

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF 1

Faculté des Sciences  
Département de Chimie

N ° d ' o r d r e .....  
Série .....

**Thèse**

**Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat en Sciences**

**Spécialité : Chimie Appliquée**

Par

Mr : ADDALA Abderazak

Sous la direction du :  
Prof. Fatima SETIFI

Intitulée

**« Synthèse, Caractérisation et Etude des Propriétés Magnétiques des  
Complexes de Coordination à Ligands Polydentates.»**

Soutenue le : 22 Juin 2017  
Devant le jury composé de :

Président	Pr. Amor AZIZI	Université Ferhat Abbas-Setif 1
Examineur	Pr. Mustapha BOUROUINA	Université A.Mira de Béjaïa
Examineur	Pr. Abdalah MERROUCHE	Université de M'SILA
Rapporteur	Pr. Fatima SETIFI	Université Ferhat Abbas-Setif 1

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>4</b>
Chapitre I : Transition de spin : Concepts fondamentaux.....	9
<b>I.1. Généraliés sur la transition de spin.....</b>	<b>10</b>
<b><i>I.1.1. Introduction</i> .....</b>	<b>10</b>
<i>I.2. Théorie du champ cristallin et phénomène de transition de spin.....</i>	<i>11</i>
<i>I.3. Signatures structurale et optique de la transition de spin.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.1. Modifications structurales.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.2. Modifications optiques .....</i>	<i>15</i>
<i>I.4. Les différents types de transition de spin.....</i>	<i>15</i>
<i>I.4.1. Transition de spin thermique.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4.2. Transition de spin induite par la pression.....</i>	<i>23</i>
<i>I.4.3. Transition de spin induite par un champ magnétique .....</i>	<i>25</i>
<i>I.4.4. Transition de spin induite par irradiation lumineuse.....</i>	<i>26</i>
<i>I.4.4.1. L'effet LIESST (Light-Induced Excited spin-State Trapping) .....</i>	<i>26</i>
<i>I.4.4.2. L'effet LD-LISC (Ligand Driven-Light Induced Spin Crossover).....</i>	<i>27</i>
<i>I.5. Aspect thermodynamique de la transition de spin.....</i>	<i>29</i>
<i>I.6. Facteurs chimiques influençant la transition de spin.....</i>	<i>30</i>
<i>I.6.1. Effet des ligands.....</i>	<i>31</i>
<i>I.6.2. Effet des contre-ions .....</i>	<i>32</i>
<i>I.6.3. Effet des solvants .....</i>	<i>33</i>
<i>I.6.4. Effet des substituants .....</i>	<i>34</i>
<i>I.7. Les principales méthodes d'étude de la transition de spin.....</i>	<i>34</i>
<i>I.8. Bibliographie.....</i>	<i>36</i>
<b>Chapitre II : Complexes de Fe(II) à base de monoanions et de co-lidand neutre: Etude du système [Fe(bpym)<sub>2</sub>(tcnopr)<sub>4</sub>] .....</b>	<b>42</b>
<i>II.1. Introduction.....</i>	<i>43</i>
<i>II.2. Synthèses .....</i>	<i>44</i>
<i>II.2.1. Synthèses de l'acétal 1,1-dipropoxy-2,2-dicyanoéthylène .....</i>	<i>44</i>
<i>II.2.2. Synthèse du sel 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxypropénure de potassium.....</i>	<i>44</i>
<i>II.2.3. Synthèse du complexe [Fe(bpym)<sub>2</sub>(tcnopr)<sub>4</sub>] (1).....</i>	<i>45</i>
<b>II.3. Caractérisations .....</b>	<b>46</b>
<i>II.3.1. Caractérisations par IR.....</i>	<i>46</i>

II.3.2. Caractérisation structurale .....	46
II.3.3. Photocristallographie à basse température .....	52
II.3.4. Analyse des paramètres de maille .....	55
II.4. Propriétés magnétiques et photomagnétisme .....	57
II.4.1. Propriétés magnétiques .....	57
II.4.2. Photomagnétisme à basse température .....	59
II.5. Conclusion .....	61
II.6. Bibliographie .....	62
<b>Chapitre III : Synthèse , structures et propriétés des complexes <math>[Fe(aqin)_2(\mu_2-M(CN)_4)]</math> (<math>M = Ni^{II}</math> (4), <math>Pt^{II}</math> (5) et <math>Pd^{II}</math> (6))</b> .....	64
III.1. Introduction .....	65
III.2. Synthèses et caractérisations Infra-rouge .....	67
.. III.2.1. Synthèses des complexes $[Fe(aqin)_2(\mu_2M(CN)_4)]$ ( $M = Ni^{II}$ (4), $Pt^{II}$ (5) et $Pd^{II}$ (6)) .....	67
III.2.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge .....	68
III.3. Caractérisations structurale .....	70
III.4. Propriétés magnétiques .....	76
III.5. Conclusion .....	84
III.6. Bibliographie .....	85
<b>Chapitre IV : Synthèse, caractérisation et propriétés des systèmes <math>\{Fe(4,4'bpy)[Ag_2(CN)_3]_2\}_n</math> (5) et <math>\{Fe(4,4'-bpy)[Ag(CN)_2]_2[AgCN]_2\}_n</math> (6)</b> .....	87
IV.1. Introduction .....	88
IV.2. Synthèses et caractérisations .....	89
IV.3. Analyse structurale du composé $\{Fe(4,4'bpy)[Ag_2(CN)_3]_2\}_n$ (5) .....	89
IV.4. Analyse structurale du composé $\{Fe(4,4'-bpy)[Ag(CN)_2]_2[AgCN]_2\}_n$ (6) .....	95
IV.5. Propriétés magnétiques .....	101
IV.6. Conclusion .....	103
IV.7. Bibliographie .....	104
<b>Chapitre V : Synthèse, caractérisation structurale et propriétés du composé <math>[Cu_2(\mu-tcnoet)_2(tcnoet)_2(bpy)_2]</math> (7)</b> .....	105
V.1. Introduction .....	106
V.2. Synthèses et caractérisations spectroscopiques .....	107
V.2.1. Synthèse .....	107
V.2.2. Caractérisation Infra-rouge .....	107
V.3. Caractérisations structurale .....	109

<i>V.4. Propriétés magnétiques</i> .....	115
<i>V.5. Conclusion</i> .....	118
<i>V.6. Bibliographie</i> .....	119
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	120
ANNEXE 1	
ANNEXE 2	

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, le développement de l'électronique a conduit à un formidable essor des technologies de l'information et de la communication. Cependant, la miniaturisation des composants électroniques tout en augmentant leurs capacités, leurs performances, leur fiabilité et leurs fonctionnalités reste toujours un enjeu majeur dans le traitement, le stockage et la communication d'une quantité plus importante de données et nécessitent de réduire encore l'échelle des machines vouées à ces activités.

Donc, l'industrie de l'électronique, aujourd'hui prospère, se rapproche d'une limite à la fois physique, de par la taille des composants, et économique en raison du coût élevé pour engendrer des structures toujours plus petites. Par rapport aux circuits intégrés sur silicium, les molécules présentent l'avantage d'être plus petites, ce qui est un atout majeur dans la course vers la miniaturisation des composants. Une réponse à ce problème pourrait être fournie par l'utilisation d'objets électroniques de taille moléculaire. C'est pourquoi l'on assiste à un développement important des recherches sur l'ingénierie de systèmes chimiques pouvant présenter certaines propriétés physiques : conduction électrique, magnétisme, propriétés optiques...L'objectif est de passer d'une approche dite «top-down», visant à diminuer la taille des systèmes existants, à une approche «bottom-up», qui consiste à fabriquer des édifices à partir de molécules possédant les propriétés désirées. 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) ce qui confère par exemple à ces systèmes le pouvoir d'enregistrement et de stockage de l'information <sup>[1-7]</sup>. Le changement de couleur du composé offre, quant à lui, des potentialités dans la réalisation de dispositifs d'affichage et de stockage par voie holographique. Parmi la gamme d'ions métalliques présentant une transition de spin, les composés à base de Fer(II) restent les plus étudiés. La commutation s'effectue entre un état diamagnétique, bas spin (BS,  $S = 0$ ), et un état paramagnétique, haut spin (HS,  $S = 2$ ). Les

caractéristiques de la transition de spin, à savoir sa température et son allure (graduelle, en deux étapes, abrupte ou avec hystérésis) sont les éléments clés de ces complexes pour de potentielles applications. La transition de spin doit en effet pouvoir être ajustée en fonction du cahier des charges requis pour une application visée : par exemple autour de la température ambiante pour une application dans le quotidien. Pour jouer sur cette transition, les chimistes multiplient leurs efforts pour créer de nouveaux complexes aux propriétés de transition variées : différentes températures de transition, avec et sans hystérésis, en plusieurs étapes etc. Malheureusement, il n'existe toujours pas de règle à ce jour pour prévoir l'allure de la transition en fonction de la composition chimique.

Ce cadre explique donc pourquoi une attention croissante est portée au magnétisme moléculaire et aux composés présentant un phénomène de transition de spin, qui sont des systèmes dits «bistables». L'objectif de ces recherches est à la fois de découvrir de nouvelles molécules à transition de spin et de comprendre les aspects fondamentaux de ce phénomène, afin de le contrôler. Dans ce contexte, mes travaux de thèse ont porté plus particulièrement sur la synthèse de nouveaux systèmes polymériques du fer(II) à transition de spin et sur la caractérisation de leurs propriétés magnétiques et structurales.

De notre part nous nous sommes intéressés à la conception de matériaux moléculaires magnétiques et notamment à transition de spin, comportant des anions organique de type polynitrile ou inorganique de type Clathrate d'Hoffman. Un grand nombre de systèmes magnétiques à base de ces anions a été étudié <sup>[8-14]</sup>. Nous avons envisagé d'associer ces anions à des ligands neutres polyazoté. En effet, l'introduction de ces ligands pourrait augmenter les contraintes dans la sphère de coordination, de réduire la distance entre cations métalliques et permettent la transmission d'interaction entre porteurs de spin. Cette stratégie a permis dans des études antérieures l'obtention de matériaux moléculaires originaux  $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{tcnoet})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  <sup>[15]</sup> et  $[\text{Fe}_2(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$  <sup>[16]</sup> qui présentent des propriétés magnétiques sans précédents.

Ce manuscrit structuré en cinq parties, fait le point sur les différentes stratégies récemment développées au cours de ces dernières années. Il présente, grâce aux résultats expérimentaux, sa contribution dans la compréhension de la corrélation structure/propriétés. Il évoque enfin quelques pistes de recherche visant à faire avancer la thématique. Dans la première partie de ce manuscrit, un bref rappel sur la notion de transition de spin. Un accent est mis sur l'aspect coopératif de la transition de spin et les exemples de composés à transition de spin connus dans la littérature. Le deuxième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus sur le polymère à transition de spin  $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{tcnopr})_4]$  (**1**). La préparation de ce matériau et ses propriétés chimiques et physiques sont décrites et étudiées. L'influence de la coopérativité sur la transition de spin sera particulièrement discutée. Le troisième chapitre traitera de l'utilisation de clathrate

d'hoffman associés au ligand à champ intermédiaire, à savoir, la 8-aminoquinoline qui a permis l'obtention de trois systèmes à transition de spin, à savoir,  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-M}(\text{CN})_4)]$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$  **(2)**,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  **(3)** et  $\text{Pd}^{\text{II}}$  **(4)**). Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse retenus sur deux complexes formés à partir du ligand 4,4'-bipyridine associé à un anion cyanide : le  $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]_2\}_n$  **(5)** et le  $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2[\text{AgCN}]_2\}_n$  **(6)**. Les résultats seront discutés et comparés à ceux obtenus sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{17}]$ . Quant au cinquième chapitre, il présente l'étude d'un système ternaire de type  $\text{Cu}(\text{II}) / \text{L} / \text{anion polynitrile}$  et étudie le mode de coordination original adopté par l'anion polynitrile tcnœt en tant qu'anion organique dans le complexe  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tcnœt})_2(\text{tcnœt})_2(\text{bpy})_2]$  **(7)**. Enfin, nous concluons en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce nouveau thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

## **Bibliographie**

- [1] J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret. *Science* **1995**, *268*, 265–267.
- [2] J.-F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes. in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. III*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 221–249.
- [3] K. S. Murray, C. J. Kepert, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I* (Eds.: P. Gutlich, H.A. Goodwin), Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 195–228.
- [4] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313.
- [5] Létard, J.-F. ; Guionneau, P. ; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *221*, 235.
- [6] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Advanced Materials* **1992**, *4*, 718.
- [7] O. Kahn and C. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [8] S. Triki, J. Sala Pala, M. Decoster, P. Molinie, L. Toupet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 113–115.
- [9] S. Triki, F. Thetiot, J. S. Pala, S. Golhen, J. M. Clemente-Juan, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, *Chem. Commun.* **2001**, 2172–2173.
- [10] F. Thetiot, S. Triki, J. S. Pala, C. J. Gomez-Garcia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1687–1693.
- [11] F. Thetiot, S. Triki, J. Sala Pala, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1837–1843.
- [12] F. Thetiot, S. Triki, J. Sala Pala, S. Golhen, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *350*, 314–320.
- [13] S. Triki, F. Thetiot, F. Vandeveld, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4086–4093.
- [14] S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi, S. Triki, M. Marchivie, C. J. Gomez-Garcia, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1468–1478.
- [15] F. Setifi, S. Benmansour, M. Marchivie, G. Dupouy, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-Garcia, S. Pillet, C. Lecomte, et al., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269–1271.
- [16] G. Dupouy, S. Triki, M. Marchivie, N. Cosquer, C. J. Gómez-García, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Lecomte, S. Asthana, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358–9368.
- [17] H J. Shepherd, C. Bartual-Murgui, G. Molnar, J. Antonio Real, M. Carmen M.L Salmona, A. Bousseksou. *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1205–1210.

# **Chapitre I**

## **Transition de Spin : Concepts Fondamentaux**

## I-1. Généralités sur la transition de spin :

### I-1.1. Introduction :

Le phénomène de transition de spin fut rapporté pour la première fois en 1931 par Cambi et Szegö <sup>[1]</sup> sur le complexe fer(III)tris(dithiocarbamate) en solution. A cette époque, leur découverte n'a pas été expliquée par ce phénomène, et leurs réflexions convergeaient vers la présence de deux isomères pour expliquer ce comportement magnétique anormal observé. Il a fallu attendre le début des années 60, avec la consolidation de la théorie du champ de ligand et de la chimie de coordination, pour que Martin et White <sup>[2,3]</sup> fassent des apports décisifs sur l'étude détaillée des propriétés magnétiques de ces complexes du fer(III)tris(dithiocarbamate), et établissent les bases conceptuelles de l'équilibre de la transition de spin. Par la suite, la synthèse et l'étude des complexes à transition de spin se sont étendues à l'ensemble des métaux de transition de configuration électronique allant de  $3d^4$  à  $3d^7$ . 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).<sup>[4]</sup> Ils pressentirent alors que cette conversion de spin pouvait être provoquée par une variation de température qui entraînerait un peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. Cette hypothèse a été vérifiée en 1961 sur le composé  $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2] \cdot \text{I}_2$  ( $\text{PdAdH} = 2,6\text{-pyridindialdihydrazone}$ ) par le suivi de son moment magnétique en fonction de la température.<sup>[5]</sup>

Le premier composé présentant une transition de spin à l'état solide a été mis en évidence en 1964 par Baker et Bobonich.<sup>[6]</sup> Il s'agit du complexe de fer (II)  $[\text{Fe}(1,10\text{-phénanthroline})_2(\text{NCS})_2]$ . C'est également cette année-la, que l'expression « Spin Crossover » (SCO) a été introduite pour la première fois par Ewald.<sup>[7]</sup> Il proposa la définition suivante : un changement d'état de spin est possible lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie d'appariement des électrons, notée  $\Pi$ , des orbitales  $d$ .

Depuis, le phénomène de transition de spin a pu être observé pour différents ions métalliques de la première série des métaux de transition, ayant une configuration  $3d^4\text{-}3d^7$ , tels que les complexes de manganèse (III),<sup>[8,9]</sup> de chrome (II),<sup>[10,11]</sup> de fer (III),<sup>[1,2,12]</sup> de manganèse (II),<sup>[13]</sup> de cobalt (II),<sup>[5,14-17]</sup> de cobalt (III)<sup>[18]</sup> et enfin de fer (II),<sup>[6]</sup> ces derniers représentant la très grande majorité des composés étudiés. En effet, pour le cation fer (II), la transition de spin s'effectue entre un état bas spin diamagnétique ( $S = 0$ ) et un état haut spin paramagnétique ( $S = 2$ ), ce qui rend ces composés particulièrement intéressants notamment pour le domaine du stockage de l'information. C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons sur les complexes de fer (II). Néanmoins, nous pouvons noter que certains complexes de nickel (II),

de configuration  $3d^8$ , subissent aussi un changement de spin, mais le phénomène provoquant cette modification est différent : une isométrie géométrique impliquant le passage d'une conformation tétraédrique paramagnétique à une conformation plan carré diamagnétique, <sup>[4]</sup> ou encore le passage d'un complexe tétracoordiné BS à un complexe penta- ou hexacoordiné HS résultant de la coordination de molécules de solvant. <sup>[19,20]</sup>

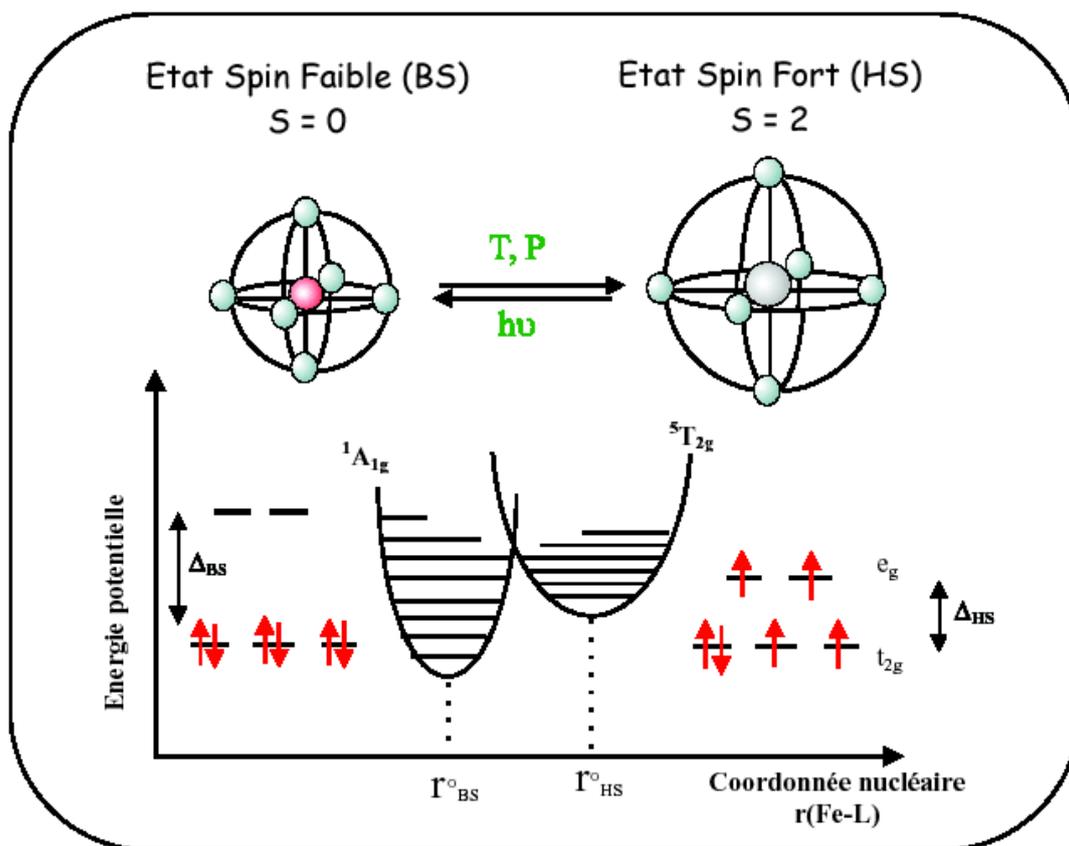
Ainsi, sous l'influence d'une contrainte extérieure, comme la variation de température, de pression ou l'excitation par une irradiation lumineuse, le système peut passer d'un état à l'autre. Cette commutation par irradiation lumineuse est un domaine en plein développement (effet LIESST <sup>[21]</sup> (Light-Induced Excited Spin-State Trapping), effet LD-LISC <sup>[22]</sup> (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) (Cf. p 26)) en raison de son intérêt dans plusieurs domaines comme le stockage d'information, l'affichage, l'effet mémoire, la commutation moléculaire, etc.

## **I-2. Théorie du champ cristallin et phénomène de transition de spin :**

La théorie du champ de ligand permet d'expliquer le phénomène de transition de spin. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique  $d^6$ . Placé dans un environnement de symétrie octaédrique ( $O_h$ ), la dégénérescence de ses cinq orbitales d est levée pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie ( $t_{2g}$ ) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie ( $e_g$ ) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand ( $\Delta_0$ ). Deux cas, pour la répartition des électrons entre les deux niveaux (Figure 1), sont envisageables en fonction de la force du champ de ligands, conduisant aux états fondamentaux  $^1A_1$  et  $^5T_2$ .

Dans le cas d'un champ fort, les électrons s'apparient dans les orbitales  $t_{2g}$  de plus basse énergie, en violant la règle de Hund. Le spin total est  $S = 0$  et le complexe est dans l'état BS diamagnétique  $^1A_1(t_{2g})^6$ .

Dans une configuration de champ cristallin faible, les électrons occupent les orbitales d se répartissent entre les deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  en respectant la règle de Hund du maximum de spin parallèles. Le spin total est  $S=2$  et la configuration énergétiquement la plus favorable est celle de l'état paramagnétique haut spin HS ( $^5T_2(t_{2g})^4(e_g)^2$ ).



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

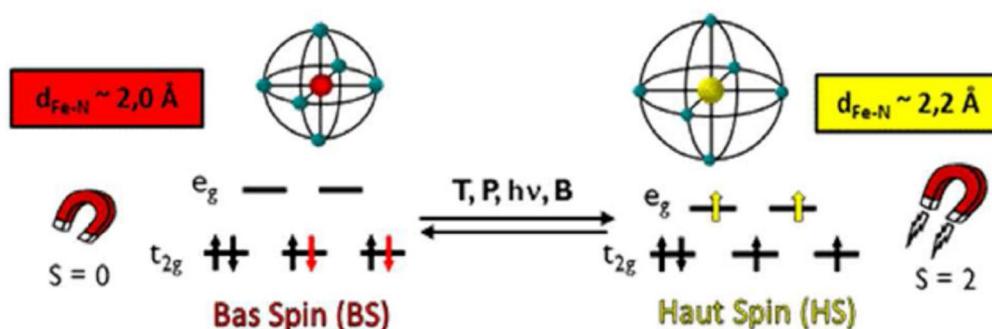
L'observation d'une transition de spin n'est possible que si le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible. Une telle zone intermédiaire est, en réalité, très étroite. <sup>[23]</sup> Ceci explique le petit nombre de composés à transition de spin en comparaison de l'ensemble 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. Ainsi la chimie des composés à transition de spin est un domaine délicat et subtil.

### **I-3. Signatures structurale et optique de la transition de spin.**

#### **I-3. 1. Modifications structurales.**

Comme nous l'avons indiqué auparavant, la transition de l'état HS vers l'état BS est en fait une transition électronique correspondant au passage des électrons des orbitales du niveau e<sub>g</sub> vers celles du niveau t<sub>2g</sub>. L'étude d'un grand nombre de complexes du Fe(II) a montré que la

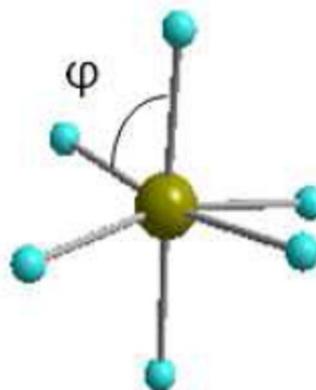
transition de spin engendre, non seulement des changements de propriétés magnétiques et optiques, mais aussi une modification des propriétés structurales à l'état solide.<sup>[24]</sup> Il est maintenant parfaitement établi que la transition HS→BS s'accompagne d'une régularisation de la géométrie autour du métal central et d'une contraction significative des longueurs de liaisons métal-ligand. Ces longueurs sont typiquement de l'ordre de 2 Å pour l'état BS et de 2,2 Å pour l'état HS; Figure 2, soit une variation de 0,2 Å dans le cas du Fe(II)<sup>[25]</sup>. Cet effet provient de l'occupation des orbitales antiliantes  $e_g$  par deux électrons quand le complexe est à l'état HS alors qu'elles sont vacantes à l'état BS, ce qui raccourcit la liaison métal-ligand. Cette diminution est accentuée par la moindre occupation des orbitales  $t_{2g}$  dans l'état BS qui réduit la rétro-donation entre l'ion métallique et les orbitales vacantes des ligands. L'examen de la variation de la distance métal-ligand s'avère ainsi un bon moyen de caractérisation de l'état de spin du système. En conséquence, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sera également un outil bien adapté à l'analyse de complexes à transition de spin.



**Figure 2a. Représentation des modifications de la sphère de coordination lors du changement d'état de spin.**

Cette contraction de la sphère de coordination s'accompagne d'une diminution de la déformation de l'octaèdre qui peut être caractérisée par le calcul du paramètre  $\Sigma$ . Ce dernier défini comme la somme des écarts à 90° des douze angles  $\varphi$  composant l'octaèdre, est obtenu par l'équation suivante :

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\varphi_i - 90|$$



**Figure 2b.  $\Sigma$  et représentation d'un angle  $\varphi$ .**

La variation de ce paramètre,  $\Delta\Sigma$ , est en moyenne de 30 % entre l'état HS et l'état BS. Mais ce paramètre est aussi très dépendant de la contrainte imposée par le ou les ligand(s) qui entoure(nt) le cation. Un ligand monodentate étant bien moins contraignant qu'un ligand tridentate, il est donc judicieux de les classer par denticité (Tableau 1). Cependant, à partir d'une coordinence 4, il devient difficile de rationaliser l'effet du ligand car il peut, en fonction de sa structure et de sa flexibilité, adopter plusieurs conformations imposant des déformations plus ou moins importantes à la sphère de coordination, qui se traduisent par des valeurs très différentes du paramètre  $\Sigma$ .

**Tableau 1 : Variation du paramètre  $\Sigma$  en fonction de la denticité du ligand**

Denticité du ligand	$\Sigma_{BS}$ (°)	$\Sigma_{HS}$ (°)
1	10	15-30
2	40-50	70-80
3	~90	~140

Le passage d'un état de spin à l'autre a aussi souvent un effet sur les paramètres de maille du cristal : modification du groupe d'espace, variation des paramètres a, b ou c, des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ , modification du volume de maille, sont d'autant d'autres paramètres pouvant indiquer un changement d'état de spin. Cependant, ces modifications étant propres à chaque complexe, il n'est pas possible d'en faire une classification générale. Mais nous pouvons tout de même conclure que la diffraction des rayons X sur monocristal est un moyen très efficace pour la caractérisation du phénomène de transition de spin.

### I-3.2. Modifications optiques

Une transition de spin est en général accompagnée d'un changement de couleur du matériau. De manière générale, la couleur du complexe à l'état BS est toujours plus foncée que celle observée pour l'état HS. Dans le cas des complexes de fer (II), et notamment ceux basés sur les anions polynitrile, les matériaux sont très souvent rouges à l'état BS et jaunes à l'état HS. Le composé  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$  en est un exemple (abpt : 4-amino-3,5-bis(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole ;  $\text{tcpd}^{2-}$  : 2-dicyanométhylène-1,1,3,3-tétracyano-propenediure ; Figure 3) <sup>[26]</sup>.

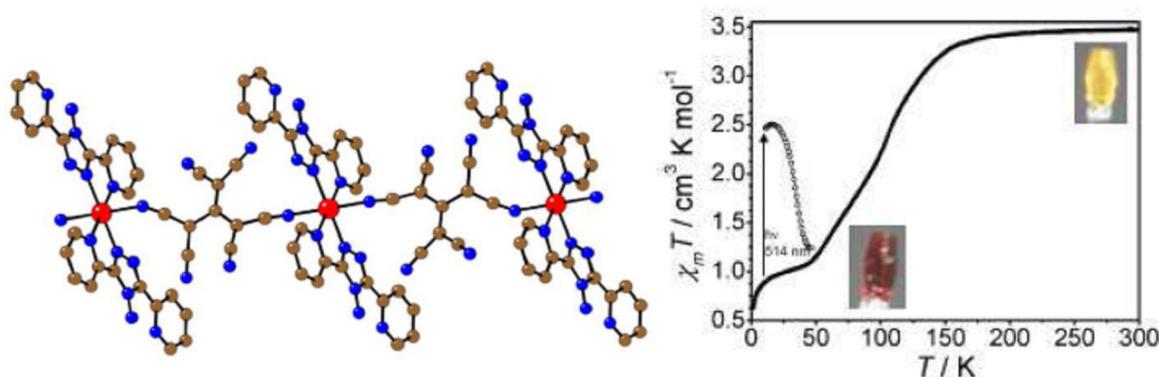


Figure 3. Structure et variation thermique du produit  $\chi_m T$  de  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$  et photos du cristal à 293 K (HS jaune) et à 100 K (BS rouge).

### I-4. Les différents types de transition de spin :

Lorsque le champ cristallin est intermédiaire, c'est-à-dire proche de l'énergie d'appariement, les deux états de spin peuvent coexister. Ainsi, sous l'influence d'une contrainte extérieure, comme la variation de température ( $T$ ), de pression ( $P$ ), l'excitation par une irradiation lumineuse ( $h\nu$ ) ou l'application d'un champ magnétique ( $H$ ), le système peut passer d'un état à l'autre.

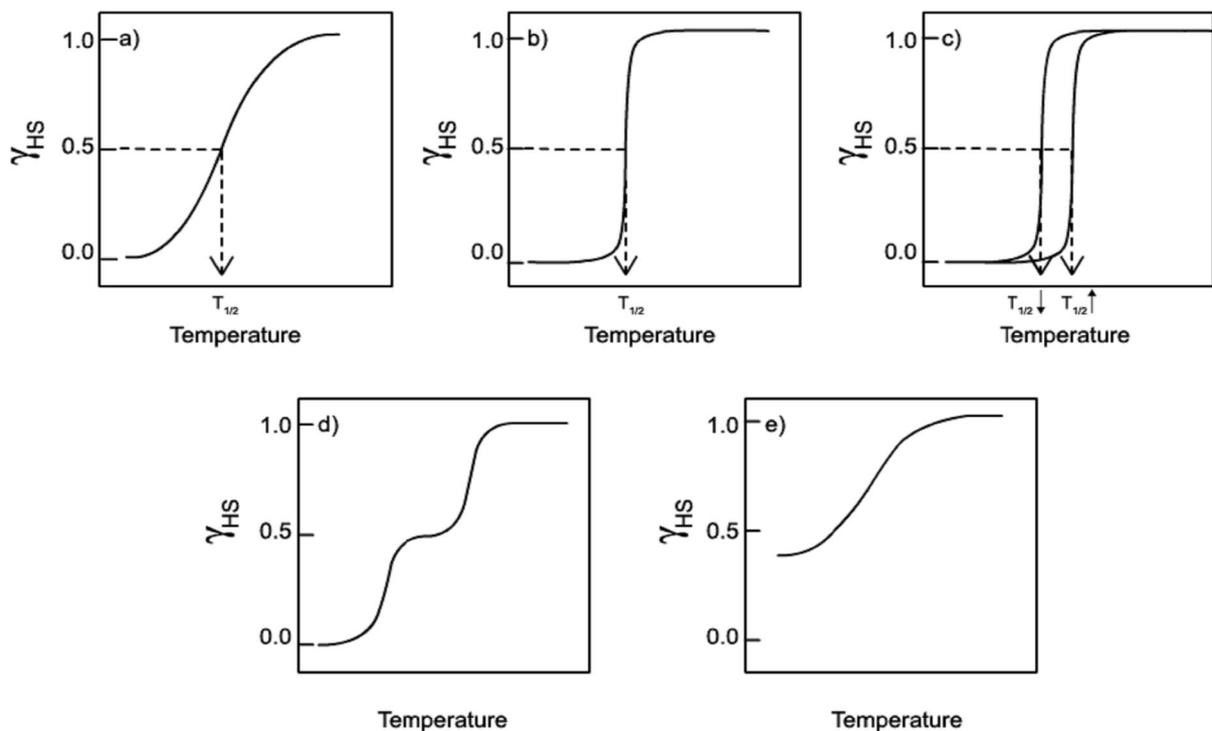
Notons que, par abus de langage, la communauté scientifique parle de TS induite par la température, la pression, le champ magnétique ou la lumière. Cela sous-entend en réalité que la TS est induite par une variation d'intensité de ces paramètres physiques.

Nous savons aujourd'hui, qu'il faut que plusieurs conditions soient réunies pour qu'un complexe de fer (II) possède la propriété de transition de spin. Tout d'abord, le cation métallique doit se trouver dans un environnement proche de la symétrie octaédrique ( $O_h$ ). De plus, l'octaèdre de coordination doit être constitué de préférence d'atomes d'azote ( $\text{FeN}_6$ ), provenant en général d'hétérocycles aromatiques de type pyridine <sup>[27-29]</sup>, bipyridine <sup>[30-32]</sup>, phenanthroline <sup>[6, 33, 34]</sup>

pyrazole [35-37], thiazole [38], triazole [39,40], tétrazole [41], imidazole [42], etc. Cependant il existe quelques rares composés présentant une transition de spin avec des environnements du cation métallique un peu différents, tels que  $\text{FeN}_4\text{O}_2$  [43,44],  $\text{FeN}_3\text{O}$  [44-46].

#### I-4.1. Transition de spin thermique :

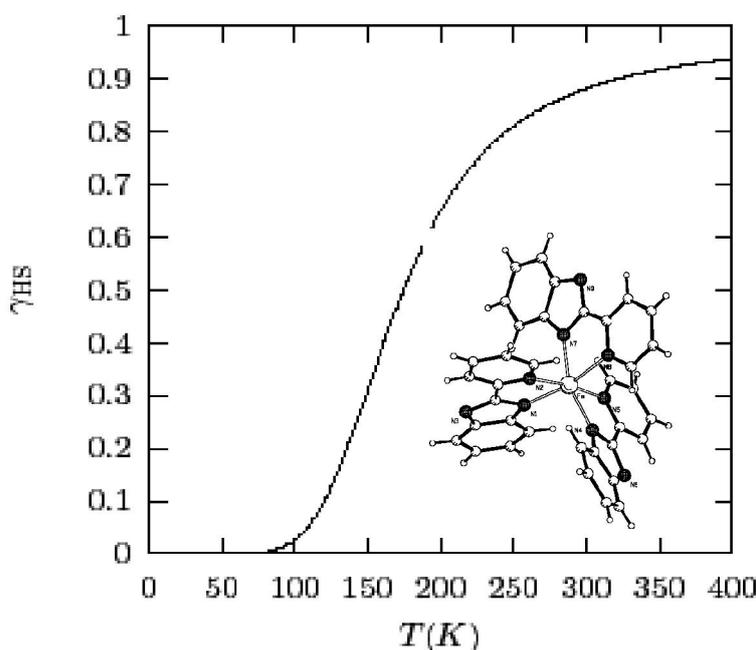
Le changement de température est le moyen le plus couramment utilisé pour provoquer une transition de spin.<sup>[1-7]</sup> L'influence de la variable de température sur la transition de spin souligne un phénomène fortement dépendant de la variation d'entropie du système lors de cette conversion. Les premières transitions de spin (TS) observées ont été les transitions de spin thermiques. Un changement de température est le moyen le plus 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 ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) en fonction de la température, soit par la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi_{\text{M}}T$ ). La figure 4 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,  $\gamma_{\text{HS}}$ , en fonction de la température T.



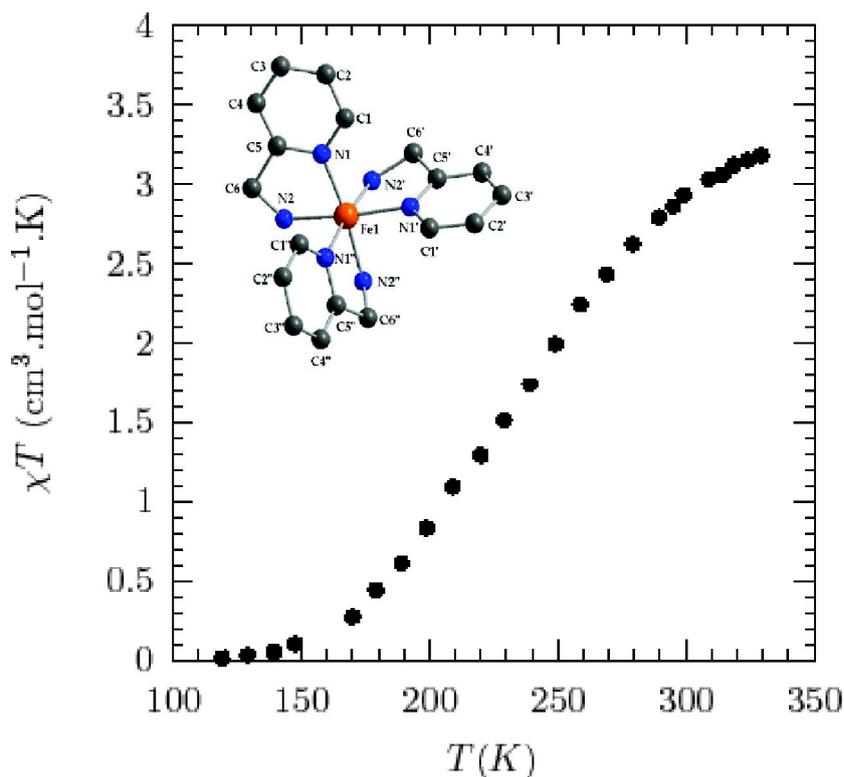
**Figure 4. Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. a) graduelle, b) abrupte, c) avec hystérésis, d) en plusieurs étapes et e) incomplète.**

Il existe une forte corrélation entre le comportement observé et la force des interactions intermoléculaires. <sup>[47-50]</sup>

- 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 <sup>[51]</sup> 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 5) avec  $\text{L} = 2\text{-(2'-pyridyl)benzimidazole}$ . En outre, la figure 6 présente les propriétés magnétiques d'un autre exemple récent du système  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  (2-amp = 2-aminométhylpyridine) (en cours de publication) qui présente une TS  ${}^5\text{T}_2 \leftrightarrow {}^1\text{A}_1$  très graduelle à environ 240 K.



**Figure 5. 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 6. Variation thermique de  $\chi_M T$  en fonction de T pour le composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ .**

- 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 7).<sup>[52]</sup> La figure 8 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  $T_{1/2} = 200$  K environ.<sup>[53]</sup>

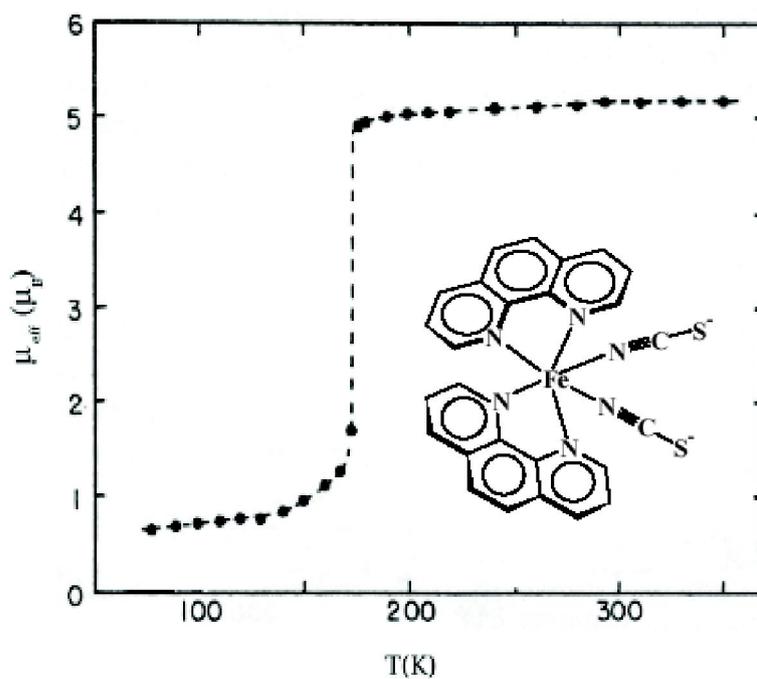


Figure 7. Variation du moment magnétique en fonction de  $T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

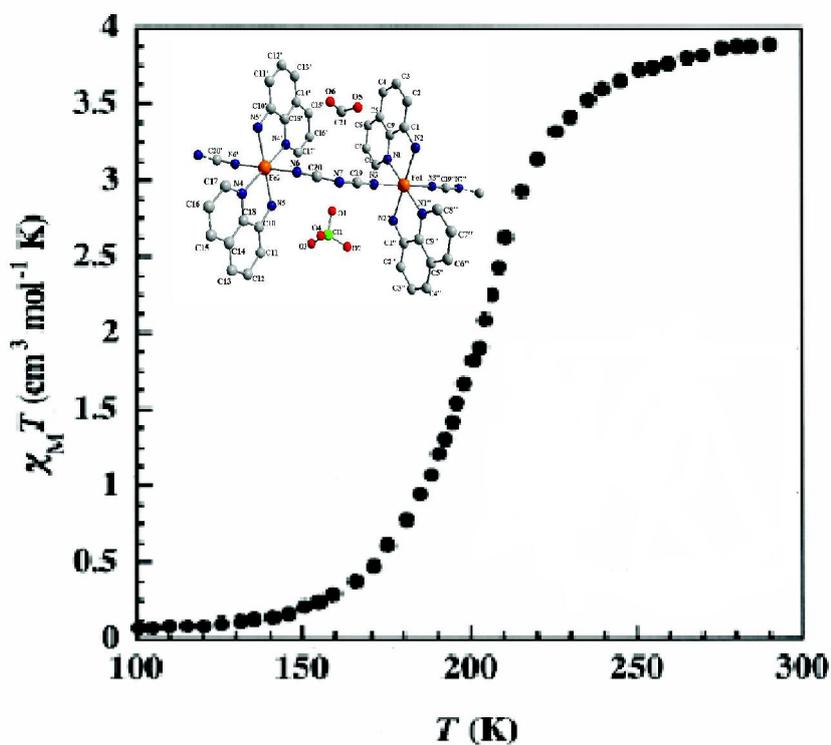
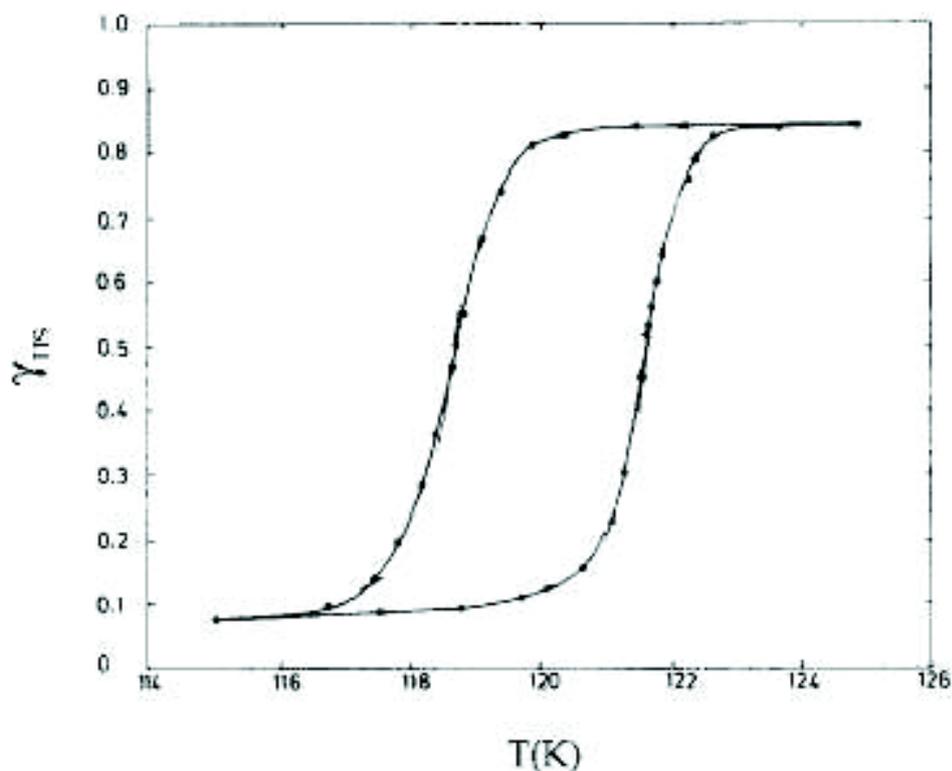


Figure 8. Variation thermique de  $\chi_M T$  en fonction de  $T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ .

