nous a permis de mener à bien ce mémoire. Merci pour les nombreuses discussions scientifiques et les précieux conseils qu'il nous a prodigué ! Nous sommes extrêmement fières d'avoir travaillé avec lui, nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude tant pour la compétence scientifique, que pour ses qualités humaines.*

*Nous tenons à grandement remercier le Docteur **Mohamed Amine Benaouida**, Maître de Conférences « Classe B » à l'Université 20 Août 1955–Skikda, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury en qualité de président.*

*Nous souhaitons également remercier le Docteur **Ali Benosmane**, Maître de Conférences « Classe B » à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El- Bouaghi, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de nous avoir fait l'honneur de faire partie de notre jury.*

Nos dernières pensées et remerciements se tournent évidemment vers nos chers enseignants pour leur soutien permanent durant nos années d'études.

*A tout le monde un grand **MERCI** !*



Dédicaces 1

Je dédie ce travail ...

A mes chers parents. L'âme de ma mère, que Dieu ait pitié d'elle pour m'avoir mise au monde Je suis doise une fière chandelle .

Mon père qui est sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici .

J'espère toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises .

A mes très chère soeur Samah et son mari Fodil, iman et son mari Mohamed.

A mes frères Chemseddine et sa femme Souad, Nasreddine et sa femme Lamia et mes chère frères Imad et Seifeddine.

A ma belle chère Rahma . que je l'aime beaucoup et que je Le souhaite tout le bonheur .

A mon ami et très chère Khaoula , qui a su me reconforter , me redonner

du courage et m'épauler lors des moments difficiles .

Mon binôme et très chère amie Amina.

A toute mes amis (es) et collègues et toute la promotion chimie des matériaux 2022.

A tous ceux qui me sont chers .

WAHIBA



Dédicaces 2

Je dédie ce travail

***A mes chers parents** .Ma mère pour m'avoir mise au monde et pour m'avoir accompagnée tout le long de ma vie . je suis dois une fière chandelle. Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici .
J'espère toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises.*

***A ma très chère sœur** Sara et son mari Adel.*

***A mon frère** Youcef .*

***A ma belle chère** Miral que je l'aime beaucoup et que je le souhaite tout le bonheur .*

***A mes amis** et très chères Meriem Souhaila Besma , qui ont su me reconforter , me redonner du courage et m'épauler lors des moments difficiles .*

***Mon binôme et très chère** amie Wahiba .*

***A toute mes amis (es) et collèges** et toute la promotion chimie des matériaux 2022.*

A tous ceux qui me sont chers



AMINA

SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Liste des Figures

Liste des Schémas

Liste des Tableaux

Liste des Symboles et Abréviations

Introduction générale1

Chapitre I : Généralités sur le phénomène de transition de spin

I.1. Rappels sur le phénomène de transition de spin.....	2
I.2. Mécanisme du phénomène de transition de spin.....	3
I.3. Les différents type de transition de spin	5
I.3.1. transition de spin induite par la température	5
I.3.2. transition de spin induite par la pression	14
I.3.3. transition de spin induite par un champ magnétique.....	16
I.4. facteurs chimiques influençant la transition de spin.....	17
I.5. Principales méthodes d'étude de la transition de spin	18
I.6. Références.....	19

Chapitre II

Complexe de Fe(II) à base du monoanion NCS Étude du système : $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$

II.1. Introduction	22
II.2. Synthèse du complexe $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4](1)$	24
II.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons x.....	24
II.4. Description de la structure moléculaire.....	25
II.5. Analyse structurale à basse température	30
II.6. Références	31
Conclusion générale	32

Liste des Figures

Chapitre 1		
N°	Titre	Page
1	Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II)	4
2	Représentation schématique des différentes transition de spin en fonction de la température a) graduelle, b) abrupte, c) avec hystérésis, d) en plusieurs étapes et e) incomplète	6
3	Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé [Fe(pyben) ₃](ClO ₄) ₂ avec pyben = 2-(2'-pyridyl)benzimidazole.	7
4	Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé [Fe(2-amp) ₃](ClO ₄) ₂ .	7
5	Variation du moment magnétique en fonction de T pour le composé [Fe(phen) ₂ (NCS) ₂].	8
6	Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé [Fe(aqin) ₂ (dca)]ClO ₄ .MeOH.	9
7	Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé [Fe(4,7-(CH ₃) ₂ -phen) ₂ (NCS) ₂].	10
8	. Evolution du produit $\chi_M T$ vs. T pour les cristaux du complexe Fe(pz)[Pt(CN) ₄].	10
9	Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé : [Fe-5NO ₂ -sal-N(1,4,7,10)].	12
10	Evolution du produit $\chi_M T$ vs. T pour le système Fe(abpt) ₂ (tcpd).	12
11	Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le complexe [Fe ₂ (bpym)(tcnopr) ₄].	13

12	Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.	15
13	Variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, pour le composé $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.	15
14	Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.	17

Chapitre II		
N°	Titre	page
1	Représentation des modes de coordination terminaux et pontant pour les ligands du type 1,2,4-triazole et substitué en position 4.	22
2	Schéma représentatif de l'anion utilisés au cours ce travail	23
3	. . Schéma indiquant la méthode de préparation du composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4](\mathbf{1})$.	24
4	Représentation de la structure moléculaire du composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4](\mathbf{1})$.	25
5	Représentation du mode de coordination des ligands triazole dans le composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4](\mathbf{1})$. Une partie du ligand a été omise pour plus de clareté.	27
6	. Vue en perspective des entités dimériques dans le composé 1	29
7	Représentation du recouvrement décalé entre les cycles pyridiniques de deux entités adjacentes.	29
8	Représentation du photochromisme lors du passage de 200 K à 100 K.	30

Liste des Tableaux

Chapitre II		
N°	Titre	Page
Tableau 1	Données cristallographiques du composé (1) à 200K.	26
Tableau 2	Longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe dans le composé 1 à 200K.	28

Liste des symboles et abréviations

Å	Angström.
FeCl ₂	Dichlorure de fer
BF ₄	Tetrafluoroborate.
Br	Brome
BS	Bas spin.
K _a	La radiation
K	Kelvin
CH ₃	Méthyl.
L1	ligand
p ⁻¹	.groupe despace
g.mol ⁻¹	Unité de la Masse molaire
Co	Cobalt
g.cm ⁻¹	Unité de la densité
EtOH	Ethanol.
R _{int}	Reflexions independantes
H	Champ magnetique
Pt	platine
HS	Haut spin.
KNCS	Thiocyanatedepotassium.
LIESST	Light-InducedExcited Spin-State Trapping.
MeOH	Méthanol.
mg	Milligramme.
ml	Millilitre.
mmol	Millimole.
N	Azote.
NCS	thiocyanate
Ni	Nickel.
P	Pression.
S	Seconde.

T	Température.
TS	Transition de spin.
$\chi_M T$	Produit de la susceptibilité magnétique par la température.
λ (nm)	Longueur d'onde.

Introduction générale

De nos jours, l'idée qu'une molécule ou un ensemble des molécules (matériaux moléculaires) puissent servir comme élément actif dans un dispositif électronique stimule de plus en plus l'activité scientifique des laboratoires à l'échelle mondiale. En effet, dans le domaine informatique, par exemple, les demandes technologiques en termes de capacité de stockage de l'information augmentent de manière exponentielle et sont à l'origine du développement des nanosciences : l'objectif est de stocker toujours plus dans un volume le plus petit possible et le plus rapidement possible. Une des stratégies des plus prometteuses est basée sur le concept de la bistabilité moléculaire, qui se traduit par le basculement entre deux états électroniques d'une molécule, de la même manière qu'un interrupteur binaire : il est ainsi possible de passer de façon réversible et détectable d'un état (OFF = 0) à un autre (ON = 1) sous l'effet d'une perturbation extérieure contrôlée.

Dans ce contexte, le phénomène de transition de spin constitue un exemple typique de cette propriété. Il est possible dans ce cas de commuter le système entre ses états de spin haut et bas. Les deux états se différencient par différentes propriétés magnétiques, optiques et structurales. Lorsque les changements structuraux associés à la transition de spin sont transmis de façon coopérative à travers le réseau de molécules, les transitions qui se produisent présentent alors un caractère abrupt et éventuellement s'accompagnent du phénomène d'hystérésis (transition du premier ordre). Ces propriétés sont à l'origine de leur possibilité d'utilisation en tant qu'élément actif dans des dispositifs capteurs ou pour le stockage de l'information.

Ainsi, le travail présenté dans ce mémoire vise à explorer selon une approche chimique et physique l'effet du ligand thiocyanate (NCS) sur la transition de spin.

Pour mieux utiliser cet anion et atteindre l'objectif d'obtenir des matériaux moléculaires bistables, nous avons envisagé de combiner ce dernier avec unco-ligand dérivé du 1,2,4-triazole pouvant imposer de fortes contraintes au sein de la sphère de coordination du cation métallique.

Chapitre I

Généralités sur le phénomène de transition de spin

I.1. Rappels sur le phénomène de transition de spin

Le phénomène de transition de spin (TS) est relativement récent, il a été rapportée pour la première fois par Cambi et Szegö en 1931.^[1] Ces auteurs avaient constaté un comportement magnétique anormal dans une série de complexes du Fer(III) à base de ligand thiocarbamate suite à des mesures magnétiques. Toutefois, ce n'est réellement qu'en 1956 que la notion « d'équilibre de spin » fut évoquée par Griffith.^[2] Dans la même période, Balhausen et Liehr ont expliqué cette notion par le faible écart énergétique existant entre les niveaux triplet et singulet dans des complexes tétracoordinés du nickel(II).^[3] Ils pressentirent alors que cette conversion de spin pouvait être provoquée par une variation de la température qui entraînerait un peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. Cette hypothèse a été vérifiée en 1961 sur le composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2] \cdot \text{I}_2$ (PdAdH = 2,6-pyridindialdihydrazone) par le suivi de son moment magnétique en fonction de la température.^[4]

Le premier composé à transition de spin pour l'ion Fer(II) à l'état solide, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10-phénanthroline), a été mis en évidence pour la première fois en 1964 par Baker et Bobonich.^[5] La notion de transition de spin (Spin Crossover) fut également introduite au cours de cette même année.^[6] Ainsi, le phénomène de transition de spin peut avoir lieu lorsque la force du champ de ligands est de grandeur comparable à l'énergie d'appariement des électrons des orbitales d.