- 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  $[\text{Fe}(\text{4,7-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{4,7-(CH}_3)_2\text{-phen} = \text{4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline}$ ) (Voir figure 9).<sup>[54]</sup> 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.<sup>[55]</sup> 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».<sup>[56]</sup> 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<sup>[57]</sup> (Figure 10).



**Figure 9. Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé  $[\text{Fe}(\text{4,7-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$ .**

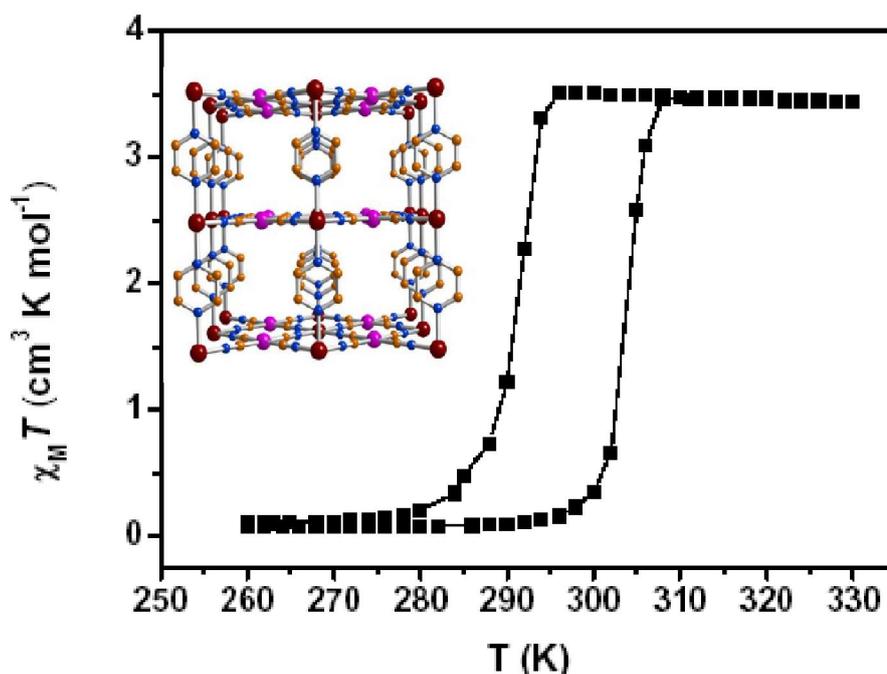


Figure 10. Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction T pour les cristaux du complexe  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ .

- 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.<sup>[58]</sup> 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.<sup>[59]</sup> 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}).<sup>[60]</sup> 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-NO<sub>2</sub>-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,<sup>[61]</sup> dont la courbe thermique de susceptibilité magnétique est présentée dans la figure 11. 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)<sup>[62]</sup> qui présente une TS à plusieurs étapes, dont la variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température est illustrée sur la figure 12.

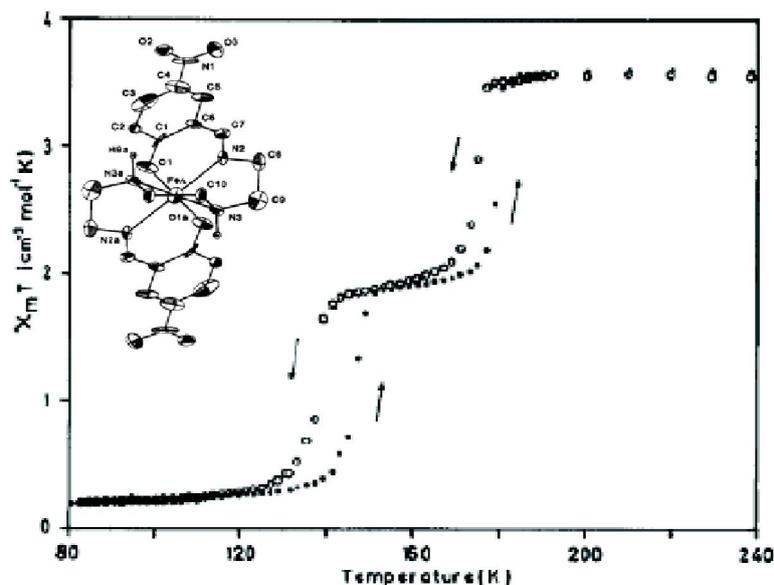


Figure 11. Variation thermique de  $\chi_M T$  en fonction de T pour le composé [Fe-5NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10)].

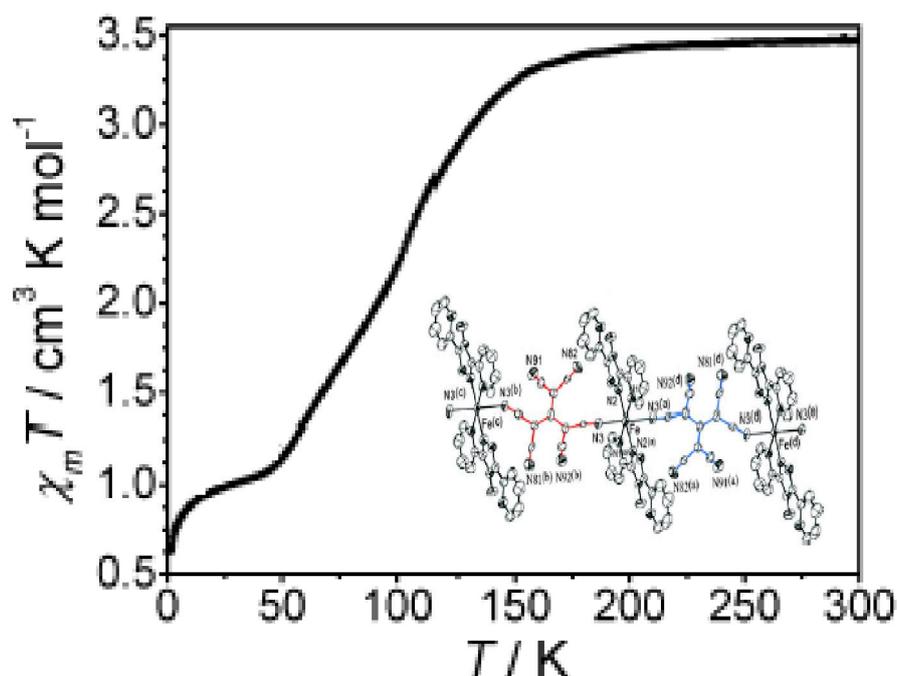


Figure 12. Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de T pour le système Fe(abpt)<sub>2</sub>(tcpd).

- 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 $\rightarrow$ BS serait suffisamment lente pour autoriser un blocage de l'état haut spin par un pseudo-effet de trempe (phénomène de « spin freezing »).<sup>[63]</sup> 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  $\text{PM-A} = \text{N}-(2'\text{-pyridylméthylène})\text{-aniline}$ ).<sup>[64]</sup>

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-4.2. 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  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ , 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.<sup>[65,66]</sup>

Plusieurs situations ont été rapportées depuis, dans la littérature.<sup>[67-70]</sup> 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 13 et 14 rapportent de telles expériences.<sup>[71,72]</sup> 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.<sup>[65-67]</sup>

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.<sup>[68]</sup>

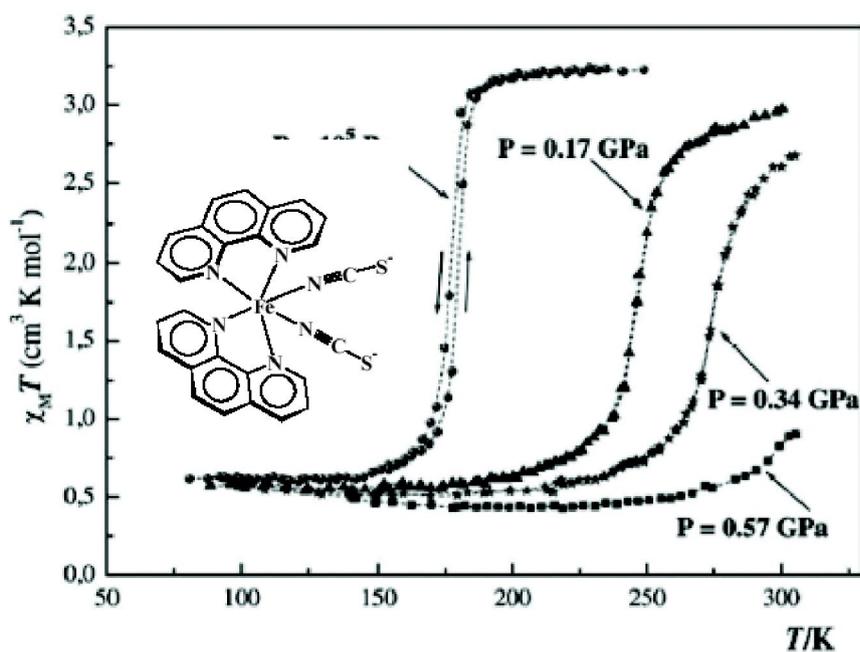


Figure 13. Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, à différentes pressions, du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

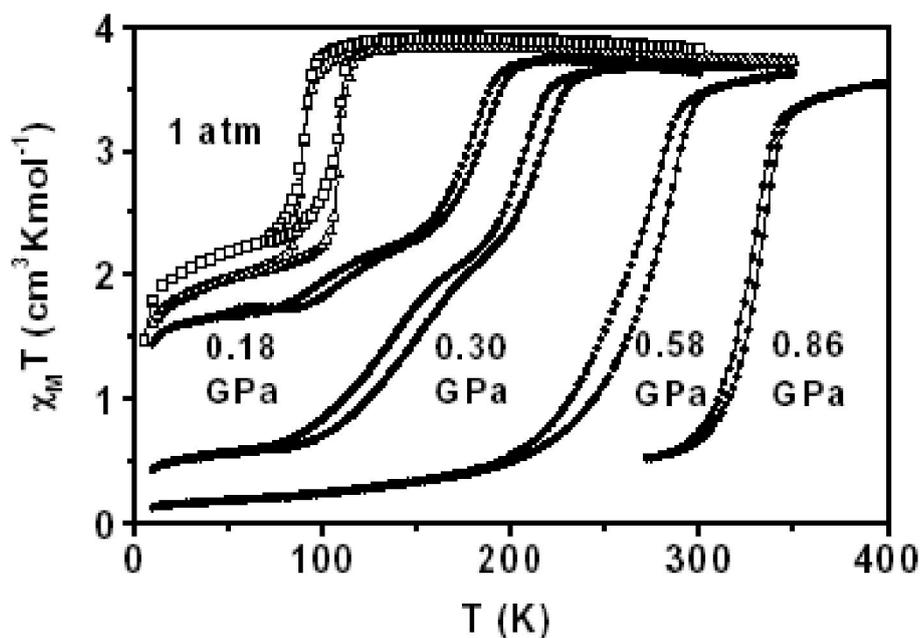


Figure 14. Variations thermiques de la susceptibilité magnétique  $\chi_M T$  en fonction de la température, à différentes pressions, pour le composé  $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

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.<sup>[73]</sup> Toutefois, des études

de spectroscopie Mössbauer réalisées sous pression sur les complexes  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{X})_2$  ( $\text{phy} = 1,10$  phénantroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone ;  $\text{X} = (\text{BF}_4)^-, (\text{ClO}_4)^-$ ) ont révélé une augmentation de la largeur de l'hystérésis.<sup>[74]</sup>

#### I-4.3. 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  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>[75]</sup> Ils observèrent un déplacement de la température de transition de -0,10 K (Figure 15). 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.<sup>[76]</sup>

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 la basse température, due à l'éclatement des niveaux d'énergie par l'effet Zeeman.

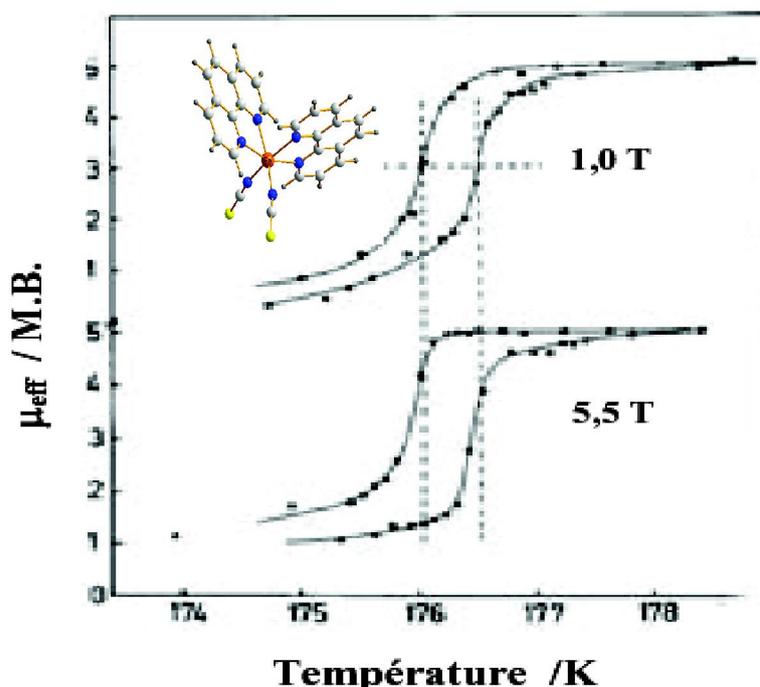


Figure 15. Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

#### I-4.4. Transition de spin induite par irradiation lumineuse :

La commutation moléculaire d'un état de spin vers un autre état sous l'action d'une perturbation lumineuse est un domaine en pleine expansion en raison notamment des applications potentielles en électronique moléculaire (stockage de l'information, affichage, capteurs, etc.). A ce jour, deux phénomènes « optiques » permettent un changement d'état de spin du Fer(II) : l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) <sup>[50]</sup> et l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change). <sup>[51]</sup>

##### I-4.4.1. L'effet LIESST (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*) :

Ce phénomène de commutation photo-induite a été observé tout d'abord en phase liquide par McGarvey et Lawthers en 1982. La première étude en phase solide remonte donc aux travaux de Decurtins en 1984. <sup>[50]</sup>

Il a montré que l'irradiation du composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltétrazole) par une lumière verte ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) à basse température (20 K) provoque une transition de spin BS  $\rightarrow$  HS, avec une durée de vie très élevée pour l'état HS, supérieure à  $10^6 \text{ s}$ . Comme le complexe reste bloqué dans l'état HS après l'irradiation, cet effet est appelé «*Light-Induced Excited Spin State Trapping*» ou *LIESST*. L'explication proposée pour ce phénomène est la suivante : l'irradiation provoque une transition autorisée de spin de l'état  $^1\text{A}_1$  vers l'état  $^1\text{T}_1$  (Figure 16). Ce dernier a une durée de vie de quelques secondes. Cependant il peut subir une double conversion intersystème qui lui permet de se désexciter vers un état intermédiaire  $^3\text{T}_1$  puis vers l'état  $^5\text{T}_2$ . À basse température, la relaxation  $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  est bloquée, le complexe est piégé dans l'état HS. Il est donc possible d'inverser quantitativement les populations des états BS et HS par pompage optique. Le complexe peut ensuite repasser à l'état BS si la température croît au-delà de 50 K (relaxation non radiative  $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ ) ou s'il est irradié par une lumière rouge ( $\lambda = 820 \text{ nm}$ ), auquel cas on parle d'effet *Reverse-LIESST* ( $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E} \rightarrow ^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$ ). <sup>[77]</sup>

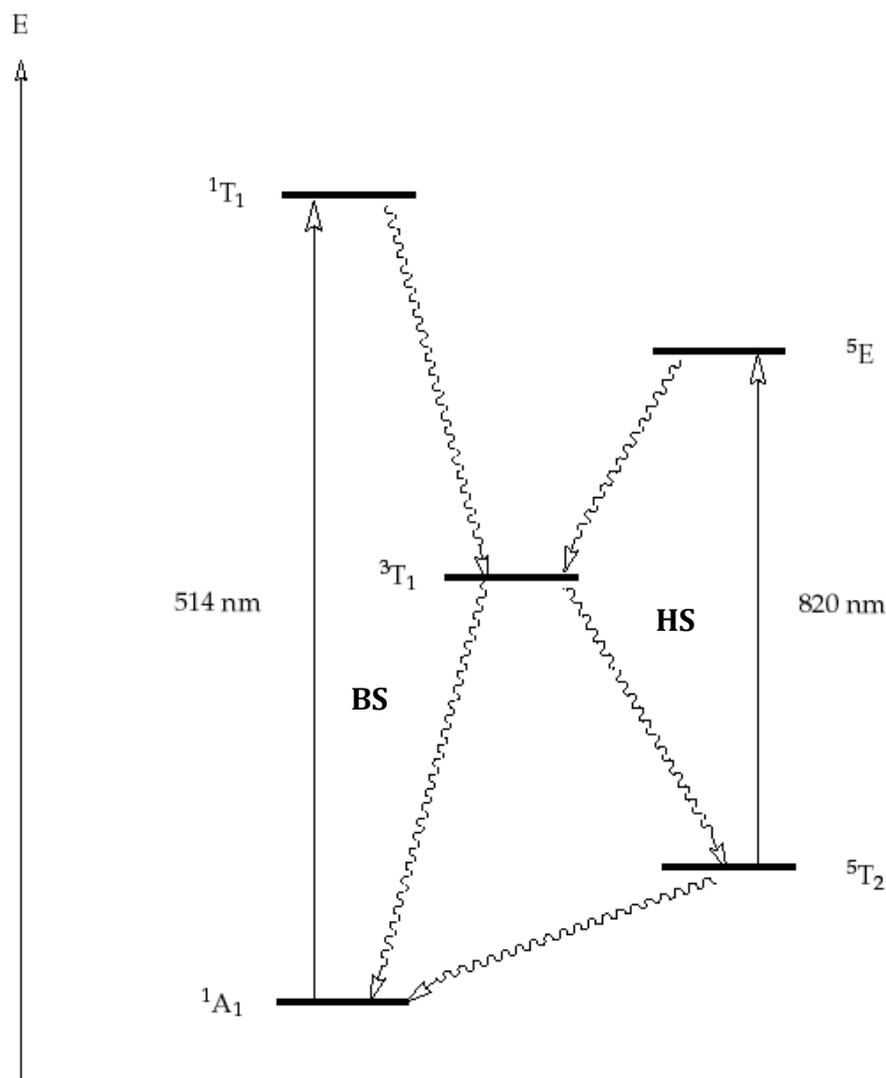
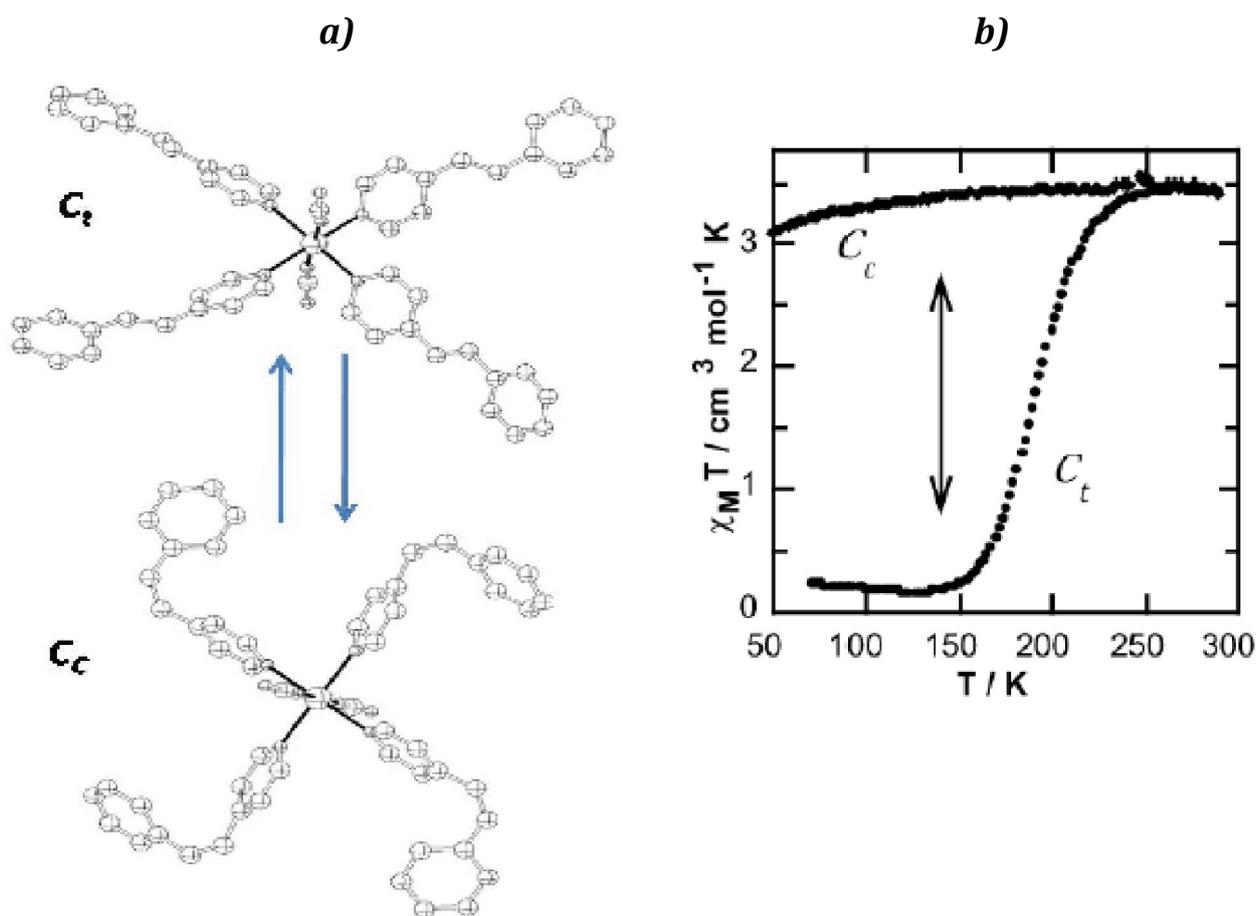


Figure 16. Diagramme de Jablonski pour les effets LIESST et Reverse-LIESST.

#### I-4.4.2. L'effet LD-LISC (*Ligand Driven - Light Induced Spin Crossover*) :

L'effet *LD-LISC* (*Ligand Driven - Light Induced Spin Crossover*) a été introduit par Zarembowitch *et al.*,<sup>[51,78]</sup> en 1992 avec l'ambition de mener à la synthèse de matériaux photo-commutables à des températures plus élevées que celles permises par l'effet *LIESST*. L'irradiation d'un composé à la longueur d'onde correspondant à la réaction d'isomérisation chimique du ligand permet de modifier le champ du ligand et donc le comportement magnétique du complexe.<sup>[78]</sup> Ces études utilisent la photo-isomérisation *cis-trans* de l'entité C=C incorporée à un ligand coordonné à un centre Fe(II). La première réaction mise en œuvre dans le but d'observer un effet *LD-LISC* a été la photo-isomérisation *cis-trans* du ligand 4-styrylpyridine (Figure 16).<sup>[79]</sup>



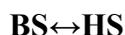
**Figure 17. a) Structure cristallographique des complexes  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ . b) Propriétés magnétiques associées à ces deux complexes.**

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  présente une TS centrée autour de 208 K alors que le complexe  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  reste à HS de 10 à 300 K. Cette différence de propriété magnétique est attribuée au changement des propriétés structurales du ligand qui influent directement sur le champ des ligands. Le champ du ligand *trans* 4-styrylpyridine est ainsi plus fort que celui de l'isomère *cis*.

En résumé, différents phénomènes physiques sont capables d'induire une transition de spin. Ce sont principalement une modification de température, de pression, une exposition à un champ magnétique ou à une irradiation lumineuse. Ces paramètres extérieurs modifient le comportement magnétique des composés à transition de spin, mais comme nous allons le voir les interactions intermoléculaires entre les sites magnétiques, en particulier à l'état solide, jouent également un rôle fondamental. Ce sont en effet elles qui déterminent la coopérativité des systèmes à transition de spin, et donnent à la transition l'un ou l'autre des caractères déjà décrits.

## I-5. Approche thermodynamique de la transition de spin :

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



Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ .  $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$  et  $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$  sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système.

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S$$

Les variations d'enthalpie,  $\Delta H$ , et d'entropie,  $\Delta S$ , se décomposent en deux contributions ; l'une électronique ( $\Delta H_{\text{él}}$  et  $\Delta S_{\text{él}}$ ) et l'autre vibrationnelle ( $\Delta H_{\text{vib}}$  et  $\Delta S_{\text{vib}}$ ).

La variation d'enthalpie,  $\Delta H$ , très variable avec les composés, peut être en première approximation, directement reliée à la contribution électronique  $\Delta H_{\text{él}}$ .<sup>[80,81]</sup>

La variation d'entropie,  $\Delta S$ , est la somme de deux contributions, d'une part électronique ( $\Delta S_{\text{él}}$ ) et d'autre part vibrationnelle ( $\Delta S_{\text{vib}}$ ).<sup>[82,83]</sup> La variation d'entropie d'origine électronique ( $\Delta S_{\text{él}}$ ) est la somme des contributions tenant compte, respectivement, des changements de spin ( $\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$ ) et de moment orbital ( $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$ ). Cette contribution orbitale est généralement négligée du fait de l'abaissement de la symétrie autour de l'ion Fe(II). Globalement,  $\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R[\ln\{(2S+1)_{\text{HS}}/(2S+1)_{\text{BS}}\}] = R \ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1}$ . La contribution d'origine électronique étant constante, seule la contribution d'origine vibrationnelle ( $\Delta S_{\text{vib}}$ ) influe sur la variation totale de l'entropie.

$\Delta G$  est positif lorsque la forme bas spin est stabilisée et négatif lorsque la forme haut spin est stabilisée. Il existe donc une température d'équilibre notée  $T_{1/2}$  où  $\Delta G$  s'annule c'est-à-dire, les enthalpies libres des formes BS et HS sont égales. La température de transition  $T_{1/2}$  est donc définie par :

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$$

A cette température  $T_{1/2}$ , il y a autant d'entités BS que d'entités HS ( $\Delta G = 0$ ). En dessous de  $T_{1/2}$ , ( $\Delta G > 0$ ),  $\Delta H$  est supérieur à  $T\Delta S$ , le facteur enthalpique domine et la forme BS est stable. Par contre, au dessus de  $T_{1/2}$ , ( $\Delta G < 0$ ),  $\Delta H$  est inférieur à  $T\Delta S$ , le facteur entropique domine et la forme HS est stable (voir Figure 17). Le produit  $T\Delta S$  augmente avec la température d'où la stabilisation de l'état HS à haute température. Il en découle que la transition de spin

thermo-induite est un processus moléculaire piloté par l'entropie, à l'image de toutes les transitions thermiques.

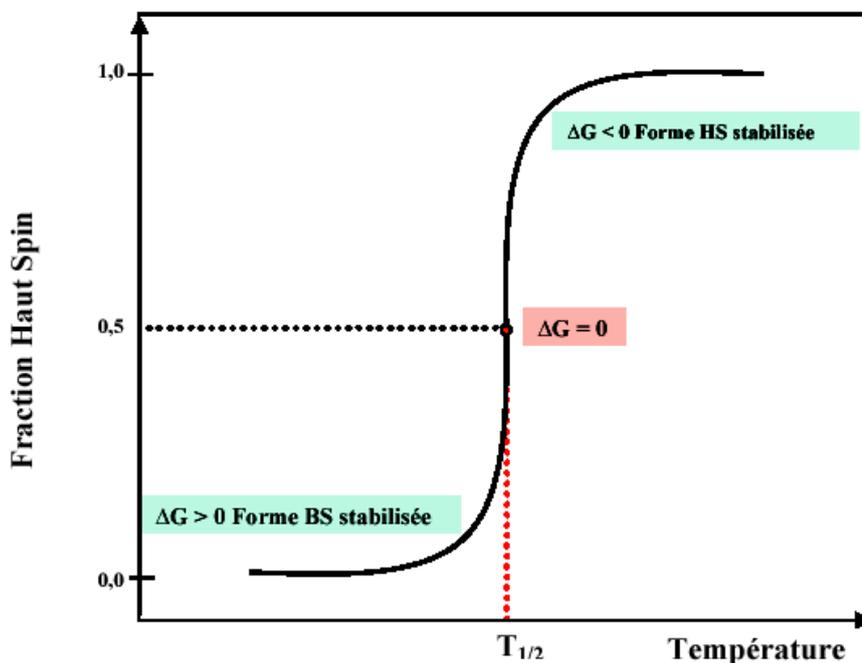


Figure 18. Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

#### I-6. 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-6.1. Effet des ligands :

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

La première stratégie consiste à jouer sur la nature du co-ligand neutre. En effet, le choix du co-ligand est crucial car il influe sur le champ de ligands et permet d'obtenir un champ intermédiaire favorisant l'existence d'une transition de spin. L'étude des composés à TS à base de Fe(II) montre clairement que les six atomes de la sphère de coordination sont préférentiellement des atomes d'azote.<sup>[50]</sup>

Il est aussi intéressant de jouer sur la denticité du co-ligand. La distorsion de l'octaèdre est très dépendante de la nature du ligand impliqué dans la coordination au métal. En effet, la denticité du ligand est un paramètre qui influence énormément la déformation de l'octaèdre; un ligand bidenté, possédant un angle chélate, entraîne une déformation plus importante qu'un ligand monodenté. De plus, modifier la denticité du co-ligand permet de modifier les températures  $T_{1/2}$  et T(LIESST).<sup>[49,50]</sup> Il a été montré aussi que la capacité de réorganisation, ou la souplesse du ligand, joue également un rôle important dans cette déformation.<sup>[84]</sup>

Modifier la nature du co-ligand peut permettre la création de réseaux étendus. Ainsi, il est intéressant de jouer sur les interactions intra et intermoléculaires dans les composés, également sur les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre cycles aromatiques et/ou celles de type hydrogène ou électrostatique. Aujourd'hui, l'utilisation de ligands à fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires a permis d'obtenir des édifices mononucléaires avec des hystérésis thermiques de plus de 40 K.<sup>[50,71,70,85]</sup>

Parmi les nombreuses familles de complexes étudiés à ce jour, celle faisant intervenir les ligands triazole est considérée des plus importantes. Le premier complexe issu de cette famille,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Htrz = 1,2,4-4H-triazole,  $\text{trz}^-$  = ion 1,2,4- triazolato), a été synthétisé par Haasnoot en 1977.<sup>[86]</sup> Ce composé présente une transition de spin avec une boucle d'hystérésis ( $T_{1/2} = 348$  K et  $T_{1/2} = 379$  K). Depuis, de nombreuses équipes ont synthétisé et étudié divers complexes à base de triazole se caractérisant par des hystérésis thermiques de 50 à 60 K.<sup>[57,87]</sup> Une seconde famille importante concerne les complexes à base du ligand tétrazole. Un des composés le plus étudié actuellement dans cette famille est le  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$

cité précédemment.<sup>[50]</sup> Ce composé présente une transition de spin avec une boucle d'hystérésis ( $T_{1/2} = 123$  K et  $T_{1/2} = 131$  K). Depuis, beaucoup de complexes formés de dérivés du tétrazole (ligands  $etz$ <sup>[73]</sup> ( $etz = 1$ -éthyltétrazole),  $mtz$ <sup>[88]</sup> ( $mtz = 1$ -méthyltétrazole),  $btzp$ <sup>[89]</sup> ( $btzp = 1,2$ -bis(tétrazol-1-yl)propane)) ont été décrits avec des propriétés magnétiques originales (transition de spin, boucle d'hystérésis, effet LIESST).

Enfin, une autre approche consiste à relier les atomes métalliques entre eux par des ponts chimiques. Le premier composé de ce type a été le système  $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  ( $btr = 4,4$ -bis-1,2,4-triazole) décrit par Haasnoot.<sup>[90]</sup> Ce composé présente une transition de spin très abrupte ( $T_{1/2\uparrow} = 144,5$  K et  $T_{1/2\downarrow} = 123,5$  K) avec une hystérésis de 21 K. Chaque ion Fe(II) est entouré par quatre ligands  $btr$  dans un réseau bidimensionnel. Un autre exemple est la famille des composés  $[Fe(pyrazine)-(M(CN)_4)] \cdot nH_2O$  ( $M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$ ) qui sont formés de réseaux tridimensionnels générés à la fois par les ponts pyrazine et par les anions nitrile.<sup>[57,45]</sup> Ces composés possèdent des transitions de spin avec hystérésis, le composé  $[Fe(pyrazine)(Pt(CN)_4)]$ <sup>[57]</sup> présentant, de plus, une transition centrée autour de la température ambiante.

En conclusion, il apparaît clairement que la nature des ligands et des co-ligands joue un rôle très important pour l'obtention des systèmes très coopératifs à transition de spin.

### **I-6.2. Effet des contre-ions :**

Les complexes du Fer(II) non chargés possèdent des ligands anioniques directement coordonnés au métal. Bien entendu, la nature de ceux-ci modifie les propriétés magnétiques du composé. Mais pour les composés chargés, les contre-ions, non directement coordonnés, jouent aussi un rôle important. En effet ils modifient l'empilement cristallin en fonction de leur taille et de leur capacité à former des liaisons intermoléculaires, ce qui influence grandement les propriétés magnétiques du composé. La modification du contre-ion peut entraîner un déplacement de  $T_{1/2}$ , comme l'illustre l'étude de la série de complexes  $[Fe(4\text{-amyl-trz})_3](A_2)$  avec  $A = ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ , triflate ou  $p$ -toluènesulfonate.<sup>[91]</sup> Les courbes de susceptibilité magnétique de ces composés sont représentées dans la figure 19. Le passage du perchlorate au paratoluènesulfonate entraîne une remontée de  $T_{1/2}$  de près de 150 K. La transition est également plus graduelle dans cette famille avec l'ion  $ClO_4^-$  qu'avec les autres ions. Une corrélation entre rayon du contre anion et  $T_{1/2}$  a également été mise en évidence pour dans la famille de complexes polynucléaires triazoliques  $[Fe(hyetrz)_3](X)_2 \cdot xH_2O$  ( $hyetrz = 4$ -(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole,  $X = Cl^-, NO_3^-, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-$ ).<sup>[92]</sup>

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

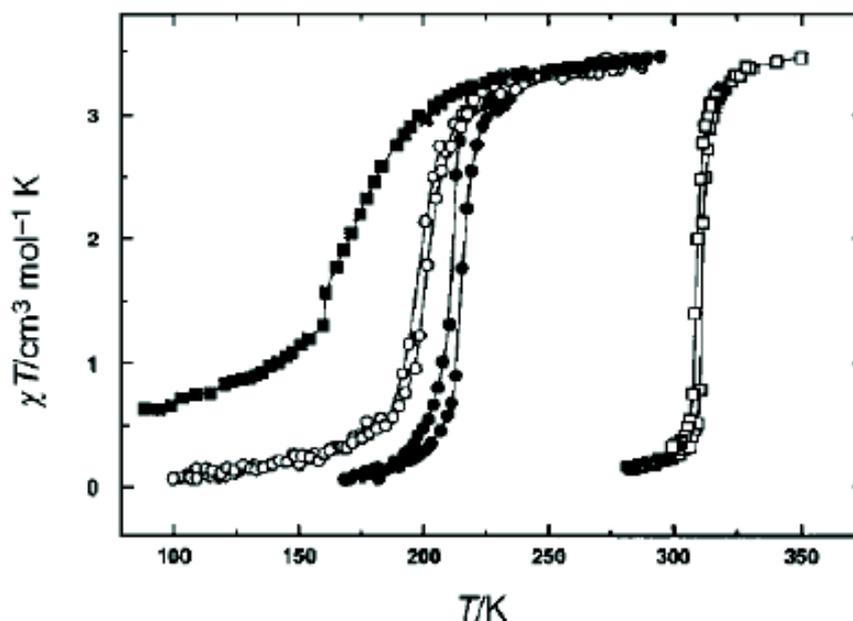


Figure 19. Courbes de susceptibilité magnétique pour les composés  $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$   
 $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  (■),  $\text{BF}_4^-$  (○), triflate (●), p-toluènesulfonate (□).

### I-6.3. Effet des solvants :

Le choix du solvant de synthèse est aussi un paramètre à prendre en compte lors de la synthèse de complexes. Il a un rôle bien entendu pour les complexes que l'on veut utiliser en solution, mais aussi pour les composés cristallisés. En effet les molécules de solvant de cristallisation sont partie intégrante de l'empilement cristallin. Elles influencent directement les propriétés magnétiques du composé *via* les interactions intermoléculaires même si elles ne sont pas directement coordonnées. Du reste, elles aussi modifient l'empilement cristallin en fonction de leur encombrement stérique. Une illustration de ce fait est fournie par le composé polymérique  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})]$  (cddt = 2-chloro-4,6-bis(dipyrid-2-ylamino)-1,3,5-triazine), dont les solvates ont des propriétés différentes :  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})].2\text{EtOH}$  a deux polymorphes, qui restent à haut spin pour toute température, alors que  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{cddt})].1/2(\text{CHCl}_3).(\text{H}_2\text{O})$  présente une transition de spin incomplète entre 225 et 125 K.<sup>[93]</sup>

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

#### I-6.4. Effet des substituants :

Les substitutions sur le ligand peuvent être déterminantes pour la transition de spin (TS). Des changements mineurs peuvent produire des complexes dans l'état BS ou HS ou bien présentant une TS qui, elle-même, peut différer de part le type de transition, la température de transition... Plusieurs substitutions sont par exemple possibles pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  à transition de spin. Cependant le  $[\text{Fe}(\text{mephen})_2(\text{NCS})_2]$  (me pour méthyle) est toujours dans un état HS.<sup>[94]</sup> Par contre les complexes  $[\text{Fe}(4\text{-mephen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(4,7\text{-dimephen})_2(\text{NCS})_2]$  pour lesquels les substituants ne présentent pas de barrière stérique pour la coordination, le phénomène de transition de spin existe.<sup>[54,95]</sup> De plus si les ligands  $\text{NCS}^-$  sont remplacés par des ligands à fort champ tels que les ions cyanures  $\text{CN}^-$ , le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$  sera toujours dans l'état BS, et s'ils sont remplacés par des ligands à faible champ comme les ions chlorures  $\text{Cl}^-$ , le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]$  sera toujours dans l'état HS.<sup>[96]</sup> Pour une substitution des ligands  $\text{NCS}^-$  par des ligands  $\text{NCSe}^-$ , le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  aura une température de transition plus haute que celle du complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . En conclusion, Les propriétés magnétiques des complexes dépendent bien entendu du champ créé par les ligands, comme nous venons de le voir. Cependant l'écart énergétique entre les états fondamentaux HS et BS n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Les rapports entre force du champ des ligands et énergie d'appariement des spins sont très sensibles à de faibles perturbations dans l'environnement du métal. Pour cette raison, toutes les molécules qui interviennent dans l'empilement cristallin peuvent avoir une influence cruciale sur la transition de spin. C'est le cas entre autres du contre-ion, et des molécules de solvant de cristallisation.

#### I-7. 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.<sup>[97,98]</sup>
- ▶ La **spectrométrie Mössbauer**<sup>[99]</sup> 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.<sup>[100]</sup>
- ▶ Les **mesures de réflectivité ou d'absorption optique** sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la TS.<sup>[101]</sup>
- ▶ 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.<sup>[102]</sup>

## I-8. Bibliographie :

- [1] Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 259; Cambi, L.; Cagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei.* **1931**, *13*, 809; Cambi, L.; Szego, L.; Cagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei.* **1932**, *15*, 266; Cambi, L.; Szegö, L.; Cagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1932**, *15*, 329; Cambi, L.; Malatesta, L. *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*, 235-257.
- [3] R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2688.
- [4] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 538–542.
- [5] R.C. Stoufer, D.H. Bush, W.B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732.
- [6] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- [7] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1964**, *280*, 235–257.
- [8] L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3503–3511.
- [9] S. Wang, M. Ferbinteanu, C. Marinescu, A. Dobrinescu, Q.-D. Ling, W. Huang, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9839–9851.
- [10] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1322–1323.
- [11] J. Jubb, L. F. Larkworthy, L. F. Oliver, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2045–2050.
- [12] S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. Sutter, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651–13661.
- [13] D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* **1987**, *6*, 1912–1917.
- [14] J. S. Judge, W. A. Baker Jr., *Inorganica Chim. Acta* **1967**, *1*, 68–72.
- [15] S. Brooker, P. G. Plioger, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 408–410.
- [16] U. Beckmann, S. Brooker, C. V. Depree, J. D. Ewing, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2003**, 1308–1313.
- [17] S. Hayami, M. R. Karim, Y. H. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 683–696.
- [18] W. Klaui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 700–700.
- [19] K. M. Barkigia, N. Y. Nelson, M. W. Renner, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8643–8646.