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

Ainsi, sous l'influence d'une contrainte extérieure, comme la variation de température, de pression ou l'excitation par une irradiation lumineuse, le système peut passer d'un état à l'autre. Cette commutation par irradiation lumineuse est un domaine

en plein développement (effet LIESST^[15] (Light-Induced Excited Spin-State Trapping), effet LD-LISC^[16] (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) en raison de son intérêt dans plusieurs domaines comme le stockage d'information, l'affichage, l'effet mémoire, la commutation moléculaire, etc.

I-2. Mécanisme du phénomène de transition de spin

La théorie du champ de ligand permet d'expliquer ce phénomène. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique d^6 . Placé dans un environnement de symétrie octaédrique (O_h), la dégénérescence de ses cinq orbitales d est levée pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (t_{2g}) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie (e_g) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand (Δ_o). Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (Figure 1). Dans le cas d'un champ fort, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est alors nulle (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est alors inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g . La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas de **l'état bas-spin (BS)**. Dans une configuration de champ faible, les électrons occupent les orbitales d suivant la règle de Hund. Il y a donc quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est donc $S = 2$ (état paramagnétique). C'est **l'état haut-spin (HS)**. Dans ce cas, les orbitales e_g antiliantes sont occupées, entraînant ainsi un allongement de la distance Fe-Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

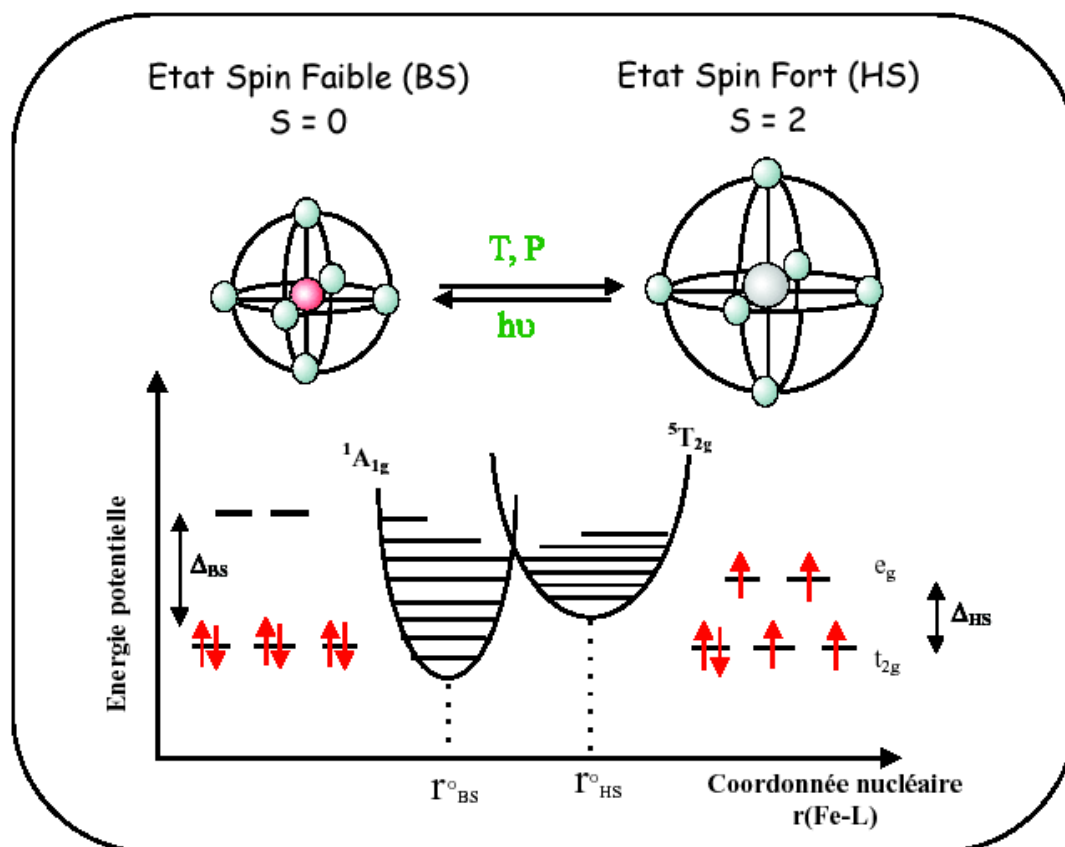


Figure 1. Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

L'observation d'une transition de spin n'est possible que si le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible. Une telle zone intermédiaire est, en réalité, très étroite.^[17] Ceci explique le petit nombre de composés à transition de spin en comparaison de l'ensemble des complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques (avec ou sans interactions d'échange). Par ailleurs, ce domaine énergétique étroit permet de comprendre qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant) peut dans certains cas entraîner une modification importante du comportement magnétique. De nos jours, toute prédiction d'une TS avant synthèse s'avère encore quasiment impossible. La chimie des composés à transition de spin est un domaine délicat et subtil.

I-3. Les différents types de transition de spin :

Comme mentionné ci-dessus, le phénomène de transition de spin (TS) peut s'observer lorsque la force du champ des ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d. Cependant Différentes perturbations extérieures sont connues, aujourd'hui, pour influencer l'état de spin d'un ion métallique, telle qu'une modification de la température (T), de la pression (P), du champ magnétique (H) et/ou de la lumière (hv). Notons que, par abus de langage, la communauté scientifique parle de TS induite par la température, la pression, le champ magnétique ou la lumière. Cela sous-entend en réalité que la TS est induite par une variation d'intensité de ces paramètres physiques.

I-3.1. Transition de spin induite par la température :

Les premières transitions de spin (TS) observées ont été les transitions de spin thermiques. Un changement de température est le moyen le plus couramment utilisé pour provoquer une transition de spin, et il sert souvent de référence pour les autres moyens d'en induire une. Généralement, la courbe de TS thermo-induite est représentée soit par la fraction de centres HS en fonction de la température, soit par la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température ($\chi_M T$). La figure 2 présente les cinq grandes classes de comportements habituellement rencontrés à l'état solide. Les courbes représentent l'évolution de la fraction atomique de cations métalliques dans l'état haut spin, γ_{HS} , en fonction de la température T.

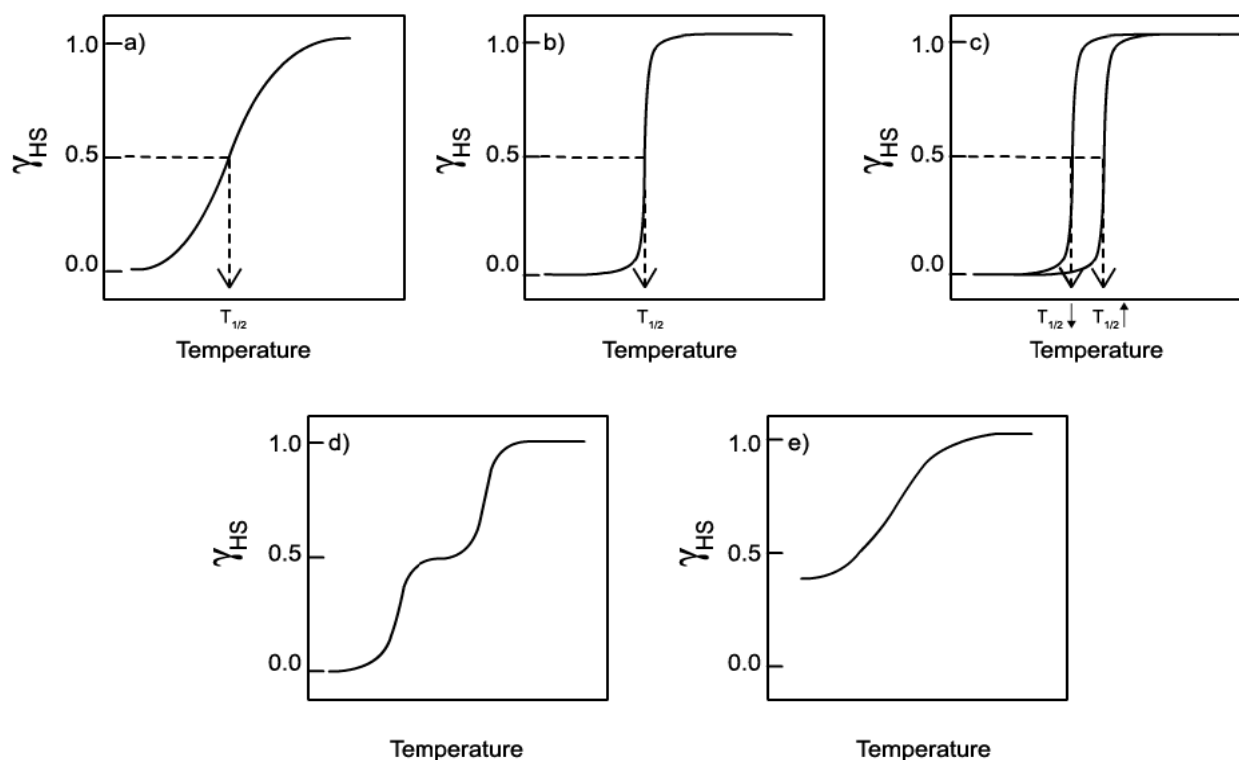


Figure 2. Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. **a)** graduelle, **b)** abrupte, **c)** avec hystérésis, **d)** en plusieurs étapes et **e)** incomplète.

Il existe une forte corrélation entre le comportement observé et la force des interactions intermoléculaires.^[18-21]

- Une transition de spin graduelle (**a**) correspond à des systèmes présentant de très faibles interactions intermoléculaires. Chaque centre métallique subit alors la transition de spin indépendamment de ses plus proches voisins. De tels systèmes sont dit « non coopératifs ». La référence^[22] donne des exemples de composés ayant de telles transitions, les complexes $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_2$ (Figure 3) avec $\text{L} = 2\text{-(2'-pyridyl)benzimidazole}$. En outre, la figure 4 présente les propriétés magnétiques d'un autre exemple plus récent du système $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ (2-amp = 2-aminométhylpyridine) qui présente une TS ${}^5\text{T}_2 \leftrightarrow {}^1\text{A}_1$ très graduelle à environ 240 K.

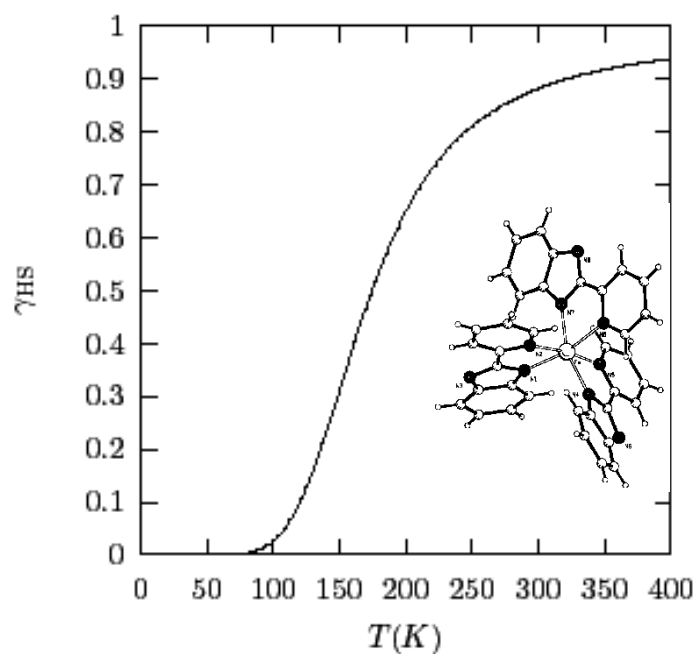


Figure 3. Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{pyben})_3](\text{ClO}_4)_2$ avec pyben = 2-(2'-pyridyl)benzimidazole.

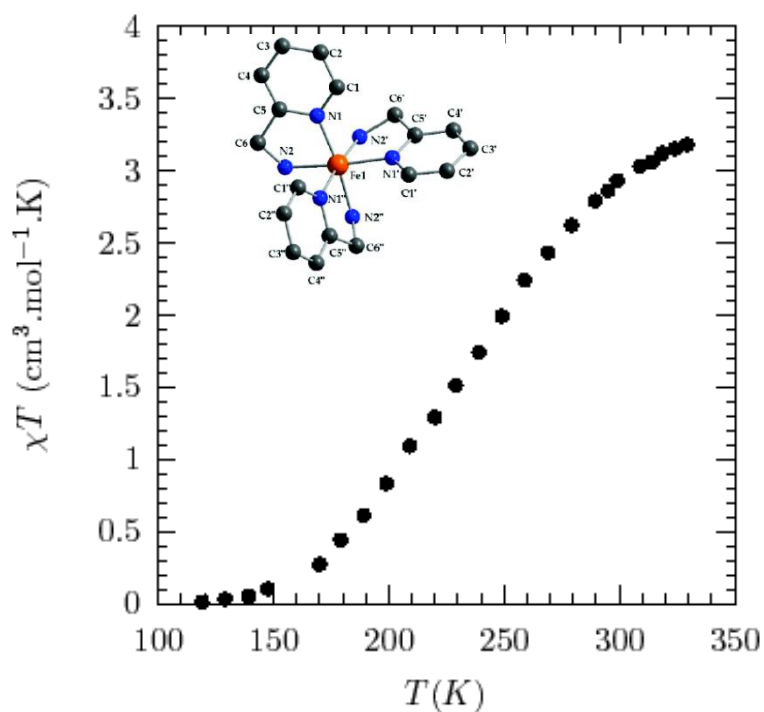


Figure 4. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé $[\text{Fe}(2\text{-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$.

- En revanche, une transition de spin abrupte (**b**) correspond à un système plus coopératif possédant de fortes interactions. Chaque centre métallique dépend fortement de ses proches voisins et subit l'influence de la modification d'état de spin de ces derniers. La première transition de ce type a été observée en 1964 par Baker *et al.*, pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [phen = 1,10-phenanthroline] (Figure 5).^[23] La figure 6 illustre un autre exemple concernant un nouveau système polymérique récemment synthétisé au sein du groupe de Matouzenko de formule $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ (aqin = 8-aminoquinoline), qui présente une transition de spin abrupte avec $T_{1/2} = 160 \text{ K}$ environ.^[24]

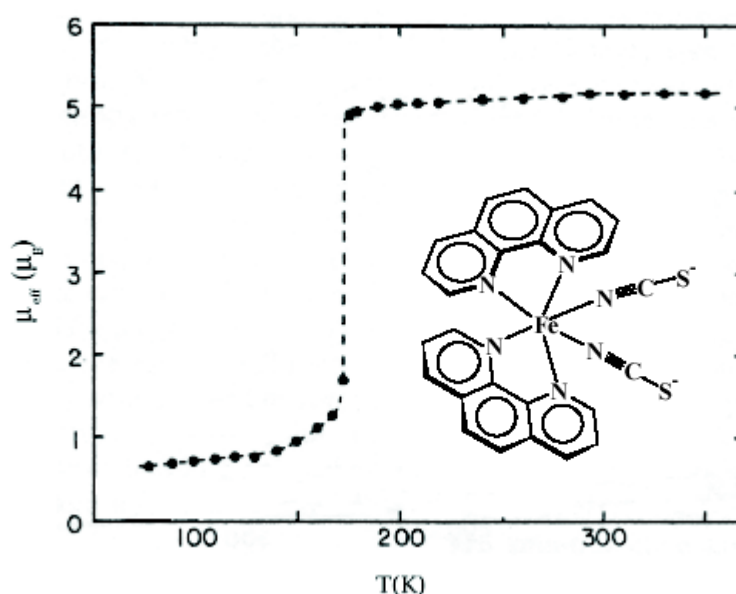


Figure 5. Variation du moment magnétique en fonction de T pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

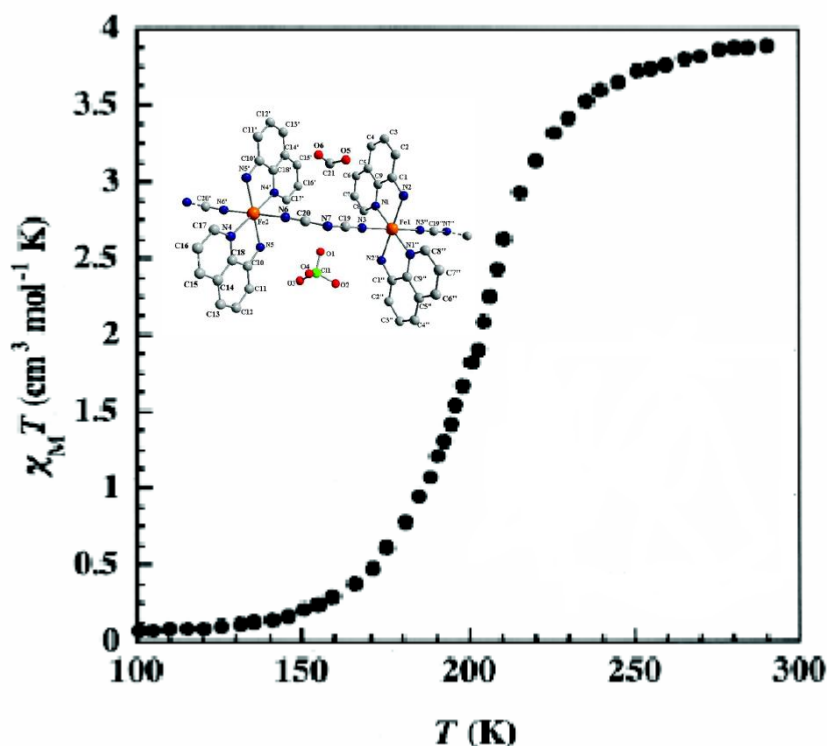


Figure 6. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$.

- Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérésis thermique (c). La première hystérésis de ce type a été décrite par König et Ritter en 1976 pour le système $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ ($4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen}$ = 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline) (Voir figure 7).^[9] Ce comportement confère au matériau son principal intérêt dans le stockage de l'information. On connaît depuis beaucoup d'autres composés solides présentant des hystérésis qui peuvent être très larges, jusqu'à 90 K pour le système Tris(aminométhylpyridine)Fer(II)- $\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ par exemple.^[25] Ces hystérésis peuvent avoir principalement deux causes : une transition de phase cristallographique, et/ou une forte coopérativité. Une modification de la nature même du système sous l'effet de la chaleur, par exemple le départ de molécules de solvant, peut aussi provoquer des hystérésis dites «apparentes».^[26] Tout récemment, l'équipe de A. Bousseksou a rapporté un nouveau système polymérique fortement coopératif de formule $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (pz = pyrazine) qui présente une bistabilité avec hystérésis à température ambiante (Figure 8).^[27]

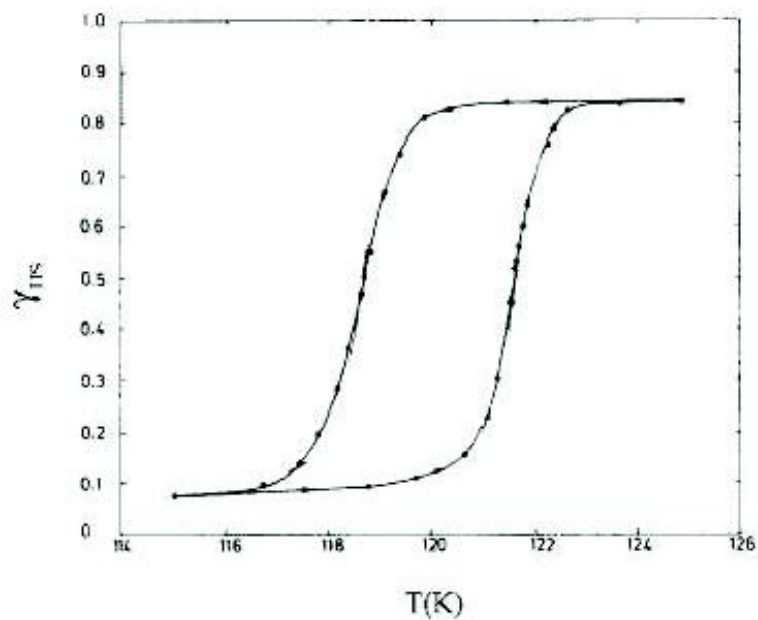


Figure 7. Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$.