- [20] M. Ishida, Y. Naruta, F. Tani, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2651.
- [21] Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1; Decurtins, S.; Gütlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174; Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H. *Chem. Comm.* **1985**, 430.
- [22] Zarembowitch, J.; Roux, C. *Brevet Français*, 9205928 : **1992**.
- [23] Schläfer, H. L.; Gliemann, G. *Basic principles of ligand field theory*, Wiley-Interscience. **1969**, 60; Jørgensen, C. K. *Thèse de l'université de Copenhague*, **1957**; König, E.; Madeja, K. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [24] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- [25] E. König, *Struct. Bond.* **1991**, 76, 51; P. Gütlich, Y. Garcia, H. Spiering, *Magnetism: molecules to materials IV*; Miller, J. S.: Wiley-CH, **2003**.
- [26] G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, S. Pillet, C. Lecomte, J.F. Letard, *Chem. Commun.* **2009**, 3404–3406.
- [27] K. Hosoya, T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takeda, J.-F. Meunier, G. Molnar, A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1682–1688.
- [28] K. Yoshida, T. Kosone, C. Kanadani, T. Saito, T. Kitazawa, *Polyhedron* **2011**, 30, 3062–3066.
- [29] F.L. Yang, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 911–917.
- [30] A. Y. Verat, N. Ould-Moussa, E. Jeanneau, B. Le Guennic, A. Bousseksou, S. A. Borshch, G. S. Matouzenko, *Chem. – Eur. J.* **2009**, 15, 10070–10082
- [31] C. J. Adams, M. C. Munoz, R. E. Waddington, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10633–10642.
- [32] X. Zhang, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Letard, B. Doudin, Z. Zhang, J. Wang, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23291–23296.
- [33] A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet, M. Carmen Munoz, *Chem. Commun.* **2004**, 1390–1391.
- [34][34] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [35] T. M. Pfaffeneder, S. Thallmair, W. Bauer, B. Weber, *New J. Chem.* **2011**, 35, 691–700.
- [36] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 745–752.

- [37] J. Olguin, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203–240.
- [38] A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, H. A. Goodwin, P. Gutlich, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 026011.
- [39] G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, S. Pillet, C. Lecomte, J.-F. Letard, *Chem. Commun.* **2009**, 3404–3406.
- [40] E. Rentschler, C. von Malotki, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 3646–3653.
- [41] D. Muller, C. Knoll, B. Stoger, W. Artner, M. Reissner, P. Weinberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 984–991.
- [42] K. Nishi, S. Arata, N. Matsumoto, S. Iijima, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1517–1523.
- [43] L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2554–2556.
- [44] L. Zhang, G.-C. Xu, Z.-M. Wang, S. Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1043–1048.
- [45] S. M. Nelson, P. D. A. McIlroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 991–995.
- [46] S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayashi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3240–3242.
- [47] 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.
- [48] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121.
- [49] Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2003**, *B59*, 479.
- [50] Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97.
- [51] Sorai, M.; Seki, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, *33*, 575.
- [52] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- [53] Genre, C.; Jeanneau, E.; Bousseksou, A.; Luneau, D.; Borshch, S. A.; Matouzenko, G. S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 697.
- [54] König, E.; Ritter, G. *J. Solid. State. Comm.* **1976**, *18*, 279.
- [55] Sorai, M.; Ensling, J.; Hasselbach, K. M.; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1977**, *20*, 197.
- [56] Van Koninghsruggen, P. J.; Garcia, Y.; Coddjovi, E.; Lapouyade, R.; Kahn, O.; Fournès, L.; Rabardel, L. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2069.
- [57] Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069.

- [58] Zelentsov, V. V. *Sov. Sci. Rev B. Chem.* **1981**, *81*, 543.
- [59] Köppen, H.; Müller, E. W.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gütllich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348.
- [60] 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.
- [61] Petrouleas, V.; Tuchagues, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21.
- [62] Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J. F. *Chem. Comm.* **2009**, 3404.
- [63] Bousseksou, A.; Constant-Macuada, H.; Varret, F. *J. Phys. I Fr.* **1995**, 747.
- [64] Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gütllich, P.; Létard, J. F.; Bouhedja, Y. Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Gütllich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *23*, 235.
- [65] Bargeron, C. B.; Avinor, M.; Drickamer, H. G. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1338.
- [66] Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- [67] Long, G. J.; Hutchinson, B. B. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 608.
- [68] Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Lapouyade, R.; Fournès, L.; Rabardel, L.; Kahn, O.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütllich, P. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2426.
- [69] Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Schmitt, G.; Gütllich, P. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104 B*, 5046.
- [70] 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.; Grünstedel, 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.
- [71] Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Levchenko, G.; Fitzsimmons, B.; Gütllich, P. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108 B*, 77203.
- [72] Molnár, G.; Guillon, T.; Ould Moussa, N.; Rechinat, L.; Kitazawa, T.; Nardone, M.; Bousseksou, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 152.
- [73] Hinek, R.; Spiering, H.; Gütllich, P.; Hauser, A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1435.
- [74] Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838.
- [75] Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütllich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 503.
- [76] Bousseksou, A.; Nègre, N.; Goiran, M.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P.; Boillot, M.; Boukheddaden, K.; Varret, F. *Eur. Phys. J.* **2000**, *13 B*, 451.

- [77] Vos, G.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Van der Kraan, A. M.; de Vaal, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2905.
- [78] Zarembowitch, J.; Roux, C.; Boillot, M. L.; Claude, R.; Itie, J. P.; Polian, A.; Bolte, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *234*, 247; Boillot, M. L.; Sour, A.; Delhaès, P.; Mingotaud, C.; Soyer, H. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 47.
- [79] Roux, C.; *Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay*, **1992**; Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273.
- [80] Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E. *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 173.
- [81] Gütlich, P. *Structure and Bonding (Berlin)*. **1981**, *44*, 83.
- [82] Sorai, M.; Seki, S. *J. Phys. Chem. Solids*. **1974**, *35*, 555.
- [83] Tuchagues, J. P.; Bousseksou, A.; Molnár, G.; McGarvey, J. J.; Varret, F. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 85.
- [84] Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2005**, *B61*, 25.
- [85] Buchen, T.; Gütlich, P.; Sugiyarto, K. H.; Goodwin, H. A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134; Ritter, G.; König, E.; Irlér, W.; Goodwin, H. A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 224; Zhong, Z. J.; Tao, J.Q.; Yu, Z.; Chun-Ying, D.; Yong-Jian, L.; Xiao-Zeng, Y. *Dalton Comm.* **1998**, 327; Létard, J. F.; Guionneau, P.; Codjovi, E.; Lavastre, O.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861.
- [86] Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 1421.
- [87] Kahn, O.; Jay Martinez, C. *Science*. **1998**, *279*, 44; Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718; Kahn, O.; Codjovi, E. *Phil. Trans. R. Soc.* **1996**, *354 A*, 359.
- [88] Adler, P.; Poganiuch, P.; Spiering, H. *Hyperfine Interact.* **1989**, *52*, 47; Kusz, J.; Spiering, H.; Gütlich, P. *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 229; Roubeau, O.; Stassen, A. F.; Gramage, I. F.; Codjovi, E.; Linares, J.; Varret, F.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Polyhedron*. **2001**, *20*, 1709.
- [89] Van Koningsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Kahn, O.; Fournès, L.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Moscovici, J.; Provost, K.; Michalowicz, A.; Renz, F.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1891; Quesada, M.; Kooijman, H.; Gamez, P.; Sanchez Costa, J.; van Koningsbruggen, P. J.; Weinberger, P.; Reissner, M.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Dalton Trans.* **2007**, 5434.
- [90] Vreugdenhil, W.; Van Diemen, J. H.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Van der Kraan, A. M.; Kahn, O.; Zarembowitch, J. *Polyhedron*. **1990**, *9*, 2971.
- [91] Roubeau, O.; Alcazar Gomez, J. M.; Balskus, E.; Kolnaar, J. J. A.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 144.

- [92] Garcia, Y.; Van Koningsbruggen, P. J.; Lapouyade, R.; Rabardel, L.; Kahn, O.; Wiczorek, M.; Bronisz, R.; Ciunik, Z.; Rudolf, M. L. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série Iic.* **1998**, 523.
- [93] Neville, S. M.; Leita, B. A.; Offermann, D. A.; Duriska, M. B.; Moubaraki, B.; Chapman, K. W.; Halder, G. J.; Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1073.
- [94] König, E.; Ritter, G.; Madeja, K.; Rosenkranz, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 2877.
- [95] König, E.; Ritter, G.; Irlner, W.; Kanellakopoulos, B. *J. Phys. Solid State Phys.* **1977**, 10 C, 603.
- [96] Madeja, K.; König, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 377.
- [97] König, E. *Structure and Bonding*; **1991**, 76, 51.
- [98] Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [99] Greenwood, M. N.; Gibb, T. G. *Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London*, **1971**.
- [100] Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembovitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152.
- [101] Morscheidt, W.; Jeftic, J.; Codjovi, E.; Linares, J.; Bousseksou, A.; Constant-Machado, H.; Varret, F. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, 9, 1311.
- [102] Linert, W.; Grunert, M.; Koudriavtsev, A. B. *Isokinetic and Isoequilibrium Relationships in Spin Crossover Systems, III*, 104.

**Chapitre II :**  
**Complexes de Fe(II) à base de monoanion et**  
**de co-ligand neutre:**  
**Etude du système [Fe(bpym)<sub>2</sub>(tcnopr)<sub>4</sub>]**

## II. Synthèse et caractérisation de matériau moléculaire à base de l'anion 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxypropénure de potassium et de co-ligand 2,2'-bipyrimidine [Fe(bpym)<sub>2</sub>(tcnopr)<sub>4</sub>]

### II.1. Introduction

Plusieurs complexes présentant une transition de spin formés de ligands anioniques et de co-ligands neutres ont été rapportés par la bibliographie. Principalement les dérivés de Fe(II) faisant intervenir des ligands anioniques et des co-ligands neutres ont été très étudiés en raison de leurs propriétés magnétiques originales.<sup>[1-6]</sup> Cependant, les complexes étudiés à ce jour sont limités à ceux obtenus avec des monoanions simples comme NCS<sup>-</sup> [3,6], NCS<sup>-</sup> [3,6], dca<sup>-</sup> [5] (anion dicyanamide) et TCNQ<sup>-</sup> [2] (anion 7,7',8,8'-tétracyanoquino diméthane).

Pour bien comprendre ces systèmes et afin de mieux appréhender les caractéristiques structurales permettant le phénomène de transition de spin, nous avons envisagé de remplacer ces anions simples par un monoanion plus complexe possédant plusieurs groupements nitrile et un système  $\pi$  conjugué potentiellement pontant. Dans ce cadre nous avons envisagé l'étude du système ternaire Fe(II)/L/moanoanion. A cet effet nous avons choisi d'utiliser un ligand bis-chélate qui pourra facilement connecter deux centres métalliques, pour conduire à un dérivé dans lequel la valeur du champ de ligand est bien adaptée à l'apparition du phénomène de transition de spin. Dans cette étude, notre choix s'est porté sur le monoanion tcnopr<sup>-</sup> (schéma 1a) avec le ligand bpym (schéma 1b) pour tenter de concevoir un nouveau système polymérique de Fe(II) à transition de spin. Ainsi, l'étude du système Fe(II)/bpym/tcnopr<sup>-</sup> fera l'objet de ce chapitre.

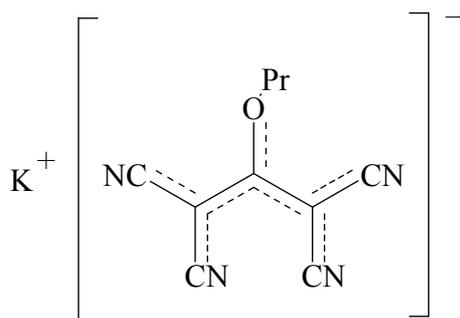
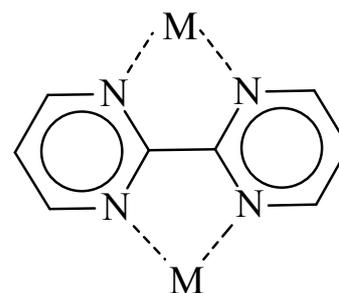


Schéma 1. a) Anion polynitrile Ktcnopr.

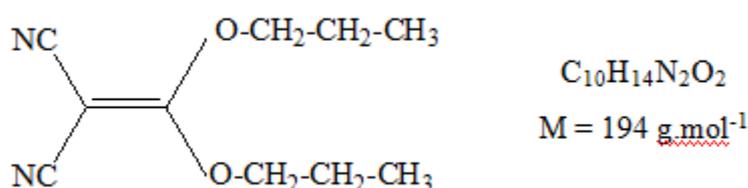


b) Ligand bpym bischélate

## II.2. Synthèse

### 1.1.1 II.2.1. Synthèse de l'acétal 1,1-dipropoxy-2,2-dicyanoéthylène (NC)<sub>2</sub>C=C(OPr)<sub>2</sub>

Une solution de tétracyanoéthylène (3,2 g ; 25 mmol) et d'urée (0,5 g ; 8 mmol) dans 20 mL de propanol est mise sous agitation continue 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 MgSO<sub>4</sub>, puis filtrées et évaporées. Le produit obtenu se présente sous forme d'une huile orange. On obtient 3,4 g de produit (rendement 70%).



**Données infrarouge ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3446L, 2975F, 2883F, 2266f, 2225F, 2172m, 1559F, 1764m, 1745m, 1698m, 1553F, 1437F, 1328F, 1230F, 1175F, 1138m, 1101m, 1050F, 962m, 927m, 898m, 791m, 718m, 684m, 552m, 456f.

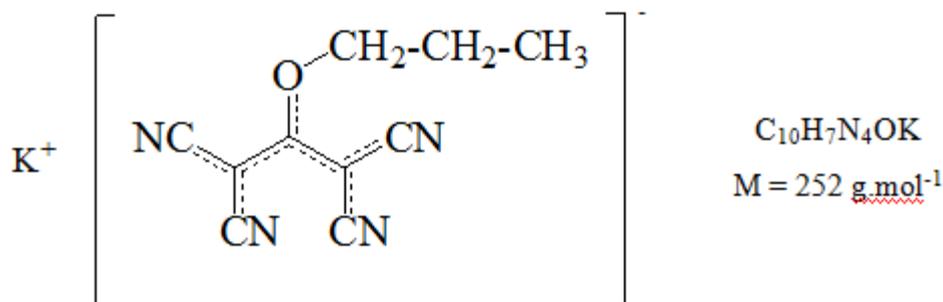
**Données RMN <sup>1</sup>H dans l'acétonitrile deutéré ( $\delta$  en ppm):** 0,97 (triplet, 3H) ; 1,8 (massif, 2H) ; 4,45 (triplet, 2H).

**Données RMN <sup>13</sup>C dans l'acétonitrile deutéré ( $\delta$  en ppm):** 10,2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 22,99 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 43,85 (C(CN)<sub>2</sub>) ; 75,97 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 114,89 (CN) ; 177,01 (C(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 1.1.2 II.2.2. Synthèse du sel 1,1,3,3-tétracyano-2-propoxypropénure de potassium (Ktcnopr)

La synthèse de l'anion se fait en suivant le protocole :

Une solution éthanolique tiède (45 mL) de malononitrile (CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>) (1,19 g, 18 mmol) et de tertiobutylate de potassium (2,03 g, 18 mmol) est ajoutée à une solution éthanolique tiède (60 mL) de dicyanoacétal ou de dicyanthioacétal désiré (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.



**Données infrarouge ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3425L, 2975m, 2940m, 2878m, 2461f, 2359f, 2225F, 2204F, 1505F, 1492F, 1450f, 1432m, 1383m, 1365m, 1349m, 1275f, 1253f, 1226f, 1183m, 1144f, 1047m, 932m, 897m, 860m, 707m, 621f, 572f, 540m, 478f.

**Données RMN  $^1\text{H}$  dans l'acétone deutéré ( $\delta$  en ppm) :** 1,1 (triplet, 3H) ; 1,75 (massif, 2H) ; 4,17 (triplet, 2H).

**Données RMN  $^{13}\text{C}$  dans l'acétone deutéré ( $\delta$  en ppm) :** 10,2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$ ) ; 23,60 ( $\text{OCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$ ) ; 46,1 ( $\text{C}(\text{CN})_2$ ) ; 76,6 ( $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ; 117,3 ( $\text{C}\underline{\text{N}}$ ) ; 182,5 ( $\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ).

### 1.1.3 II.2.3. Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{bpym})_2(\text{tcnopr})_4]$ (1)

A une solution aqueuse (5 mL) de chlorure de fer (II) anhydre (39,8 mg, 0,31 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution éthanolique (5 mL) de bpym (25 mg, 0,15 mmol). La solution devient alors rouge et nous ajoutons une solution aqueuse (10 mL) de Ktcnopr (151,0 mg, 0,63 mmol). La solution résultante rouge est filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement, à température ambiante. Au bout de quelques jours, des cristaux de couleur orange apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données infrarouges ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3424L ; 2362f ; 2242m ; 2202F ; 1653f ; 1551m ; 1577F ; 1495F ; 1432m ; 1407F ; 1362m ; 1338m ; 1261m ; 1180m ; 1105L ; 1021 m ; 933f ; 819m ; 754m ; 676f ; 667f ; 541m ; 476m.

## II.3. Caractérisations

### II.3.1. Caractérisation par IR

La spectroscopie infrarouge constitue un moyen simple et efficace pour la détermination du mode de coordination du ligand bpym dans les composés de coordination. Ainsi, la présence d'un doublet asymétrique ( $1551$  et  $1577\text{ cm}^{-1}$ ) caractérise un mode de coordination bis-chélate du co-ligand bpym dans le composé **1**. De plus, nous observons deux bandes dans la région  $2200$ - $2250\text{ cm}^{-1}$ : la première ( $2202\text{ cm}^{-1}$ ) est quasi identique à celle observée sur le spectre du sel Ktcnopr ( $2204\text{ cm}^{-1}$ ); elle peut être attribuée à des groupements CN non coordonnés. La deuxième bande, observée à  $2242\text{ cm}^{-1}$ , peut être attribuée à un ou plusieurs groupements nitrile coordonnés (tableau 1).

**Tableau 1. Fréquences de vibrations observées en spectroscopie infrarouge pour le sel Ktcnopr et pour le composé 1.**

Composés	Bandes spectrales	
	Bandes $\nu_{\text{CN}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandes de la bpym ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ktcnopr	2204 F	-
Composé <b>1</b>	2202 F 2242 m	1551 m 1577 F

### II.3.2 Caractérisation Structurale

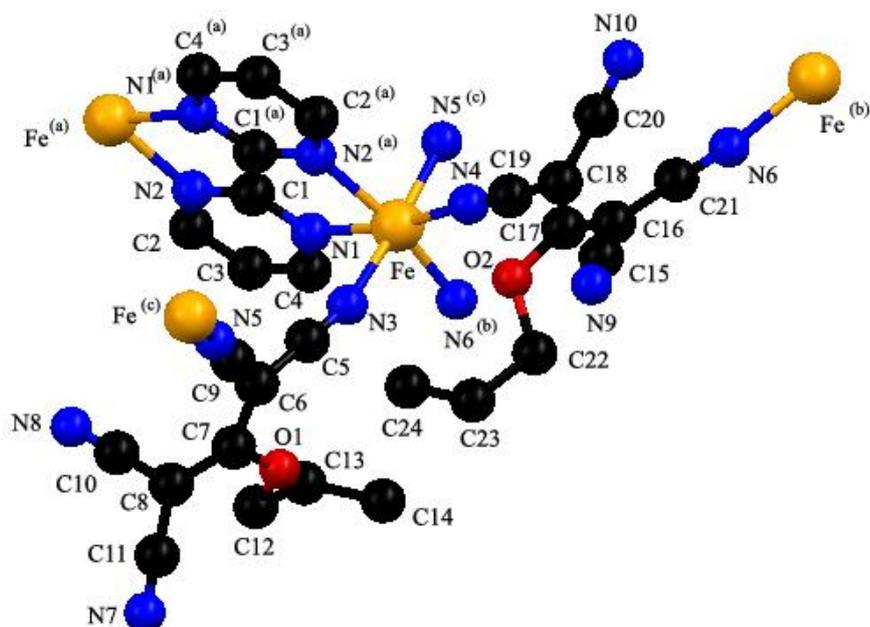
Le composé **1** a été étudié par diffraction aux rayons X et les premiers enregistrements ont été effectués à température ambiante  $298\text{K}$  et à  $100\text{K}$ . Les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents sont présentés dans le tableau 2.

Les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes de l'unité asymétrique, les longueurs et angles de liaisons des structures sont récapitulés en annexe.

**Tableau 2. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du composé 1.**

Complexes	[Fe <sub>2</sub> (bpym)(tcnopr) <sub>4</sub> ] (1)	
Formule	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1066.65	
Système	Monoclinique	
Groupe d'espace	C 2/c	
T	293 K	100 K
a (Å)	30,811(14)	30,320(11)
b (Å)	12,003(4)	11,959(3)
c (Å)	15,908(6)	15,771(6)
β (°)	116,214(5)	116,289(4)
V (Å <sup>3</sup> )	5278,2(4)	5127,6(3)
Z	4	4
R1(F)	0,0326	0,0435
R2(F <sup>2</sup> )	0,0672	0,1086
GOF	0,907	0,934

Le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique. L'unité asymétrique comporte un ion Fe(II), deux ligands tcnopr<sup>-</sup> situés en positions générales et une molécule de bpym localisée sur un centre d'inversion. Les données cristallographiques à température ambiante montrent un désordre au niveau de quatre atomes de carbone (C20, C22, C23 et C24) et d'un atome d'azote (N10) appartenant au ligand tcnopr, ces atomes sont désordonnés sur deux types de positions notés A et B. L'environnement du cation métallique présente une géométrie pseudo-octaédrique de type FeN<sub>6</sub> dans laquelle le cation métallique est coordonné à une molécule de bpym (atomes N1 et N2<sup>(a)</sup>) et à quatre anions tcnopr<sup>-</sup> (atomes N3, N4, N5<sup>(c)</sup> et N6<sup>(b)</sup>) (Figure1).



**Figure 2. Environnement du cation métallique Fe(II) dans le composé (1), positions équivalentes : (a) :  $1-x, -y, -z$ , (b) :  $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ , (c) :  $x, -y, -1/2+z$ .**

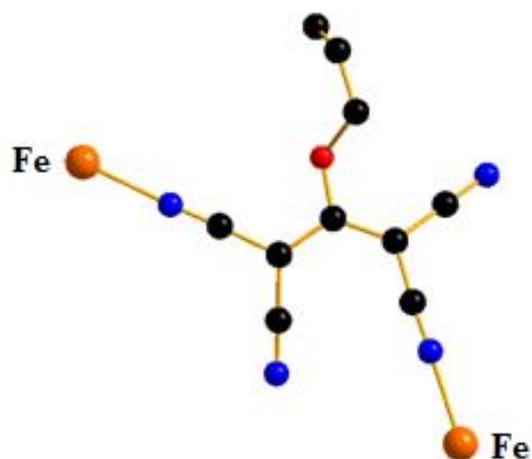
L'examen des données structurales à température ambiante révèle que la moyenne des six liaisons Fe-N (2,150(2) Å) est de même ordre de grandeur que celle attendue pour le cation Fe(II) à HS. [7,8] Les plus longues distances Fe-N (2,236(2) et 2,222(2) Å) (tableau 3) correspondent à celles qui font intervenir les deux atomes d'azote liés au co-ligand bpy (Fe-N1 et Fe-N2), elles sont de même ordre que celles observées dans les complexes Fe(II)-bpy-Fe(II) di- et poly-nucléaires (2,191-2,316 Å). [9,10]

La comparaison des données structurales à température ambiante et à 100 K montre une diminution de la distance moyenne Fe-N (2,150(2) Å à 298 K et 2,100(3) Å à 100 K) avec une variation de l'ordre de 0,05 Å. Ce raccourcissement des distances Fe-N, induit une diminution du volume de la sphère de coordination de l'ion Fe(II). Cette variation s'accompagne également d'une variation de la distorsion de la géométrie du polyèdre de coordination comme le révèle le paramètre  $\Sigma$  (45°) à 298K et 40°) à 100K). Ces observations suggèrent la présence d'une transition de spin dans le dérivé **1**. Cependant, la valeur moyenne des distances Fe-N (2,100(4) Å) observée à 100 K indique que la transition de spin est partielle à cette température. La valeur peu élevée du paramètre  $\Sigma$  suggère une contrainte exercée sur la sphère de coordination du métal relativement modérée. Cette observation est en accord avec la présence d'un seul groupement polydentate coordonnant le Fer. [11,12]

**Tableau 3. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe (1).**

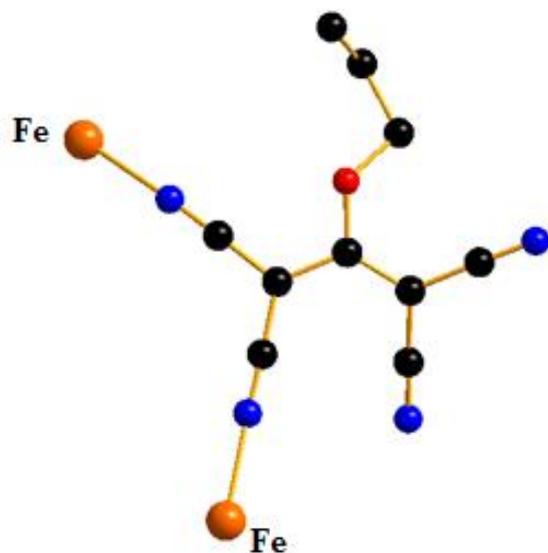
		Température	
		293 K	100 K
Distance (Å)	Fe-N1	2,236(2)	2,169(3)
	Fe-N2	2,222(2)	2,162(3)
	Fe-N3	2,138(2)	2,098(3)
	Fe-N4	2,084(2)	2,039(4)
	Fe-N5	2,142(2)	2,094(4)
	Fe-N6	2,092(2)	2,044(4)
	<Fe-N>	<b>2,150(2)</b>	<b>2,100(3)</b>
Angle (°)	N4 Fe N6	100,21(9)	98,98(13)
	N4 Fe N3	91,33(9)	91,15(12)
	N6 Fe N3	92,54(9)	92,22(13)
	N4 Fe N5	89,58(9)	89,24(12)
	N6 Fe N5	91,58(8)	91,65(12)
	N4 Fe N2	94,76(8)	93,91(12)
	N3 Fe N2	84,79(8)	85,25(12)
	N5 Fe N2	90,80(8)	90,75(11)
	N6 Fe N1	91,08(8)	91,12(12)
	N3 Fe N1	89,86(8)	89,93(12)
	N5 Fe N1	88,39(8)	88,98(11)
	N2 Fe N1	74,04(7)	76,06(11)
	$\Sigma$	<b>45 (1)</b>	<b>40 (1)</b>

Dans ce cas la bpym adopte un mode de coordination bis-chélate. Les quatre ligands tcno<sup>2-</sup> interviennent, quant à eux, avec un mode de coordination pontant (figure 2). Ces modes de coordination pontants engendrent la structure tridimensionnelle (3D) représentée sur la figure 5. Cette structure 3D complexe peut être décrite simplement de la manière suivante : les entités dinucléaires Fe(II)-bpym-Fe(II) sont connectées de part et d'autre par deux ligands tcno<sup>2-</sup> cristallographiquement équivalents (figure 2) pour générer le plan bidimensionnel (2D) présenté sur la figure 4.



**Figure 3. Mode de coordination du ligand  $\text{tenopr}^-$  dans le plan 2D du composé (1)**

Ces plans sont liés de part et d'autres par les deux autres ligands  $\text{tenopr}^-$  cristallographiquement équivalents (figure 3) pour générer la structure 3D représentée sur la figure 5.



**Figure 4. Mode de coordination du ligand  $\text{tenopr}^-$  liant les plans 2D du composé (1).**

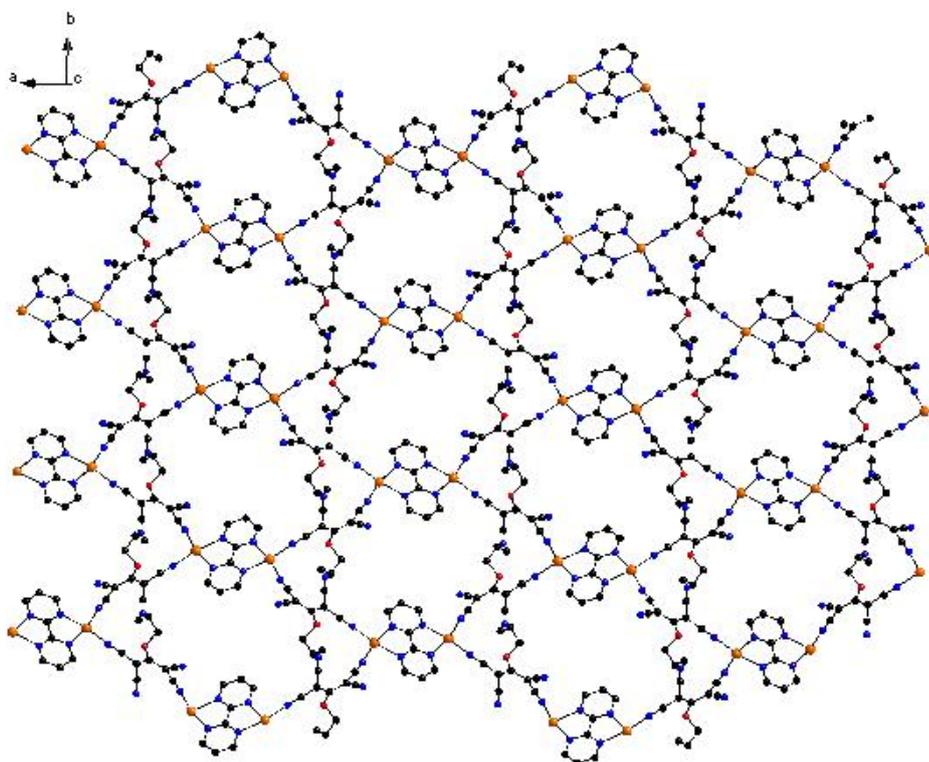


Figure 5. Représentation du plan 2D du composé (1)

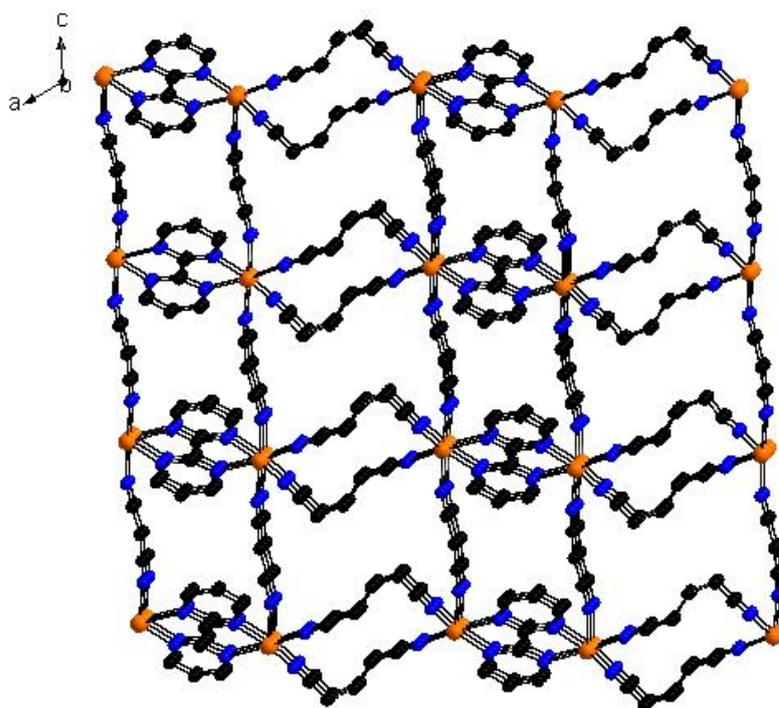
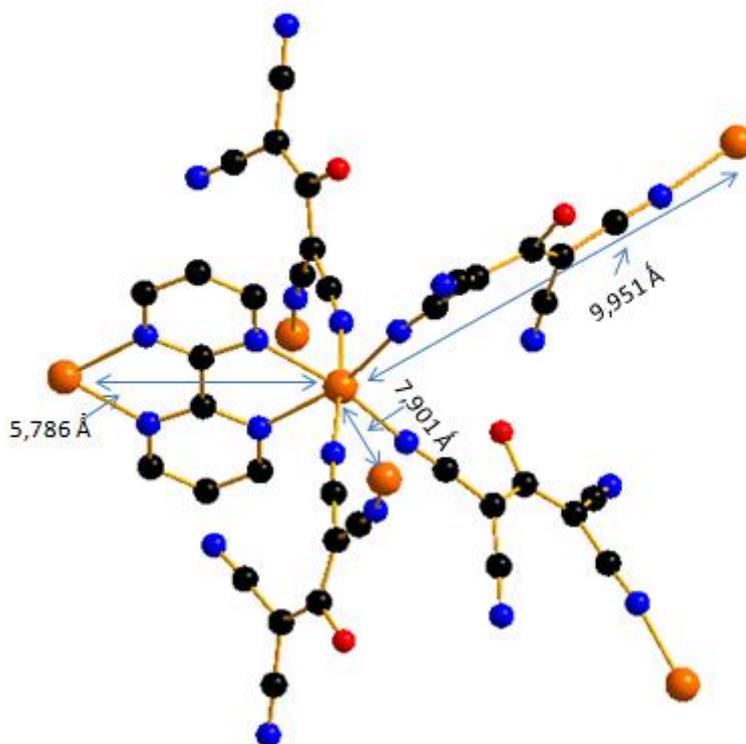


Figure 6. Représentation du réseau 3D du composé (1) (les groupements CN non coordonnés et les groupements O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ont été omis pour plus de clarté).

La figure 6 montre clairement que chaque cation Fe(II) est connecté à cinq atomes de Fe(II) voisins. On peut distinguer trois distances Fe...Fe différentes : la plus courte (5,786 Å) via le co-ligand bis-chélate bpym et les deux autres, plus longues, via le simple pont  $\mu_2$ -tcnopr<sup>-</sup> [Fe(CN-C-CN)Fe] (7,901 Å) et le pont  $\mu_2$ -tcnopr<sup>-</sup> [Fe(CN-CCC-CN)<sub>2</sub>Fe](9.951 Å).



**Figure 7. Environnement du cation métallique Fe(II) et distances Fe-Fe dans le composé (1)**

#### 1.1.4 II. 3.3. Photocristallographie à basse température

Les structures cristallines du composé (1) ont été enregistrées à 10K sous irradiation continue (10K irradié) et à 10 K après relaxation (10K relaxé) afin d'étudier respectivement les caractéristiques structurales des états photoinduits et non excités à très basse température. Les données structurales et les résultats d'affinement les plus pertinents sont présentés dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du dérivé (1) à différentes températures.**

Complexes	[Fe <sub>2</sub> (bpym)(tcnopr) <sub>4</sub> ] (1)			
Formule	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub>			
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1066,65			
Système	Monoclinique			
Groupe d'espace	C2/c			
T (K)	298	100	10 relaxé	10 irradié
a (Å)	30,811(14)	30,320(11)	30,223(9)	30,461 (7)
b (Å)	12,003(4)	11,959(3)	11,962 (3)	12,022 (2)
c (Å)	15,908(6)	15,771 (6)	15,661(5)	15,711 (3)
β (°)	116,214(5)	116,289(4)	116,382(4)	115,883(3)
V (Å <sup>3</sup> )	5278,2(4)	5127,6(3)	5072,2(3)	5176,39(18)
Z	4	4	4	4
R1(F)	0,0326	0,0435	0,0404	0,0356
R2(F <sup>2</sup> )	0,0672	0,1086	0,0798	0,0746
GOF	0,907	0,934	0,878	0,918

Les études réalisées à basse température (10 K relaxé et 10 K irradié) n'ont révélé aucune transition structurale. Cependant, les résultats structuraux ont montré des différences importantes entre l'état relaxé (10 K relaxé) et l'état irradié (10 K irradié). Les différences les plus pertinentes concernent :

- Les paramètres de maille : les paramètres de maille du cristal irradié sont plus grands que ceux du cristal relaxé et sont de même ordre de grandeur que ceux observés à température ambiante.
- La dilatation et déformation de la sphère de coordination (tableau 5) :  
L'étude des longueurs de liaison Fe-N ( $\langle \text{Fe-N} \rangle = 2,081 \text{ \AA}$  à 10 K relaxé ;  $\langle \text{Fe-N} \rangle = 2,147 \text{ \AA}$  à 10 K irradié) révèle que l'état relaxé correspond à l'état de spin décrit ultérieurement (p57) pour le plateau (50 % HS + 50 % BS) et que l'état irradié correspond à un état 100 % HS, proche de celui observé à température ambiante. Ceci est une signature d'une transition photo-induite.

**Tableau 5. Longueurs et angles de liaison principaux dans le complexe(1).**

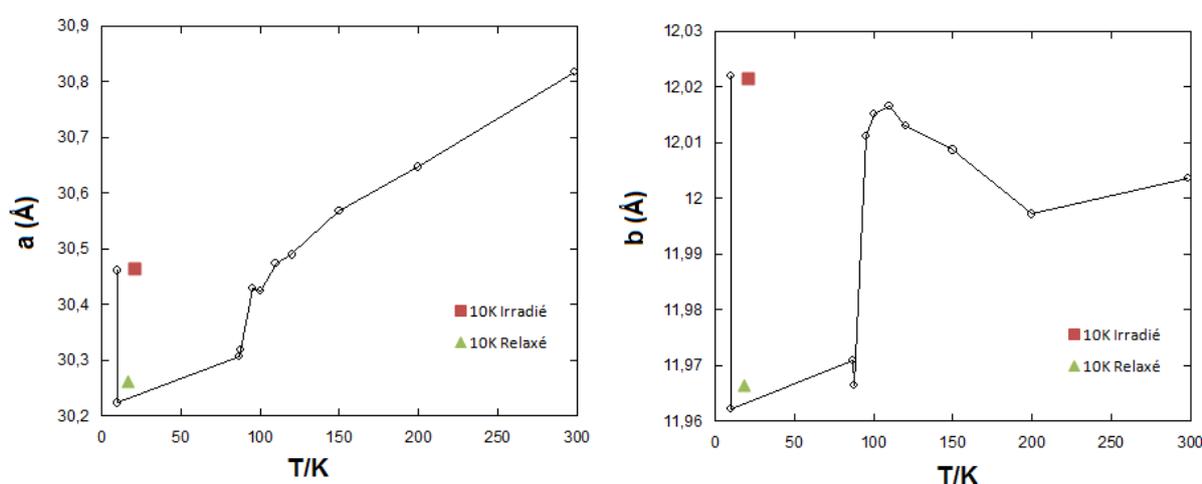
		Température			
		293 K	100 K	10 K relaxé	10 K irradié
Distance (Å)	Fe-N1	2,236(2)	2,169(3)	2,143(14)	2,224(12)
	Fe-N2	2,222(2)	2,162(3)	2,144 (13)	2,220 (11)
	Fe-N3	2,138(2)	2,098(3)	2,067(15)	2,129(13)
	Fe-N4	2,084(2)	2,039(4)	2,032 (15)	2,087 (13)
	Fe-N5	2,142(2)	2,094(4)	2,068(15)	2,132 (13)
	Fe-N6	2,092(2)	2,044(4)	2,036 (16)	2,087(12)
	<Fe-N>	<b>2,150(2)</b>	<b>2,100(3)</b>	<b>2,081(14)</b>	<b>2,147(12)</b>
Angle (°)	N4 Fe N6	100,21(9)	98,98(13)	98,38(6)	100,72(5)
	N4 Fe N3	91,33(9)	91,15(12)	91,05(6)	91,54(5)
	N6 Fe N3	92,54(9)	92,22(13)	92,00(6)	92,03(5)
	N4 Fe N5	89,58(9)	89,24(12)	89,31(6)	89,49(5)
	N6 Fe N5	91,58(8)	91,65(12)	91,61(6)	92,22(5)
	N4 Fe N2	94,76(8)	93,91(12)	93,63(5)	93,96(5)
	N3 Fe N2	84,79(8)	85,25(12)	85,34(5)	85,52(4)
	N5 Fe N2	90,80(8)	90,75(11)	90,95(5)	89,90(4)
	N6 Fe N1	91,08(8)	91,12(12)	91,10(5)	90,87(4)
	N3 Fe N1	89,86(8)	89,93(12)	89,74(5)	89,10(5)
	N5 Fe N1	88,39(8)	88,98(11)	89,30(5)	88,98(5)
	N2 Fe N1	74,04(7)	76,06(11)	76,95(5)	74,50(4)
	$\Sigma$	<b>45</b>	<b>40</b>	<b>38</b>	<b>44</b>

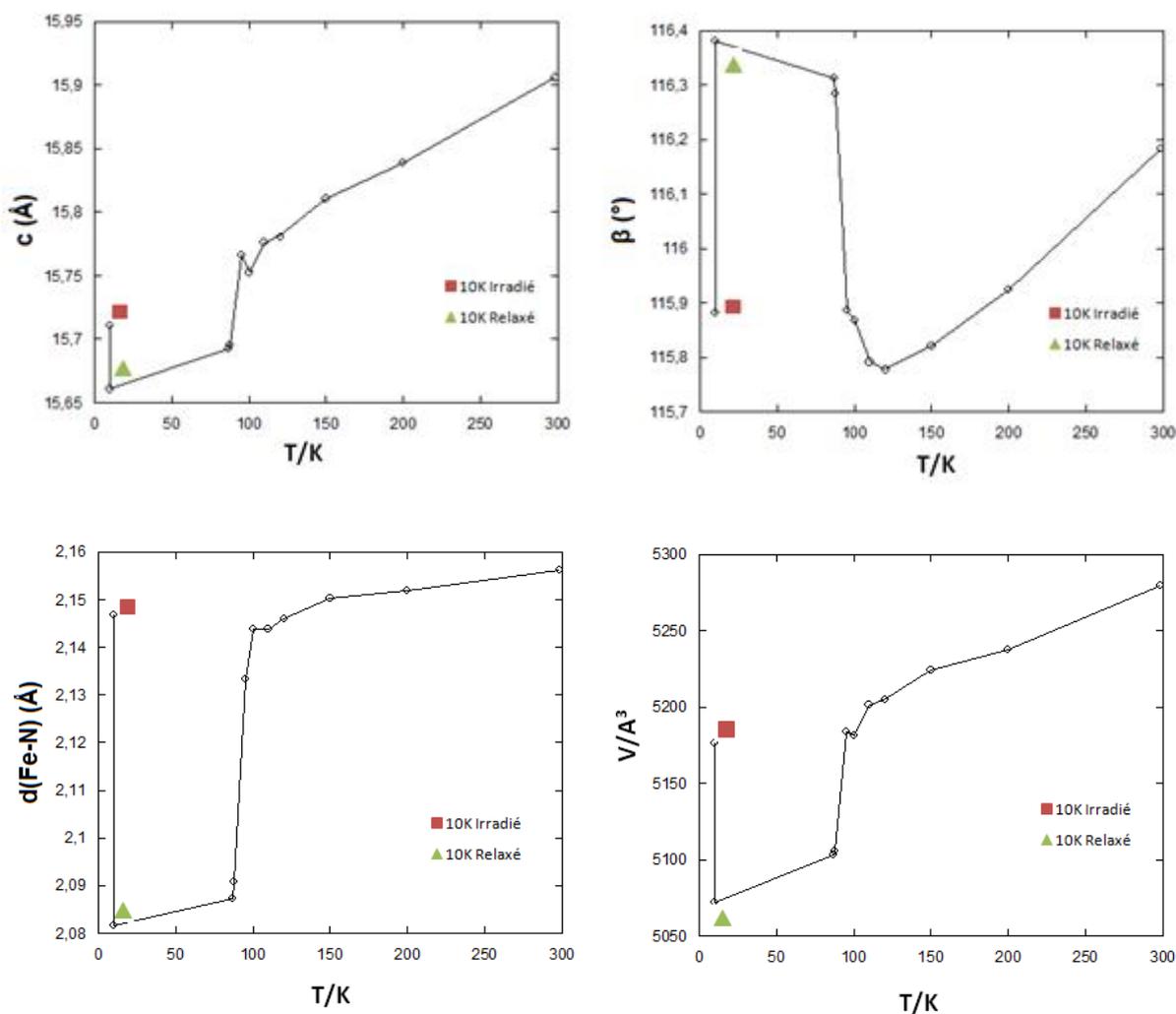
### II.3.4. Analyse des paramètres de maille

Pour mieux comprendre les relations structure-propriétés magnétique, nous avons suivi l'évolution de la structure en fonction de la température. Ainsi, nous avons déterminé la structure du composé (**1**) à plusieurs températures (298, 200, 150, 120, 110, 105, 95, 88, 87, 10 K relaxé et 10 K après irradiation). Rappelons que ce système présente une transition de spin thermique autour de 100 K et une transition de spin photoinduite à 10 K. Au voisinage de la température de transition, l'évolution des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$  et  $d(\text{Fe-N})$  s'écarte nettement de la contraction monotone entraînée par la chute de température (figure 7). Il apparait une diminution brutale vers 100 K de tous les paramètres de maille sauf pour le paramètre  $\beta$  pour lequel nous avons observé un comportement opposé. La variation des paramètres de maille à la transition est anisotrope ( $\sim 0,15 \text{ \AA}$  pour  $a$ ,  $\sim 0,05 \text{ \AA}$  pour  $b$  et  $\sim 0,1 \text{ \AA}$  pour  $c$ ) bien que représentant un taux de contraction similaire de  $\sim 0,5 \%$ . L'anisotropie de contraction de la maille cristalline peut expliquer le comportement singulier du paramètre  $\beta$ .