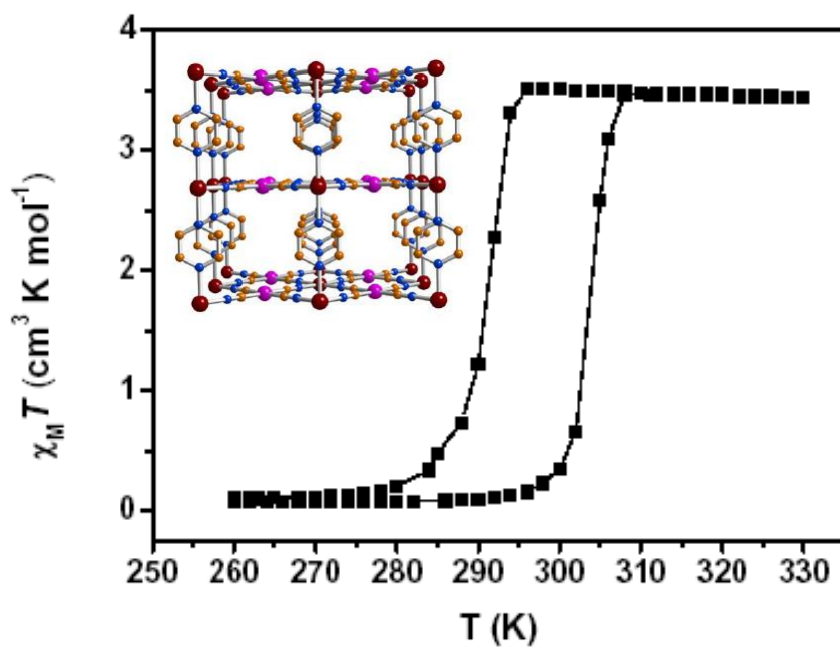


Figure 8. Evolution du produit $\chi_M T$ vs. T pour les cristaux du complexe $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

- Le quatrième comportement est une transition de spin en deux ou plusieurs étapes (**d**). Elle est caractérisée par deux températures de transition et un plateau plus ou moins étendu selon les composés. Ce phénomène fut découvert pour la première fois sur un complexe de Fe(III) en 1981 par Zelentsov.^[28] Le complexe $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (2-pic = 2-picolylamine) découvert par Köppen *et al.*, en 1982, fut le premier complexe de Fe(II) à présenter une transition de spin en deux étapes.^[29] L'origine de ce phénomène est généralement lié à l'existence de deux sites cristallographiques différents dans le système. Il peut provenir également d'un désordre d'un ligand, par exemple, comme cela a été récemment observé pour le composé mononucléaire $\text{Fe}[(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ (Hpy-DAPP = {bis[N-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl](2-pyridylmethyl)amine}).^[30] Un autre cas unique de transition de spin en deux étapes avec deux boucle d'hystérésis, le complexe $\text{Fe}[5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)]$ (5-NO₂-sal-N(1,4,7,10) = 1,10-bis(5-nitrosalicylaldehyde)-1,4,7,10-tétraazadécane-O,O',N,N',N'',N'''), fut rapporté par Petrouleas et Tuchagues en 1987,^[31] dont la courbe thermique de susceptibilité magnétique est présentée dans la figure 9. Récemment, notre équipe a décrit un nouveau système original de formule $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})$ ($\text{tcpd}^{2-} = (\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3)^{2-}$, abpt = 4-amino-3,5-di-2-pyridyl-4H-1,2,4-triazole)^[32] qui présente une TS à plusieurs étapes, dont la variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température est illustrée sur la figure 10.

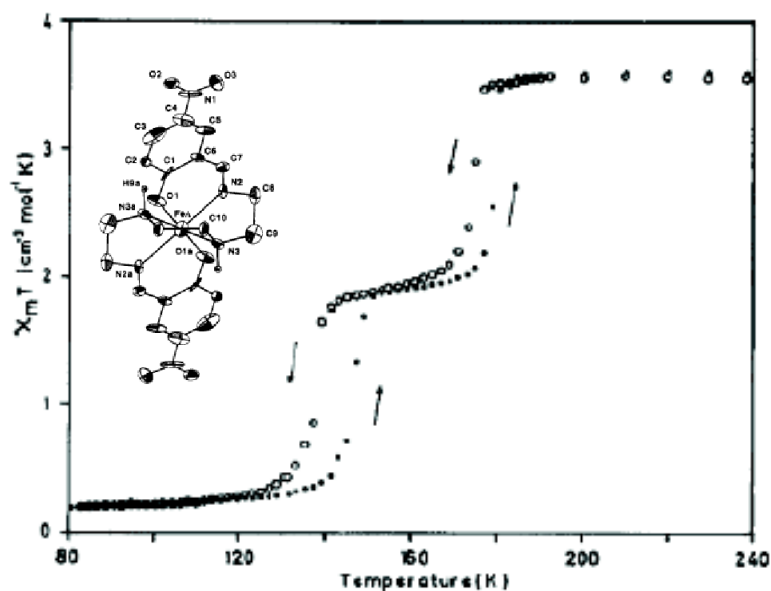


Figure 9. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé : [Fe-5NO₂-sal-N(1,4,7,10)].

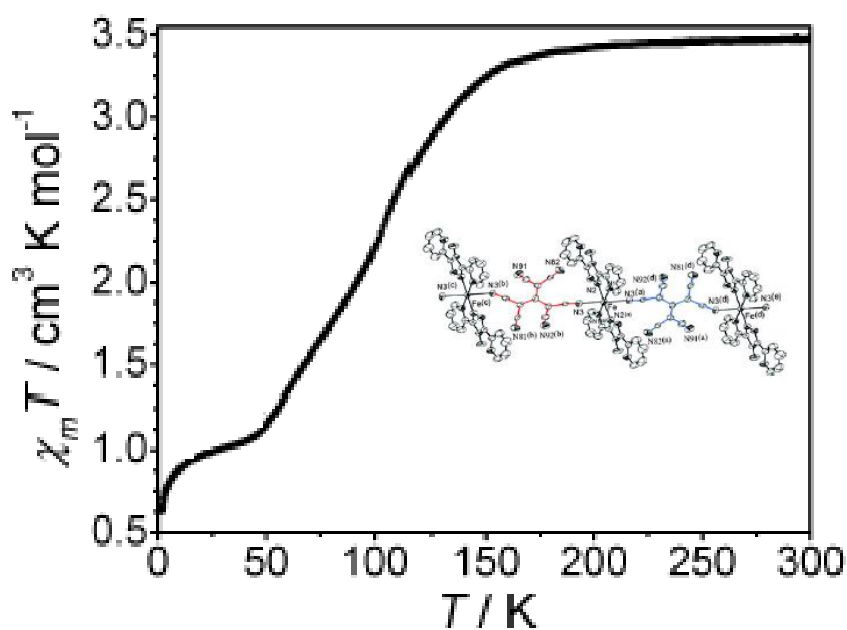


Figure 10. Evolution du produit $\chi_M T$ vs. T pour le système Fe(abpt)₂(tcpd).

- La dernière classe est celle de transition de spin incomplète (**e**). Ce phénomène peut être expliqué en terme de cinétique de transition. A basse température, la cinétique de transition HS→BS serait suffisamment lente pour autoriser un blocage de l'état haut spin par un pseudo-effet de trempe (phénomène de « spin freezing »).^[33] Dans d'autres cas, la TS incomplète est due à une transition partielle des sites métalliques. Alors que certains sites subissent une TS, les autres restent HS sur tout l'intervalle de température. Il est par ailleurs possible de passer d'une TS incomplète à une TS complète en appliquant une pression externe au système. Ces études furent menées en 1998 par Kahn et Gütlich sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$ (avec PM-A = N-(2'-pyridylméthylène)-aniline).^[34] Tout récemment, des travaux effectués dans notre équipe ont permis de synthétiser un nouveau polymère 3D de formule $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{tcnopr})_4]$, qui présente un tel comportement (TS incomplète) avec $T_{1/2} = 90 \text{ K}$ (Figure 11).^[35]

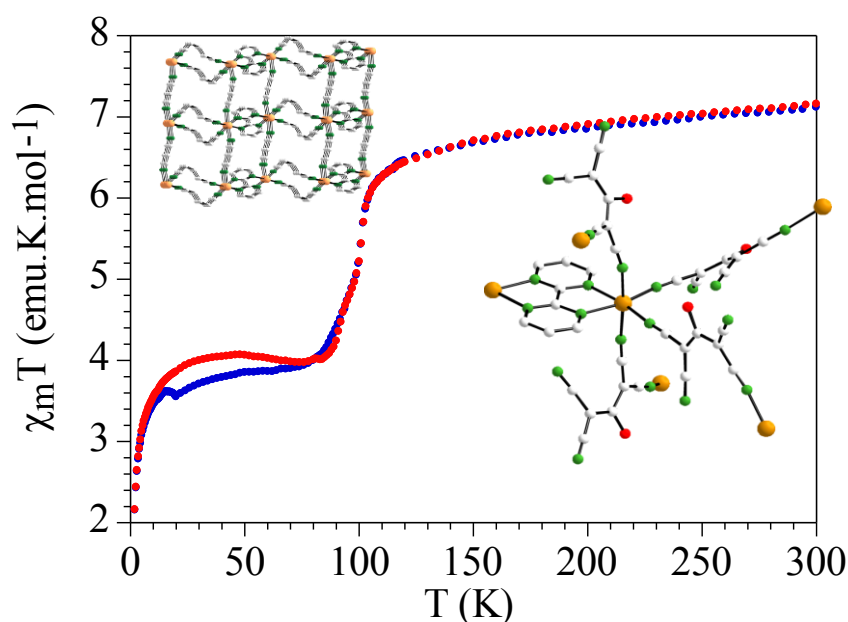


Figure 11. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le complexe $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{tcnopr})_4]$.

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

I-3.2. Transition de spin induite par la pression

La pression est une variable physique assez peu explorée pour l'étude physique des matériaux à transition de spin (TS). Induire une TS par la pression est simple : appliquer une pression favorise l'état de moindre volume. L'état HS ayant un volume plus grand que celui de l'état BS, on peut induire la transition HS→BS, ou tout au moins stabiliser l'état BS, en appliquant la pression. Un des pionniers en la matière est Drickamer dont les premiers travaux remontent à 1971.^[36,37]

Plusieurs situations ont été rapportées depuis dans la littérature.^[38-41] Des expériences ont été réalisées sur des composés présentant ou non une TS thermique. Dans le cas où le composé présente une transition de spin thermique, la situation la plus fréquente consiste à appliquer la pression et à regarder l'évolution de la TS thermique. Les figures 12 et 13 rapportent de telles expériences.^[42,43] Plus la pression est importante plus l'état BS est favorisé. La transition de spin thermique est déplacée vers les hautes températures. Dans le cas de composés HS sur tout l'intervalle de température, il a été rapporté une stabilisation de l'état BS.^[36-38]

La plupart de ces comportements sont réversibles. Après application de la pression, le retour à la pression ambiante permet de retrouver les propriétés de TS initiales. Toutefois, certains composés, et pour des raisons encore mal comprises, présentent des comportements irréversibles.^[39]

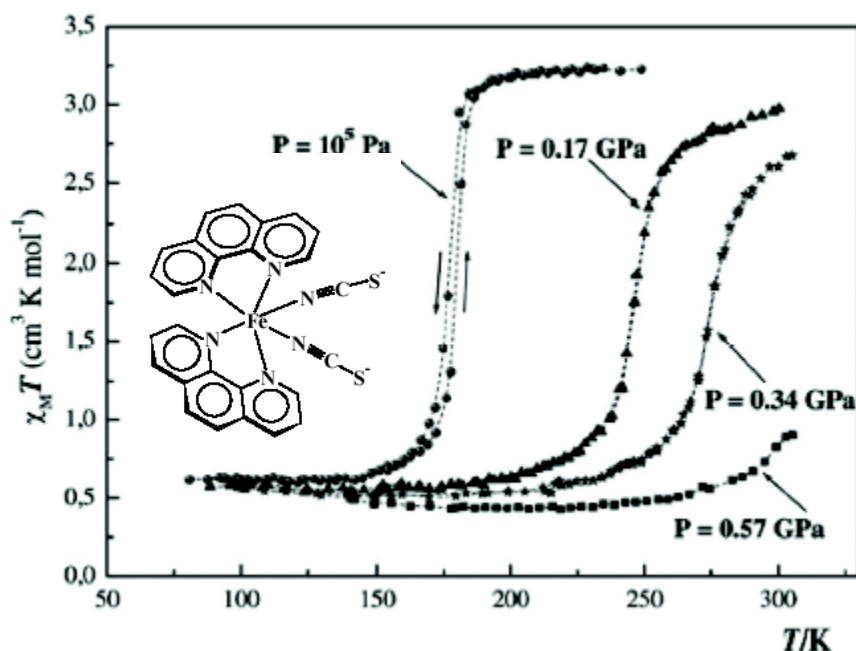


Figure 12. Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

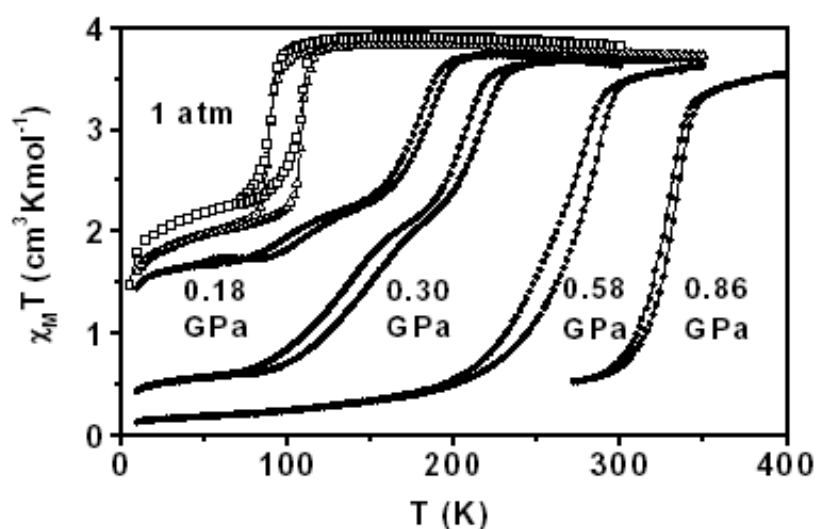


Figure 13. Variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, pour le composé $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Il faut en plus noter que la pression influence aussi la boucle d'hystérésis présente dans des complexes à fortes coopérativités. La plupart du temps, la largeur de l'hystérésis diminue considérablement avec l'augmentation de la pression jusqu'à être nulle.^[44] Toutefois, des études de spectroscopie Mössbauer réalisées sous pression sur

les complexes $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{X})_2$ ($\text{phy} = 1,10\text{phénantroline}$ -2-carbaldéhydephénylhydrazone ; $\text{X} = (\text{BF}_4)^-, (\text{ClO}_4)^-$) ont révélé une augmentation de la largeur de l'hystérésis.^[45]

I-3.3. Transition de spin induite par un champ magnétique

De même que la pression, le champ magnétique a lui aussi une influence sur la transition de spin, car il stabilise 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.

Historiquement cet effet a été constaté pour la première fois en 1983 par Qi *et al.*, qui réalisèrent des expériences en champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]_2$.^[46] Ils observèrent un déplacement de la température de transition de -0,10 K (Figure 14). Plus récemment, Cette étude a été approfondie par l'équipe de A. Bousseksou sur le même système par l'application d'un champ magnétique pulsé intense de 32 Tesla. Le déplacement de la température de transition fut de 2 K ($\Delta T_{1/2} = 2$ K) conformément à la valeur prédite.^[47]

Donc, l'influence du champ magnétique sur la TS peut se traduire par la stabilisation de l'état HS et la diminution de la température de transition $T_{1/2}$ vers les basses températures, dû à l'éclatement des niveaux d'énergie par l'effet Zeeman.

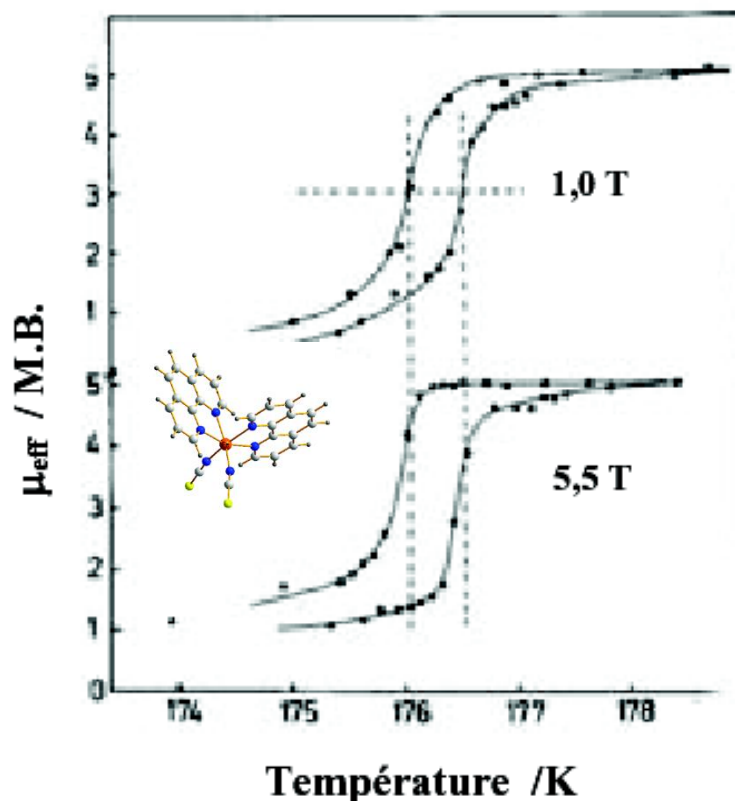


Figure 14. Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

I-4. Facteurs chimiques influençant la transition de spin

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

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

Ces influences sont généralement associées à une modification de la sphère de coordination de Fe(II) induite par un changement à l'échelle moléculaire.

I-5. Principales méthodes d'étude de la transition de spin :

La transition de spin (TS), qu'elle soit activée thermiquement, par application d'une pression, d'un champ magnétique ou par la lumière, peut être suivie par des techniques très variées, rendant compte de la structure électronique du centre métallique. Parmi ces techniques, nous citerons :

- ▶ La mesure de la **susceptibilité magnétique** en fonction de la température, $\chi(T)$, est sans doute la principale technique de caractérisation des complexes à TS.
- ▶ La **spectrométrie Mössbauer** est la méthode spectroscopique de choix pour l'étude de la TS dans le cas du fer.
- ▶ Les **mesures cristallographiques** (diffraction des rayons X sur monocristaux principalement) permettent de suivre l'évolution structurale des composés dans la gamme de température de la TS. De manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations d'angles lors d'une transition de spin BS-HS.
- ▶ Les **mesures de réflectivité ou d'absorption optique** sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la TS.
- ▶ Les **mesures spectroscopiques vibrationnelles** comme l'absorption infra rouge ou la diffusion Raman sont aussi très utilisées car la force des liaisons de coordination change spectaculairement d'un état de spin à l'autre.