Après irradiation à 10 K, l'ensemble des paramètres de maille suit un comportement opposé à celui décrit précédemment. Cette observation souligne le lien de ces variations avec la présence d'une transition HS / BS lors du refroidissement thermique et d'une transition BS / HS après irradiation (transition photo-induite).

Les modifications brutales au niveau de la maille cristalline montrent que celle-ci est affectée par la transition de spin et que ces modifications suivent les caractéristiques de la transition de spin. Comme cela a déjà été montré, une transition de spin ayant un caractère abrupt entraîne des modifications brutales des paramètres et du volume de la maille. [8,13]





**Figure 7. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour le dérivé (1).**

L'examen plus spécifique de l'évolution du volume de la maille (figure 7) montre une diminution progressive du volume jusqu'à 120 K qui correspond à une contraction thermique, puis il chute brutalement autour de 100 K (transition de spin). L'extrapolation du point 10 K relaxé montre qu'il s'accorde bien avec le point à 87 K pour décrire une diminution monotone du volume, identique à celle observée entre 293 et 100 K (contraction thermique). Après irradiation à 10 K le volume augmente significativement et atteint une valeur correspondant à un système 100 % HS compte tenu de la contraction thermique précédemment observée. Par ailleurs, la variation du volume de la maille uniquement due à la transition de spin vaut  $100\text{\AA}^3$ , ce qui représente 2 % du volume à température ambiante. Ce résultat s'inscrit parfaitement dans l'intervalle des valeurs proposées pour la variation du volume concernant d'autres complexes mononucléaires de Fe(II) <sup>[8]</sup> et confirme la conversion d'un seul centre métallique dans le composé dinucléaire(1).

## II.4. Propriétés magnétiques et photomagnétisme.

### II.4. 1. Propriétés magnétiques.

Avant de présenter les propriétés magnétiques du dérivé **(1)**, il est important de souligner que la structure 3D est générée à partir de deux types de ponts : des ponts de types Fe-*tcnopr*-Fe et des ponts de type Fe-*bpym*-Fe. Une étude bibliographique a montré que les interactions magnétiques via les ligands polynitrile sont négligeables par rapport à celles attendues via le co-ligand *bpym* bis-chélate. [14,15]

Les études magnétiques, réalisées entre 2 et 300 K, sont représentées sur la figure 8 sous forme du produit  $\chi_m T$  ( $\chi_m$  étant la susceptibilité magnétique molaire et T la température) en fonction de la température.

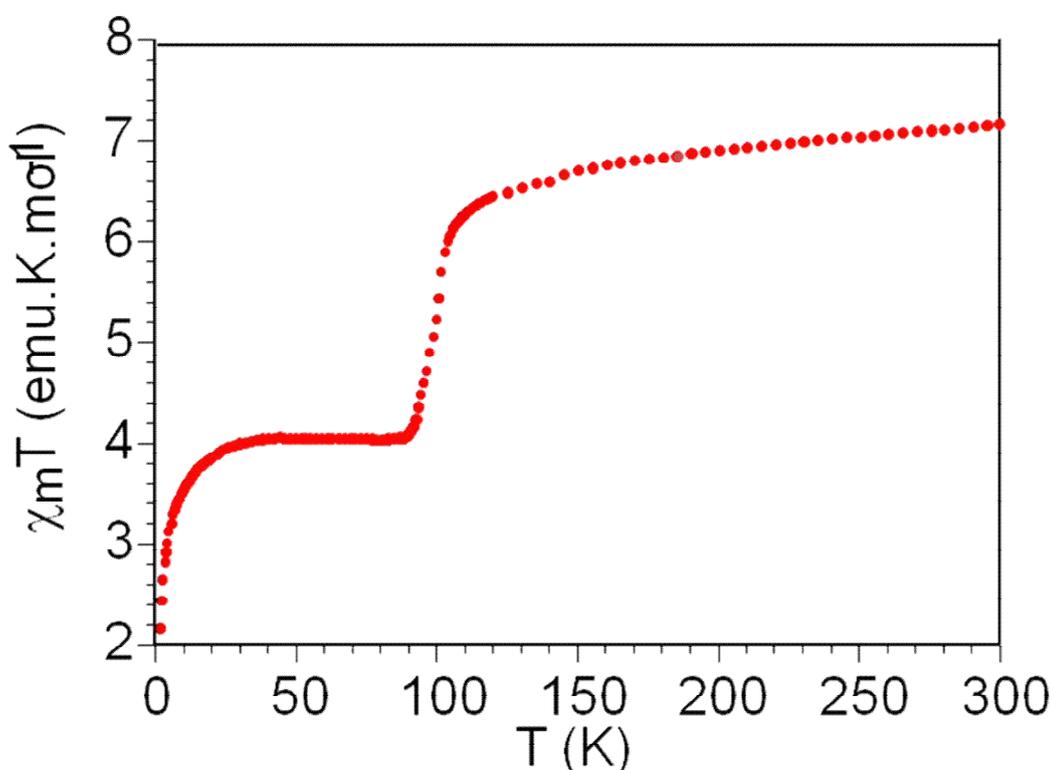


Figure 8. Produit  $\chi_m T$  en fonction de la température T du complexe **(1)**.

Le produit  $\chi_m T$  observé à 300 K est 7 emu.K.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celle attendue pour deux cations Fe(II) magnétiquement isolées. Lors de refroidissement, le produit  $\chi_m T$  diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 6,5 emu.K.mol<sup>-1</sup> à 110K.

Entre 110 et 90 K, le produit  $\chi_m T$  diminue brusquement (variant de 6,5 à 3,95 emu.K.mol<sup>-1</sup>) avec la formation d'un plateau qui persiste jusqu'à 20K.

Enfin, de 20 à 2 K, le produit  $\chi_m T$  diminue rapidement pour atteindre la valeur de 2 emu.K.mol<sup>-1</sup>.

La chute du produit  $\chi_m T$  à partir de 110K est synonyme de la présence d'une transition de spin avec une température  $T_{1/2}$  pour un premier centre métallique située autour de 100K. La présence, à plus basse température, d'un plateau constant situé à 3,90 emu.K.mol<sup>-1</sup> est en accord avec une transition de spin incomplète dans laquelle 50 % des sites Fe(II) ont basculé de l'état HS vers l'état BS. Cette observation permet d'affirmer que seule la moitié des sites Fe(II) est magnétiquement active dans le dérivé (1). Cependant, ce résultat, synonyme de la présence de deux sites Fe(II) magnétiquement différents, ne peut pas s'interpréter simplement par les données structurales décrites ci-dessus puisque l'unité asymétrique générant le réseau cristallin ne contient qu'un seul site Fe(II) situé en position générale, quel que soit la température.

Cette observation nous a amenés à reprendre la détermination de la structure du dérivé(1) en considérant des groupes non-centrosymétriques (C2 et Cc) susceptibles de donner une unité asymétrique contenant deux sites d'ions métalliques différents. Cependant, tous les résultats obtenus convergent vers la présence de deux sphères de coordination FeN<sub>6</sub> dont les moyennes des six distances Fe-N sont quasiment équivalentes. Par conséquent, à ce stade de caractérisation, on peut seulement affirmer que le plateau situé à 3,90 emu.K.mol<sup>-1</sup> s'explique par la présence, dans le réseau cristallin du composé (1), de 50 % de Fe(II) HS et 50 % de Fe(II) à BS distribués statistiquement dans le réseau cristallin. Deux cas de figure persistent néanmoins quant à la distribution des états électroniques du Fer dans le réseau correspondant au plateau magnétique observé à basse température :

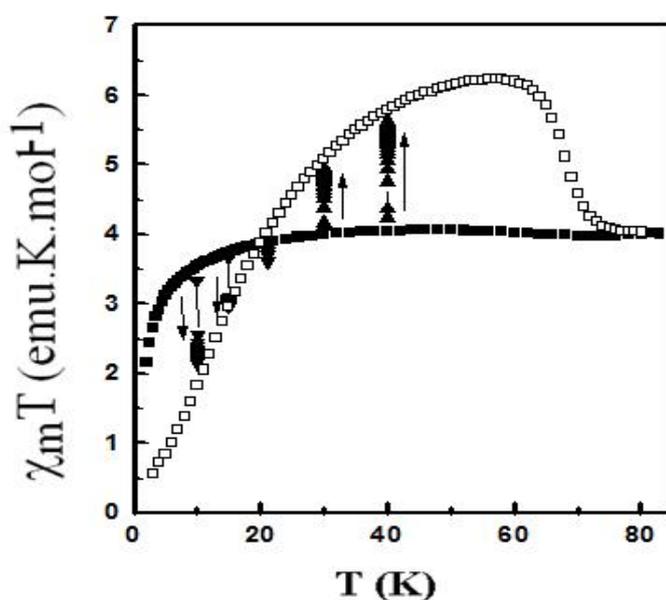
- (i) Soit 100 % des paires Fe-bpym-Fe initialement [HS-HS] ont subi une transition de spin d'un seul des deux centre métalliques pour conduire à une nouvelle situation de type [HS-BS] ou [BS-HS] répartie de façon statistique sur l'ensemble du réseau.
- (ii) Soit 50 % des paires Fe-bpym-Fe initialement [HS-HS] ont basculé dans un état de type [BS-BS], les deux types de paires se répartissant statistiquement sur l'ensemble du réseau.

Afin de lever cette ambiguïté, il est envisageable d'étudier les propriétés de couplage antiferromagnétique pouvant être présents à basse température. En effet, alors que des interactions antiferromagnétiques peuvent être observées à travers les ponts bpym dans le second cas de figure, elles ne peuvent pas être présentes dans le premier cas. Ainsi, par exemple, la diminution du produit  $\chi_m T$  en dessous de 20 K pourra être interprété soit par une levée de dégénérescence à champ nul des niveaux Zeeman pour les atomes de Fe(II) (ZFS : Zéro Field Splitting) en l'absence d'interactions antiferromagnétiques (cas n° 1), soit par la présence d'interactions antiferromagnétiques (cas n° 2).

Des études à très basse température, notamment de photo-magnétisme pourront ainsi conduire à lever cette ambiguïté.

#### 1.1.5 II.4.2 Photomagnétisme à basse température.

Les expériences de photomagnétisme du composé (1) ont été réalisées sur un échantillon de plusieurs monocristaux broyés. La figure 9 rapporte le comportement magnétique de ce composé, avant et pendant l'irradiation à différentes températures (10, 15, 21, 30 et 40 K). Le produit est initialement refroidi. À 10 K, l'irradiation est appliquée et on observe une diminution du produit  $\chi_m T$  en fonction du temps de 3,5 à 2,05 emu.K.mol<sup>-1</sup>. Un comportement similaire est observé à 15 K. A l'inverse, à 30 et 40 K, le produit  $\chi_m T$  augmente au cours de l'irradiation. A 21 K, aucune modification du signal magnétique n'est enregistrée.



**Figure 9. Propriétés magnétiques du composé (1) (■) avant irradiation ; (▲) pendant l'irradiation ; (□) montre l'évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température lors du chauffage après l'irradiation du composé (1) à 10 K.**

Théoriquement, deux possibilités de photoconversion existent après l'excitation avec laser à très basse température. Elles correspondent aux deux cas de figure évoqués lors de l'étude du plateau observé pour les propriétés magnétique de ce composé entre 2 et 100K :

- (i) Soit la population d'un état [BS-HS] du dimère Fe-bpym-Fe conduisant à un dimère 100 % HS de type [HS-HS]
- (ii) Soit la population des dimères Fe-bpym-Fe de type [BS-BS] issus d'un mélange statistique équimolaire de systèmes [BS-BS] et [HS-HS].

Dans le premier cas, l'apparition d'interactions antiferromagnétiques, initialement absentes, lors de l'irradiation avait conduit à une diminution du produit  $\chi_m T$  à très basse température lorsque les interactions sont fortes et à une augmentation de ce produit à plus haute température lorsque les interactions sont compensées par l'agitation thermique. Il existe une température pour laquelle les interactions antiferromagnétiques compensent exactement l'apparition d'un Fer HS supplémentaire pour laquelle aucune variation du produit  $\chi_m T$  ne sera observée lors de l'irradiation.

Dans le second cas de figure, l'irradiation aurait conduit à l'augmentation de la proportion de paires [HS-HS] dans lesquelles les ions Fe(II) sont couplés antiferromagnétiquement. Ainsi, le produit  $\chi_m T$  ne peut qu'augmenter au cours de l'irradiation quelle que soit la température.

Le comportement photomagnétique observé au cours de l'irradiation du composé **(1)** à différentes températures privilégie clairement la première possibilité. Ce résultat est similaire à celui rencontré sur un composé dinucléaire [ $\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})$ ] <sup>[16]</sup> qui présente un comportement proche du composé **(1)**. Un autre élément en faveur de la photoconversion de l'état [BS-HS] vers l'état [HS-HS] est l'irradiation à 21 K qui ne change pas la valeur du produit  $\chi_m T$ . Cela ne signifie pas que la photoconversion n'a pas lieu,<sup>[17]</sup> mais qu'à cette température, les valeurs du produit  $\chi_m T$  sont les mêmes pour l'état [HS-HS] couplé de façon antiferromagnétique et l'état [BS-HS].

## II.5. Conclusion

Plusieurs composés du type M-bpym-anion tels que  $[M_2(\text{bpym})(\text{dcne})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  <sup>[18]</sup> (avec M = Mn(II) et Co(II)) et  $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{tcpd})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$  <sup>[19,20]</sup> ont déjà été synthétisés. Ces systèmes se distinguent par une grande richesse structurale grâce à la variété des modes de coordination des anions à groupements nitrile. Parmi ces nombreux exemples, le dérivé  $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{tcnoet})_2].\text{H}_2\text{O}$  est de loin le plus original, <sup>[21]</sup> il se distingue par des propriétés magnétiques et optiques exceptionnelles puisqu'il présente une transition, sans précédent, dans la chimie de coordination de cuivre et un thermochromisme graduel et réversible <sup>[21]</sup>.

Ainsi, le travail exposé dans ce chapitre, peut être considéré comme une extension de ces systèmes aux dérivés du Fe(II) avec l'objectif d'obtenir des réseaux polymériques à transition de spin.

En effet, l'association du monoanion Ktcnopr avec le co-ligand bpym autour du cation métallique Fe(II) a conduit au dérivé **(1)**. La structure de ce composé est constituée de dimères de Fer de type "Fe-bpym-Fe" reliés entre eux par l'anion pontant pour générer un réseau tridimensionnel pour lequel les mesures de susceptibilités magnétiques ont montré la présence d'une transition de spin thermique incomplète d'un état de type [HS-HS] vers un état de type [BS-HS] et d'une transition de spin photo-induite avec une T(LIESST) de l'ordre de 68 K. Même si le comportement magnétique de ce composé est assimilable à celui de systèmes dinucléaires discrets, ce résultat constitue une ouverture vers une série de composés à transition de spin tridimensionnels et souligne l'efficacité de la stratégie polymérique que nous avons suivie pour obtenir des édifices de dimensionnalité élevée présentant des propriétés magnétiques originales.

## II.6. Bibliographie

- [1] Keij, F. S.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2093-2097; Garcia, M. P.; Manero, J. A.; Oro, L. A.; Carmen Apreada, M.; Cano, F. H.; Foces-Foces, C.; Haasnoot, J. G.; Prins, R.; Reedijk, J. *Inorg. Chem. Acta* **1986**, *122*, 235-241; Faulmann, C.; van Koningsbruggen, P. J.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Acta Cryst. C* **1990**, *C46*, 2357-2360; Van Koningsbruggen, P. J.; Gatteschi, D.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5175-5182; Abarca, B.; Ballesteros, R.; Elmasnaouy, M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15287-15292; Di Marco, G.; Lanza, M.; Mamo, A.; Stefio, I.; Di Pietro, C.; Romeo, G.; Campagna, S. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 5019-5023; Mernari, B.; El Azhar, M.; El Attari, H.; Lagrenee, M.; Pierrot, M. *Acta Cryst. C* **1998**, *C54*, 1983-1986; Niel, V.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Abarca, B.; Ballesteros, R.; Real, J.-A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4782-4788; Burke, H. M.; Gallagher, J. F.; Indelli, M. T.; Vos, J. G. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2989-3000; Shakir, M.; Parveen, S.; Begum, N.; Chingsubam, P. *Transition Met. Chem.* **2004**, *29*, 196-199; Zein, S.; Matouzenko, G. S.; Borshch, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 475-478; Pillet, S.; Lecomte, C.; Sheu, C. F.; Lin, Y.-C.; Hsu, I. J.; Wang, Y. *J. Phys. : Conf. Series* **2005**, *21*, 221-226; Klingele, M. H.; Boyd, P. D. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Brooker, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 573-589.
- [2] Cornelissen, J. P.; Van Diemen, J. H.; Groeneveld, L. R.; Haasnoot, J. G.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 198-202; Kunkeler, P. J.; Van Koningsbruggen, P. J.; Cornelissen, J. P.; Van der Horst, A. N.; Van der Kraan, A. M.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2190-2197.
- [3] Moliner, N.; Munoz, M. C.; Van Koningsbruggen, P. J.; Real, J.-A. *Inorg. Chem. Acta* **1998**, *274*, 1-6; Moliner, N.; Munoz, M. C.; Létard, S.; Létard, J.-F.; Solans, X.; Burriel, R.; Castro, M.; Kahn, O.; Real, J.-A. *Inorg. Chem. Acta* **1999**, *291*, 279-288.
- [4] Van Koningsbruggen, P. J.; Goubitz, K.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 37-42; Shakir, M.; Parveen, S.; Begum, N.; Azim, Y. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3181-3186; Garcia-Couceiro, U.; Castillo, O.; Luque, A.; Beobide, G.; Roman, P. *Acta Cryst. E* **2004**, *E60*, m720-m722; Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A.; Perrin, M.; Zein, S.; Salmon, L.; Molnar, G.; Lecocq, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 227-236; Peng, M.-X.; Hong, C.-G.; Tan, C.-K.; Chen, J.-C.; Tong, M.-L. *J. Chem. Cryst.* **2006**, *36*, 703-707.
- [5] Moliner, N.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Niel, V.; Cano, J.; Real, J.-A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986-3991.

- [6] Gaspar, A. B.; Carmen Munoz, M.; Moliner, N.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütlich, P.; Real, J.-A. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 285-294.
- [7] G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Saläun, C.J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921.
- [8] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97.
- [9] J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2939.
- [10] E. Andrés, G. De Munno, M. Julve, J. A. Real, F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2169.
- [11] J. Sletten, H. Daraghme, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *279*, 127-135.
- [12] G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C.J. Gomez-Garcia, S. Pillet, C. Lecomte, J-F. Létard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2009**, *23*, 3404.
- [13] M. Marchivie, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, **2003**.
- [14] S. Triki; F. Thétiot; J.-R. Galan-Mascaros, J. Sala-Pala, K. R. Dunbar, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 954.
- [15] F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, S. Golhen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3277.
- [16] J.A. Real, A.B. Gaspar, M.C. Munoz et al. *Top, Curr. Chem.* **2004**, *233*, 167.
- [17] G. Chastanet, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, **2002**.
- [18] F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-R. Galan-Mascaros, J. M. Martinez-Agudo, K. R. E. Dunbar, *J. Inorg. Chem.* **2004**, *3783*.
- [19] F. Thétiot, *Thèse de doctorat*, Université de Bretagne Occidentale, Brest, **2004**.
- [20] S. Triki, F. Thétiot, F. Vandavelde, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4086.
- [21] F. Setifi, S. Benmansour, M. Marchivie, G. Dupouy, S. Triki, J. Sala-Pala, J. Y. Salaun, C. J. Gomez-García, S. Pillet, C. Lecomte, E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1269.

## **CHAPITRE III**

**Synthèse, structures et propriétés des complexes**

**[Fe(aqin)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-M(CN)<sub>4</sub>)] (M = Ni<sup>II</sup> (2), Pt<sup>II</sup>(3) et Pd<sup>II</sup> (4))**

### III. Synthèse, structures et propriétés des complexes $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-M}(\text{CN})_4)]$ ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ (2), $\text{Pt}^{\text{II}}$ (3) et $\text{Pd}^{\text{II}}$ (4))

#### III-1. Introduction

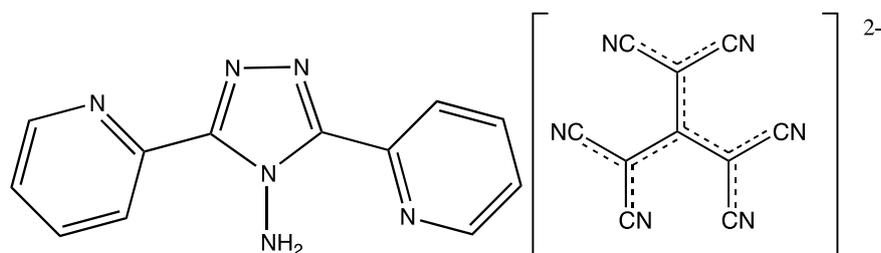
Il est bien connu que la coopérativité dans les matériaux moléculaires magnétiques est le plus souvent liée à la présence au sein du matériau d'interactions intermoléculaires fortes. Il est souvent subtil et non prévisible de contrôler ces interactions qui peuvent dépendre de plusieurs facteurs tel que, la nature du solvant de co-cristallisation, le contre ion utilisé.....etc. Ainsi, la nécessité d'améliorer la communication d'interactions entre les centres Fe(II) a conduit à développer de nouvelles stratégies de synthèse en vue de permettre l'obtention de réseaux polymériques plus rigides et aussi plus versatile tant du point de vue chimique que structural. Dans ce contexte, Il a fallu remédier au nombre limité de ligands pontants potentiellement appropriés pour l'émergence de systèmes polymériques étendus présentant des liaisons covalentes entre les centres métallique actifs. Ainsi, il a été sensiblement étendu ces dernières années une approche polymérique des ligands possédant plusieurs groupements nitriles fortement conjugués impliquant plusieurs atomes d'azote potentiellement donateurs. <sup>[1]</sup>

Cela a conduit à la première chaîne moléculaire neutre de fer (II) à transition de spin SCO (spin crossover)  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})_2] = (\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3)$  anion = 2-dicyanométhylène-1,1,3,3-tétracyanopropanediide; abpt = 4-amino-3,5-Bis (pyridin-2-yl) -1, 2,4-triazole) impliquant un anion ayant plusieurs groupements nitrile en tant que ligand pontant. <sup>[2]</sup>

Cependant, les composés à base du ligand abpt obtenus en associant ces ligands anioniques affichent des transitions SCO au-dessus de la température ambiante, rendant difficile d'atteindre la structure électronique de l'état haut spin (HS). Ainsi, dans le but de mieux contrôler la température de transition dans de tels systèmes impliquant des anions plans et afin de déplacer plus distinctement la transition SCO en dessous de la température ambiante, nous avons pensé substitué le co-ligand utilisé lors des précédents études par d'autres co-ligands chélates présentant des énergies de champ cristallin inférieur et remplacé les anions à groupements nitriles par des anions de coordination inorganiques ayant des groupement cyanure. A cet égard, les polymères de coordination homo- et hétéro-métalliques à base de ponts cyanure ont révélé être une grande source d'inspiration, puisqu'ils présentent une large diversité structurale, avec des propriétés magnétiques, électrochimiques et magnéto-optiques intéressantes. <sup>[3]</sup>

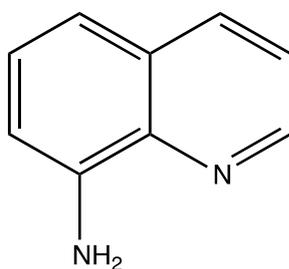
En particulier, les clathrates d'Hofmann  $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$  ont stimulé l'intérêt des chimistes puisque des molécules hôtes (G), tels que le benzène, le pyrrole, le thiophène ou le furane, peuvent s'insérer entre les couches du réseau moléculaire. <sup>[4]</sup> Les premiers composés ont été synthétisés par Hofmann et Küspert en 1897 et leur structure, résolue dans les années 1950 par Powell et Rayner. <sup>[5]</sup>

Dans les années 1980 à 1990, Iwamoto et *al.* ont contribué de façon décisive à l'étude de cette famille de composés grâce à la modification de la nature des centres métalliques et des molécules de solvant hôtes. <sup>[6]</sup> C'est dans ce contexte que le premier composé clathrate de type Hofmann,  $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ , présentant un comportement de transition de spin a été étudié par Kitazawa en 1996. <sup>[7]</sup>



**Schéma 1. Ligand abpt**

**ligand tcpd<sup>2-</sup>**



**Schéma 2. Ligand 8-aminoquinoline (aqin)**

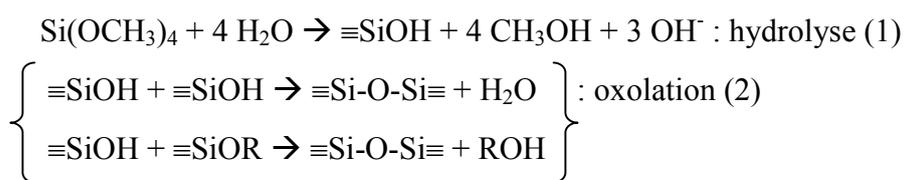
Nous rapportons ici les synthèses et les caractérisations structurales complètes, y compris la variation thermique des données de structure cristallographique et les propriétés magnétiques de trois nouvelles chaînes de polymères de coordination SCO Fe (II) de formule  $\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Ni}(\text{CN})_4)$  (**2**),  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Pt}(\text{CN})_4)]$  (**3**) et  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Pd}(\text{CN})_4)]$  (**4**) impliquant des anions tétracyanonoméallate comme ligands pontants. On notera que cette étude peut être considérée comme une extension de grandes séries utilisant ces anions plans ou d'autres anions similaire, à savoir,  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{AgI}, \text{AuI}$ ) pour concevoir des matériaux SCO présentant des réseaux multidimensionnels tels que des réseaux de type Hofmann.<sup>[8,9]</sup>

## III-2. Synthèse et caractérisation Infrarouge

### III-2.1. Synthèse des complexes $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-M}(\text{CN})_4)]$ ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ (**2**), $\text{Pt}^{\text{II}}$ (**3**) et $\text{Pd}^{\text{II}}$ (**4**))

En ce qui concerne les complexes **2**, **3** et **4**, la méthode appliquée pour leur synthèse est la diffusion lente dans un xerogel contenu dans un tube à essai. Ainsi, l'interface entre les phases contenant le cation métallique, le sel d'anion polycyanide et le co-ligand n'est pas réalisée via un troisième solvant mais par la différence physique entre ces deux phases. Cette méthode consiste à faire migrer une solution contenant l'un des réactifs dans une phase gélifiée contenant le deuxième réactif. Pour réaliser ce gel, deux silicates peuvent être utilisés : le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ; ils permettent, après addition de solvants, d'obtenir des gels hydratés et très poreux. Les pores contiennent la solution avec l'un des réactifs. Après diffusion, le produit de la réaction se concentre à l'intérieur des pores. Comme ceux-ci offrent une grande surface spécifique, la nucléation est favorisée et des monocristaux peuvent être obtenus. Notre choix s'est tourné vers l'utilisation d'un gel TMOS, celui-ci étant connu pour sa facilité de mise en œuvre ainsi que pour ses bons résultats en cristallogénèse : <sup>[10]</sup> il permet d'obtenir une phase gélifiée poreuse pouvant, en premier lieu, laisser migrer des réactifs et, en second lieu, laisser croître des monocristaux dans les pores. Par ailleurs, la vitesse de diffusion des réactifs dans ce gel est beaucoup plus lente que dans le TEOS.  
[11]

Le TMOS réagit avec l'eau pour former une solution sol-gel selon les réactions suivantes :



Ces deux réactions se font l'une après l'autre et dépendent des solvants utilisés et du pH de la solution. La réaction (1) correspond à l'hydrolyse du TMOS, produit non soluble dans l'eau. Cette réaction est favorisée par un pH acide. La réaction (2) correspond à la phase d'oxolation ou de polymérisation : contrairement à la réaction (1), un pH acide a tendance à inhiber cette réaction. Ainsi, plus le pH est acide, plus la polymérisation se fait lentement et plus les pores sont petits. Cette méthode permet de créer un gel renfermant dans ses pores la solution aqueuse contenant des réactifs.

Les monocristaux (2), (3) et (4) ont été donc obtenus par diffusion lente dans un xerogel dans un tube à essai. Le gel est préparé en ajoutant, sous agitation, à 9 mL d'une solution aqueuse de tétracyanométallate de potassium  $K_2[M(CN)_4]$  (M= Ni<sup>II</sup>: 0,45 mmol, 108,4 mg; M=Pd<sup>II</sup>: 0,45 mmol, 129,9 mg; Pt<sup>II</sup> 0,45 mmol, 94,34 mg), 1mL de tétraméthoxysilane (TMOS). Le gel se forme en laissant reposer la solution 6h. Puis, on prépare 6mL de solution aqueuse «Fer-ligand»: Fe(SO<sub>4</sub>).7H<sub>2</sub>O (0,15 mmol, 41,7 mg) et aqin (0,33 mmol, 47,6 mg). On dégaze la solution en faisant buller du diazote 15 minutes puis on ajoute les 6 mL délicatement à l'abri de la lumière au-dessus des gels respectifs. Des monocristaux de couleur orange foncé de **2**, orange de **3** et **4** ont été isolés du gel au bout de deux semaines.

### III-2.2. Caractérisation Infrarouge

Les spectres IR des trois composés **2**, **3** et **4** ont été enregistrés sur des cristaux broyés. Les bandes d'absorption en Infra-rouge pour ces trois complexes sont regroupés dans le tableau 1.

**Tableau.1 Spectres Infra-Rouge des composés 2, 3 et 4 et  $K_2[M(CN)_4]^{2-}$**

$[Fe(aqin)_2(\mu_2-Ni(CN)_4)]$ <b>(2)</b>	$[Fe(aqin)_2(\mu_2-Pt(CN)_4)]$ <b>(3)</b>	$[Fe(aqin)_2(\mu_2-Pd(CN)_4)]$ <b>(4)</b>	$K_2[M(CN)_4]^{2-}$
3278(m) 3183(m) 3131(m)	3283(m) 3181(m) 3130(m)	3283(m) 3181(m) 3129(m)	3644(br) 3566 (br)
2140(s) 2120(s) 1626(m) 1579(s) 1503(s) 1471(m) 1424(w) 1400(m) 1375(m) 1320(m) 1223(w) 1203(w) 1173(w) 1134(m) 1103(m) 1071(m) 1053(m) 1026(s) 826(s) 789(s) 772(s) 717(m) 633(m) 602(w) 583(w) 581(m) 555(w) 524(w) 436(s) 420(s)	2146(s) 2131(s) 1625(m) 1578(m) 1502(s) 1470(m) 1397(w) 1372(w) 1319(m) 1133(w) 1099(w) 1069(m) 1050(s) 1024(s) 827(s) 789(s) 772(s) 714(m) 631(m) 581(m) 555(m) 525(m) 498(m) 470(m)	2150(s) 2133(s) 1624(m) 1577(s) 1502(s) 1470(m) 1397(w) 1373(w) 1319(m) 1223(w) 1172(w) 1133(m) 1098(w) 1068(m) 1049(s) 1023(s) 827(s) 789(s) 773(m) 714(m) 631(m) 580(m) 555(m) 525(m) 487(m) 425(m)	2133(s) 1618(m) 1599(s) 424(w)

Dans le domaine de vibrations  $\nu_{(CN)}$ , les spectres IR montrent deux bandes de vibration caractéristiques de même allure  $\nu_{(CN)}$  ( $2140\text{cm}^{-1}$ ,  $2120\text{cm}^{-1}$  pour **2**,  $2146\text{cm}^{-1}$ ,  $2131\text{cm}^{-1}$  pour **3** et  $2150\text{cm}^{-1}$ ,  $2133\text{cm}^{-1}$  pour **4**) caractéristiques de deux types de groupement nitrile : l'un terminal non coordonné ( $2133\text{cm}^{-1}$ ) également présent dans le spectre du sel  $K_2[M(CN)_4] \cdot xH_2O$  ( $M = Ni^{II}$ ,  $Pt^{II}$  et  $Pd^{II}$ ) et l'autre pontant ( $2146\text{cm}^{-1}$  pour **2**,  $2140\text{cm}^{-1}$  pour **3** et  $2150\text{cm}^{-1}$  pour **4**) ce qui est en accord avec le mode de coordination pontant des anions  $[M(CN)_4]^{2-}$  [12] dans les trois structures.

### III-3. Caractérisations Structurales

Les enregistrements des structures cristallines des dérivés **2**, **3** et **4** ont été réalisés à température ambiante (293K) et à 120K. Les paramètres de mailles, les données d'enregistrement et d'affinement sont consignés dans le tableau 2. Les données complètes sont détaillées en annexe. Les longueurs et angles de liaisons les plus significatifs sont rapportés dans le tableau 3.

Les structures seront décrites uniquement à température ambiante 293 K pour les trois dérivés. Les modifications structurales pertinentes qui ont lieu en abaissant ou en augmentant la température feront l'objet d'une discussion détaillée dans ce qui suivra en prenant en considération la relation structure-propriétés magnétique.

Les trois composés sont isostructuraux avec des paramètres de maille similaires (tableau2) et cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Pour chaque composé l'unité asymétrique comprend un cation Fe(II), un anion  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M = Ni^{II}$ (**2**),  $Pt^{II}$  (**3**) et  $Pd^{II}$  (**4**)) tous deux situés sur des centres d'inversion, et un ligand chélate, à savoir la 8-aminiquinoline (aqin) localisé en position générale. Le diagramme ortep représenté sur la figure 1, montre que l'ion Fe(II) adopte une géométrie octaédrique distordue de type  $FeN_4N_2$ , avec quatre atomes d'azote en positions équatoriales appartenant à deux ligands chélates aqin (N1, N2, N1<sup>(i)</sup> et N2<sup>(i)</sup>), et deux atomes d'azote en positions axiales provenant de deux ligands  $[M(CN)_4]^{2-}$  équivalents. A température ambiante les six distances Fe-N sont de l'ordre de 2.142(3)Å, 2.178(3)Å et 2.174(2)Å pour **2,3** et **4**, respectivement (tableau 3).

**Tableau 2. Paramètres structuraux et résultats des affinements pour [Fe(aqin)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>)] ; M = Ni<sup>II</sup> (2), Pt<sup>II</sup> (3) et Pd<sup>II</sup>(4).**

	2		3		4	
Température/K	293(2)	120(2)	293(2)	120(2)	293(2)	120(2)
Formule	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> FeNi		C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> FePt		C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> FePd	
Empirique						
Masse Molaire	506.99		643.37		554,68	
Système	Monoclinique		Monoclinique		Monoclinique	
Crystallin						
groupe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
d'espace						
a / Å	9.1819(6)	9.0033(5)	9.3073(3)	9.0290(2)	9,3058(5)	9.0454(3)
b / Å	12.0719(7)	12.0053(6)	12.1228(4)	12.0904(3)	12,0844(6)	12.0676(3)
c / Å	9.7282(5)	9.6117(5)	9.9073(3)	9.8107(3)	9,928(4)	9.8133)
β /°	100.258(6)	100.043(6)	101.670(4)	101.124(3)	101,321(5)	101.124(3)
Volume / Å <sup>3</sup>	1061.07(11)	1022.98(9)	1094.74(6)	1050.86(5)	1094,16(9)	1051,84(5)
Z	2	2	2	2	2	2
F(000)	516	516	616	616	552	552
Refl.	10548	7201	10604	10188	10522	10154
Collectées						
refl.Uni / Rint	3324 / 0.0785	2884 / 0.0340	3174 / 0.0330	3057 / 0.0230	3170/0,0505	3059 / 0.0320
Data / restr. /	1273 / 0 / 148	1571 / 0 / 148	2017 / 0 / 148	2094 / 0 / 148	3170/0/148	3059 / 0 / 148
N <sub>v</sub>						
<sup>b</sup> R1/ <sup>c</sup> wR2	0.0423 /0.0732	0.0385 /0.0984	0.0226 /0.0494	0.0186 /0.0480	000362/0,0650	0.0280 /0.0595
<sup>d</sup> GooF	0.906	0.910	0.973	1.125	0,936	0,977

<sup>a</sup> 1'unité asymétrique correspond à la moitié de la formule chimique

<sup>b</sup> R1 =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$

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

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

**Tableau 3. Longueurs (Å) et angles de liaison(°) pour [Fe(aqin)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-M(CN)<sub>4</sub>)];**  
**M = Ni<sup>II</sup> (2), Pt<sup>II</sup> (3) et Pd<sup>II</sup> (4).**

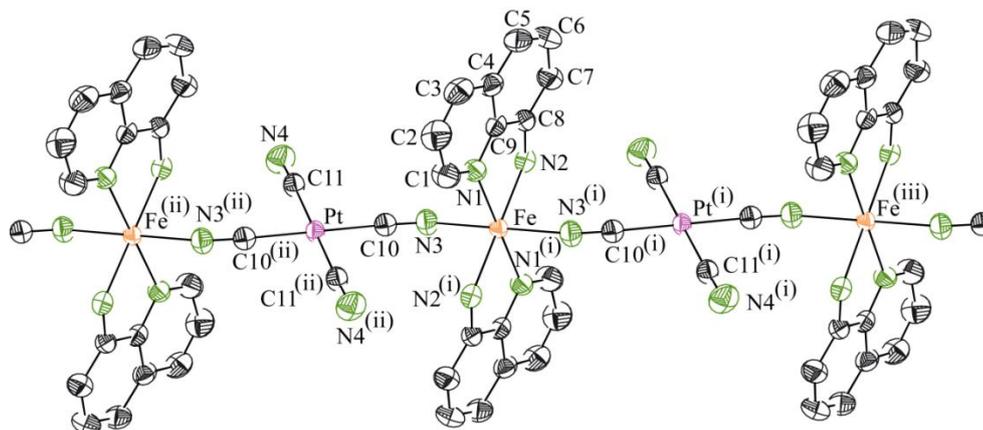
Compound	2 (M =Ni <sup>II</sup> )		3 (M =Pt <sup>II</sup> )		4(M =Pd <sup>II</sup> )	
	293	120	293	120	293	120
Fe-N1	2.131(3)	2.022(2)	2.170(3)	1.989(2)	2,168(2)	1.986(17)
Fe-N2	2.161(3)	2.071(2)	2.206(3)	2.031(2)	2,197(2)	2.027(17)
Fe-N3	2.133(3)	2.011(2)	2.157(3)	1.949(2)	2,158 (2)	1.943(17)
<Fe-N>	<b>2.142(3)</b>	<b>2.035(2)</b>	<b>2.178(3)</b>	<b>1.990(2)</b>	<b>2,174(2)</b>	<b>1.985(2)</b>
N1-Fe-N3	87.41(10)	87.67(10)	87.68(11)	87.46(10)	87,55(9)	87.57(7)
N1-Fe-N3 <sup>(i)</sup>	92.59(10)	92.33(10)	92.32(11)	92.54(10)	92,45(9)	92.43(7)
N1-Fe-N2	78.88(10)	82.22(9)	77.48(10)	83.02(10)	71,36(8)	83.12(7)
N1-Fe-N2 <sup>(i)</sup>	101.12(10)	97.78(9)	102.52(10)	96.98(10)	102,64(8)	96.88(7)
N2-Fe-N3	93.14(9)	93.68(9)	92.85(10)	93.98(10)	92,86(8)	93.97(7)
N2-Fe-N3 <sup>(i)</sup>	86.86(9)	86.32(9)	87.15(10)	86.02(10)	87,14(2)	86.03(7)
<sup>a</sup> Σ	67	55	71	54	83	53
<sup>b</sup> Θ	207	154	233	144	254	147

<sup>a</sup>Σ est la somme de la déviation de 90° des 12 angles-*cis* de l'octaèdre FeN<sub>6</sub>.