I-6. Références :

- [1] Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.***1931**, *64*, 259; Cambi, L.;
- [2] Griffith, J. S. *Proc. Roy. Soc.***1956**, *235A*, 23.
- [3] Ballhausen, C. J.; Liehr, A. D. *J. Am. Chem. Soc.***1959**, *81*, 538.
- [4] Stoufer, R. C.; Bush, D. H.; Hardley, W. B. *J. Am. Chem. Soc.***1961**, *83*, 3732.
- [5] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.***1964**, *3*, 1184.
- [6] Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. *Proc. Roy. Soc.* **1964**, *280A*, 235.
- [7] Werner, H.; Ulrich, B.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.***1985**, *27*, 27.
- [8] König, E.; Madeja, K.; Watson, K. J. *J. Am. Chem. Soc.***1968**, *90*, 1146.
- [9] König, E.; Ritter, G. *J. Solid. State. Comm.* **1976**, *18*, 279.
- [10] Stoufer, R. C.; Smith, D. W.; Cleavenger, E. A.; Norris, T. E. *Inorg. Chem.***1966**, *5*, 1167.
- [11] Ammeter, J. H.; Bucher, R.; Oswald, N. *J. Am. Chem. Soc.***1974**, *96*, 7833; Switzer, M. E.; Wang, R.; Rettig, M. F.; Maki, A. H. *J. Am. Chem. Soc.***1974**, *96*, 7669; Cozack, D.; Gauvin, F. *Organomet.***1987**, *6*, 1912.
- [12] Kläui, W. *Chem. Comm.***1979**, 700; Gütlich, P.; McGarvey, B. R.; Kläui, W. *Inorg. Chem.***1980**, *19*, 3704; Eberspach, W.; El Murr, E.; Kläui, W. *Angew.Chem. Int. Ed.***1982**, *21*, 915; Navon, G.; Kläui, W. *Inorg.Chem.***1984**, *23*, 2722; Kläui, W.; Eberspach, W.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.***1987**, *26*, 3977.
- [13] Sim, P. G.; Sinn, E. *J. Am. Chem. Soc.***1981**, *103*, 241; Kaustov, L.; Tal, M. E.; Shames, A. I.; Gross, Z. *Inorg. Chem.***1997**, *36*, 3503.
- [14] Halepoto, D. M.; Holt, D. G. L.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Povey, D. C.; Smith, G. W. *Chem. Comm.***1989**, 1322; Sorai, M.; Yumoto, Y.; Halepoto, D. M.; Larkworthy, L. F. *J. Phys. Chem. Solids.***1993**, *54*, 421.
- [15] Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.***1984**, *105*, 1.
- [16] Zarembowitch, J.; Roux, C. *Brevet Français*, 9205928 :**1992**.
- [17] Schäfer, H. L.; Gliemann, G. *Basic principles of ligand field theory*, Wiley–Inter-science. **1969**, 60.

- [18] Gütlich, P.; Köppen, H.; Steinhäuser, G. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 475;
Guionneau, P.; Létard, J. F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A.
E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985.
- [19] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**,
236, 121.
- [20] Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2003**,
B59, 479.
- [21] Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Top.*
Curr. Chem. **2004**, *234*, 97.
- [22] Sorai, M.; Seki, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, *33*, 575.
- [23] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- [24] Genre, C.; Jeanneau, E.; Bousseksou, A.; Luneau, D.; Borshch, S. A.;
Matouzenko, G. S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 697.
- [25] Sorai, M.; Ensling, J.; Hasselbach, K. M.; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1977**, *20*,
197.
- [26] Van Koninghsruggen, P. J.; Garcia, Y.; Codjovi, E.; Lapouyade, R.; Kahn, O.;
Fournès, L.; Rabardel, L. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2069.
- [27] Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J.
J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069.
- [28] Zelentsov, V. V. *Sov. Sci. Rev B. Chem.* **1981**, *81*, 543.
- [29] Köppen, H.; Müller, E. W.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gütlich,
P.
Chem. Phys. Lett. **1982**, *91*, 348.
- [30] Matouzenko, G. S.; Luneau, D.; Molnár, G.; Ould-Moussa, N.; Zein, S.;
Borshch, S. A.; Bousseksou, A.; Averseng, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2671.
- [31] Petrouleas, V.; Tuchagues, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21.
- [32] Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Pillet,
S.; Lecomte, C.; Létard, J. F. *Chem. Comm.* **2009**, 3404.
- [33] Bousseksou, A.; Constant-Macuada, H.; Varret, F. *J. Phys. I Fr.* **1995**, 747.

- [34] Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gütlich, P.; Létard, J. F.; Bouhedja, Y. Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Gütlich, P. *Top.Curr. Chem.* **2004**, *23*,235.
- [35] Setifi, F *et al.*, résultat non publié.
- [36] Bargeron, C. B.; Avinor, M.; Drickamer, H. G. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1338.
- [37] Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- [38] Long, G. J.; Hutchinson, B. B. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 608.
- [39] Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Lapouyade, R.; Fournès, L.; Rabardel, L.; Kahn, O.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütlich, P. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2426.
- [40] Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Schmitt, G.; Gütlich, P. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104 B*, 5046.
- [41] Usha, S.; Srinivasan, R.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys.* **1985**, *100*, 447; Konno, M.; Mikami-Kido, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 339; König, E.; Ritter, G.; Grünsteudel, H.; Dengler, J.; Nelson, J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 837; Guionneau, P.; Brigouleix, C.; Barrans, Y.; Goeta, A. E.; Létard, J. F.; Howard, J. A. K.; Gaultier, J.; Chasseau, D. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **2001**, *4*, 161.
- [42] Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Levchenko, G.; Fitzsimmons, B.; Gütlich, P. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108 B*, 77203.
- [43] Molnár, G.; Guillon, T.; Ould Moussa, N.; Rechinat, L.; Kitazawa, T.; Nardone, M.; Bousseksou, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 152.
- [44] Hinek, R.; Spiering, H.; Guetlich, P.; Hauser, A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1435.
- [45] Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838.
- [46] Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 503.
- [47] Bousseksou, A.; Nègre, N.; Goiran, M.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P.; Boillot, M.; Boukheddaden, K.; Varret, F. *Eur. Phys. J.* **2000**, *13 B*, 451.

Chapitre II

**Complexe de Fe(II) à base du
monoanion NCS**

Étude du système : $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$

II.1. Introduction

L'élaboration de composés de coordination à base de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et de métaux de transition a attiré l'attention de la communauté scientifique ces dernières années en raison de leur intérêt potentiel notamment pour des applications en électronique moléculaire.^[1-6] En effet, les ligands 1,2,4-triazole, de par la présence des atomes d'azote le constituant, peuvent adopter différents modes de coordination qui permettent de générer de nombreux composés de coordination aux topologies variables.^[7] Dans le cas particulier où ces ligands sont substitués en position 4, un contrôle de la nucléarité des composés est possible puisque ces ligands vont pouvoir adopter un mode de coordination soit terminal plus favorable à l'élaboration de composés mononucléaires soit pontant et donc plus favorable à l'élaboration de composés trinucéaires ou polynucléaires (Figure 1).

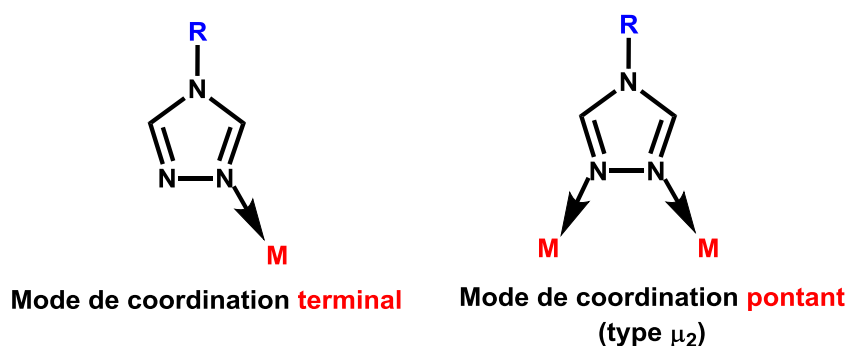


Figure 1. Représentation des modes de coordination terminaux et pontants pour les ligands du type 1,2,4-triazole et substitués en position 4.

De nombreux exemples de la littérature rapportent que l'association de ce type de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et d'ions Fe^{2+} permet d'obtenir des composés présentant des propriétés de transition de spin se produisant généralement à des températures proches de la température ambiante.^[7-9] L'intérêt de tels composés réside dans le fait qu'ils peuvent adopter deux configurations électroniques à savoir l'état paramagnétique dit état Haut Spin (HS, $S = 2$) ou l'état diamagnétique dit état Bas Spin (BS, $S = 0$) et qu'ils peuvent facilement basculer d'un état à un autre sous l'action de perturbations extérieures telles que la température, la pression ou l'irradiation lumineuse.

Ce changement de configuration électronique entraîne une modification des propriétés structurales et physiques (magnétique et optique notamment).¹⁶ Cette propriété de bistabilité confère donc la possibilité aux composés d'être utilisés en tant qu'éléments actifs dans d'éventuels dispositifs électroniques de stockage de l'information et d'affichage. Le phénomène de transition de spin est favorisé dans des environnements octaédrique ou quasi-octaédrique de l'ion métallique de type $[\text{FeN}_6]$ voire de type $[\text{FeN}_5\text{O}]$ ¹⁹ et $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$.

Le présent travail est dédié à un composé de coordination obtenus par association d'un ligand dérivé du motif 1,2,4-triazole [Bromo-N-Phenyl-méthylène (1,2,4-triazole)]. Ce composé a été obtenu à température ambiante selon un procédé d'évaporation lente et en présence de l'anion NCS^- (Figure 2). Plusieurs conditions et combinaisons de synthèse ont ainsi été testées en faisant varier la nature du solvant et des ions métalliques. Il est important de mentionner que malgré la difficulté déjà rapportée dans la littérature pour obtenir des cristaux à base des ligands triazole exploitables par diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons tout de même réussi à optimiser les conditions de synthèse et nous avons été en mesure d'obtenir des cristaux pour lesquelles il a été possible de déterminer la structure cristalline. Nous avons donc concentré notre attention sur l'étude structurale par diffraction de rayons X sur monocristal de ce dérivé.