<sup>b</sup>Θ est la somme de la déviation de 60° des 24 angles trigonaux angles de la projection de l'octaèdre FeN<sub>6</sub> en ces faces trigonal.

Les longueurs et angles de liaisons des trois anions [M(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Ni<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>) sont de même ordre de grandeur que ceux observés dans d'autres complexes contenant le même fragment anionique.<sup>[13,14]</sup> La distorsion trigonale de l'environnement octaédrique du Fe(II) est estimée à partir des paramètres Σ and Θ<sup>[15,16]</sup>, voir les détails dans le tableau 3.

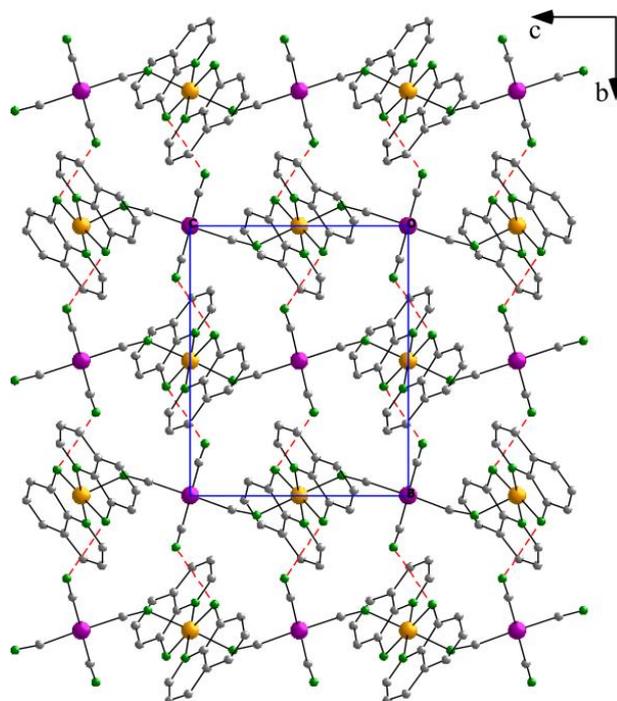
En effet, les valeurs élevées des paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$  observés pour les trois composés, à température ambiante, sont indicatifs d'une distorsion élevée des octaèdres  $\text{FeN}_6$ . Ceci est typique d'une sphère de coordination à haut spin HS. La structure moléculaire de **2**, **3** et **4** peut être décrite comme une chaîne infinie qui se prolonge le long de la direction **[001]** et dans laquelle l'anion plan  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ) joue le rôle de ligand  $\mu_2$ -pontant à travers ces deux groupement CN en position trans.



**Figure 1. Diagramme Ortep de la structure de la chaîne neutre 1-D d u dérivé 2 à 293 K**

Au sein des chaînes neutres, les plus courtes distances  $\text{Fe}\dots\text{Fe}$  ( $\text{Fe}\dots\text{Fe}^{(\text{iii})}$ ) et les distances  $\text{M}\dots\text{M}$  (voir figure 1 pour  $\text{M} = \text{Pt}^{\text{II}}$ ) sont de même ordre de grandeur que le paramètre cristallographique de la maille  $\mathbf{c}$  (voir tableau 2). Par conséquent et comme représenté clairement sur la figure 1, les séparations intrachaînes ( $\text{Fe}\dots\text{Fe}$  et  $\text{M}\dots\text{M}$ , avec  $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$  (**2**),  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (**3**) et  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (**4**)) impose que la plus courte distance  $\text{Fe}\dots\text{M}$  est de l'ordre de la moitié du paramètres de maille  $\mathbf{c}$  (4.8641(5), 4.9536(3) et 4,6529(4) Å à 293 K pour **2**, **3** et **4**, respectivement). Ceci est en accord avec l'arrangement linéaire de l'ion métallique le long de la direction **[001]**.

L'empilement cristallographique pour **2**, **3** et **4** est généré à partir de ces chaînes régulières qui adoptent un empilement éclipsé le long de la direction **[100]**, donnant lieu à l'arrangement structural montré sur la figure 2.



**Figure 2. Projection de la structure moléculaire du composé 3 représentant l'arrangement éclipsé du polymère de coordination bimétallique 1-D le long de la direction [100]. En rouge sont représentés les interactions de type hydrogène le long de la direction [010].**

L'examen approfondi des interactions intermoléculaires dans les deux composés (figure 2 et tableau 4) révèle deux principaux types d'interactions interchaines, selon la direction [010].

- (i) Liaisons hydrogène mettant en jeu un atome d'hydrogène du groupement amine (N2 and N2<sup>(i)</sup>) du ligand chélate aqin et l'atome d'azote des deux groupements CN libre (non pontant) de l'anion  $[M(CN)_4]^{-2}$  de la chaîne adjacente conduisant à l'arrangement structural présenté sur la figure 2.
- (ii) Les interactions  $\pi - \pi$  ( $\pi$ -stacking) entre deux aqin de deux ligands appartenant à deux chaînes adjacentes figure 3. Les plus courts contacts observés dans les deux dérivés ainsi que leur évolution en fonction de la température sont rassemblés dans le tableau 4.

**Table 4. Principales interactions interchaines  $\pi$ -stacking (contacts C...C) et les plus courtes liaisons hydrogène N...N (Å) dans 2,3 et 4.**

Composé		2 (M = Ni <sup>II</sup> )		3 (M = Pt <sup>II</sup> )		4 (M = Pd <sup>II</sup> )	
T / K		293	120	293	120	293	120
contacts $\pi$ -stacking C...C	C3...C7 <sup>(iv)</sup>	3.497(1)	3.465(1)	3.505(1)	3.475(1)	3.525(1)	3.485(1)
	C5...C9 <sup>(iv)</sup>	3.567(1)	3.558(1)	3.564(1)	3.556(1)	3.574(1)	3.533(1)
	C4...C7 <sup>(iv)</sup>	3.548(1)	3.483(1)	3.621(1)	3.593(1)	3.642(1)	3.587(1)
	C5...C8 <sup>(iv)</sup>	3.540(1)	3.491(1)	3.628(1)	3.589(1)	3.632(1)	3.598(1)
	C4...C8 <sup>(iv)</sup>	3.643(1)	3.640(1)	3.674(1)	3.649(1)	3.669(1)	3.643(1)
	C6...C9 <sup>(iv)</sup>	3.604(1)	3.561(1)	3.676(1)	3.634(1)	3.679(1)	3.626(1)
	C4...C6 <sup>(iv)</sup>	3.708(1)	3.654(1)	3.762(1)	3.703(1)	3.775(1)	3.698(1)
N...N Liaisons-H	N2...N4 <sup>(v)</sup>	3.123(4)	3.069(3)	3.132(4)	3.032(4)	3.152(4)	3.092(4)

Codes des positions équivalentes: (iv) 1-x,-y,1-z, (v) x,-1/2-y,1/2+z

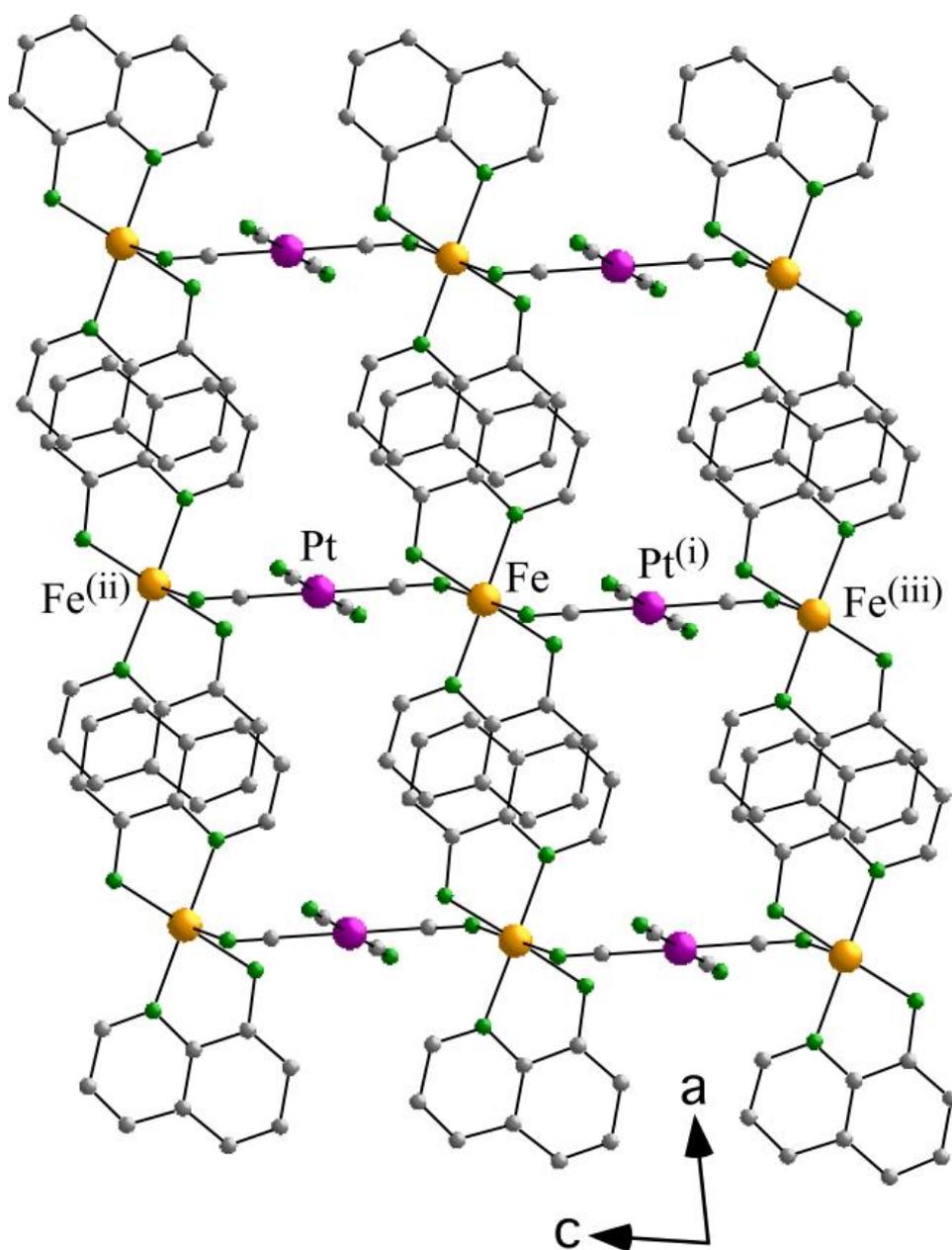


Figure 3. Projection du dérivé 3 (isostructural avec 2 et 4) représentant les contacts interchaines  $\pi$ -stacking entre le co-ligand aqin des chaines adjacentes. Codes des positions équivalentes: (i)  $-x,-y,1-z$ ; (ii)  $-x,-y,-z$ ; (iii)  $x,y,z+1$ .

### III.4. Propriétés magnétiques

La variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température  $\chi_m T$  est représentée sur la figure 4. Pour le composé 2, la valeur  $\chi_m T$  observée à température ambiante (300K) est égale à  $2.65 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est significativement inférieure à la valeur attendue pour un ion Fe(II) à HS ( $S = 2, {}^5T_{2g}$ ) hexacoordiné.

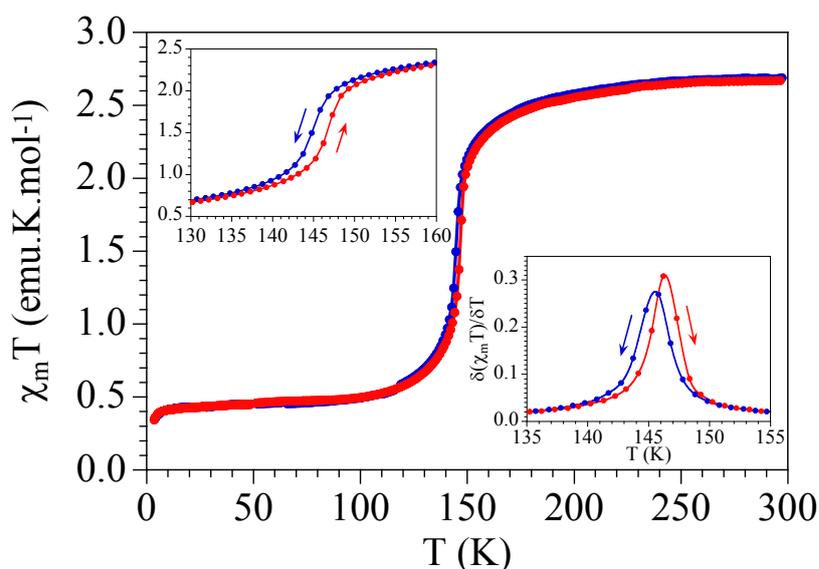
Cette faible valeur du produit  $\chi_m T$  indique l'existence à température ambiante d'une fraction de l'ordre de 20% d'ions Fe(II) dans leur configuration bas spin. Il est aussi important d'indiquer que même au cours du chauffage de l'échantillon autour de 300K, le produit  $\chi_m T$  reste presque constant et la transition n'est pas complètement achevée même à 400K. En refroidissant, le produit  $\chi_m T$  du composé **2** décroît graduellement en dessous de 2.3 emu.K.mol<sup>-1</sup> jusqu'à atteindre une température de 150K. En dessous de cette température, la courbe décroît rapidement, ce qui est indicateur d'une transition de spin HS-BS avec une température de transition  $T_{1/2}$  de l'ordre de 145K.

En dessous de 120K, le produit  $\chi_m T$  décroît pour atteindre une valeur de 0.50 cm<sup>3</sup>·K·mol<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec la présence d'une fraction résiduelle de 15% d'ions Fe(II) dans leur configuration HS.

La présence d'une 1/5 de fraction des centres Fe(II) ayant gardés une configuration HS à basse température peut être attribuée à la présence de défauts entraînant des espaces au sein des chaînes. Ceci peut conduire à la formation de chaînes 1D plus ou moins larges. Au sein de ces chaînes, un centre Fe(II) qui passe de l'état HS à l'état BS prévient ses voisins pour transiter à leur tour. Il en résulte ainsi une fraction résiduelle des centres Fe(II) à HS même à basse température. D'un autre côté, la présence d'une fraction des centres Fe(II) qui reste dans leur état BS même à haute température (400K) peut être attribué à la possibilité de la présence d'un isomérisme de liaison d'une faible fraction des ponts CN.

Donc la conversion de certains ponts Ni-CN-Fe à Ni-NC-Fe, doit augmenter significativement le champ de ligands autour des centres Fe(II), il en résulte une configuration bas spin même à haute température, comme observé pour le dérivé **2**.

En plus, le mode de chauffage révèle une hystérésis étroite de l'ordre de 2K. A très basse température, la fraction HS résiduelle des ions Fe(II) montre un éclatement à champ nul ZFS, qui conduit à la décroissance du produit  $\chi_m T$  pour atteindre une valeur de 0.35 emu·K·mol<sup>-1</sup> à 2 K.



**Figure 4** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du dérivé **2** en refroidissant (bleu) et en chauffant (rouge) et variation thermique de la dérivé du produit  $\chi_m T$ .

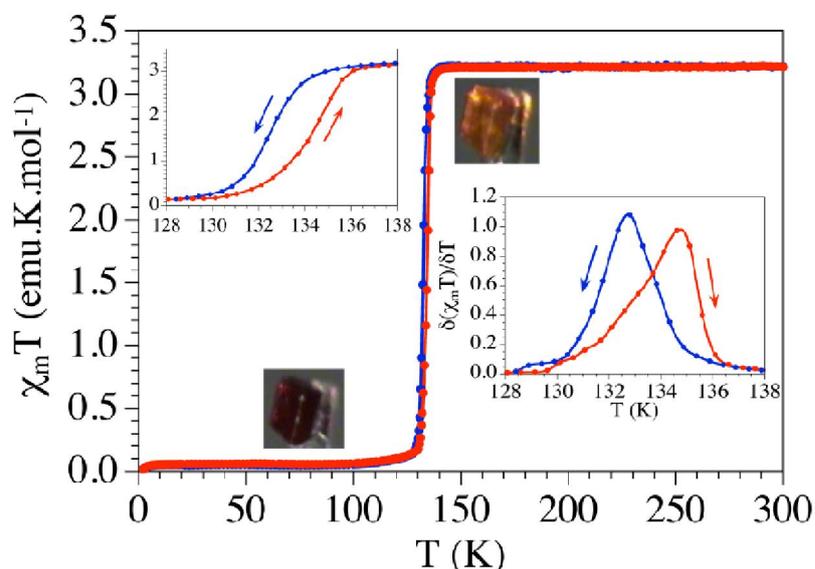
Pour le composé analogue à base de Pt (**3**) (figure 5), la valeur  $\chi_m T$  observée à haute température est de l'ordre de 3.30 emu.K.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est en accord avec un état HS S=2 de l'octaèdre de l'ion Fe(II) avec un facteur de Landé  $g = 2.1$ . En abaissant la température, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à 134 K. En dessous de cette température, la décroissance rapide indique la présence d'une transition abrupt *HS-BS SCO* comme attendue à partir du changement de couleur abrupt observé sur les monocristaux.

En dessous de 132 K, la valeur  $\chi_m T$  et de 0.0 cm<sup>3</sup>•K•mol<sup>-1</sup>, révèle l'absence dans ce cas d'une fraction résiduelle à HS pour les ions Fe(II). Le mode de chauffage affiche une hystérésis thermique étroite. En effet, les températures de transition  $T_{1/2}$  en refroidissant et en chauffant sont de l'ordre de 132,5 K et 134,5 K, respectivement et indiquent comme dans le dérivé **2**, une hystérésis de largeur égale à 2 K. La présence de cette hystérésis thermique étroite dans les deux dérivés peut être expliquée par l'existence de faibles interactions intermoléculaires de type hydrogène et  $\pi$ - $\pi$  stacking explicitées précédemment.

En se basant sur les conclusions qui dérivent des données magnétiques, les structures cristallines ont été déterminées à 293K et 120K pour les deux dérivés, et la variation des paramètres de maille en fonction de la température ont été mesurés sur un monocristal du composé **3** dans le domaine 293-100 K.

Les paramètres structuraux correspondant sont représentés sur les figures **6** et **7** et sont rassemblés dans le tableau 2. Certains de ces paramètres, comme la distance de coordination

moyenne  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  et les paramètres trigonaux de distorsion  $\Sigma$  et  $\Theta$  (données dans le tableau 3), sont bien connus pour être sensibles à la configuration de spin de l'ion Fe(II) et seront donc utilisés par la suite pour déterminer l'état de spin pour chaque site cristallographique Fe(II) ( $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{BS}} \sim 2.0 \text{ \AA}$ ;  $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{HS}} \sim 2.2 \text{ \AA}$ ).<sup>[13,14]</sup>



**Figure 5. Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du dérivé 3 en refroidissant ( en bleu) et en chauffant ( en rouge) et variation thermique la derive du produit  $\chi_m T$ .**

La variation thermique des valeurs moyennes des six liaisons Fe-N observé pour les dérivés **2** et **3** à température ambiante et à basse température sont de l'ordre de 2.142(3) et 2.035(2) Å pour **2**; et 2.178(3) et 1.990(2) Å pour **3**, à 293 K et 120 K, respectivement révèle de fortes modifications de la sphère de coordination dans les deux cas. Pour le dérivé **3**, les valeurs moyennes observées à 293K et 120K sont dans un domaine attendu pour l'état HS ( $\sim 2.2 \text{ \AA}$ ) et BS ( $\sim 2.0 \text{ \AA}$ ) de l'ion Fe(II). Ceci est en accord avec les données des mesures magnétiques présentées précédemment pour ce composé.

Inversement, la valeur moyenne Fe-N observée à température ambiante pour **2** de l'ordre de 2.142(3) Å est plus faible que la valeur attendue pour un état 100% HS des ions Fe(II) ( $\sim 2.2 \text{ \AA}$ ), et donc en accord avec la présence, à température ambiante d'une fraction BS d'ions Fe(II) de 19%, ce qui est très proche de la valeur correspondante calculée en fonction des données magnétiques (20%). A basse température (120K), la valeur moyenne Fe-N de **2** de 2.035(2) Å est significativement plus élevée que celle attendue pour une transition de spin complète ( $\sim 2.0 \text{ \AA}$ ).

Cette valeur suggère la présence d'une fraction HS de 17%, très proche à la valeur correspondante résultante de l'analyse des données magnétiques 15% de **2**.

Pour les deux composés, les paramètres de distorsion trigonal  $\Sigma$  and  $\Theta$  sont significativement réduits en passant de la température ambiante à basse température (pour **2**,  $\Sigma$  décroît de 67° à 55° et  $\Theta$  de 207° à 154° à 293 et 120 K, respectivement; alors que pour **3**,  $\Sigma$  décroît de 71° à 54° et  $\Theta$  de 233° à 144° à 293 K et 120 K, respectivement).

Vue la géométrie octaédrique régulière  $\text{FeN}_6$  à l'état BS, ces observations sont en accord avec la présence d'une transition de spin de l'état HS à l'état BS dans les deux composés.

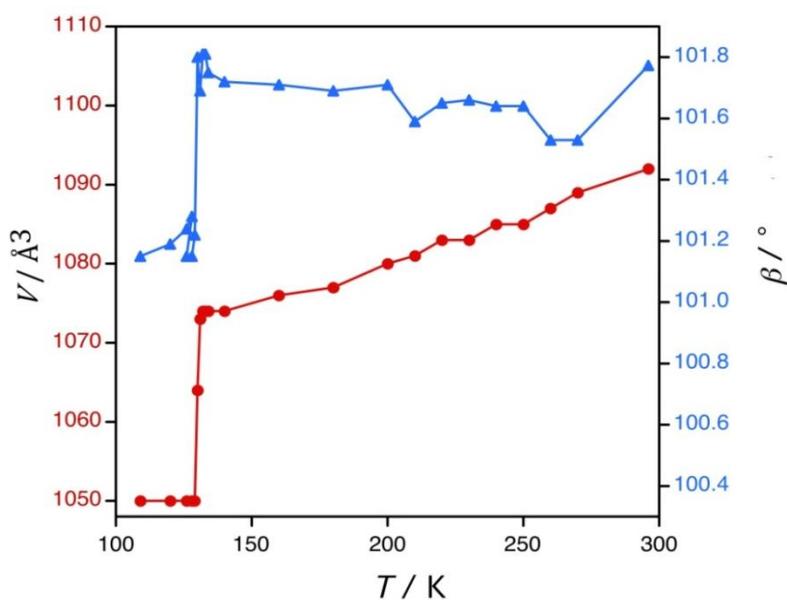
En plus, la variation des paramètres  $\Sigma$  and  $\Theta$  est significativement plus élevée dans **3** (17° et 89°, respectivement) que dans **2** (12° and 53°, respectivement), ce qui suggère que la transition est plus complète dans **3** que dans **2**, ce qui est en accord avec les mesures magnétiques et les arguments des distances Fe-N donnés. Il est aussi important d'indiquer que les modifications des sphères de coordination des atomes de fer dans les deux dérivés affectent significativement les distances Fe-N3 le long de la direction de la chaîne ( pour **2**: 2.133(3) et 2.011(2) Å à 293 K et 120 K respectivement,  $\Delta(\text{Fe-N}) = 0.122$  Å; pour **3**: 2.157(3) et 1.949(2) Å à 293 K et 120 K respectivement,  $\Delta(\text{Fe-N}) = 0.208$  Å). Ce qui s'avère intéressant, est la décroissance brutale des distances Fe-N3, à partir de la température ambiante jusqu'à basse température, qui n'affecte pas fortement les distances courtes Fe..Fe le long de la chaîne polymérique (Fe-(NC-M-CN)-Fe: 9.7282(5) et 9.6117(5) Å pour **2** et 9.9073(3) et 9.8107(3) Å pour **3**, à 293 K et 120 K, respectivement).

Ce résultat est due à une augmentation des angles de liaisons Fe-N3-C10 à partir de la température ambiante (de 145.6(3)° à 151.5(2)° dans **2** et de 142.0(3)° à 156.2(2)° dans **3**, à 293 K et 120 K, respectivement). Ceci compense partiellement la diminution des longueurs de liaisons Fe-N3 et mitige ainsi son effet sur les distances Fe...Fe le long de la chaîne moléculaire 1D.

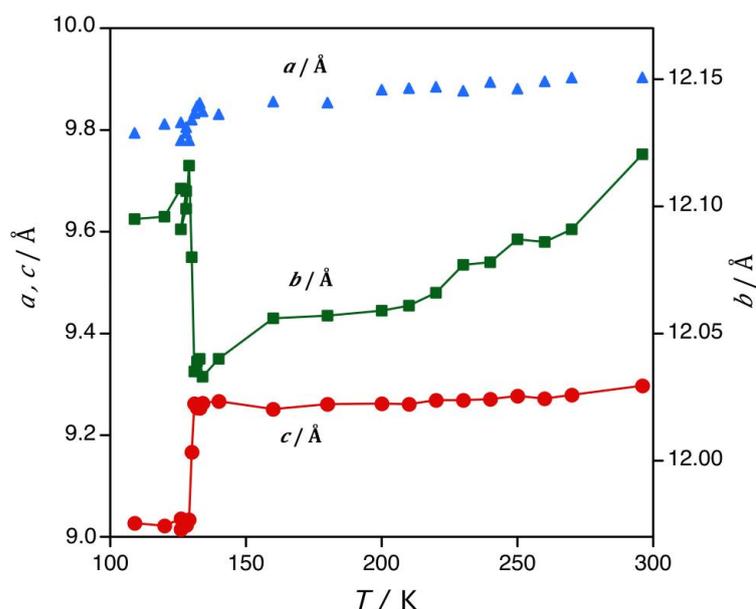
Dans le but d'établir clairement la manière dont les paramètres de maille sont affectés par la transition magnétique, nous avons étudié la variation des paramètres de maille du dérivé **3** dans l'intervalle de température 293-100K. Comme on peut le voir sur les figures **6** et **7**, les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$ , ainsi que le volume montrent une diminution abrupt à la même température que nous avons obtenu à partir des données magnétiques, à savoir 132K.

Ce comportement est typique d'une transition de spin *SCO*. Les paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et  $\beta$  restent relativement constants et ne révèlent aucune diminution significative dans la plage de température 293-132 K avant la transition magnétique. Par contre, le volume de la maille et le paramètre  $b$  montrent quand à eux la même décroissance graduelle dans la plage de température 293-132 K.

En accord avec les données magnétiques (figure 5), ces données magnétiques démontre clairement que les monocristaux du dérivé **3** se contractent de manière anisotrope au cours du refroidissement, alors que des changements essentielles se manifestent le long de l'axe B. En plus, cette contraction est confirmée par l'évolution thermique, en abaissant la température, des liaisons hydrogènes (N2...N4<sup>(b)</sup>): 3.123(4) et 3.069(3) pour **2**; 3.132(4) et 3.059(4) pour **3**, à 293 K et 120 K, respectivement) qui se propagent le long de l'axe  $b$  (voir tableau 4).



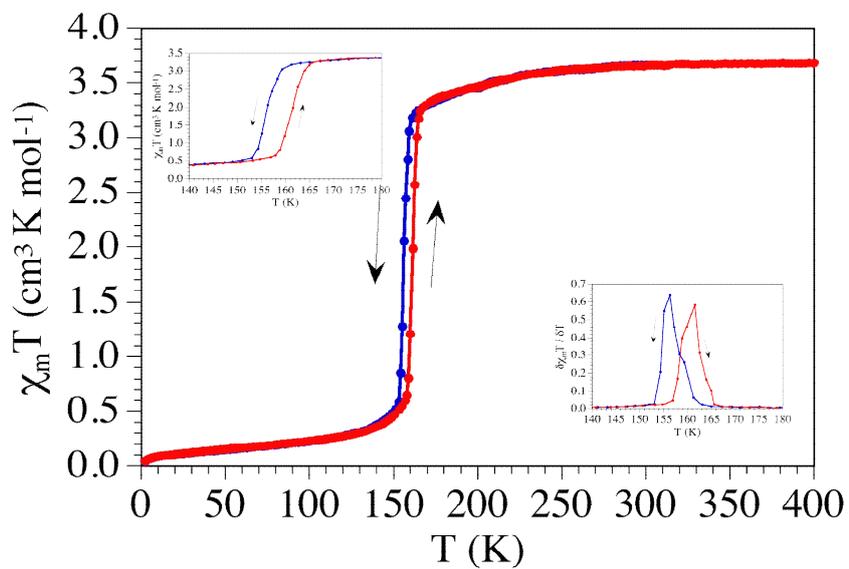
**Figure 6. Variation thermique du volume de la maille et du paramètre angulaire  $\beta$  (▲) dans le dérivé 3**



**Figure 7. Variations thermiques des paramètres de maille du dérivé 3  $a$  (▲),  $b$  (■) et  $c$  (●) qui révèlent la transition abrupte, la température de transition et les contractions anisotropes du cristal.**

Pour le dérivé 4, le produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  en fonction de la température (figure 8) a une valeur proche de  $3,30 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la valeur attendue pour l'ion  $\text{Fe(II)}$  dans un environnement octaédrique à l'état HS ( $S=2$ ) avec  $g \approx 2,1$ . Quand on abaisse la température, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à la température de 156 K puis une baisse brutale de  $\chi_m T$  est observée donnant lieu une transition de spin abrupte de l'état HS vers l'état BS. Ces mesures confirment le thermochromisme des cristaux qui passent de la couleur orange à rouge à la température de 158 K. En dessous de 120K, la valeur de  $\chi_m T$  est proche de  $0 \text{ cm}^3.\text{K.mol}^{-1}$ , ce qui montre que la transition est complète contrairement à ce qui avait été observé avec le composé 2 [ $\text{Fe(aqin)}_2(\mu_2\text{-Ni(CN)}_4)$ ].

En augmentant la température, on observe une hystérésis d'une largeur de 4 K centrée sur la  $T_{1/2}=160 \text{ K}$ , caractérisée par  $T_{1/2^{\uparrow}}=162 \text{ K}$  et  $T_{1/2^{\downarrow}}=158 \text{ K}$ . La coopérativité observée est en accord avec les contacts intermoléculaires ( $\pi$  stacking et liaisons hydrogène) présents dans ce système. La  $T_{1/2}$  du système palladié est supérieure de 27 K à celle du composé 3 avec le Pt. Plus le métal central du ligand anionique est petit, plus l'état de plus faible volume est stabilisé ce qui explique la  $T_{1/2}$  plus élevée. Ici, l'atome de Pd ( $Z=46$ ) est plus petit que celui du Pt ( $Z=78$ ), l'état BS est donc stabilisé pour le composé du Pd qui présente une  $T_{1/2}$  plus élevée.



**Figure 8. Variation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Pd}(\text{CN})_4)]$ .**

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit une chaîne de type  $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-M}(\text{CN})_4)]$  basée sur un complexe du fer (II), un ligand 8-aminoquinoline (aqin) et un co-ligand anionique pontant et rigide  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Les trois dérivés avec  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  et  $\text{Pt}$  ont été caractérisés par diffraction de rayons X sur monocristal à la température ambiante et à 120 K. Ils sont iso-structuraux, et leur structure peut être décrite comme une chaîne générée par le mode de coordination pontant de l'anion tétracyanométallate. L'examen des sphères de coordination dans les trois dérivés révèle dans chaque cas la présence d'une transition de spin.

Pour mieux étudier ces transitions, nous avons réalisé des études magnétiques. La caractérisation de ces chaînes pour  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  montrent une transition abrupte complète avec une légère hystérésis, contrairement au complexe similaire à base de  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Ce dernier présentait une transition de spin incomplète attribuée à des lacunes au sein de la chaîne et/ou à une isomérisation portant sur le mode de coordination des fonctions nitrile. La substitution de  $\text{Ni}$  par  $\text{Pd}$  ou  $\text{Pt}$  entraîne une disparition des lacunes et/ou de l'isomérisation. Nous avons également mis en évidence dans les transitions complètes une diminution de la  $T_{1/2}$  avec l'augmentation de la taille du métal ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ), en accord avec les données de la littérature.<sup>[17]</sup>

Enfin, l'étude des paramètres cristallographiques en fonction de la température nous a permis de montrer que, dans ce système, le  $\pi$ -stacking était l'interaction prépondérante devant les liaisons hydrogène pour expliquer la coopérativité observée. Les anions  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  en particulier l'anion  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ , sont des co-ligands de choix pour concevoir de nouveaux systèmes polymériques commutables.

### III.6 Bibliographie

- [1] S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi, S. Triki, M. Marchivie, C.J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1468-1478.
- [2] a) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gomez-Garcia, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J.-F., *Chem. Commun.* **2009**, 3404-3406; b) Dupouy, G.; Triki, S.; Marchivie, M.; Cosquer, N.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Lecomte, C.; Asthana, S.; Létard, J.-F., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358-9368.
- [3] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prop. Inorg. Chem.*, **1997**, *47*, 283.
- [4] a) K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Chem. Ber.*, **1903**, *36*, 1149; b) K. A. Hofmann and H. Arnoldi, *Chem. Ber.*, **1906**, *39*, 339;
- [5] a) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, 1949, 163, 566; b) H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319; c) H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
- [6] a) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores), Academic, London, **1984**, vol. 1, cap. 2, p. 29; b) T. Iwamoto, 490 *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores). Oxford University Press, London, UK, 1991, vol. 5, cap. 6, p. 177.
- [7] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119.
- [8] V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2003**, 1248
- [9] G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3149.
- [10] A. Lentz, T. Fetzner, I. Voitenleitner, T. Hauber, O. Abou-El-Wafa, *Cryst. Res. Technol.* **1990**, *25*, 391-396; T. N. M. Bernards, M. J. Van Bommel, A. H. J. Boonstra, *Non-Cryst. Solids*, **1991**, *134*, 1-13.
- [11] B. Tan, S. E. Rankin, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 2353.
- [12] [12] Bousseksou, A.; Nègre, N.; Goiran, M.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P.; Boillot, M.; Boukheddaden, K.; Varret, F. *Eur. Phys. J.* **2000**, *13 B*, 451
- [13] Guionneau, P.; Brigouleix, C.; Barrans, Y.; Goeta, A. E.; Létard, J.-F.; Howard, J. A. K.; Gaultier, J.; Chasseau, D., *C.R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.* **2001**, *4*, 161-171.
- [14] Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau, D., *Acta Cryst. B* **2003**, *59*, 479-486.
- [15] W. Wong-Ng, J. T. Culp, Y. S. Chen, P. Zavalij, L. Espinal, D. W. Siderius, A. J. Allen, S. Scheins, C. Matranga, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 4684-4693; b) Tao, B.; Xia, H.; Jiang, X.; Zhu, Y. F., *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *37*, 367-370.

- [16] Loosli, A.; Wermuth, M.; Güdel, H.U.; Capelli, S.; Hauser, J.; Bürgi, H.B., *Inorg Chem.*2000, 39, 2289-2293; Mühle, C.; Nuss, J.; Jansen, M., *Z. Kristallogr.*2009, 224, 9-10.
- [17] Garcia, Y., Niel, V., Munoz, M. C., Real, J. A. *Top. Curr. Chem*, Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Springer-Verlag, Berlin, **2004**, 233, 229-

**CHAPITRE IV**  
**Synthèse, caractérisation et propriétés des systèmes**  
 **$\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]_2\}_n$  (5) et**  
 **$\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2[\text{AgCN}]_2\}_n$  (6)**

## IV. Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques des dérivés $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]_2\}_n$ (5) et $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2[\text{AgCN}]_2\}_n$ (6)

### IV.1. Introduction

La nécessité d'améliorer la communication entre les centres Fe(II) a conduit à la recherche de nouvelles stratégies synthétiques qui permettent d'obtenir non seulement des réseaux plus rigides mais aussi plus versatiles du point de vue chimique et structural.

La possibilité d'induire la polymérisation par des anions de coordination appropriés, à savoir des ligands cyanides, a été ainsi considérée. A cet égard, les polymères de coordination homo- et hétéro- métalliques ont révélé être une grande source d'inspiration, puisqu'ils présentent une large diversité structurale avec des propriétés magnétiques, électrochimiques et magnéto-optiques intéressantes.

Diverses stratégies ont été donc utilisées pour tenter d'obtenir des polymères de coordination tridimensionnels (3D). L'utilisation de cyanometallates comme unité basique d'architecture est devenue une très bonne stratégie pour l'obtention de nouveaux réseaux 2D et 3D à transition de spin conduisant à une grande variété de propriétés et de topologies. <sup>[1]</sup>

Dans ce chapitre sera décrite l'étude des systèmes polymériques présentant des réseaux tridimensionnels de formules  $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]_2\}_n$ (5) et  $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2[\text{AgCN}]_2\}_n$ (6) qui présentent des architectures moléculaires originales.

Ces deux nouveaux réseaux de coordination tridimensionnels 3D (5) et (6) ont été structuralement et magnétiquement caractérisés. Leurs topologies tridimensionnelles et leurs degrés d'interpénétration sont principalement affectés par l'espèce de cyanure d'argent engagée dans la coordination.

## IV.2 Synthèse et caractérisation infra-rouge

Des monocristaux de (5) et (6) ont été obtenus comme étant deux phases distinctes au cours de la réaction solvothermale suivante : Un mélange de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (34 mg, 0.1 mmol), 4,4'-bipyridine (16 mg, 0.1 mmol) et  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  (40 mg, 0.2 mmol) dans un rapport 1:1:2 a été porté à  $160^\circ\text{C}$  pendant trois jours dans une autoclave. Par refroidissement à température ambiante des plaquettes orange du dérivé (5) et des blocs jaunes du dérivé (6) ont été isolés de la solution mère. Des monocristaux décelables aux rayons X ont été ainsi sélectionnés pour les caractérisations structurales. Rendt: ca. 30% (5) et 20% (6).

Anal. Calc pour  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_8\text{Ag}_4\text{Fe}$  (5): C, 24.03; H, 1.01; N, 14.01. Trouvé: C, 23.86; H, 1.12; N, 14.09%.

Anal. Calc pour  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_8\text{Ag}_4\text{Fe}$  (6): C, 24.03; H, 1.01; N, 14.01. Trouvé: C, 24.01; H, 1.03; N, 13.91%.

Données IR du dérivé 5 (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2985 (m), 2967 (m), 2166 (s), 1628 (m), 1511 (w), 1489 (s), 1460 (m), 1392 (m), 1140 (m), 1064 (m), 923 (m), 792 (m).

Données IR du dérivé 6 (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2987 (m), 2966 (m), 2169 (s), 1631 (m), 1515 (w), 1498 (s), 1464 (m), 1398 (m), 1148 (m), 1068 (m), 930 (m), 794 (m).

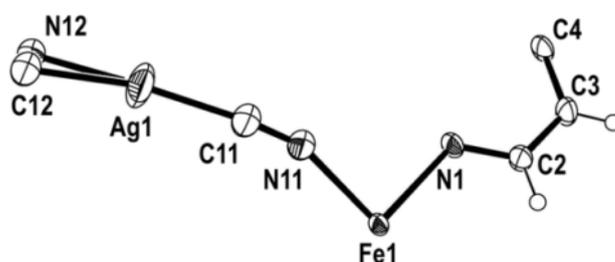
## IV.3. Analyse Structurale du composé (5)

Le composé (5) a été étudié par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été effectuées à température ambiante, les données cristallographiques les plus pertinentes à température ambiante sont présentées dans le Tableau 1. Les longueurs et les angles de liaison pertinents sont listés dans le Tableau 2. Les données d'enregistrement détaillées, les résultats d'affinement, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons de la structure décrite ci-après sont récapitulés en annexe.

**Tableau.1 Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (5).**

Composé	<b>5</b>
Formule	$\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]_2\}_n$
Formule empirique	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Ag}_4\text{FeN}_8$
Masse molaire	799.63
T/K	293
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Ccca
$a$ (Å)	11.480(5)
$b$ (Å)	12.230(5)
$c$ (Å)	15.021(5)
$\alpha$ (°)	90.000
$\beta$ (°)	90.000
$\gamma$ (°)	90.000
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2109.0(14)
$Z$	4
$F(000)$	1496
GOOF	1.084
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0257; wR_2 = 0.0642$
$R$ (all data)	$R_1 = 0.0377; wR_2 = 0.0667$

Le complexe (5) cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Ccca. Les ions Fe(II) dans ce dérivé sont cristallographiquement équivalents et se trouvent situés sur un centre de symétrie. L'unité asymétrique dans ce dérivé est représentée sur la figure 1. Chaque atome Fe(II) est hexacoordonné par six atomes d'azote ce qui lui confère une géométrie octaédrique distordue. Il se trouve lié à deux atomes d'azote appartenant aux cycles pyridiniques du ligand 4,4'-bipyridine en positions axiales, et entouré de quatre atomes d'azote en positions équatoriales provenant des groupements CN des entités  $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$  (figure 2a).



**Figure.1 Ortep de l'unité asymétrique du dérivé (5)**

Les distances Fe-N dans ce cas sont incluent dans un intervalle assez restreint 2.166(4)-2.196(4) (tableau 2). Ces longueurs de liaisons Fe-N indiquent que les atomes de fer dans ce dérivé sont dans leurs états Haut spin (HS) à 293K. Cette observation est en accord avec la coloration jaune des cristaux.