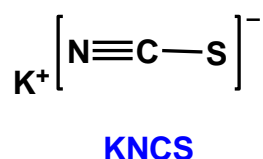


Figure 2. Schéma représentatif de l'anion utilisés au cours ce travail.

II.2. Synthèse du complexe $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$ (1)

Le composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$ (1) a été obtenu par évaporation lente à température ambiante (Figure 3). Pour cela, une solution méthanolique contenant trois équivalents du ligand (L1) et un équivalent de chlorure de fer(II) est préparée puis une solution aqueuse contenant deux équivalents de thiocyanate de potassium (KNCS) est additionnée sur la première solution jaune déjà préparé. Au bout de quelques jours, des cristaux jaunes sont obtenus. Ils sont lavés avec de l'éthanol puis laissés sécher à l'air avant d'être caractérisés.

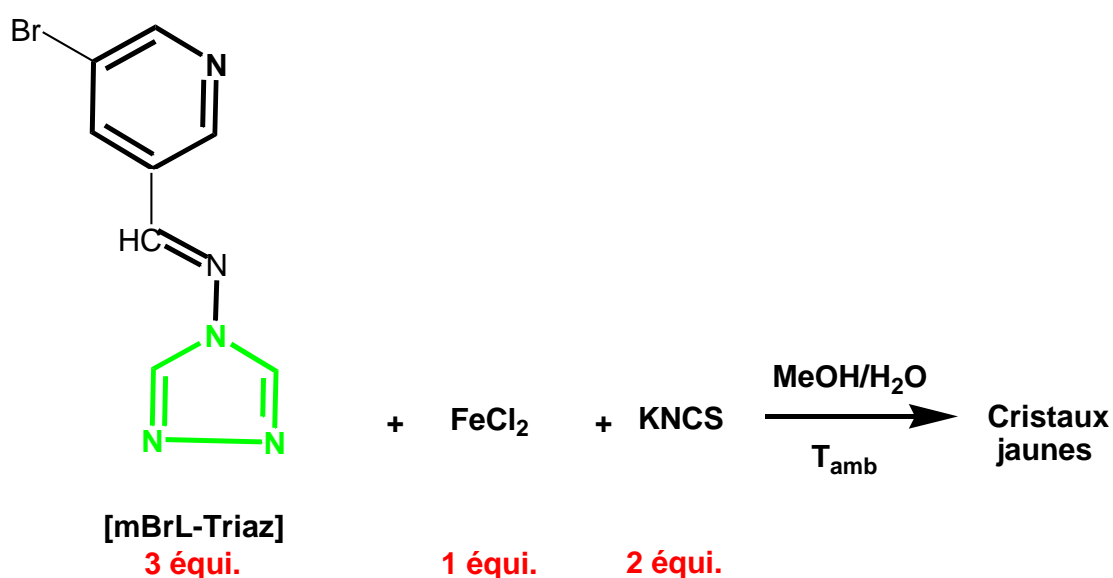


Figure 3. Schéma indiquant la méthode de préparation du composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$ (1).

II.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Le complexe **1** a été caractérisé par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été réalisées à 200 K sur un diffractomètre Bruker APEX II CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température. La structure a été enregistrée et intégrée grâce aux logiciels CRYCALIS 171.13. Elle a été résolue en utilisant le programme SIR-97 puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-2014, ces deux programmes se trouvant dans la suite du logiciel WINGX.

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide du logiciel Mercury.

Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 200 K. Les paramètres de maille et les résultats de l'affinement les plus pertinents sont présentés dans le tableau 1.

II.4. Description de la structure moléculaire

Le complexe $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$ (**1**) cristallise dans le système triclinique *P*-1. La structure moléculaire de ce composé est représentée sur la figure 4. Elle est constituée de deux ions Fe(II) cristallographiquement indépendants, de cinq ligands (L1) et de quatre anions thiocyanate $[\text{NCS}]^-$ non-linéaires.

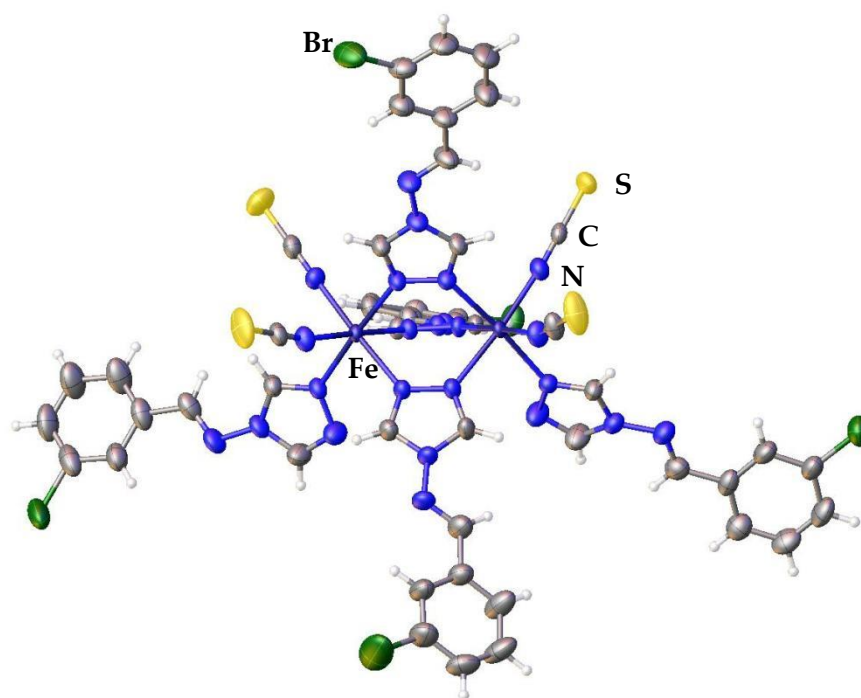


Figure 4. Représentation de la structure moléculaire du composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$ (**1**).

Tableau 1. Données cristallographiques du composé (1) à 200K.

Composé	$[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$
Formule	$\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{Br}_5\text{Fe}_2\text{N}_{24}\text{O}_5\text{S}_4$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1162,84
Couleur du cristal	Jaune
Température (K)	200(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Paramètres de maille	
a (Å)	12,3203(4)
b (Å)	14,6048(4)
c (Å)	22,0768(7)
α (°)	106,758(3)
β (°)	91,985(3)
γ (°)	109,497(3)
V (Å ³)	2653,50(2)
Z	2
Densité calculée ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,455
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,768
F(000)	1199
Raies indexées	-15 < h < 15 -18 < k < 18 -27 < l < 27
Réflexions collectées	33450
Réflexions indépendantes (R_{int})	15815 (0,0423)
Réflexions observées [$I > 2\delta(I)$]	14180
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [$I > 2 \delta(I)$]	R1 = 0,0755; wR2 = 0,2036

Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,1215 ; wR2 = 0,2400
(Dr) _{min, max} [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-1,01 ; 1,74

La figure 5 représente l'environnement autour des atomes de fer du complexe **1**. Chaque centre métallique Fe(II) présente une géométrie octaédrique déformée mettant en jeu trois atomes d'azote provenant de trois ligands L1 bidentate, un atome d'azote d'un ligand lié avec un mode de coordination terminal et deux atomes d'azote appartenant à deux anions $[\text{NCS}]^-$. Les anions $[\text{NCS}]^-$ sont terminaux et non-linéaires.

Dans cette structure, chaque centre métallique présente une géométrie octaédrique déformée de type FeN_6 avec une distance moyenne Fe-N de l'ordre de 2.17 Å pour l'ion Fe1 et 1.97 Å pour l'ion Fe2. Ces valeurs sont cohérentes avec deux états de spin différents : haut-spin pour l'ion Fe1 et bas-spin pour l'ion Fe2.

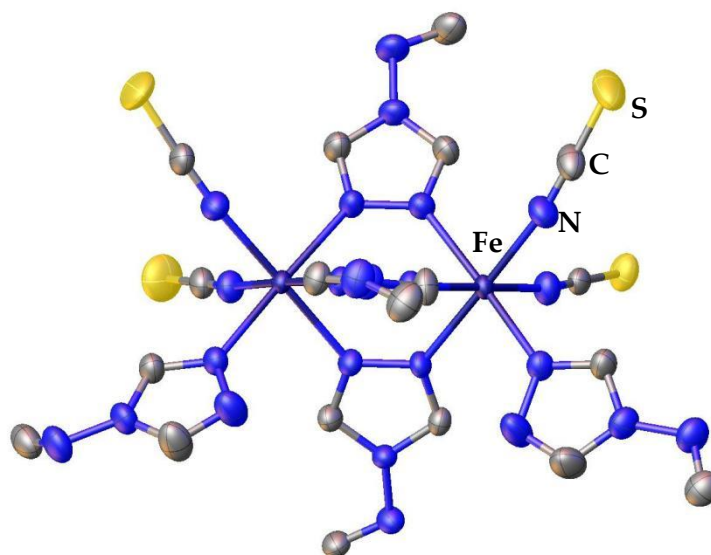


Figure 5. Représentation du mode de coordination des ligands triazole dans le composé $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4](\mathbf{1})$. Une partie du ligand a été omise pour plus de clareté.

Tableau 2. Longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe dans le composé **1** à 200K.