**Tableau.2 Distances(Å) et angles de liaisons (°) du composé  
{Fe(4,4'-bpy)[Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}<sub>n</sub>(5)**

Distances			
Fe(1)-N(1)	2.196(2)	Ag(1)-C(11)	2.046(2)
Fe(1)-N(11)	2.166(2)	Ag(1)-C(12)	2.074(6)
Ag(1)···Ag(1) <sup>i</sup>	3.318(1)	Ag(1)-N(12)	2.063(4)
Angles			
N(1) <sup>ii</sup> -Fe(1)-N(1)	180.0	N(11) <sup>iii</sup> -Fe(1)-N(1) <sup>ii</sup>	86.53(5)
N(11)-Fe(1)-N(1) <sup>ii</sup>	86.53(5)	N(11) <sup>ii</sup> -Fe(1)-N(11) <sup>iv</sup>	173.06(10)
N(11) <sup>ii</sup> -Fe(1)-N(1) <sup>ii</sup>	93.47(5)	N(11) <sup>iv</sup> -Fe(1)-N(11) <sup>iii</sup>	93.24(11)
N(11) <sup>iii</sup> -Fe(1)-N(1)	93.47(5)	N(11) <sup>ii</sup> -Fe(1)-N(11) <sup>iii</sup>	87.18(11)
N(11)-Fe(1)-N(1)	93.47(5)	N(11)-Fe(1)-N(11) <sup>ii</sup>	93.24(11)
N(11) <sup>iv</sup> -Fe(1)-N(1) <sup>ii</sup>	86.53(5)	N(11)-Fe(1)-N(11) <sup>iii</sup>	173.06(10)
N(11) <sup>iv</sup> -Fe(1)-N(1)	86.53(5)	N(11)-Fe(1)-N(11) <sup>iv</sup>	87.18(11)
N(11) <sup>ii</sup> -Fe(1)-N(1)	86.53(5)		

Codes de symétrie: i = 1-x,1/2-y,z; ii = 1-x,1/2-y,+z ; iii = +x,1/2-y,1/2-z;

iv = 1-x,+y,1/2-z

Le réseau de coordination de (5) présente quatre réseaux tridimensionnels 3D interpénétrés (figure 2b et 2c) résultant, d'une part, de l'interpénétration du pont flexible [Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> dans le plan cristallographique bc. Alors que le pont rigide 4,4'-bipyridine constitue quand à lui les piliers de ces réseaux 3D indépendants et interpénétrés le long de l'axe cristallographique a.

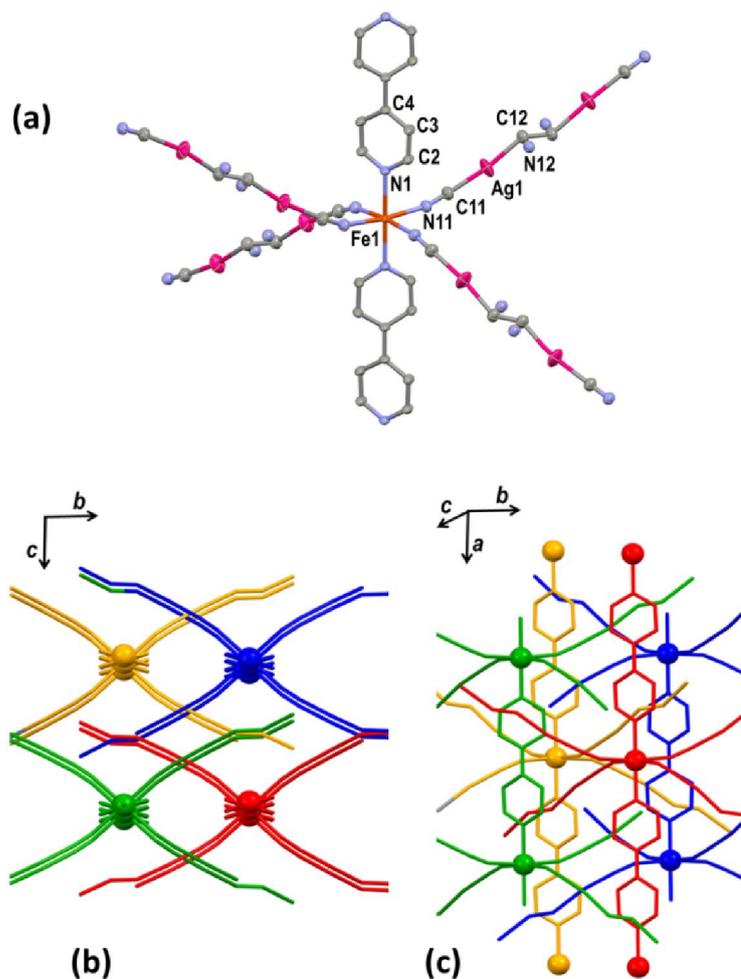


Figure 2.

**Représentation: (a) Environnement de coordination de l'ion Fe(II) dans 5  
 (b) Représentation des quatre réseaux 3D interpénétrés dans la structure de 5.  
 (c) projection côté du réseau.**

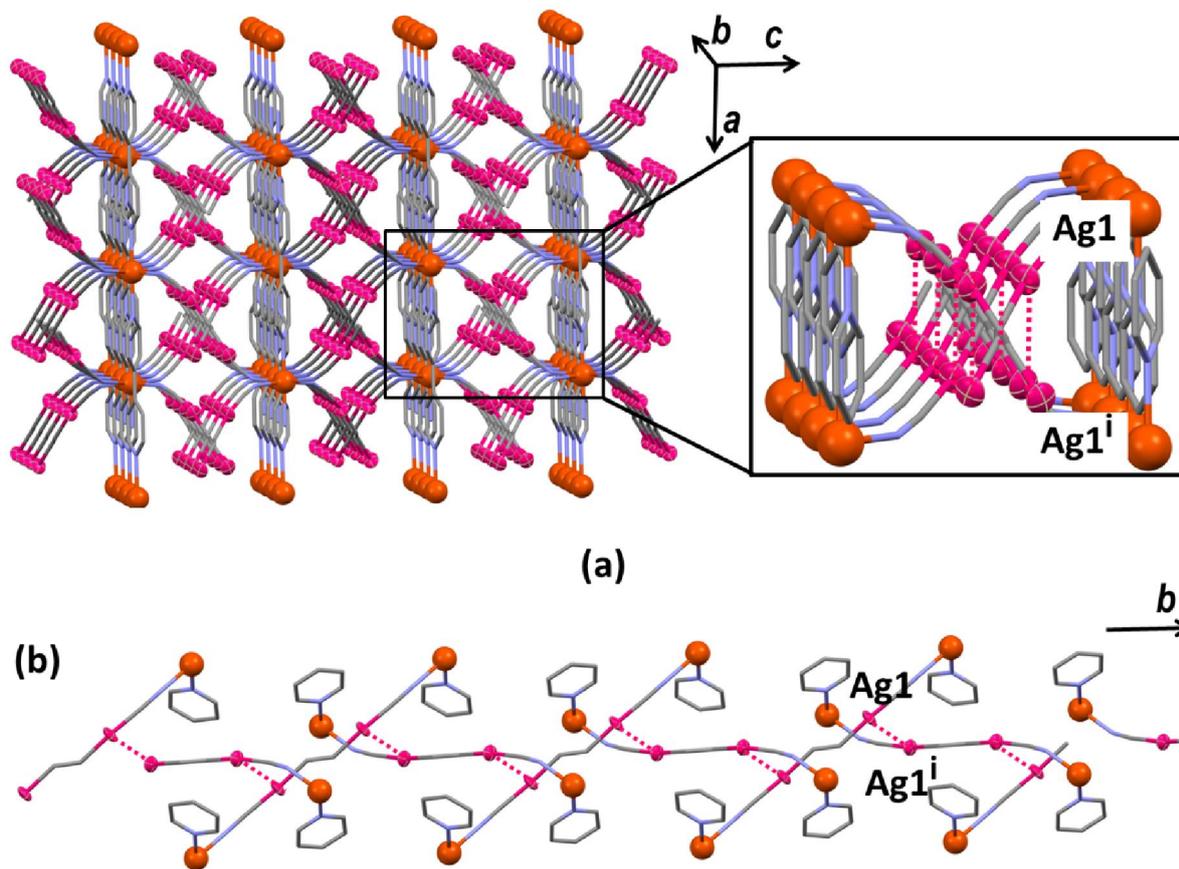
**Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté**

Les distances Fe.....Fe à travers ces ponts, à savoir Fe -[Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]-Fe et Fe-[4,4'-bpy]-Fe, sont de l'ordre de 15.457(5) et 11.480(5) Å, respectivement. Par conséquent la stabilité du réseau et sa rigidité sont assurées par les interactions argento-philes Ag(1)···Ag(1)<sup>i</sup> (i = 1-x, 1/2-y, z). Dans ce cas, les entités flexibles [Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> se trouvent liées quand à elles le long de l'axe cristallographique b avec une distance de l'ordre 3.318(1) Å (Figure 3).

Ces interactions argento-philes établis entre les réseaux interpénétrés sont relativement courts comparativement à la somme de rayons de vander Waals des atomes d'argent (3.60 Å) et sont plus longues que la valeur de 2.89 Å du rayon du métal d'argent.

Le site Ag(1) tri-coordiné des entités  $[Ag_2(CN)_3]^-$  dérive de la linéarité avec un angle C(11)-Ag(1)-C(12) de l'ordre de  $169.8^\circ$  (1).

Selon les caractéristiques structurales décrites antérieurement, on constate que dans ce dérivé le réseau tridimensionnel ne présente aucun vide significatif (figure 4, 5 et 6).



**Figure.3 Représentations: (a) Des interactions argento-philes dans les réseaux 3D interpénétrés du dérivé (5).**

**(b) Chaîne monodimensionnelle 1D le long de l'axe  $b$  axis montrant les interactions  $Ag^I \cdots Ag^I$  entre les ponts  $[Ag_2(CN)_3]$  codes de symétrie:  $i = 1-x, 1/2-y, z$ .**

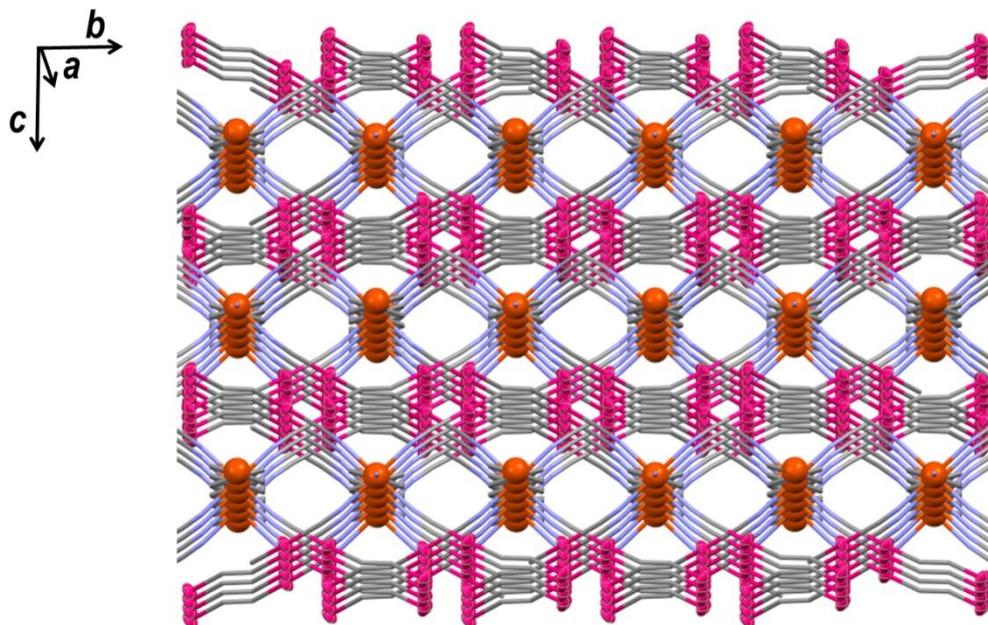


Figure.4 Vue en perspective des réseaux 3D interpénétrés de (5)

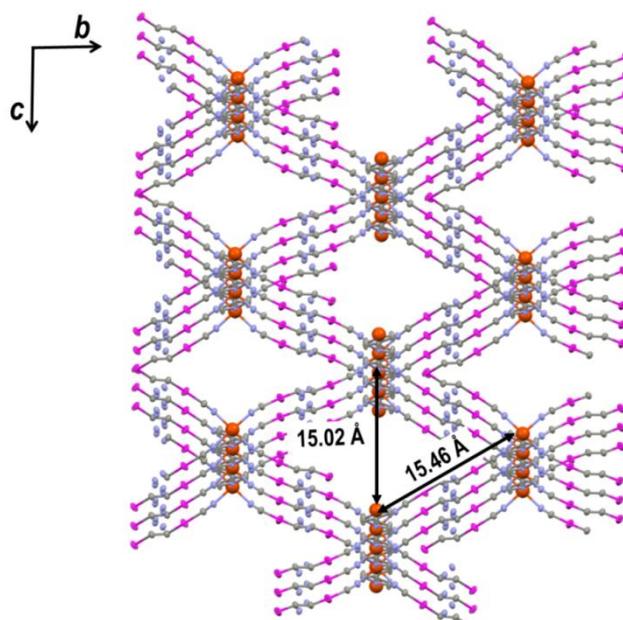
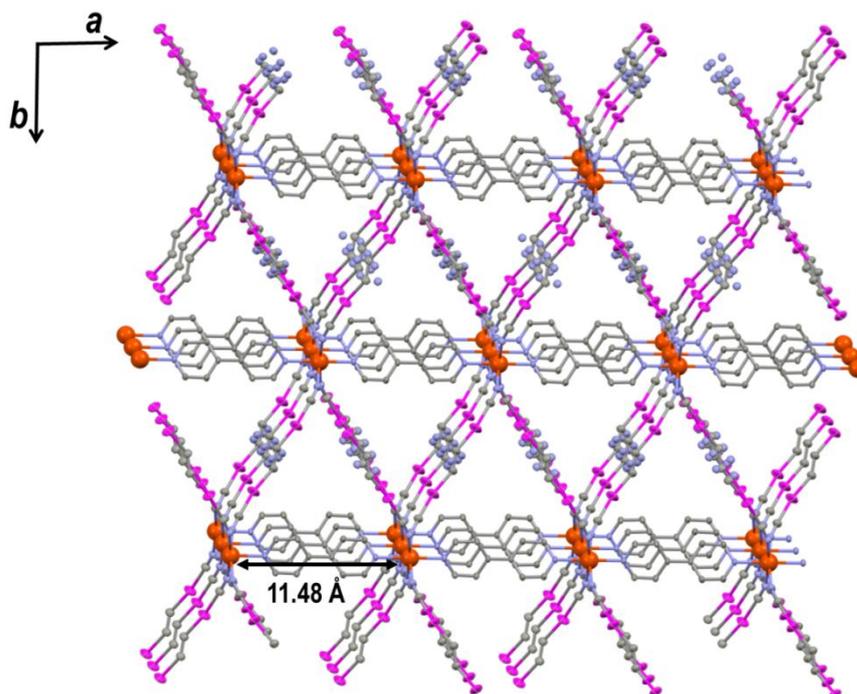


Figure.5 Vu en perspective des réseaux 3D interpénétrés du dérivé (5)  
Les molécules de la 4,4'-bipy ont été omises pour plus de clarté.



**Figure.6 Vu en perspective du réseau du polymorphe (5) dans le plan *ab***

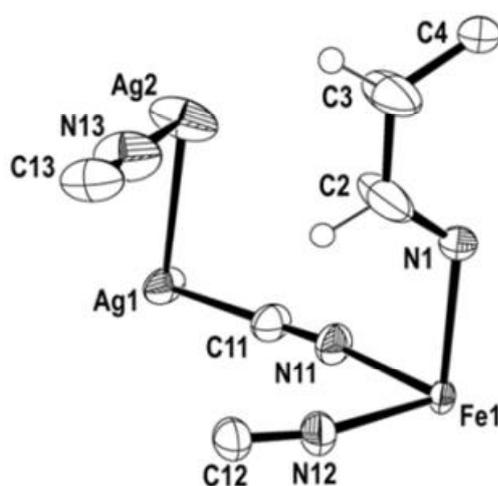
#### **IV.4. Analyse Structurale du composé (6)**

Le composé (6) a été étudié également par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été effectuées à 153K, les données cristallographiques les plus pertinentes sont présentés dans le Tableau 3. Les longueurs et les angles de liaison pertinents sont listés dans le Tableau 4. Les données d'enregistrement détaillées, les résultats d'affinement, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons de la structure sont récapitulés en annexe.

**Tableau.3 Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (6).**

Composé	(6)
Formule	$\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2[\text{AgCN}]_2\}_n$
Formule Empirique	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Ag}_4\text{FeN}_8$
Masse Moléculaire	799.63
T/K	153
System cristallin	orthorhombic
Groupe d'espace	$\text{Cmca}$
$a$ (Å)	11.6242(3)
$b$ (Å)	10.5060(3)
$c$ (Å)	17.9542(4)
$\alpha$ (°)	90.000
$\beta$ (°)	90.000
$\gamma$ (°)	90.000
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2192.64(10)
$Z$	4
$F(000)$	1496
GOOF	1.144
Indice $R_s$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0255$ ; $wR_2 = 0.0637$
Indice $R_i$ (all data)	$R_1 = 0.0278$ ; $wR_2 = 0.0651$

Le réseau de coordination tridimensionnel du dérivé 6 consiste en un ligand 4,4'-bipy et deux espèces dicyanoargentate(I),  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ainsi que l'espèce cyanure inattendue, à savoir le cyanure d'argent (I)  $[\text{AgCN}]$ . L'unité asymétrique avec le dénombrement des atomes est représentée sur la figure 7.



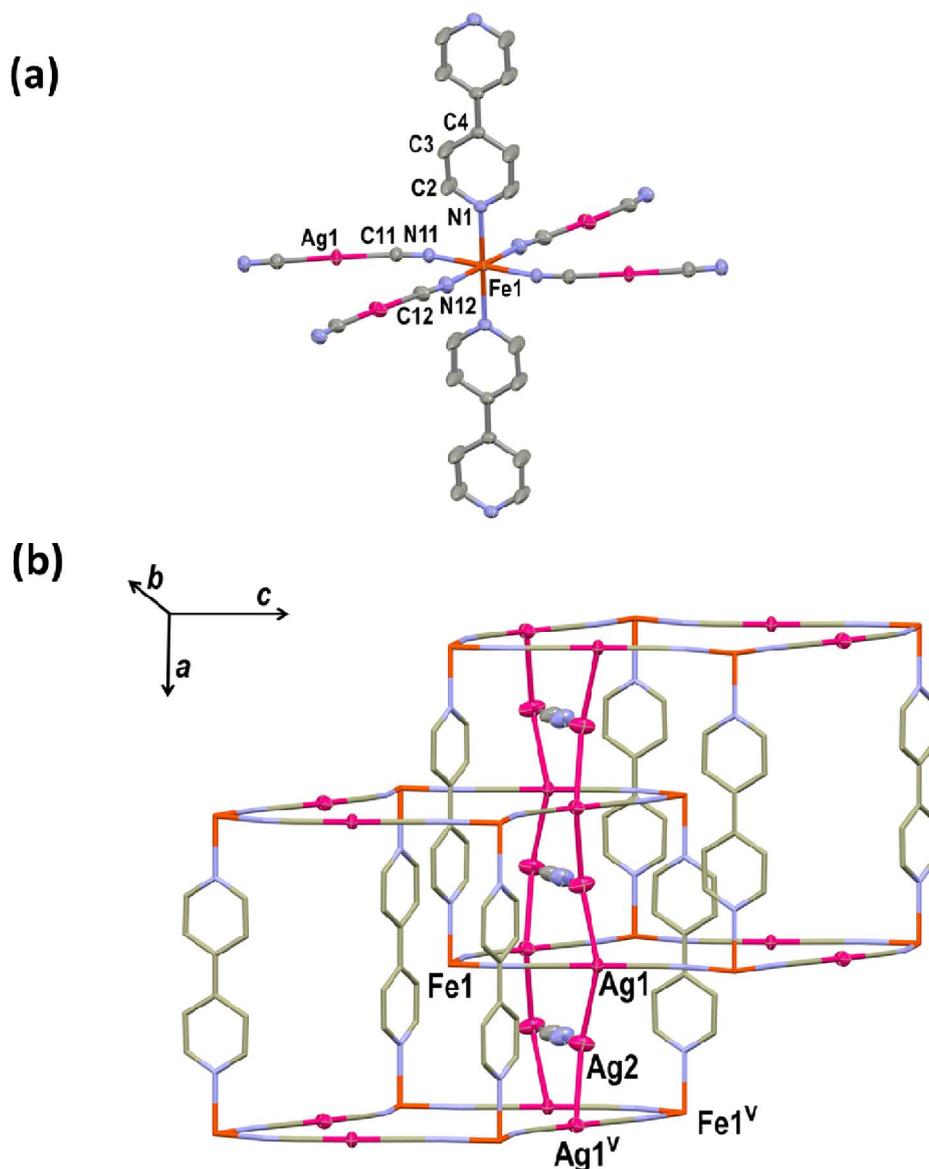
**Figure.7 Ortep de l'unité asymétrique du dérivé (6).**

L'ion métallique Fe(II) dans ce dérivé adopte une géométrie octaédrique distordue de type [FeN<sub>6</sub>] avec quatre groupement CN<sup>-</sup> provenant des espèces anioniques [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> en positions équatoriales et deux atomes d'azotes appartenant aux cycles pyridiniques du ligand pontant 4,4'-bipy en positions axiales. Les distances Fe-N appartiennent à l'intervalle 2.159(3)-2.251(3) Å (Tableau.4) ce qui est plus long comparativement aux distances Fe-N dans le composé 5 et reflète un état haut spin pour l'ion Fe(II) également même à 153K.

**Tableau.4 Distances (Å) et angles (°) de liaisons Du dérivé  
{Fe(4,4'-bpy)[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AgCN]<sub>2</sub>}<sub>n</sub>(6)**

Distances			
Fe(1)-N(1)	2.251(3)	Ag(1)-C(11)	2.061(4)
Fe(1)-N(11)	2.159(3)	Ag(1)-C(12)	2.052(4)
Fe(1)-N(12)	2.161(3)	Ag(2)-C(13)	2.051(4)
Ag(1)···Ag(2)	2.992(1)	Ag(2)-N(13)	2.060(4)
Angles			
N(11) <sup>v</sup> -Fe(1)-N(1)	180.0	N(11) <sup>v</sup> -Fe(1)-N(12) <sup>v</sup>	85.89(14)
N(11) <sup>iv</sup> -Fe(1)-N(1) <sup>v</sup>	180.0	N(12) <sup>v</sup> -Fe(1)-N(1)	90.000(1)
N(11)-Fe(1)-N(1) <sup>iv</sup>	90.000(1)	N(12)-Fe(1)-N(1) <sup>v</sup>	90.000(1)
N(11)-Fe(1)-N(1)	90.000(1)	N(12) <sup>v</sup> -Fe(1)-N(1) <sup>v</sup>	90.000(1)
N(11)-Fe(1)-N(11) <sup>v</sup>	180.0	N(12)-Fe(1)-N(12) <sup>v</sup>	180.0
N(11)-Fe(1)-N(12) <sup>v</sup>	94.11(14)	Ag(2)-Ag(1)-Ag(2) <sup>vi</sup>	152.491(15)
N(11) <sup>v</sup> -Fe(1)-N(12)	94.11(14)	Ag(1) <sup>vii</sup> -Ag(2)-Ag(1)	157.791(19)
N(11)-Fe(1)-N(12)	85.89(14)		

L'existence des ligands pontants et rigides, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et 4,4'-bpy dans ce dérivé donne lieu à deux réseaux 3D interpénétrés avec une structure de type Hoffman comme le montre la figure xx. Ces réseaux identiques interpénétrés sont constitués par des plans parallèles 2D {Fe(Ag(CN)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} dans le plan cristallographique bc et sont reliés entre eux par l'intermédiaire du ligand 4,4'bipy pontant deux atomes de fer selon l'axe cristallographique a et constituent ainsi les piliers des réseaux tridimensionnels 3D interpénétrés (Figure 8).

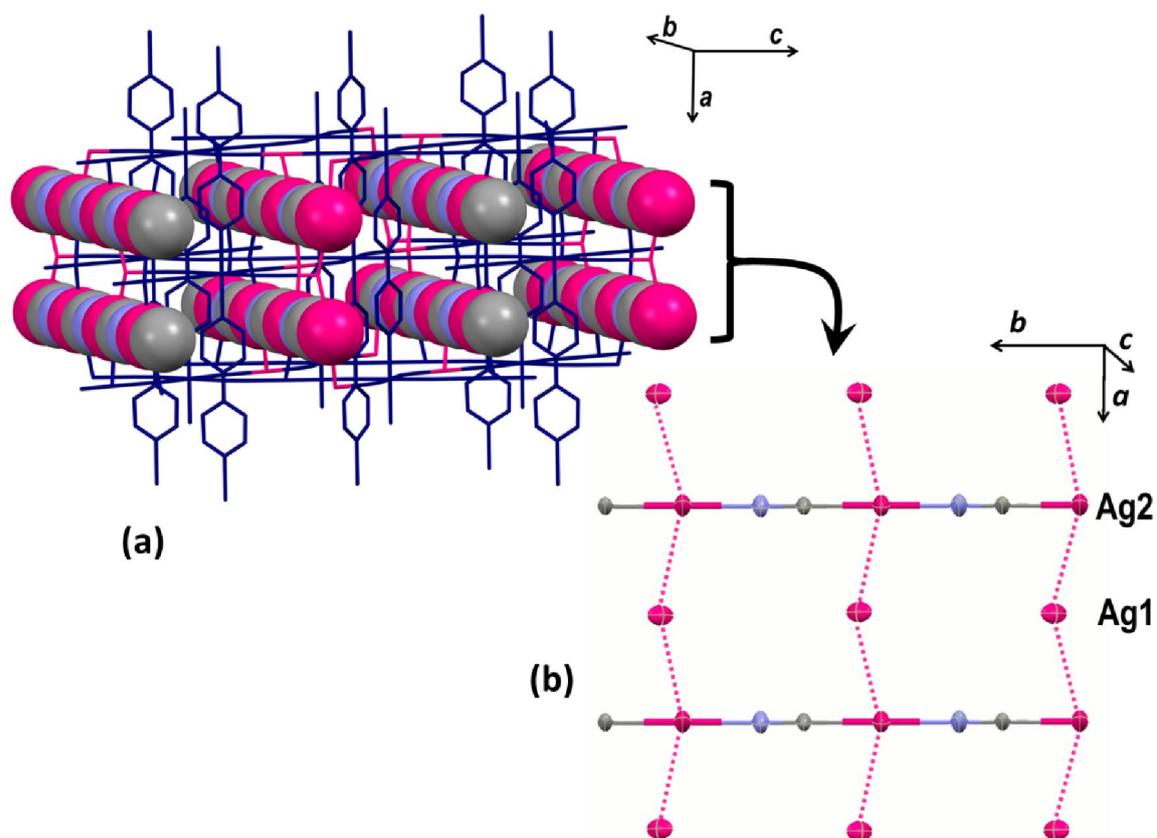


**Figure.8 Représentation: (a) Environnement de l'ion Fe(II) dans II**  
**(b) Les réseaux 3D interpénétrés dont la cohésion est assurée par les interactions argento-philique, Ag(2)⋯Ag(1) codes de symétrie:  $v = 1-x, 1-y, 1-z$ . Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.**

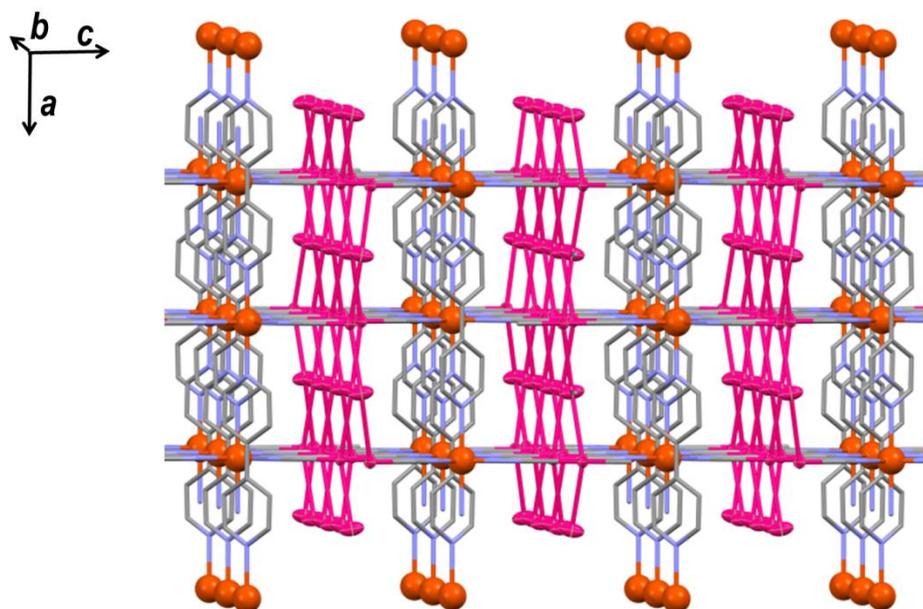
Les distances Fe...Fe à travers ces pont Fe-[Ag(CN)<sub>2</sub>]-Fe et Fe-[4,4'-bpy]-Fe sont de 10.4011(3) et 11.6242(3) Å, respectivement. En plus, le réseau du dérivé 6 est également composé d'une entité inattendue de cyanure d'argent (I) [AgCN] qui se prolonge en chaîne le long de l'axe b (Figure.5), et assure de ce fait la stabilité du réseau par le biais des interactions argento-philiques entre les atomes d'argent Ag(2) des chaînes [Ag(2)CN] et les atomes d'argent Ag(1) des ponts anioniques [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dans la structure de type Hoffman avec une distance

Ag(2)⋯Ag(1) de l'ordre de 2.992(1)Å, donnant lieu à une structure en chaîne monodimensionnel 1D le long de l'axe cristalllographique a (Figure 9).

Vu les caractéristiques structurales décrites antérieurement, le réseau 3D interpénétré du composé 6 ne présente dans ce cas également aucun vide significatif (Figure 10).



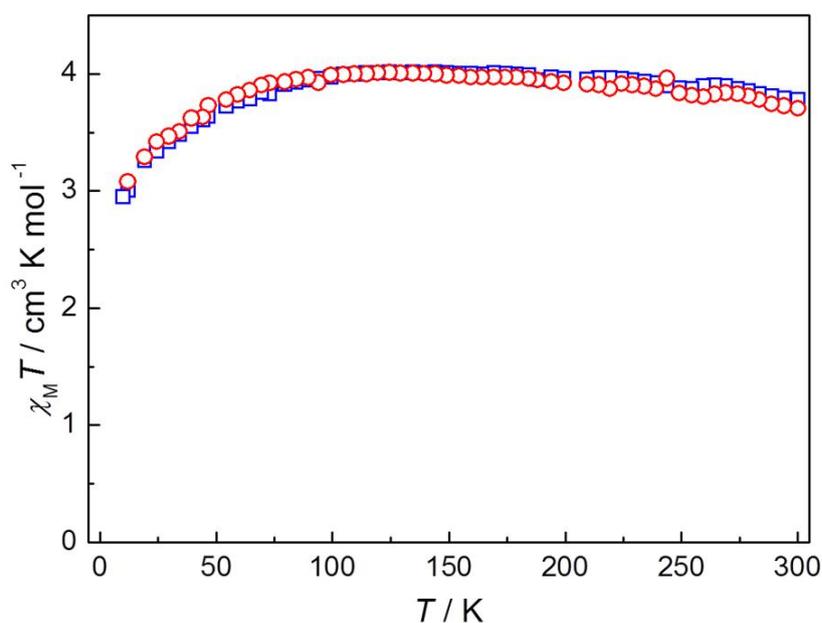
**Figure.9 (a) Vue de l'arrangement des entités [Ag(2)CN]  
 (b) Les interactions Ag(1)⋯Ag(2) appartenant aux entités [Ag(1)(CN)<sub>2</sub>] et [Ag(2)CN]  
 dans le réseau 3D interpénétré du complexe (6).**



**Figure.10 Vu en perspective des réseaux 3D interpénétrés de structure de type Hoffman de (6).**

## IV.5. Propriétés magnétiques

La variation du produit de susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température des deux dérivés 5 et 6 a été mesuré et représenté sur la figure 7. L'étude magnétique a révélé que les deux complexes montrent un comportement et des propriétés magnétiques similaires. A température ambiante, les valeurs des produits  $\chi_M T$  des complexes (5) et (6) sont de 3.78 and 3.70  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  respectivement ce qui est largement supérieur à la valeur théorique pour un état haut spin de l'ion Fe(II) ( $S = 2$  et  $g = 2.0$ ), ce qui laisse suggérer une contribution significative du moment angulaire orbitaire. Quand la température diminue, les valeurs des produits  $\chi_M T$  restent presque constants alors qu'à partir de 40K ces produits décroissent rapidement. Ces comportements indiquent que les deux complexes sont paramagnétiques avec des interactions intermétalliques négligeables. Cependant la décroissance brutale des produits  $\chi_M T$  à basse température peut être assignée à un fort effet de couplage spin-orbite des ions Fe(II) à l'état HS.



**Figure.7 La variation thermique des produits  $\chi_M T$  pour les deux complexes (5) et (6).**

En effet peu de complexes rapportés par la bibliographie montrent une transition de spin intéressante (Tableau 5), mais nos complexes se sont avérés à haut spin dans toute la plage de température étudiée. La raison peut être expliquée par certains facteurs structuraux. Pour le complexe 5 qui possède une structure quadruplement interpénétrée en présence de l'espèce  $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$  et le complexe 6 montre une structure doublement interpénétrée avec l'entité  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  et englobe des chaînes 1D  $\{\text{AgCN}\}_n$ . Par conséquent, les deux dérivés sont hautement

denses et rigides ce qui empêche les changements structuraux d'avoir lieu sous l'effet d'une contrainte extérieure. (pas de changement des distances Fe-N au cours de la transition de spin).

**Tableau. 5** Tableau récapitulative des réseaux de coordination proches de ceux des dérivés (5) et (6) rapportés par la bibliographie.

No.	Composé	Dimension	SCO	Ref.
<b>Unité 4,4'-bpy + [Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup></b>				
1	{Fe(4,4'-bpy)[Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>n</sub> (5)	3D	HS	<b>PT</b>
2	{Fe(3,5-dmpy) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	3D	1-step	[2]
3	{Fe(pmd) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	3D	2-step	[3]
4	{[Fe(dpb)[Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ]]·DMF·EtOH} <sub>n</sub>	3D	2-step	[4]
5	{Cd(pz) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>n</sub>	3D	-	[5]
6	{[Mn(ampyz)(H <sub>2</sub> O)[Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ]]·ampyz} <sub>n</sub>	2D	-	[6]
7	{[Ni(en) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ]] <sub>n</sub>	2D	-	[7]
<b>Unité 4,4'-bpy + [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup></b>				
8	{Fe(4,4'-bpy)[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [AgCN] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6)	3D	HS	<b>PT</b>
9	{Fe(4,4'-bpy) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	1-step	[8]
10	{Mn(4,4'-bpy) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	-	[9]
11	{Cd(4,4'-bipy) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	-	[5]
12	{[Fe(pmd)(H <sub>2</sub> O)[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	3D	1-step/Hyst	[10]
13	{[Fe(3-CNpy) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·2/3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	3D	1-step	[11]
14	{Fe(3-Clpy) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	1-step	[12]
15	{[Fe(pz)[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ].pz} <sub>n</sub>	3D	1-step	[8]
16	{Fe(bpe) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	1-step	[8]
17	{Fe(bpac) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	2-step/Hyst	[13]
18	{[Fe(bpmp)[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·0.5DMF·0.5EtOH·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	3D	2-step	[14]
19	{Fe(dpb) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	3D	HS	[4]
20	{Fe(py) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	2D	2-step	[15]
21	{Fe(bpt) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1D	HS	[16]
22	{[Fe(Mebpt) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·1.75EtOH} <sub>n</sub>	1D	1-step/Hyst	[16]
23	{Fe(bpzt) <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1D	1-step/Hyst	[16]

**Abréviations:** 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine; 3,5-dmpy = 3,5-dimethylpyridine ;pmd = pyrimidine; dpb = 1,4-di(pyridin-4-yl)benzene; pz = pyrazine; ampyz = 2-aminopyrazine; en = ethylenediamine; 3-CNpy = 3-cyanopyridine; 3-Clpy = 3-chloropyridine; bpe = bispyridylethylene; bpac = 4,4'-bis(pyridyl)acetylene; bpmp = 1,4-bis(pyridin-4-ylmethyl)piperazine; py = pyridine; bptH = 3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole; MebptH = 3-(3-methyl-2-pyridyl)-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole; bpztH = 3,5-bis(pyrazin-2-yl)-1,2,4-triazole; HS = high spin; Hyst = hysteresis; PT = present travail.

## IV.6. Conclusion

Au cours de cette étude, deux nouveaux complexes polymériques  $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]_2\}_n$ (5) et  $\{\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})[\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{AgCN}]_2\}_n$ (6) à base de Fe(II) ont été élaborés à haute température et structuralement et magnétiquement caractérisés.

Le degré d'interpénétration et la rigidité du réseau de coordination tridimensionnel que présente ces deux polymorphes est le résultat de la présence dans le réseau de l'espèce cyanure d'argent (I) et des interactions argento-philes  $\text{Ag}^I \cdots \text{Ag}^I$  respectivement. Il en ressort clairement des résultats obtenus que l'entité argent(I)cyanure joue un rôle primordiale dans la coopérativité et la construction 3D du réseau cristallin. Il paraît également que la rigidité du réseau est facteur défavorable aux changements structuraux sous l'effet de contrainte extérieure pour induire la transition de spin dans de tels systèmes.

## IV.7. Bibliographie

- [1] (a) Wells, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., p. 1098. Oxford: Clarendon Press; (b) M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136-1149; (c) M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1098-1110.
- [2] [T. Kosone](#), [Y. Suzuki](#), [S. Ono](#), [C. Kanadani](#), [T. Saito](#), [T. Kitazawa](#), *Dalton Trans.* 39 (2010) 1786-1790.
- [3] V. Niel, A. L. Thompson, A. E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem.–Eur. J.* 11 (2005) 2047-2060.
- [4] J.-Y. Li, Z. Yan, Z.-P. Ni, Z.-M. Zhang, Y.-C. Chen, W. Liu, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4039-4046.
- [5] T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 1665-1666.
- [6] [N. Wannarit](#), [V. Hahnvajjanawong](#), [C. Pakawatchai](#), [S. Youngme](#), *Transition Met. Chem.* 37 (2012) 79-84.
- [7] C. J. Shorrock, B.-Y. Xue, P. B. Kim, R. J. Batchelor, B. O. Patrick, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6743-6753.
- [8] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem.–Eur. J.* 8 (2002) 2446-2453.
- [9] W. Dong, Q.-L. Wang, S.-F. Si, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, P. Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003), 873-876.
- [10] V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003), 3760–3763.
- [11] A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 14224.
- [12] M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, J. A. Real, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8182-8192.
- [13] H. J. Shepherd, C. Bartual-Murgui, G. Molnár, J. A. Real, M. C. Muñoz, L. Salmon, A. Bousseksou, *New J. Chem.* 35 (2011) 1205-1210.
- [14] [J.-Y. Li](#), [Z.-P. Ni](#), [Z. Yan](#), [Z.-M. Zhang](#), [Y.-C. Chen](#), [W. Liu](#), [M.-L. Tong](#), *CrystEngComm* 16 (2014) 6444-6449.
- [15] J. A. Rodríguez-Velamazán, M. Castro, E. Palacios, R. Burriel, T. Kitazawa and T. Kawasaki, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 1256-1261.
- [16] Z. Yan, J.-Y. Li, T. Liu, Z.-P. Ni, Y.-C. Chen, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8129–8135.

**CHAPITRE V**  
**Synthèse, caractérisation structurale et propriétés du composé**  
 **$[\text{Cu}_2(\mu\text{-tcnoet})_2(\text{tcnoet})_2(\text{bpy})_2]$  (7).**

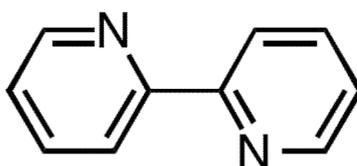
## V. Synthèse, caractérisation structurale et propriétés du composé $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tcnoet})_2(\text{tcnoet})_2(\text{bpy})_2]$ (7).

### V. 1. Introduction

Dans le but de concevoir des matériaux moléculaires magnétiques, nous avons voulu explorer les systèmes ternaire de type M(II)/anion/ligand polyazoté (avec M = métal de la première série de transition). Afin d'obtenir des composés à structure étendue se caractérisant par des propriétés magnétiques originales. Différents ligands polyazotés associés à des ligands anioniques ont été utilisés.

Parmi les nombreuses série de matériaux magnétiques étudiées, le dérivé  $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{tcnoet})_2](\text{H}_2\text{O})$  <sup>[1]</sup> s'est avéré particulièrement intéressant dans la mesure où il montre un comportement magnétique sans précédent. Nous avons envisagé donc l'extension de l'utilisation de ces ligands anioniques en les faisant réagir avec d'autres métaux de transition et on les associant avec d'autre co-ligands chélate. Cependant, ces anions malgré leur systèmes conjugués, ils ne permettent pas de la transmission d'effets électroniques forts en raison de longues distances M...M ( $> 6 \text{ \AA}$ ) imposées par leur géométrie. <sup>[1,2]</sup>

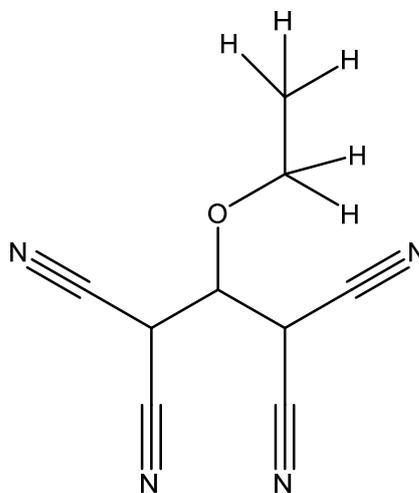
Avec l'objectif d'obtenir des matériaux se caractérisant par des structures étendues et des propriétés magnétiques originales, nous avons envisagé dans cette étude l'introduction d'un co-ligand potentiellement chélate. Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur le ligand 2,2'-bipyridine (bpy). En présence de cations métalliques de transition, ce ligand peut adopter un mode de coordination chélate susceptible de générer des architectures moléculaires originales (schéma 1).



**Schéma 1. Représentation du ligand bpy chélate.**

L'association de ce ligand chélate avec l'anion  $\text{tcnoet}^-$  (1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxypropénide) en présence du cation métallique Cu(II) nous a paru comme de bons candidats pour cette étude.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèses, la caractérisations et les propriétés magnétiques du composé  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tcnoet})_2(\text{tcnoet})_2(\text{bpy})_2]$  à base du ligand monoanionique 1,1,3,3-tétracyano-2 éthoxypropénide (tcnoet) et du co-ligand 2,2'-bipyridine.



**Schéma 2. Représentation monoanion tcnoet<sup>-</sup>**

## V.2. Synthèse et caractérisation spectroscopique

### V.2.1. Synthèse

A une solution éthanolique (5ml) de 2,2'-bipyridine (50mg, 0.32mmol) est ajoutée une solution aqueuse (5ml) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (45.56mg, 0.32mmol). Après 10 min d'agitation, 25ml d'une solution aqueuse de Ktcnoet (144mg, 0.64mmol) a été ajoutée. L'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure de temps. Après évaporation lente à température ambiante des cristaux verts foncés apparaissent et sont recueillis par filtration à partir desquelles un monocristal approprié pour diffraction au RX a été sélectionné.