Longueurs de liaisons (Å)		Angles de liaisons (°)			
Fe1-N1	2,103(4)	N1-Fe1-N2	93,49(16)	N2-Fe1-N21	89,10(15)
Fe1-N2	2,124(4)	N1-Fe1-N6	89,73(15)	N10-Fe1-N6	86,97(14)
Fe1-N6	2,215(4)	N1-Fe1-N10	174,95(14)	N13-Fe1-N6	90,40(13)
Fe1-N10	2,196(4)	N1-Fe1-N13	88,94(14)	N13-Fe1-N10	87,26(13)
Fe1-N13	2,182(3)	N1-Fe1-N21	95,74(15)	N13-Fe1-N21	90,61(13)
Fe1-N21	2,193(4)	N2-Fe1-N6	89,66(15)	N21-Fe1-N6	174,45(514)
		N2-Fe1-N10	90,32(15)	N21-Fe1-N10	87,63(14)
		N2-Fe1-N13	177,57(15)		

Fe2-N4	1,949(4)	N3-Fe2-N9	179,06(15)	N5-Fe2-N9	88,98(15)
Fe2-N5	1,978(4)	N3-Fe2-N14	89,54(15)	N14-Fe2-N9	90,14(14)
Fe2-N9	1,981(4)	N3-Fe2-N17	88,58(15)	N17-Fe2-N5	179,19(15)
Fe2-N14	1,965(4)	N4-Fe2-N3	88,69(15)	N17-Fe2-N9	91,30(15)
Fe2-N17	1,990(4)	N4-Fe2-N5	89,48(15)	N17-Fe2-N14	89,48(14)
		N4-Fe2-N9	91,65(15)	N5-Fe2-N14	91,28(14)
		N4-Fe2-N14	178,07(15)		

Les ions Fe²⁺ sont liés entre eux au travers des groupements 1,2,4-triazole selon un mode de coordination bidentate. Ce mode de coordination génère des dimères de fer. Ces unités dinucléaire s'empilent selon la direction [010] et sont connectées entre elles par le biais d'interactions π - π entre les groupements pyridiniques des entités dinucléaires adjacentes (Figures 6 & 7).

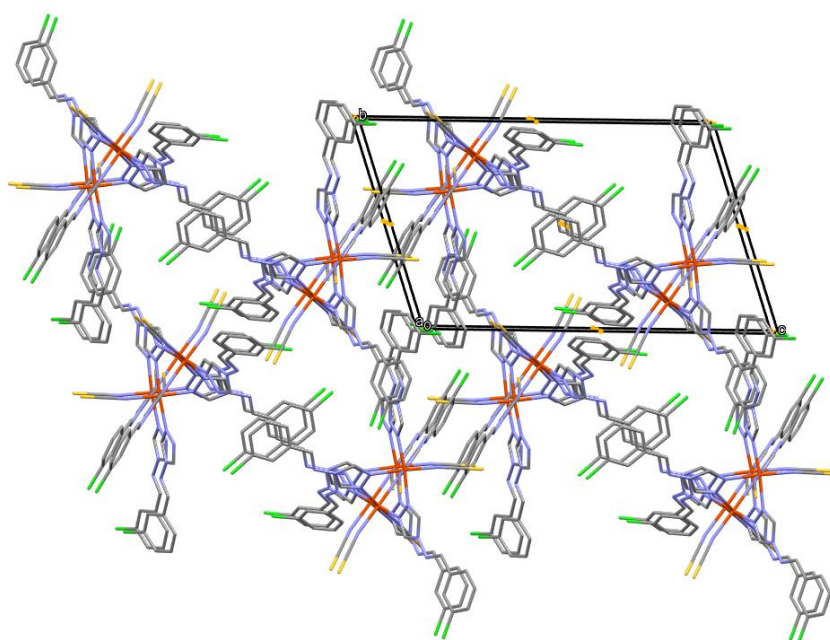


Figure 6. Vue en perspective des entités dimériques dans le composé **1**.

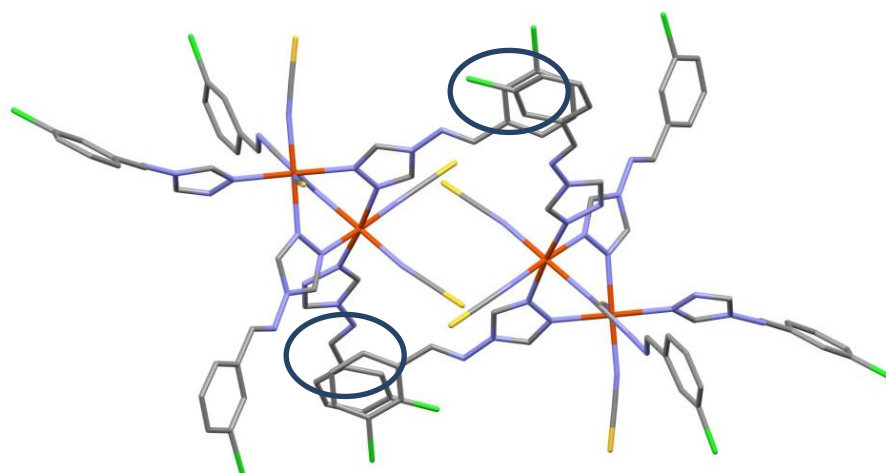


Figure 7. Représentation du recouvrement décalé entre les cycles pyridiniques de deux entités adjacentes.

II.5. Analyse structurale à basse température

Une analyse structurale à basse température (100 K) a montré que le composé **1** présente une transition de spin thermo-induite avec photochromisme comme le montre la figure 8.

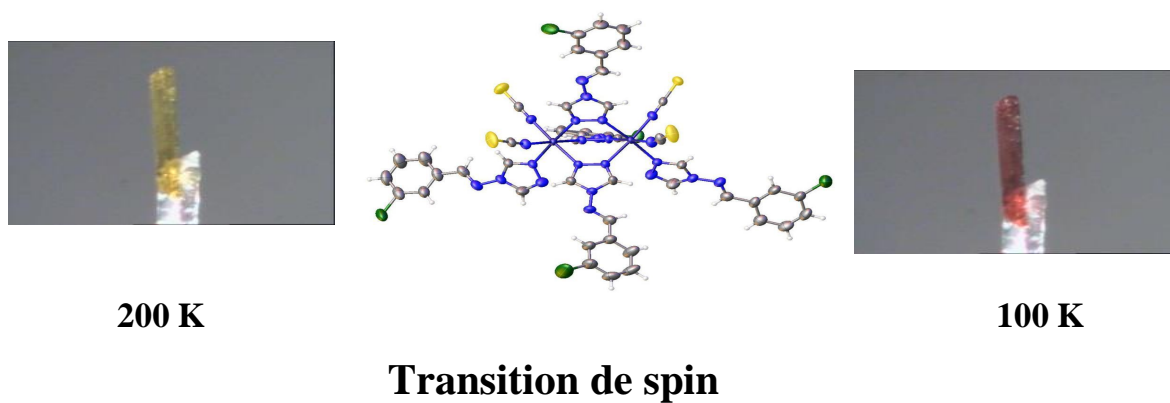


Figure 8 .Représentation du photochromisme lors du passage de 200 K à 100 K.

II-6. Références :

- [1] Klingele, M. The Coordination Chemistry of 4-Substituted 3,5-Di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazoles and Related Ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2003, 241, 119–132.
- [2] Haasnoot, J. G. Mononuclear, Oligonuclear and Polynuclear Metal Coordination Compounds with 1,2,4-Triazole Derivatives as Ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 200–202, 131–185.
- [3] Vreugdenhil, W.; Haasnoot, J. G.; Schoondergang, M. F. J.; Reedijk, J. Spectroscopic and Magnetic Properties of Transition Metal(II) Trifluoromethanesulfonate Compounds with Bridging Asymmetric 3,4-Dialkyl Substituted 1,2,4-Triazole Ligands. *Inorganica Chim. Acta* 1987, 130 (2), 235–242.
- [4] Naik, A.; Marchand-Brynaert, J.; Garcia, Y. A Simplified Approach to N- and N,N'-Linked 1,2,4-Triazoles by Transamination. *Synthesis* 2008, 2008 (1), 149–154. [5] Pham, C. H.; Paesani, F. Spin Crossover in the {Fe(Pz)[Pt(CN)₄]} Metal–Organic Framework upon Pyrazine Adsorption. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7 (19), 4022–4026.
- [6] Garcia, Y.; Adarsh, N. N.; Naik, A. D. Crystal Engineering of Spin Crossover Coordination Polymers Derived from Triazole or Tetrazole Ligands. *Chim. Int. J. Chem.* 2013, 67 (6), 411–418.
- [7] Gorter, S.; Engelfriet, D. W. 1,2,4-Triazole Complexes. XV. The Structure of Tetraaqua-sulphato(1,2,4-Triazole)Manganese(II). *Acta Crystallogr. B* 1981, 37 (6), 1214–1218.
- [8] Garcia, Y.; Moscovici, J.; Michalowicz, A.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Gülich, P. A Spin Transition Molecular Material with a Wide Bistability Domain. *Chem. – Eur. J.* 2002, 8 (21), 4992–5000.
- [9] Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubéau, O.; Gamez, P. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255 (5–6), 485–546.

Conclusion Générale

L'engouement pour les matériaux moléculaires magnétiques provient du grand nombre d'applications potentielles dans le large domaine de l'électronique moléculaire (affichage, optique, stockage de l'information, capteurs,...) en utilisant notamment le phénomène de commutation moléculaire.

Actuellement les ligands à base de triazole occupent une place très importante pour la conception de nouveaux matériaux moléculaires à transition de spin, grâce à leurs caractéristiques : ligands pontants et possédant des systèmes π conjugués.

Ainsi, nos objectifs étaient d'associer le ligand isothiocyanate à des co-ligands neutres chélates et/ou pontants afin d'obtenir des complexes possédant des propriétés magnétiques, pouvant les inscrire dans le domaine de la commutation moléculaire.

Dans ce travail, notre intérêt s'est porté sur la conception d'un nouveau système à transition de spin. Nous avons alors obtenu et caractérisé un système faisant intervenir le co-ligand dérivé du triazole et le ligand anionique NCS^- en présence de l'ion Fe(II) . Ce dérivé de formule $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4]$ (**1**) présente une structure dinucléaire. La sphère de coordination du cation Fe(II) est pseudo-octaédrique et composée de trois ligands chélates et un ligand terminal à base de triazole et deux molécules d'isothiocyanate.

La cohésion du réseau est essentiellement assurée par des interactions du type π -stacking. En outre, une analyse structurale à basse température montre que ce composé présente une transition de spin pour une température inférieure à 200 K.