Elemental Anal. pour  $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_{20}\text{O}_4$ : Calc.: C, 56.99; H, 3.07; N, 23.73. Trouvé: C, 56.91; H, 3.04; N, 23.69%.

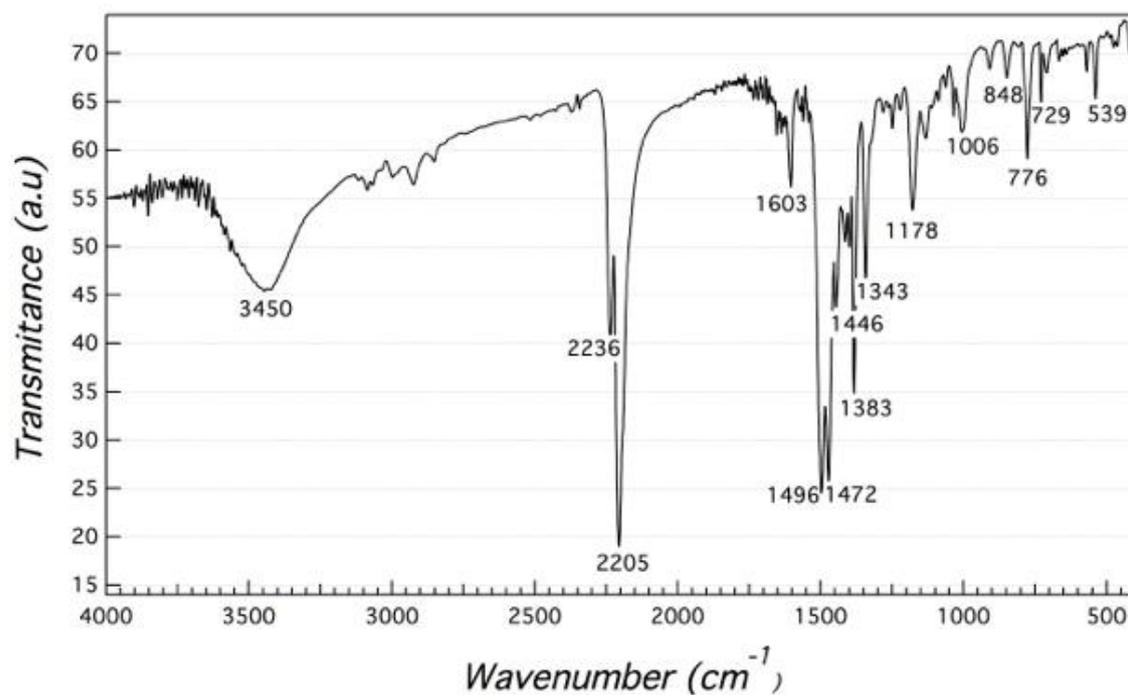
### V.2.2. Caractérisation Infra-rouge

Le spectre IR (Tableau 1 et Figure 1) du composé (7) présente deux bandes d'absorption à 2205 et 2236  $\text{cm}^{-1}$  pouvant être affectées aux vibrations  $\nu$  (CN). La première bande est semblable à celle observée sur le spectre du sel de potassium Ktcnoet et contient la fraction tcnoet faiblement coordonnée (2205  $\text{cm}^{-1}$ ), tandis que la seconde est légèrement décalée vers des nombres d'onde plus élevés, typiques pour des groupements CN fortement coordonnés. Ceci est

en bon accord avec la présence de groupes CN coordonnés et non coordonnés dans le composé, comme le montre l'étude cristallographique.

**Tableau 1. Vibrations infrarouges  $\nu_{\text{CN}}$  des spectres du sel de polynitrile utilisé et du complexes (7) (L : large ; F : forte (intense) ; m : moyenne ; f : faible)**

composés	Ktcnoet	(7)
Bandes $\nu_{\text{CN}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2151 m	2200 F
	2167 m	2205 F
	2203 L, F	
	2226 m	2236 m



**Figure 1: Spectre IR du composé (7) dans KBr**

### V.3. Caractérisation Structurale

Le composé (7) a été étudié par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été effectuées à température ambiante, les données cristallographiques les plus pertinentes à température ambiante sont présentés dans le Tableau 2. Les longueurs et les angles de liaison pertinents sont listés dans le Tableau 3. Les données d'enregistrement détaillées, les résultats d'affinement, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons de la structure décrite ci-après sont récapitulés en annexe.

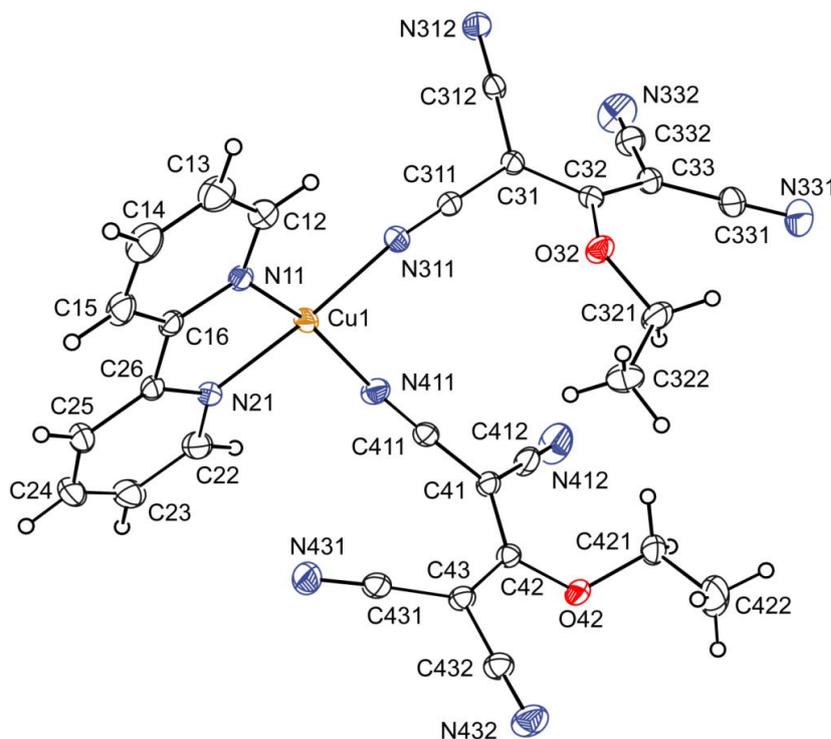
**Tableau.2 Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (7).**

<b>Température / K</b>	<b>293K</b>
<b>Formule Empirique</b>	<b>C<sub>56</sub>H<sub>36</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>20</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>Masse Molaire</b>	<b>1184.09</b>
<b>Longueur D'onde</b>	<b>0.71073 Å</b>
<b>Système Cristallin</b>	<b>Triclinic</b>
<b>Groupe d'espace</b>	<b>P-1</b>
<b>a / Å</b>	<b>8.9200(2)</b>
<b>b / Å</b>	<b>12.0921(3)</b>
<b>c / Å</b>	<b>12.8264(3)</b>
<b>α / °</b>	<b>98.6910(10)</b>
<b>β / °</b>	<b>92.5620(10)</b>
<b>γ / °</b>	<b>98.2850(10)</b>
<b>Volume / Å<sup>3</sup></b>	<b>1350.19(6)</b>
<b>Z</b>	<b>2</b>
<b><sup>b</sup>R1/<sup>c</sup>wR2</b>	<b>0.0425/ 0.0963</b>
<b><sup>d</sup>Goof</b>	<b>1.023</b>

Tableau.3 :Distances (Å) et angles de liaisons (°) du dérivé [Cu<sub>2</sub>(μ-tcnoet)<sub>2</sub>(tcnoet)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]

Description	Distances	Description	Angles
Cu-N11 (bpy)	1.9878(14)	N11-Cu-N12	81.55
Cu-N21 (bpy)	1.9944(14)	N311-Cu-N411	90.41
Cu-N311	1.9957(15)	N432-Cu-N11	97.55
Cu-N411	1.9874(15)	N432-Cu-N12	91.80
Cu-N312*	2.3358(15)	N432-Cu-N311	84.88
Cu-N432 <sup>#</sup>	2.7859(18)	N432-Cu-N411	102.37
Cu-Cu	7.513(dimère) 9.842 (chain)		
* et #	<b>Operations de symétrie:</b> (-x + 1, -y, -z + 1) et (-x, -y + 1, -z + 1)		

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. L'unité asymétrique de ce dérivé comme le montre la figure 2 comporte un cation métallique Cu(II), une molécule de 2,2'- bpy et de deux anions tcnoet<sup>-</sup>, l'un terminal et l'autre pontant, tous situés en positions générale.



### Figure.2 Ortep de l'unité asymétrique du composé (7).

Le centre métallique se trouve ainsi entouré de deux atomes d'azote N11 et N21, appartenant au ligand bipyridine, deux atomes d'azotes provenant de deux anions tcnof<sup>-</sup> symétriques pontants N311 et N411 en positions équatoriales, et par un atome d'azote N321 de l'anion tcnof<sup>-</sup> terminal en position axial avec une distance Cu-N significativement plus longue que les liaisons équatoriales (Figure.3).

Dans ce cas deux géométries sont possibles : pyramidale à base carrée ou bipyramidale triangulaire. Dans ce type de complexe, le paramètre  $\tau$ , appelé indice de trigonalité, <sup>[3]</sup> permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique :  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles croisés formés à partir de Cu(II) et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal;  $\tau = 0$  pour une pyramide à base carrée parfaite et  $\tau = 1$  pour une bipyramide triangulaire parfaite. Pour ce composé, les valeurs des angles ( $\alpha$ ) = N11-Cu1-N411 et ( $\beta$ ) = N411-Cu1-N312 pour le Cu1 sont de 159,51° et 102,37° respectivement. La valeur de  $\tau$  est de 0,95 indique que la géométrie des centres Cu(II) est du type bipyramide à base triangulaire légèrement déformée (confirmé clairement par la valeur de l'indice de trigonalité  $\tau = 0,95$  très proche de un, correspondant à une géométrie régulière d'une bipyramide à base triangulaire). Ce mode de coordination génère pour ce composé des dimères de cuivre, de formule  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{tcnoet})_4]$ , lié par le biais des anions polynitrile pontants représentée sur la figure 3.

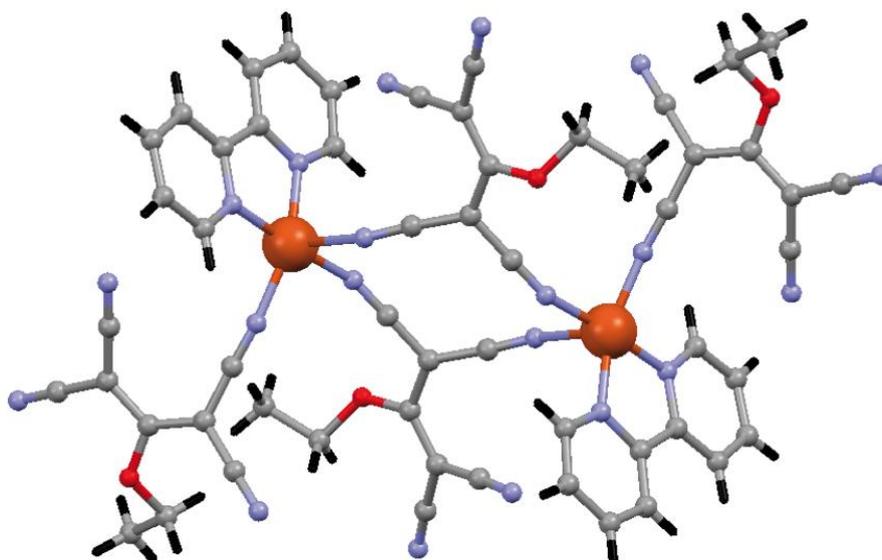
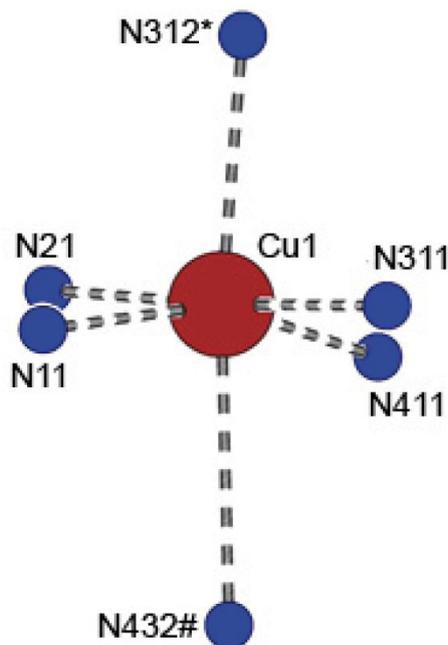


Figure.3 Représentation des entités dinucléaires avec les ligands tcnof pontants et terminales.

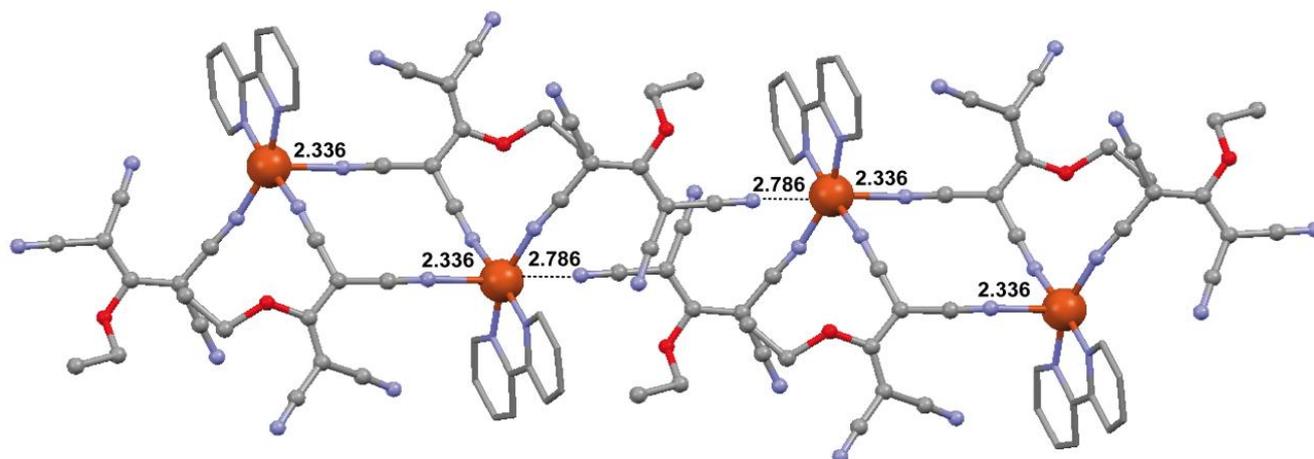
A plus longue distance les atomes de cuivres de chaque dimère se trouvent liés à un atome d'azote de l'anion tcnœt<sup>-</sup> terminal appartenant au dimère adjacent (figure 4) ce qui confère à l'atome de cuivre dans ce cas une géométrie octaédrique déformée et génère pour ce dérivé des chaînes de dimères alternées de formule  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{tcnoet})_6]_n$  le long de la direction  $[110]$  (figure 5). L'examen des distances M...M révèle que la distance Cu...Cu via le pont polynitrile de 7.51 Å est plus courte que la distance Cu...N à plus longue distance qui est de l'ordre de 9.842 Å.



**Figure.4 Représentation de la coordination axialement distordue (4+2) du cation  $\text{Cu}^{\text{II}}$**   
**Positions de symétrie (\*)  $(-x + 1, -y, -z + 1)$  et (#)  $(-x, -y + 1, -z + 1)$**

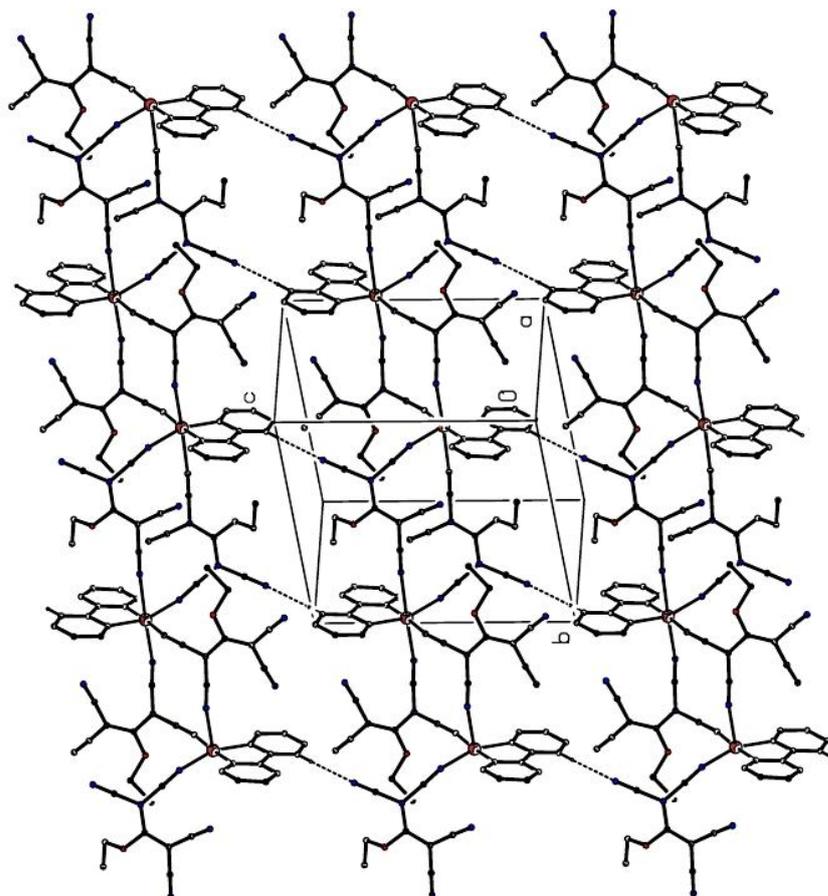
Comme évoqué antérieurement, d'une part l'un des deux anions organiques impliqués dans cette structure intervient en tant que ligand pontant mais n'implique que deux groupements nitrile appartenant à deux "unités"  $\text{C}(\text{CN})_2$  distinctes. Ce mode de coordination de type  $\mu_2$ - génère des dimétallacycles à 12 atomes ( $\text{M}(\text{NCCCN})_2\text{M}$ ) (Figure 5). Ces dimétallacycles à 12 atomes sont connectés de part et d'autre par le biais de l'atome d'azote de l'anion tcnœt<sup>-</sup> terminal pour générer à leur tour un deuxième type de dimétallacycles à 16 atomes ( $\text{M}(\text{NCCCCN})_2\text{M}$ ) et permet ainsi de donner lieu à des chaînes infinies alternées le long de la direction  $[110]$ .

Les chaînes de ce dérivé, générées à partir du ligand pontant  $\text{tcoet}^-$  sont quasi linéaires. L'examen des distances  $\text{M}\dots\text{M}$ , via le ligand  $\text{tcoet}^-$ , a montré que celles-ci sont plus longues que celles habituellement observées dans les composés de coordination à base d'anions possédant plusieurs groupements nitrile (distances  $\text{M}\dots\text{M}$  au sein du dimère est de l'ordre de  $7.51\text{\AA}$  et les distances intrachaînes de l'ordre de  $9.84\text{\AA}$ ).<sup>[2-7]</sup> Il est à signaler que dans ce composé, deux cations métalliques voisins sont liés par deux groupements CN provenant de deux unités  $\text{C}(\text{CN})_2$  différentes.



**Figure.5 Représentation de la chaîne avec les distances Cu-N le long de la direction [001]**

L'étude plus approfondie des architectures moléculaires de ce dérivé a montré que le ligand  $\text{tcoet}^-$ , n'intervient pas uniquement en tant que ligand pontant via deux de ses groupements CN mais participe également à des ponts hydrogène. En effet, l'atome d'azote non coordonné  $\text{N2}$  du ligand  $\text{tcoet}^-$  est relié, via des ponts hydrogène, aux atomes de carbone ( $\text{N}\dots\text{H}-\text{C} = 3.69^\circ$ ). Ces ponts hydrogène connectent, dans le plan  $ab$ , les chaînes entre elles conférant un caractère bidimensionnel à l'édifice moléculaire du dérivé **7** (Figure 6).

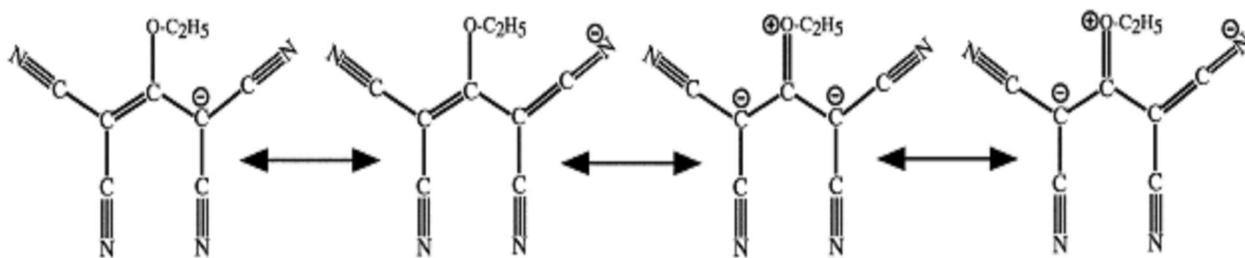


**Figure.6 Structure cristalline du dérivé (7).**

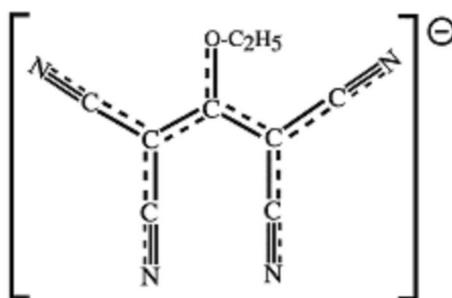
Les calculs de plans moyens ont mis en évidence un écart à la planéité du ligand  $\text{tcnoet}^-$  puisque les deux groupements  $\text{C}(\text{CN})_2$  (quasi plans) ne sont pas dans le même plan que le fragment central. Pour le composé **7**, les angles de déviation des deux groupements  $\text{C}(\text{CN})_2$  par rapport au fragment central sont de  $14,0(2)^\circ$  à  $25,5(2)^\circ$ .

Les longueurs et les angles de liaisons observés pour le ligand  $\text{tcnoet}^-$ , dans ce dérivé, ne varient quasiment pas par rapport aux structures à base du même anion rapportés par la bibliographie <sup>[1-8]</sup>.

Dans le ligand  $\text{tcnot}^-$ , les trois atomes de carbone centraux présentent une hybridation  $sp^2$  mise en évidence par la somme des angles de liaisons autour de chaque atome ( $360,0^\circ$  ou  $359,9^\circ$ ). A partir de ces observations, la structure électronique de l'unité anionique  $\text{tcnoet}^-$  peut être représentée par l'ensemble des formes de résonance du schéma 3 ; il en résulte la structure électronique moyenne du schéma 4.



**Schéma.3** Formes de résonance de l'unité anionique tcnOEt-



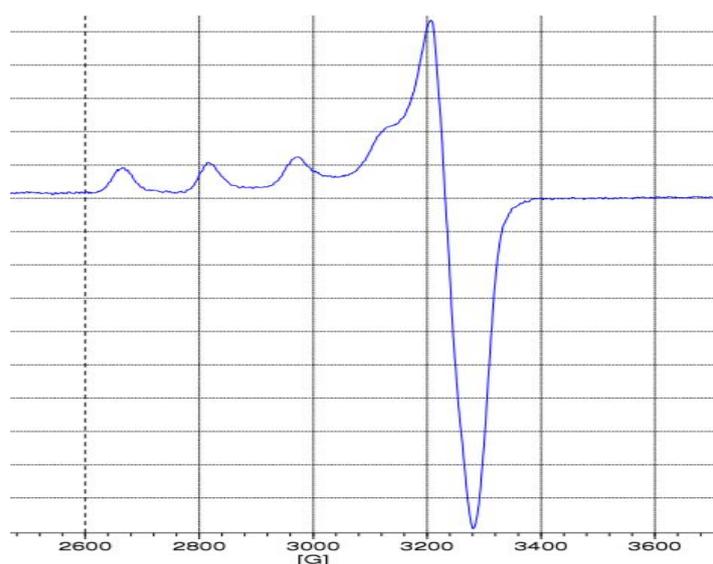
**Schéma.4** Ligand tcnOEt-

#### V.4. Propriétés magnétiques

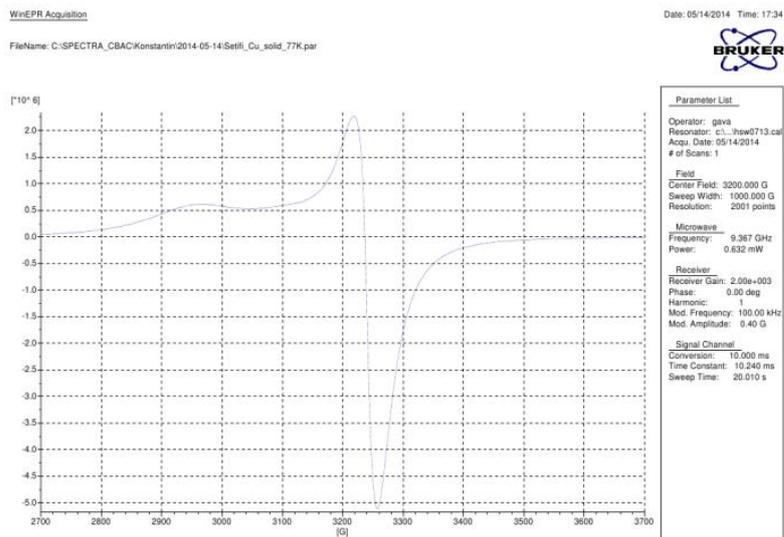
En générale, l'analyse du spectre RPE des complexes du cuivre(II), permet d'obtenir certains renseignements sur la structure électronique et géométrique de tels complexes, à savoir le degré de covalence relatif aux liaisons Cu-N et le nombre de ligands coordonnés, et leur disposition autour de l'ion central. Une étude en fonction de la température de la constante de couplage hyperfin de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans ces complexes montre que celle-ci diminue pour des températures croissantes. Ce comportement s'explique en admettant une modulation de ce couplage hyperfin par une vibration bien définie, celle des liaisons Cu-N. Il est possible, à partir des variations observées en RPE, de déterminer pour les divers types de complexes les fréquences de vibration Cu-N. Celles-ci sont en accord parfait avec celles mesurées par spectroscopie IR dans l'infrarouge lointain. Ces fréquences, très sensibles à l'interaction des complexes avec leur environnement, permettent d'obtenir certaines informations sur leur localisation dans la structure.

L'analyse par RPE d'une solution méthanolique gelée du dérivé (7) (Figure 7), montre un signal clair avec une valeur de  $g \parallel$  et  $A \parallel$  de 2,30 et 150 Gauss respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec un complexe mononucléaire de Cu(II) lié à des groupements donneur de type N/O appartenant aux ligands. Ceci explique que la présence du méthanol a pour effet la solvataion du composé. Ainsi on peut conclure que les molécules de solvant impliquent une rupture des chaînes représentée antérieurement en espèces mononucléaires.

En reproduisant l'analyse RPE sur une poudre microcristalline de (7), le spectre à température ambiante (Figure 8) montre un épaulement avec  $g \parallel = 2,25$  et un maximum avec  $g = 2,06$ . Lors du refroidissement à 77 K, le signal  $g \parallel$  s'affine avec  $g \parallel 2,26$ , mais la structure hyperfine du Cu<sup>II</sup> n'est pas résolue. Ce modèle est en accord avec le modèle, où les ions Cu (II) ne sont pas trop séparés et faiblement pontés par les ligands.

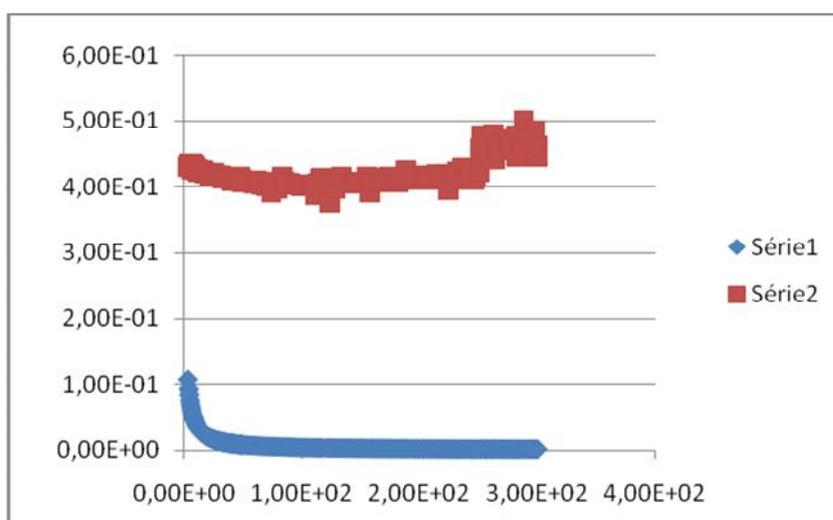


**Figure.7 Spectre RPE d'une solution méthanolique gelée du dérivé (7).**



**Figure.8 Spectre RPE de la poudre microcristalline du dérivé (7)**

Pour voir et étudier la force des interactions magnétiques significatives entre centres métalliques Cu-Cu, la variation du produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température de la poudre a été enregistrée sur une plage de température allant de T (300K) jusqu'à T (4 K) (Figure.9). Nous avons constaté que le moment magnétique résiduel est de l'ordre d'environ 1,8 magnéton de bohr et qu'aucun changement significatif n'était survenu lors du refroidissement. Ceci est en accord avec un système  $S = 1/2$ , c'est-à-dire que les ions Cu (II) sont très faiblement, interactifs ferromagnétiquement. Les orbitales magnétiques du Cu (II) ne semblent pas se chevaucher, ce qui peut être la raison de l'absence d'interactions magnétiques significatives.



**Figure. 9 Variation du produit XT en fonction de T du dérivé (7).**

## V.5. Conclusion

Plusieurs composés du type  $[M(L)(\text{anion})_2]$  ont déjà été synthétisés et ont donné des structures intéressantes du point de vue de la richesse des modes de coordination et des interactions magnétiques. Tous ces composés ont un comportement antiferromagnétique faible dû aux longues distances entre porteurs de spins <sup>[1-17]</sup>.

Il nous a semblé judicieux de continuer cette étude sur l'utilisation conjointe d'anions possédant plusieurs groupements nitrile et du ligands bipyridine chélate afin de réaliser des composés multidimensionnels formés de chaînes. Ainsi, un nouveau composés de formule  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tcoet})_2(\text{tcoet})_2(\text{bpy})_2]$  (7) a été synthétisé et structuralement et magnétiquement caractérisé :

L'organisation primaire des composés consiste en des entités dinucléaire de Cu maintenues par deux ligands tcoet (légèrement asymétriques). Ces entités dinucléaires sont organisées en alternance, avec des contacts Cu...Cu de 7.513 Å et 9.842 Å. Ces chaînes sont finalement organisées en couches, via des ponts hydrogène bpy-CH ... N (C ... N = 3.498 Å).

Le composé a été caractérisé en outre par IR, (en tant que solides) et RPE (solide et solution). Malgré la structure polymérique que présente ce dérivé, les interactions magnétiques Cu...Cu significatives sont absente dans toute la plage de température allant de 300K à 4 K. Ce comportement est dû à l'orthogonalité des orbitales des ions Cu(II) et les longues distances imposé par l'anion.

## V.6. Bibliographie

- [1] K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1659.
- [2] F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, S. Golhen, *Inorg. Chim. Acta.* 358 (2005) 3277.
- [3] S. Triki, J. Sala-Pala, F. Thétiot, C. J. Gomez-Garcia, J. C. Daran, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 185.
- [4] L. Ballester, A. Gutierrez, M. F. Perpignan, M. T. Azcondo, *Coord. Chem. Rev.* 192 (1999) 447.
- [5] M. Fourmigue, J. N. Bertran, *Chem. Commun.* (2000) 2111.
- [6] L. Ballester, A. M. Gil, A. Gutierrez, M. F. Perpignan, M. T. Azcondo, A. E. Sanchez, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2837.
- [7] B. Le Gall, F. Conan, N. Cosquer, J. M. Kerbaol, J. Sala-Pala, M. M. Kubicki, E. Vigier, C. J. Gomez-Garcia, P. Molinie, *Inorg. Chim. Acta.* 358 (2005) 2513.
- [8] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Commun.* (1998) 1319.
- [9] F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, C. J. Gomez-Garcia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1687.
- [10] F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, *Polyhedron.* 22 (2003) 1837.
- [11] S. Triki, F. Thétiot, F. Vandeveld, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4086.
- [12] S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki, J. Y. Salaun, F. Vandeveld, J. Sala-Pala, C. J. Gomez-Garcia, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 186.
- [13] F. Setifi, S. Benmansour, S. Triki, C. J. Gomez-Garcia, M. Marchivie, J. Y. Salaun, M. Mustapha, *Inorg. Chim. Acta.* 360 (2007) 3879.
- [14] S. Benmansour, F. Setifi, C. J. Gomez-Garcia, S. Triki, E. Coronado, *Inorg. Chim. Acta.* 361 (2008) 3856.
- [15] S. Benmansour, F. Setifi, C. J. Gomez-Garcia, S. Triki, E. Coronado, J. Y. Salaun, *J. Mol. Struct.* 890 (2008) 255.
- [16] S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi, S. Triki, M. Marchivie, C. J. Gomez-Garcia, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1468.
- [17] S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki, C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 2359.

## **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude des systèmes moléculaires originaux magnétiques ou présentant la propriété de transition de spin, l'optimisation des caractéristiques de cette transition de spin et l'allongement de la durée de vie des états HS métastables photo-induits. Pour atteindre ces objectifs, notre méthodologie passe nécessairement par la conception de nouveaux systèmes à transition de spin.

En suivant la première approche, nous avons obtenu un réseau tridimensionnel pour lequel les mesures de susceptibilités magnétiques ont montré la présence d'une transition de spin thermique incomplète d'un état de type [HS-HS] vers un état de type [BS-HS] et d'une transition de spin photo-induite avec une T(LIESST) de l'ordre de 68 K. Ce résultat constitue une ouverture vers une série de composés à transition de spin tridimensionnels et souligne l'efficacité de la stratégie polymérique que nous avons suivie pour obtenir des édifices de dimensionnalité élevée présentant des propriétés magnétiques originales.

Selon cette même approche, nous avons envisagé d'étudier des systèmes à structures étendues pour mieux comprendre l'effet de la dimension du réseau et des contacts covalents entre les centres actifs sur les caractéristiques de la transition de spin. Pour aboutir à des systèmes polymériques, nous avons associé les anions inorganiques tétracyanométallates potentiellement pontants tels que  $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ ,  $M = Ni, Pd, Pt$ ) à des ligands organiques se différenciant par leurs modes de coordination chélate. Ainsi l'association du précurseur  $[Fe(aqin)_2]^{2+}$  (aqin = 8-aminoquinoline) aux anions  $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) a conduit à une série de trois matériaux bimétalliques à structure monodimensionnelle. Les études magnétiques ont montré que les trois dérivés présentent des transitions de spin abruptes et la coopérativité, dans ces trois exemples, dépend de la nature de l'anion inorganique.

Dans le but d'accroître la coopérativité, nous avons adopté une stratégie. La première consiste à associer un anion possédant plusieurs groupements nitrile coordinants, à un complexe du fer (II) coordonné par un ligand bischélate. La nature de l'anion utilisé et les interactions qu'il génère permettent d'augmenter la coopérativité et d'obtenir de la bistabilité thermique. Dans une seconde approche nous avons pensé d'associer des ligands pontants à des anions cyanide. Dans ce contexte deux nouveaux complexes polymériques  $\{Fe(4,4'-bpy)[Ag_2(CN)_3]_2\}_n$  et  $\{Fe(4,4'-bpy)[Ag(CN)_2]_2[AgCN]_2\}_n$  à base de Fe(II) ont été élaborés et caractérisés. Le degré

d'interpénétration et la rigidité du réseau de coordination tridimensionnel que présente ces deux polymorphes est le résultat de la présence dans le réseau de l'espèce anionique cyanide d'argent (I) et des interactions argento-philes  $\text{Ag}^I \cdots \text{Ag}^I$ . Il en ressort clairement des résultats obtenus que l'entité argent(I) cyanide joue un rôle primordial dans la coopérativité et la construction du réseau cristallin 3D. Il paraît également que la rigidité du réseau est un facteur défavorable aux changements structuraux sous l'effet de stimuli extérieur pour induire la transition de spin dans de tels systèmes.

Enfin, dans le but de continuer l'exploitation des systèmes magnétiques ternaire M/L/anion, il nous a semblé judicieux de continuer cette étude sur l'utilisation conjointe d'anions possédant plusieurs groupements nitrile et du ligand bipyridine chélate afin de réaliser des composés multidimensionnels formés de chaînes. Ainsi, un nouveau composés de formule  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tcoet})_2(\text{tcoet})_2(\text{bpy})_2]$  (**7**) a été synthétisé et structuralement et magnétiquement caractérisé.

# **Annexe 1:**

## Annexe 1 :

### Caractérisations structurales et mesures physiques

- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au laboratoire dans le domaine 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  sur des pastilles de KBr avec un spectromètre FT-IR Nexus Nicolet.

- Caractérisation par RMN

Les spectres RMN en  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été réalisés au laboratoire de l'université de Bretagne Occidentale Brest sur un spectromètre Bruker AMX3 400 (400 MHz).

- Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service de microanalyses ICSN-CNRS de Gif sur Yvette et le Service central d'analyses du CNRS de Vernaison.

- Caractérisation structurale par diffraction de rayons X à 293 et 100 K

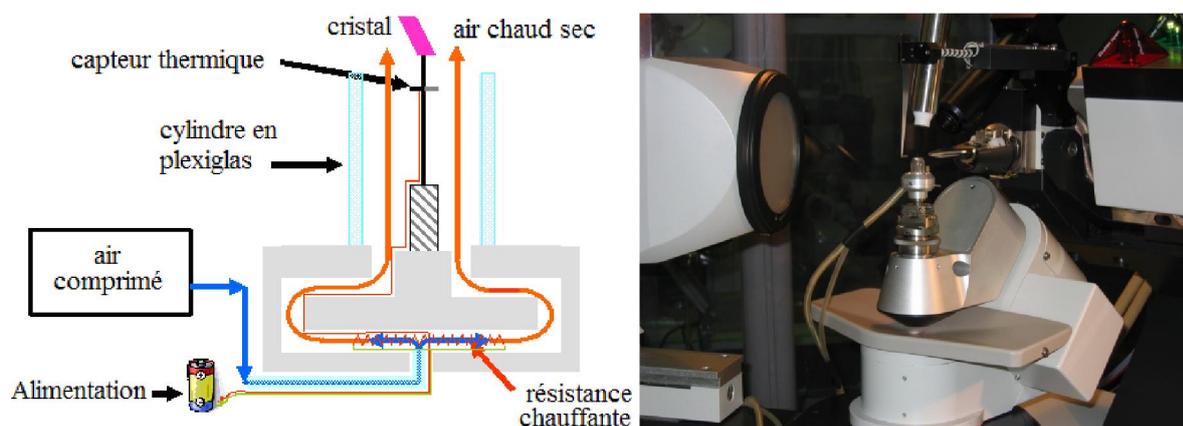
Les études par diffraction de rayons X sur monocristal de 300 à 100 K ont été réalisées au laboratoire de l'université de Bretagne Occidentale Brest sur un diffractomètre CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction) utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique (azote liquide) permettant des enregistrements à basse température.

Les structures ont toutes été enregistrées et intégrées grâce aux logiciels CRYCALIS 171.13. Elles ont été résolues en utilisant le programme SIR97<sup>[1]</sup> puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97<sup>[2]</sup>, ces deux programmes se trouvant dans la suite de logiciels WINGX<sup>[3]</sup>.

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées au laboratoire à l'aide des logiciels ORTEP<sup>[4]</sup> et Diamond<sup>[5]</sup>.

- Caractérisation structurale par diffraction de rayons X à 400 K

Les études par diffraction de rayons X sur monocristal à 400 K ont été réalisées à l'ICMCB (Université Bordeaux 1) par Mathieu Marchivie sur un diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD utilisant aussi la radiation  $K\alpha$  du molybdène et un monochromateur en graphite. Un système de chauffage permet de chauffer l'échantillon à 400 K (figure 1).

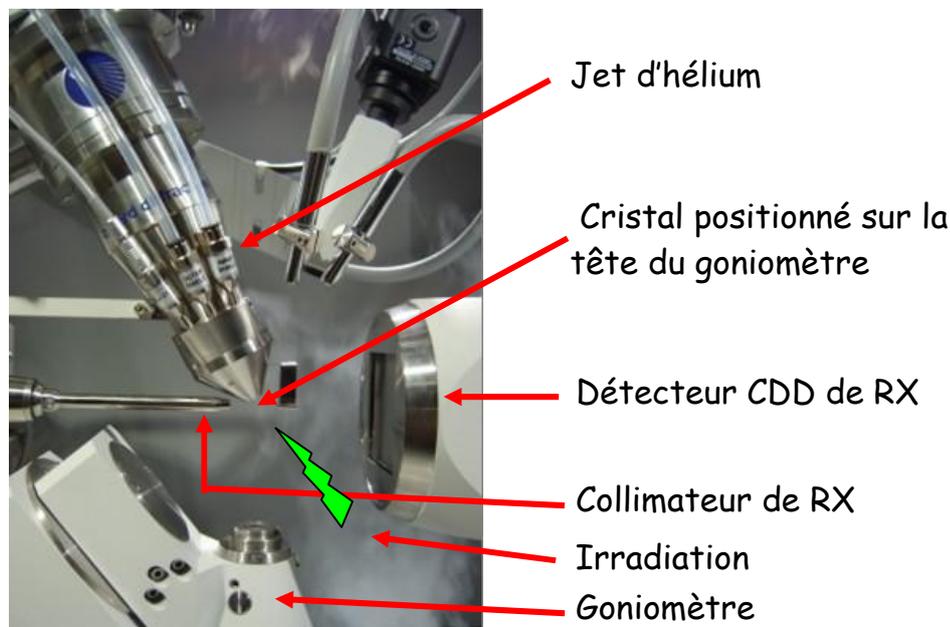


**Figure 1. Principe du système de chauffage et photo du diffractomètre ainsi équipé.**

Les structures ont toutes été enregistrées et intégrées grâce au programme COLLECT<sup>[6]</sup>. Elles ont été résolues comme décrit ci-dessus.

- Caractérisation structurale par diffraction de rayons X à 10 K et 40 K

Les études par diffraction de rayons X sur monocristal à 10 K ont été réalisées au LCM3B (Université de Nancy 1) par Sébastien Pillet sur un diffractomètre CCD Oxford Diffraction Xcalibur Helijet® utilisant aussi la radiation  $K\alpha$  du molybdène et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique (hélium liquide) permettant des enregistrements à très basse température (figure 2).



**Figure 2. Photo du diffractomètre équipé du système cryogénique.**

Les structures ont toutes été enregistrées et intégrées grâce au logiciel CRYVALIS. Elles ont été résolues comme décrit ci-dessus.

- Etudes magnétiques sur SQUID

Les mesures magnétiques ont été menées sur des échantillons polycristallins en utilisant un magnétomètre SQUID MPMS-XL-5 de Quantum Design Corporation (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device). Ces mesures ont été réalisées par Carlos J. Gomez-Garcia au sein de l'équipe du Professeur E. Coronado (Université de Valence, Espagne).

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées dans le domaine de température 2-400 K sous un champ de 0,1 Tesla (après refroidissement de l'échantillon à champ nul). Le composé cristallin à analyser est placé dans une capsule médicale ou un sachet en plastique. L'échantillon est ensuite placé dans une cavité entourée d'un réservoir d'hélium liquide, lui-même entouré d'un réservoir d'azote liquide. Un système de régulation de la température permet d'effectuer des mesures dans l'intervalle 2-300 K. Le même système de régulation permet de monter en température jusqu'à 400 K. Cependant, l'échantillon est placé dans des gélules au lieu de sachets en plastique, les sachets ne résistant pas à de telles températures

- [1] Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, C.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- [2] Sheldrick, G. M.; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [3] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- [4] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [5] Brandenburg, K.; GbR, H. P. In *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*; 3.0 ed.; Crystal Impact: Postfach 1251, D-53002 Bonn.
- [6] Nonius: Delft 8 the netherlands, 1998.

## **Annexe 2:**

[Fe<sub>2</sub>(bpym)(tcnopr)<sub>4</sub>] (1)

Tableau.1 Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de (1) à 293 et 100 K.

Complexes	[Fe <sub>2</sub> (bpym)(tcnopr) <sub>4</sub> ] (1)	
Formule	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1066.65	
Système	Monoclinique	
Groupe d'espace	C 2/c	
T	293 K	100 K
a (Å)	30,811(14)	30,320(11)
b (Å)	12,003(4)	11,959(3)
c (Å)	15,908(6)	15,771(6)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	116,214(5)	116,289(4)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	5278,2(4)	5127,6(3)
Z	4	4
Couleur	Orange	Orange
d <sub>calcd</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.342	1.382
F(000)	2184	2184
μ(MoK <sub>α</sub> )(cm <sup>-1</sup> )	0.612	0.63
Radiation	MoK/α	MoK/α
λ (Å)	0,71073	0,71073
Monochromateur	graphite	graphite
Diffractomètre	Xcalibur 2	Xcalibur 2
Nb de réflexions collectées	3429	3335
Limites en 2θ (°)	2.53- 25.04	2,55-24,97
Limites h;k;l	-35,36 ; -12,12 ; -13,12	-35,35 ; -12,12 ; -13,12
R(int)	0.0539	0.068
Nombres de variables	356	329
R1(F)	0,0326	0,0435
R2(F <sup>2</sup> )	0,0672	0,1086
Goodness-of-fit	0,907	0,934
Δρ <sub>max/min</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.317/-0.228	0.739/-0.476

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

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

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

Tableau.2 Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de (1) à 10 K.

Complexes	[Fe <sub>2</sub> (bpym)(tcnopr) <sub>4</sub> ] (1)	
Formule	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1066,65	
Système	Monoclinique	
Groupe d'espace	C2/c	
T (K)	10 relaxé	10 irradié
a (Å)	30,223(9)	30,461 (7)
b (Å)	11,962 (3)	12,022 (2)
c (Å)	15,661(5)	15,711 (3)
α (°)	90.00	90.00

$\beta(^{\circ})$	116,382(4)	115,883(3)
$\gamma(^{\circ})$	90.00	90.00
V ( $\text{\AA}^3$ )	5072,2(3)	5176,39(18)
Z	4	4
Couleur	Orange	Orange
$d_{\text{calcd}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.397	1.369
F(000)	2184	2184
$\mu(\text{MoK}\alpha)(\text{cm}^{-1})$	0,637	0.624
Radiation	MoK/ $\alpha$	MoK/ $\alpha$
$\lambda(\text{\AA})$	0,71073	0,71073
Monochromateur	graphite	graphite
Diffractomètre	Xcalibur Helijet <sup>®</sup>	Xcalibur Helijet <sup>®</sup>
Nb de réflexions collectées	8022	8095
Limites en $2\theta(^{\circ})$	3,01-32,57	2,97-32,49
Limites h;k;l	-32,45 ; -17,17 ; -21,23	-27,46 ; -16,17 ; -21,23
Nb de réflexions indépendantes	5008	5462
R(int)	0.0432	0.0324
Nombres de variables	361	361
R1(F)	0,0404	0,0356
R2(F <sup>2</sup> )	0,0798	0,0746
Goodness-of-fit	0.878	0.918
$\Delta\rho_{\text{max/min}}[\text{e}/\text{\AA}^3]$	0.78/-0.689	0.993/-0.721

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

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

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

**Tableau.3 Longueurs de liaison dans (1) à 293 K.**

Distances ( $\text{\AA}$ ) à 293 K					
Fe-N4	2.084(2)	N4-C19	1.150(3)	C22A-C23A	1.482(8)
Fe-N6	2.092(2)	N5-C9	1.156(3)	C23A-C24A	1.303(9)
Fe-N3	2.138(2)	C8-C7	1.385(4)	C20A-N10A.	1.144(5)
Fe-N5	2.142(2)	C8-C11	1.415(4)	C20A-C18	1.422(6)
Fe-N2	2.222(2)	C8-C10	1.426(4)	C22B-O2	1.10(4)
Fe-N1	2.236(2)	C6-C9	1.407(4)	C22B-C23B.	1.553(19)
O1-C7	1.342(3)	C6-C7	1.414(4)	C23B-C24B.	1.24(3)
O1-C12	1.446(3)	C4-C3	1.370(3)	N10B-C20B	1.11(4)
N2-C1	1.331(3)	N6-C21	1.146(3)	C20B-C18	1.41(4)
N2-C2	1.336(3)	C9-N5	1.156(3)	C21-N6	1.146(3)
N2-Fe	2.222(2)	C3-C2	1.372(4)	C21-C16	1.404(4)
N7-C11	1.143(4)	C1-C1	1.481(5)	C19-C18	1.407(4)
N1-C1	1.331(3)	C12-C13	1.499(4)	C17-O2	1.335(3)
N1-C4	1.339(3)	C13-C14	1.478(5)	C17-C18.	1.383(4)
C5-N3	1.144(3)	C10-N8.	1.141(4)	C17-C16.	1.399(3)
C5-C6	1.412(4)	C22A-O2	1.474(5)	N9-C15.	1.148(3)
				C15-C16	1.421(4)

**Tableau. 4 Angles de liaison dans (1) à 293 K.**

Angles (°) à 293 K			
N4-Fe-N6	100.21(9)	O1 -C7- C6	111.7(2)
N4-Fe-N3	91.33(9)	C8 -C7 -C6	125.3(3)
N6-Fe-N3	92.54(9)	N5- C9- C6	177.6(3)
N4-Fe-N5	89.58(9)	C4 -C3 -C2	117.9(3)
N6-Fe-N5	91.58(8)	N1 -C1- N2	126.2(2)
N3-Fe-N5	175.56(9)	N1 -C1- C1	116.7(3)
N4-Fe-N2	94.76(8)	N2 -C1- C1	117.1(3)
N6-Fe-N2	164.85(8)	N7 -C11- C8	178.4(3)
N3-Fe-N2	84.79(8)	O1- C12 -C13	108.4(2)
N5-Fe-N2	90.80(8)	N2 -C2 -C3	121.4(3)
N4-Fe-N1	168.58(8)	C14- C13- C12	113.0(3)
N6-Fe-N1	91.08(8)	N8- C10 -C8	177.6(3)
N3-Fe-N1	89.86(8)	O2 -C22A- C23A	109.2(5)
N5-Fe-N1	88.39(8)	C24A -C23A -C22A	121.5(8)
N2-Fe-N1	74.04(7)	N10A- C20A- C18	178.3(4)
C7-O1-C12	123.2(2)	O2 -C22B- C23B	118(3)
C1-N2-C2	116.5(2)	C24B -C23B -C22B	116(3)
C1-N2-Fe	116.23(16)	N10B -C20B -C18	168(4)
C2-N2-Fe	127.18(18)	N6- C21 -C16	176.6(3)
C1-N1-C4	116.1(2)	N4- C19 -C18	177.5(3)
C1-N1-Fe	115.98(16)	O2- C17 -C18	114.9(2)
C4-N1-Fe	127.89(17)	O2 -C17 -C16	119.0(2)
N3-C5-C6	178.4(3)	C18- C17 -C16	126.0(3)
C19-N4-Fe	174.9(3)	C17 -C18 -C20B	120.4(14)
C9-N5-Fe	173.2(2)	C17- C18 -C19	120.3(3)
C7-C8-C11	123.6(3)	C20B- C18 -C19	112.2(13)
C7-C8-C10	120.6(3)	C17- C18 -C20A	123.0(3)
C11-C8-C10	115.8(2)	C20B -C18 -C20A	36.7(16)
C9-C6-C5	117.5(2)	C19- C18- C20A	115.7(3)
C9-C6-C7	123.8(2)	N9- C15- C16	179.1(3)
C5-C6-C7	118.7(2)	C17 -C16 -C21	123.8(2)
N1-C4-C3	121.7(2)	C17 -C16 -C15	122.3(2)
C5-N3-Fe	166.6(2)	C21 -C16 -C15	113.8(2)
C21-N6-Fe	172.2(2)	C22B -O2- C17	162(2)
O1-C7-C8	123.1(3)	C22B- O2 -C22A	50(2)
		C17-O2 -C22A	119.0(3)

**Tableau. 5 Longueurs de liaison dans (1) à 100 K.**

Distances (Å) à 100 K			
Fe- N4	2.039(4)	N6- C21	1.156(5)
Fe- N6	2.044(4)	C9 -N5	1.154(5)
Fe- N5	2.094(4)	C3- C2	1.377(5)
Fe -N3	2.098(3)	C1- C1	1.471(7)
Fe -N2	2.162(3)	C12 -C13	1.508(6)
Fe- N1	2.169(3)	C13 -C14	1.520(6)
O1 -C7	1.339(4)	C10- N8	1.147(5)
O1 -C12	1.463(4)	C22- C23	1.486(7)
N2 -C1	1.331(5)	C22- O2	1.487(5)
N2 -C2	1.343(5)	C23 -C24	1.413(7)
N2- Fe	2.162(3)	C20- N10	1.162(6)
N7- C11	1.149(5)	C20 -C18	1.424(6)
N1- C1	1.328(5)	C21- N6	1.156(5)
N1- C4	1.352(5)	C21- C16	1.410(6)
C5 -N3	1.154(5)	C19 -C18	1.414(6)
C5- C6	1.403(6)	C17 -O2	1.350(5)
N4 -C19	1.151(5)	C17 -C18	1.384(5)
N5 -C9	1.154(5)	C17 -C16	1.408(5)

C8 -C7	1.394(5)	N9 -C15	1.153(5)
C8 -C10	1.416(6)	C15 -C16	1.426(6)
C8 -C11	1.427(6)	C6 -C7	1.420(5)
C6 -C9	1.397(6)	C4 -C3	1.372(5)

**Tableau.6 Angles de liaison dans (1) à 100 K.**

Angles (°) à 100 K			
N4-Fe-N6	98.98(13)	C24 C23 C22	116.6(5)
N4-Fe-N5	89.24(12)	N10 C20 C18	177.5(5)
N6-Fe-N5	91.65(12)	N6 C21 C16	176.5(4)
N4-Fe-N3	91.15(12)	N4 C19 C18	177.4(4)
N6 Fe N3	92.22(13)	O2 C17 C18	114.6(4)
N5 Fe N3	176.00(13)	O2 C17 C16	119.7(3)
N4 Fe N2	93.91(12)	C18 C17 C16	125.6(4)
N6 Fe N2	166.91(13)	C17 C18 C19	120.0(4)
N5 Fe N2	90.75(11)	C17 C18 C20	123.5(4)
N3 Fe N2	85.26(12)	C19 C18 C20	115.7(4)
N4 Fe N1	169.79(12)	N9 C15 C16	179.6(5)
N6 Fe N1	91.12(12)	C17 C16 C21	123.4(4)
N5 Fe N1	88.98(12)	C17 C16 C15	121.5(4)
N3 Fe N1	89.93(12)	C21 C16 C15	114.9(3)
N2 Fe N1	76.06(11)	C17 O2 C22	117.6(3)
C7 O1 C12	122.4(3)	C5 C6 C7	118.0(3)
C1 N2 C2	116.5(3)	N1 C4 C3	120.4(4)
C1 N2 Fe	115.2(2)	C5 N3 Fe	166.1(3)
C2 N2 Fe	128.2(3)	C21 N6 Fe	171.9(3)
C1 N1 C4	116.7(3)	O1 C7 C8	123.3(3)
C1 N1 Fe	115.2(2)	O1 C7 C6	112.2(3)
C4 N1 Fe	128.1(3)	C8 C7 C6	124.5(4)
N3 C5 C6	178.0(4)	N5 C9 C6	178.0(4)
C19 N4 Fe	176.2(3)	C4 C3 C2	119.0(4)
C9 N5 Fe	172.1(3)	N1 C1 N2	126.5(3)
C7 C8 C10	121.1(3)	N1 C1 C1	116.6(4)
C7 C8 C11	122.6(4)	N2 C1 C1	116.9(4)
C10 C8 C11	116.3(3)	N7 C11 C8	178.7(5)
C9 C6 C5	117.5(3)	O1 C12 C13	107.2(3)
C9 C6 C7	124.5(3)	N2 C2 C3	120.8(4)
C23 C22 O2	107.6(4)	C12 C13 C14	112.9(4)
N8 C10 C8	177.4(4)		

**Tableau.7 Longueurs de liaison dans (1) à 10 K.**

Distances (Å)	10 K relaxé	10 K irradié	Distances (Å)	10 K relaxé	10 K irradié
Fe-N4	2.0322(15)	2.0871(13)	C1-C1	1.468(3)	1.477(3)
Fe-N6	2.0362(16)	2.0869(12)	C12-C13	1.507(2)	1.509(2)
Fe-N3	2.0667(15)	2.1288(13)	C13-C14	1.525(2)	1.527(2)
Fe-N5	2.0679(15)	2.1321(13)	C10-N8	1.153(2)	1.1535(18)
Fe-N1	2.1436(14)	2.2237(12)	C22A-O2	1.491(2)	1.486(2)
Fe-N2	2.1440(13)	2.2197(11)	C22A-C23A	1.504(3)	1.495(3)
O1-C7	1.3341(19)	1.3343(17)	C23A-C24A	1.509(4)	1.511(3)
O1-C12	1.466(2)	1.4646(18)	C20A-N10A	1.150(3)	1.148(2)
N2-C1	1.332(2)	1.3353(17)	C20A-C18	1.447(3)	1.457(2)
N2-C2	1.340(2)	1.3386(18)	C22B-O2	1.182(11)	1.231(8)
N2-Fe	2.1440(13)	2.2197(11)	C22B-C23B	1.571(15)	1.560(13)
N7-C11	1.152(2)	1.1508(19)	C24B-C23B	1.367(15)	1.380(13)
N1-C1	1.3370(19)	1.3350(16)	N10B-C20B	1.163(14)	1.171(12)
N1-C4	1.346(2)	1.3424(18)	C20B-C18	1.450(11)	1.409(9)
C5-N3	1.151(2)	1.1509(18)	C21-N6	1.147(2)	1.1486(18)
C5-C6	1.409(2)	1.413(2)	C21-C16	1.408(2)	1.4071(19)
N4-C19	1.149(2)	1.1473(18)	C19-C18	1.408(2)	1.409(2)

N5-C9	1.153(2)	1.1502(19)	C17-O2	1.343(2)	1.3389(17)
C8-C7	1.395(2)	1.3952(19)	C17-C18	1.385(2)	1.388(2)
C8-C11	1.423(2)	1.424(2)	C17-C16	1.409(2)	1.412(2)
C8-C10	1.426(2)	1.430(2)	N9-C15	1.149(2)	1.1478(19)
C6-C9	1.408(2)	1.408(2)	N6-C21	1.147(2)	1.1486(18)
C6-C7	1.421(2)	1.419(2)	C9-N5	1.153(2)	1.1502(19)
C4-C3	1.382(2)	1.3824(19)	C3-C2	1.379(2)	1.3859(19)
			C15-C16	1.421(2)	1.423(2)

**Tableau.8. Angles de liaison dans (1) à 10 K.**

Angles (°)	10 K relaxé	Angles (°)	10 K irradié
N4-Fe-N6	98.38(6)	N6-Fe-N4	100.72(5)
N4-Fe-N3	91.05(6)	N6-Fe-N3	92.03(5)
N6-Fe-N3	92.00(6)	N4-Fe-N3	91.54(5)
N4-Fe-N5	89.31(6)	N6-Fe-N5	92.22(5)
N6-Fe-N5	91.61(6)	N4-Fe-N5	89.49(5)
N3-Fe-N5	176.29(6)	N3-Fe-N5	175.36(5)
N4-Fe-N1	170.45(5)	N6-Fe-N2	165.18(5)
N6-Fe-N1	91.10(5)	N4-Fe-N2	93.96(5)
N3-Fe-N1	89.74(5)	N3-Fe-N2	85.52(4)
N5-Fe-N1	89.30(5)	N5-Fe-N2	89.90(4)
N4-Fe-N2	93.63(5)	N6-Fe-N1	90.87(4)
N6-Fe-N2	167.75(6)	N4-Fe-N1	168.36(4)
N3-Fe-N2	85.34(5)	N3-Fe-N1	89.10(5)
N5-Fe-N2	90.95(5)	N5-Fe-N1	88.98(5)
N1-Fe-N2	76.95(5)	N1-Fe-N2	74.50(4)
C7-O1-C12	122.35(12)	C7-O1-C12	122.49(11)
C1-N2-C2	116.66(14)	C1-N2-C2	116.95(12)
C1-N2-Fe	114.75(10)	C1-N2-Fe	115.74(9)
C2-N2-Fe	128.55(11)	C2-N2-Fe	127.29(9)
C1-N1-C4	116.10(14)	C1-N1-C4	116.64(12)
C1-N1-Fe	114.88(11)	C1-N1-Fe	115.73(9)
C4-N1-Fe	129.02(11)	C4-N1-Fe	127.63(9)
N3-C5-C6	178.54(19)	N3-C5-C6	178.44(16)
C19-N4-Fe	175.75(14)	C19-N4-Fe	174.85(12)
C9-N5-Fe	172.01(14)	C9-N5-Fe	170.96(12)
C7-C8-C11	123.06(15)	C7-C8-C11	122.78(13)
C7-C8-C10	120.84(15)	C7-C8-C10	121.00(13)
C11-C8-C10	116.09(14)	C11-C8-C10	116.21(12)
C9-C6-C5	117.71(15)	C9-C6-C5	117.18(13)
C9-C6-C7	124.13(16)	C9-C6-C7	124.61(13)
C5-C6-C7	118.15(16)	C5-C6-C7	118.22(13)
N1-C4-C3	121.20(16)	N1-C4-C3	121.46(13)
C5-N3-Fe	166.27(14)	C5-N3-Fe	164.54(12)
C21-N6-Fe	173.30(14)	C21-N6-Fe	172.20(12)
O1-C7-C8	123.43(15)	O1-C7-C8	123.43(13)
O1-C7-C6	111.82(14)	O1-C7-C6	111.80(12)
C8-C7-C6	124.76(15)	C8-C7-C6	124.77(13)
N5-C9-C6	177.91(19)	N5-C9-C6	177.23(16)
C2-C3-C4	118.28(16)	C2-C3-C4	117.70(14)
N2-C1-N1	126.60(15)	N1-C1-N2	125.98(13)
N2-C1-C1	116.97(17)	N1-C1-C1	116.90(15)
N1-C1-C1	116.43(18)	N2-C1-C1	117.12(14)
N7-C11-C8	178.9(2)	N7-C11-C8	179.29(19)
O1-C12-C13	106.78(13)	O1-C12-C13	106.74(11)
N2-C2-C3	121.11(16)	N2-C2-C3	121.24(13)
C12-C13-C14	112.74(15)	C12-C13-C14	112.85(13)
N8-C10-C8	177.71(18)	N8-C10-C8	177.99(16)
O2-C22A-C23A	107.77(17)	O2-C22A-C23A	107.57(14)
C22A-C23A-C24A	114.4(2)	N10A-C20A-C18	177.9(2)
N10A-C20A-C18	178.0(2)	O2-C22B-C23B	115.7(7)
O2-C22B-C23B	113.9(9)	C24B-C23B-C22B	112.0(9)

C24B-C23B-C22B	111.4(10)	N10B-C20B-C18	167.6(9)
N10B-C20B-C18	168.9(12)	N6-C21-C16	176.57(16)
N6-C21-C16	175.89(19)	N4-C19-C18	177.18(16)
N4-C19-C18	177.07(19)	O2-C17-C18	114.89(13)
O2-C17-C18	114.84(16)	O2-C17-C16	119.28(14)
O2-C17-C16	119.14(16)	C18-C17-C16	125.79(14)
C18-C17-C16	125.99(17)	C17-C18-C20B	119.5(4)
C17-C18-C19	120.57(16)	C17 C18-C19	120.10(14)
C17-C18-C20A	122.05(17)	C20B-C18-C19	111.8(4)
C19-C18-C20A	115.66(17)	C17-C18 C20A	122.80(14)
C17 C18-C20B	120.1(5)	C20B-C18-C20A	42.7(4)
C19-C18-C20B	111.3(5)	C19-C18-C20A	115.41(14)
C20A-C18-C20B	42.0(5)	N9-C15-C16	179.28(16)
N9-C15-C16	179.5(2)	C21-C16-C17	123.14(14)
C21-C16-C17	123.59(16)	C21-C16-C15	115.43(13)
C21-C16-C15	115.22(16)	C17-C16-C15	121.34(13)
C17-C16-C15	121.10(16)	C22B O2-C17	150.7(5)
C22B-O2-C17	149.3(5)	C22B-O2-C22A	82.6(4)
C22B-O2-C22A	84.4(5)	C17-O2-C22A	117.65(11)
C17-O2-C22A	118.08(14)		

**[Fe(aqin)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-M(CN)<sub>4</sub>)] (2,3 et 4)**

**Tableau.9 Longueurs de liaisons en Å à 293K et 120K**

Liaisons	[Fe(amq) <sub>2</sub> (μ <sup>2</sup> -M(CN) <sub>4</sub> )]				
	293K	120K	Liaisons	293K	120K
Pd-C(10)	1.977(3)	1.990(2)	C(4)-C(3)	1.415(4)	1.419(3)
PdC(10)#1	1.977(3)	1.990(2)	C(3)-C(2)	1.338(5)	1.362(3)
PdC(11)#1	1.988(3)	1.995(2)	C(3)-H(3)	0.9300	0.9300
Pd-C(11)	1.988(3)	1.995(2)	C(1)-C(2)	1.400(4)	1.408(3)
Fe-N(3)	2.158(2)	1.9432(17)	C(1)-H(1)	0.9300	0.9300
Fe-N(3)#2	2.158(2)	1.9432(17)	C(2)-H(2)	0.9300	0.9300
Fe-N(1)#2	2.168(2)	1.9864(17)	C(8)-C(7)	1.357(4)	1.360(3)
Fe-N(1)	2.168(2)	1.9864(17)	C(8)-N(2)	1.447(3)	1.452(3)
Fe-N(2)#2	2.197(2)	2.0274(17)	C(6)-C(5)	1.352(4)	1.363(3)
Fe-N(2)	2.197(2)	2.0274(17)	C(6)-C(7)	1.402(5)	1.417(3)
C(11)-N(4)	1.137(3)	1.144(3)	C(6)-H(6)	0.9300	0.9300
N(1)-C(1)	1.320(3)	1.327(3)	C(7)-H(7)	0.9300	0.9300
N(1)-C(9)	1.363(3)	1.373(3)	C(5)-H(5)	0.9300	0.9300
C(9)-C(4)	1.411(4)	1.409(3)	N(2)-H(2A)	0.9000	0.9000
C(9)-C(8)	1.413(3)	1.414(3)	N(2)-H(2B)	0.9000	0.9000
C(4)-C(5)	1.406(4)	1.417(3)	N(3)-C(10)	1.147(3)	1.149(3)

Position équivalente #1-x;-y ;-z #2 -x,-y,-z+1

**Tableau.10 Angles (°) de liaison Position équivalente #1-x;-y ;-z #2 -x,-y,-z+1**

**[Fe(amq)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-M(CN)<sub>4</sub>)]**

Liaisons	293K	120K	Liaisons	293K	120K
C(10)-Pd-C(10)#1	180.0(2)	180.00(17)	C(5)-C(4)-C(3)	124.1(3)	124.4(2)
C(10)-Pd-C(11)#1	87.69(11)	86.12(8)	C(2)-C(3)-C(4)	119.8(3)	119.2(2)
C(10)#1-Pd-	92.31(11)	93.88(8)	C(2)-C(3)-H(3)	120.1	120.4
C(11)#1	92.31(11)	93.88(8)	C(4)-C(3)-H(3)	120.1	120.4
C(10)-Pd-C(11)	87.69(11)	86.12(8)	N(1)-C(1)-C(2)	122.9(3)	123.0(2)
C(10)#1-Pd-C(11)	180.0(2)	180.00(16)	N(1)-C(1)-H(1)	118.5	118.5
C(11)#1-Pd-C(11)	180.0	180.0	C(2)-C(1)-H(1)	118.5	118.5
N(3)-Fe-N(3)#2	92.45(9)	92.43(7)	C(3)-C(2)-C(1)	119.8(3)	119.9(2)
N(3)-Fe-N(1)#2	87.55(9)	87.57(7)	C(3)-C(2)-H(2)	120.1	120.0
N(3)#2-Fe-N(1)#2	87.55(9)	87.57(7)	C(1)-C(2)-H(2)	120.1	120.0
N(3)-Fe-N(1)	92.45(9)	92.43(7)	C(7)-C(8)-C(9)	119.5(3)	120.06(19)
N(3)#2-Fe-N(1)	180.0	180.00(7)	C(7)-C(8)-N(2)	123.1(2)	124.35(19)
N(1)#2-Fe-N(1)	87.14(8)	86.03(7)	C(9)-C(8)-N(2)	117.4(2)	115.56(18)
N(3)-Fe-N(2)#2	92.86(8)	93.97(7)	C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)	120.5(2)
N(3)#2-Fe-N(2)#2	77.36(8)	83.12(7)	C(5)-C(6)-H(6)	119.5	119.7
N(1)#2-Fe-N(2)#2	102.64(8)	96.88(7)	C(7)-C(6)-H(6)	119.5	119.7
N(1)-Fe-N(2)#2	92.86(8)	93.97(7)	C(8)-C(7)-C(6)	120.6(3)	120.2(2)
N(3)-Fe-N(2)	87.14(8)	86.03(7)	C(8)-C(7)-H(7)	119.7	119.9
N(3)#2-Fe-N(2)	102.64(8)	96.88(7)	C(6)-C(7)-H(7)	119.7	119.9
N(1)#2-Fe-N(2)	77.36(8)	83.12(7)	C(6)-C(5)-C(4)	120.2(3)	120.5(2)
N(1)-Fe-N(2)	180.0	180.00(9)	C(6)-C(5)-H(5)	119.9	119.7
N(2)#2-Fe-N(2)	178.0(3)	176.30(19)	C(4)-C(5)-H(5)	119.9	119.7
N(4)-C(11)-Pd	118.2(3)	117.41(18)	C(8)-N(2)-Fe	109.82(15)	109.43(12)
C(1)-N(1)-C(9)	127.6(2)	129.07(15)	C(8)-N(2)-H(2A)	109.7	109.8
C(1)-N(1)-Fe	113.93(17)	113.52(13)	Fe-N(2)-H(2A)	109.7	109.8
C(9)-N(1)-Fe	122.1(2)	123.17(19)	C(8)-N(2)-H(2B)	109.7	109.8
N(1)-C(9)-C(4)	118.3(2)	116.76(18)	Fe-N(2)-H(2B)	109.7	109.8
N(1)-C(9)-C(8)	119.6(2)	120.06(19)	H(2A)-N(2)-	108.2	108.2
C(4)-C(9)-C(8)	118.8(3)	118.5(2)	H(2B)	143.0(2)	157.80(16)
C(9)-C(4)-C(5)	124.1(3)	117.1(2)	C(10)-N(3)-Fe	174.2(2)	168.06(18)
C(9)-C(4)-C(3)			N(3)-C(10)-Pd		

**Tableau. 11 Distances de liaisons dans le composé 5**

Ag(1)-C(11) 2.063(4)	2.046(2)	Ag(1)-N(12)	
Ag(1)-C(12) 3.3178(1)	2.074(6)	Ag(1)-Ag(1)#1	
Fe(1)-N(11) 2.1657(1)	2.1657(19)	Fe(1)-N(11)#2	
Fe(1)-N(11)#3 2.1657(1)	2.1657(19)	Fe(1)-N(11)#4	
Fe(1)-N(1)#2 2.196(2)	2.196(2)	Fe(1)-N(1)	
N(1)-C(2)#4	1.337(2)	N(1)-C(2)	1.337(2)
C(2)-C(3)	1.378(3)	C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(3)#4 1.483(5)	1.387(3)	C(4)-C(4)#5	
N(11)-C(11)	1.139(3)		

Codes de symétrie:

#1  $-x+3/2, -y+1, z$  #2  $-x+1, -y+1/2, z$ #3  $-x+1, y, -z+1/2$  #4  $x, -y+1/2, -z+1/2$ #5  $-x+0, -y+1/2, z$

**Tableau. 12 Angles de liaisons dans le composé 5**

C(11)-Ag(1)-N(12)	168.88(15)	C(11)-Ag(1)-C(12)	169.76(2)
C(11)-Ag(1)-Ag(1)#1	86.00(8)	N(12)-Ag(1)-Ag(1)#1	97.83(2)
C(12)-Ag(1)-Ag(1)#1	84.78(16)	N(11)-Fe(1)-N(11)#2	93.24(1)
N(11)-Fe(1)-N(11)#3	87.18(1)	N(11)#2-Fe(1)-N(11)#3	173.06(1)
N(11)-Fe(1)-N(11)#4	173.06(1)	N(11)#2-Fe(1)-N(11)#4	87.18(11)
N(11)#3-Fe(1)-N(11)#4	93.24(1)	N(11)-Fe(1)-N(1)#2	86.53(5)
N(11)#2-Fe(1)-N(1)#2	93.47(5)	N(11)#3-Fe(1)-N(1)#2	93.47(5)
N(11)#4-Fe(1)-N(1)#2	86.53(5)	N(11)-Fe(1)-N(1)	93.47(5)
N(11)#2-Fe(1)-N(1)	86.53(5)	N(11)#3-Fe(1)-N(1)	86.53(5)
N(11)#4-Fe(1)-N(1)	93.47(5)	N(1)#2-Fe(1)-N(1)	180.0
C(2)#4-N(1)-C(2)	116.7(2)	C(2)#4-N(1)-Fe(1)	121.67(1)
C(2)-N(1)-Fe(1)	121.67(1)	N(1)-C(2)-C(3)	123.6(2)
N(1)-C(2)-H(2)	118.2	C(3)-C(2)-H(2)	118.2
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(2)	C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(4)-C(3)-H(3)	120.2	C(3)#4-C(4)-C(3)	117.1(2)
C(3)#4-C(4)-C(4)#5	121.45(12)	C(3)-C(4)-C(4)#5	121.45(1)
C(11)-N(11)-Fe(1)	158.96(19)	N(11)-C(11)-Ag(1)	173.2(2)

Codes de symétrie:

#1 -x+3/2,-y+1,z #2 -x+1,-y+1/2,z

#3 -x+1,y,-z+1/2 #4 x,-y+1/2,-z+1/2

#5 -x+0,-y+1/2,z

**Tableau. 13 Distances de liaisons dans le composé 6.**

Ag(1)-C(12)#1	2.052(4)	Ag(1)-C(11)	2.061(4)
Ag(1)-Ag(2)	2.99184(12)	Ag(1)-Ag(2)#2	2.99185(12)
Ag(2)-C(13)#1	2.051(4)	Ag(2)-N(13)	2.060(4)
Ag(2)-Ag(1)#3	2.99184(12)	Fe(1)-N(11)	2.159(3)
Fe(1)-N(11)#4	2.159(3)	Fe(1)-N(12)	2.161(3)
Fe(1)-N(12)#4	2.161(3)	Fe(1)-N(1)#4	2.251(3)
Fe(1)-N(1)	2.251(3)	N(1)-C(2)	1.311(4)
N(1)-C(2)#5	1.311(4)	C(2)-C(3)	1.387(4)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.351(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(3)#5	1.351(4)
C(4)-C(4)#6	1.490(7)	C(11)-N(11)	1.134(5)
C(12)-N(12)	1.139(5)	C(12)-Ag(1)#7	2.052(4)

C(13)-N(13)	1.142(6)	C(13)-Ag(2)#7	2.051(4)
-------------	----------	---------------	----------

Codes de symétrie:

#1  $x, y+1/2, -z+1/2$  #2  $x+1/2, y, -z+1/2$   
 #3  $x-1/2, y, -z+1/2$  #4  $-x+1, y+1, -z+1$   
 #5  $x, y+1, -z+1$  #6  $-x, -y+1, -z+1$  #7  $x, y-1/2, -z+1/2$

**Tableau.14 Angles de liaisons dans le composé 6**

C(12)#1-Ag(1)-C(11)	176.38(18)	C(12)#1-Ag(1)-Ag(2)	101.607(17)
C(11)-Ag(1)-Ag(2)	78.884(19)	C(12)#1-Ag(1)-Ag(2)#2	101.607(17)
C(11)-Ag(1)-Ag(2)#2	78.884(19)	Ag(2)-Ag(1)-Ag(2)#2	152.491(15)
C(13)#1-Ag(2)-N(13)	180.0	C(13)#1-Ag(2)-Ag(1)#3	78.896(9)
N(13)-Ag(2)-Ag(1)#3	101.104(9)	C(13)#1-Ag(2)-Ag(1)	78.896(9)
N(13)-Ag(2)-Ag(1)	101.104(9)	Ag(1)#3-Ag(2)-Ag(1)	157.791(19)
N(11)-Fe(1)-N(11)#4	180.0	N(11)-Fe(1)-N(12)	85.89(14)
N(11)#4-Fe(1)-N(12)	94.11(14)	N(11)-Fe(1)-N(12)#4	94.11(14)
N(11)#4-Fe(1)-N(12)#4	85.89(14)	N(12)-Fe(1)-N(12)#4	180.0
N(11)-Fe(1)-N(1)#4	90.0(1)	N(11)#4-Fe(1)-N(1)#4	90.0
N(12)-Fe(1)-N(1)#4	90.0	N(12)#4-Fe(1)-N(1)#4	90.0
N(11)-Fe(1)-N(1)	90.0	N(11)#4-Fe(1)-N(1)	90.0
N(12)-Fe(1)-N(1)	90.0	N(12)#4-Fe(1)-N(1)	90.0
N(1)#4-Fe(1)-N(1)	180.0	C(2)-N(1)-C(2)#5	114.4(4)
C(2)-N(1)-Fe(1)	122.79(18)	C(2)#5-N(1)-Fe(1)	122.79(18)
N(1)-C(2)-C(3)	124.5(3)	N(1)-C(2)-H(2)	117.8
C(3)-C(2)-H(2)	117.8	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(3)-C(4)-C(3)#5	115.6(4)	C(3)-C(4)-C(4)#6	122.20(18)
C(3)#5-C(4)-C(4)#6	122.20(18)	N(11)-C(11)-Ag(1)	179.7(4)
C(11)-N(11)-Fe(1)	167.9(4)	N(12)-C(12)-Ag(1)#7	168.9(4)
C(12)-N(12)-Fe(1)	157.2(4)	N(13)-C(13)-Ag(2)#7	180.0
C(13)-N(13)-Ag(2)	180.0		

Codes de symétrie:

#1  $x, y+1/2, -z+1/2$  #2  $x+1/2, y, -z+1/2$   
 #3  $x-1/2, y, -z+1/2$  #4  $-x+1, y+1, -z+1$   
 #5  $x, y+1, -z+1$  #6  $-x, -y+1, -z+1$  #7  $x, y-1/2, -z+1/2$

**Tableau.15 Distances de liaisons dans le composé 7**

Cu(1)-N(411)	1.9874(15)	Cu(1)-N(11)	1.9878(14)
Cu(1)-N(21)	1.9944(14)	Cu(1)-N(311)	1.9957(15)
Cu(1)-N(312)#1	2.3358(15)	N(11)-C(12)	1.335(2)
N(11)-C(16)	1.346(2)	C(12)-C(13)	1.386(3)
C(12)-H(12)	0.9300	C(13)-C(14)	1.374(3)
C(13)-H(13)	0.9300	C(14)-C(15)	1.377(3)

C(14)-H(14)	0.9300	C(15)-C(16)	1.387(2)
C(15)-H(15)	0.9300	C(16)-C(26)	1.475(3)
N(21)-C(22)	1.334(2)	N(21)-C(26)	1.345(2)
C(22)-C(23)	1.392(3)	C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.358(3)	C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.386(3)	C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.392(2)	C(25)-H(25)	0.9300
C(31)-C(311)	1.404(2)	C(31)-C(312)	1.414(2)
C(31)-C(32)	1.424(2)	C(32)-O(32)	1.336(2)
C(32)-C(33)	1.381(2)	C(33)-C(332)	1.427(3)
C(33)-C(331)	1.427(3)	C(311)-N(311)	1.144(2)
C(312)-N(312)	1.146(2)	N(312)-Cu(1)#1	2.3358(15)
O(32)-C(321)	1.444(2)	C(321)-C(322)	1.494(3)
C(321)-H(32A)	0.9700	C(321)-H(32B)	0.9700
C(322)-H(32C)	0.9600	C(322)-H(32D)	0.9600
C(322)-H(32E)	0.9600	C(331)-N(331)	1.144(3)
C(332)-N(332)	1.146(3)	C(41)-C(411)	1.404(2)
C(41)-C(42)	1.417(2)	C(41)-C(412)	1.418(3)
C(42)-O(42)	1.3429(19)	C(42)-C(43)	1.384(2)
C(43)-C(431)	1.420(3)	C(43)-C(432)	1.428(2)
C(411)-N(411)	1.149(2)	C(412)-N(412)	1.139(3)
O(42)-C(421)	1.455(2)	C(421)-C(422)	1.481(3)
C(421)-H(42A)	0.9700	C(421)-H(42B)	0.9700
C(422)-H(42C)	0.960	C(422)-H(42D)	0.9600
C(422)-H(42E)	0.9600	C(431)-N(431)	1.148(3)
C(432)-N(432)	1.143(2)		

Code de symétrie : #1 -x+1,-y,-z+1

**Tableau.16 Angles de liaisons dans le composé 7**

C(26)-C(25)-H(25)	120.7	N(21)-C(26)-C(25)	121.29(17)
N(21)-C(26)-C(16)	14.43(14)	C(25)-C(26)-C(16)	124.28(17)
C(311)-C(31)-C(312)	117.04(15)	C(311)-C(31)-C(32)	117.96(14)
C(312)-C(31)-C(32)	124.73(15)	O(32)-C(32)-C(33)	124.54(15)
O(32)-C(32)-C(31)	110.44(14)	C(33)-C(32)-C(31)	125.03(15)
C(32)-C(33)-C(332)	120.74(17)	C(32)-C(33)-C(331)	124.35(17)
C(332)-C(33)-C(331)	114.91(17)	N(311)-C(311)-C(31)	178.05(19)
C(311)-N(311)-Cu(1)	152.79(16)	N(312)-C(312)-C(31)	176.53(19)
C(312)-N(312)-Cu(1)#1	150.64(15)	C(32)-O(32)-C(321)	124.19(15)
O(32)-C(321)-C(322)	105.47(17)	O(32)-C(321)-H(32A)	110.6
C(322)-C(321)-H(32A)	110.6	O(32)-C(321)-H(32B)	110.6
C(322)-C(321)-H(32B)	110.6	H(32A)-C(321)-H(32B)	108.8
C(321)-C(322)-H(32C)	109.5	C(321)-C(322)-H(32D)	109.5
H(32C)-C(322)-H(32D)	109.5	C(321)-C(322)-H(32E)	109.5
H(32C)-C(322)-H(32E)	109.5	H(32D)-C(322)-H(32E)	109.5
N(331)-C(331)-C(33)	177.0(2)	N(332)-C(332)-C(33)	176.4(2)
C(411)-C(41)-C(42)	122.43(15)	C(411)-C(41)-C(412)	116.04(15)
C(42)-C(41)-C(412)	121.45(15)	O(42)-C(42)-C(43)	113.31(14)
O(42)-C(42)-C(41)	119.44(15)	C(43)-C(42)-C(41)	127.16(15)
C(42)-C(43)-C(431)	123.76(15)	C(42)-C(43)-C(432)	118.63(16)
C(431)-C(43)-C(432)	117.30(16)	N(411)-C(411)-C(41)	177.78(19)
C(411)-N(411)-Cu(1)	159.25(15)	N(412)-C(412)-C(41)	179.0(2)
C(42)-O(42)-C(421)	121.74(14)	O(42)-C(421)-C(422)	106.73(17)
O(42)-C(421)-H(42A)	110.4	C(422)-C(421)-H(42A)	110.4
O(42)-C(421)-H(42B)	110.4	C(422)-C(421)-H(42B)	110.4
H(42A)-C(421)-H(42B)	108.6	C(421)-C(422)-H(42C)	109.5
C(421)-C(422)-H(42D)	109.5	H(42C)-C(422)-H(42D)	109.5
C(421)-C(422)-H(42E)	109.5	H(42C)-C(422)-H(42E)	109.5
H(42D)-C(422)-H(42E)	109.5	N(431)-C(431)-C(43)	177.3(2)
N(432)-C(432)-C(43)	179.0(2)		

#1 -x+1,-y,-z+1