

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

N° d'ordre :.....

Série :.....

THESE DE DOCTORAT

Présentée
À l'Université Mentouri Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

Spécialité : Chimie de Coordination

Par
SETIFI Zouaoui

*Synthèse, Caractérisation et Propriétés Magnétiques de Complexes
de Coordination à Structures Polymériques*

Soutenue publiquement le 14 Mars 2012 devant la commission d'examen composée de :

Salah-Eddine BOUAOUD <i>Professeur à l'Université Mentouri Constantine</i>	Président
Djamil-Azzeddine ROUAG <i>Professeur à l'Université Mentouri Constantine</i>	Directeur de thèse
Fatima SETIFI <i>Maître de Conférences à l'Université Ferhat Abbas de Sétif</i>	Co-directeur de thèse
Fayçal Djazi <i>Professeur à l'Université 20 Août 55 de Skikda</i>	Examineur
Hocine MERAZIG <i>Professeur à l'Université Mentouri Constantine</i>	Examineur
Rachida ZEGHDOUDI <i>Maître de Conférences à l'Université 20 Août 55 de Skikda</i>	Examinatrice

Dédicace

A la Mémoire de Ahmed SETIFI

Je voudrais dédier cette thèse à mon père qui a toujours cru en moi et m'a soutenu tout au long de sa vie et m'a inculqué certaines valeurs telles que : le respect, la sincérité, la tolérance, la fraternité et l'humanisme mais aussi le travail (Au bout de l'effort il y a toujours satisfaction me disait-il en précisant, que si la satisfaction du résultat n'est pas toujours là, la satisfaction morale, elle, est toujours au rendez-vous).

MERCI PAPA ! J'aurais tant aimé que tu puisses lire ce manuscrit.

À Ma Mère

Merci pour ce que tu es, la meilleure des mères, merci de toujours savoir écouter,

Merci pour ton amour, ton affection,

Et tout ce que tu as su me donner.

Merci Maman !

Remerciements

La réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule.

Ce travail de thèse s'étant plus particulièrement effectué au sein de l'unité de recherche CHEMS et finaliser en collaboration avec l'équipe « Matériaux Moléculaires Magnétiques » de l'université de Bretagne Occidentale dirigé par le Professeur Smail TRIKI. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son groupe et de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de tous mes remerciements pour le temps et l'attention qu'il m'a accordé tout au long de cette période. Merci Smail !

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Professeur Djamil-Azzeddine ROUAG pour avoir dirigé ce travail. Vos compétences scientifiques et votre rigueur m'ont permis de mener à bien cette thèse. Mais je voudrais surtout vous remercier, Djamil, pour votre gentillesse et votre disponibilité.

J'exprime ma reconnaissance à mon co-directeur de thèse, le Docteur Fatima SETIFI, Maître de Conférences à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir co-encadré ce travail. Fatima m'a beaucoup appris, non seulement par ses connaissances, mais aussi par sa rigueur, son esprit critique et sa volonté constante d'approfondir d'avantage les sujets étudiés. Elle a su me guider et m'encourager dans mon travail et me communiquer sa passion pour la recherche.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de lire le présent ouvrage et de s'être déplacés pour venir assister à ma soutenance.

Je tiens à grandement remercier Monsieur Salah-Eddine BOUAOUD, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président.

Mes profonds remerciements sont adressés à Monsieur Fayçal DJAZZI, Professeur à l'Université 20 Août 55 de Skikda, et Monsieur Hocine MERAZIG, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, d'honorer ce travail par leur évaluation et de leur participation à ce jury de thèse.

Je souhaite également remercier Madame Rachida ZEGHDOUDI, Maître de Conférences à l'Université 20 Août 55 de Skikda, d'avoir examiné ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Lorsque l'on a la chance de travailler sur un sujet aussi pluridisciplinaire que les sciences moléculaires et la transition de spin, cela vous amène à collaborer avec des équipes de recherche complémentaires. Dans ce cadre, je tiens à remercier Monsieur Carlos Gómez-García, Professeur à l'Université de Valence (Espagne), pour sa collaboration très efficace pour toutes les mesures magnétiques.

Merci à toutes les personnes qui, au laboratoire ou dans ma vie personnelle, m'ont encouragée pendant ces années. Merci pour tous leurs gestes d'amitié : Chahlae Atmani, Sakina Ouis, Nesrine Benarous, Raouf Zeghad, Mourad Meguellati, Riad Boussehal, Sâadellah Said, Mohamed, Walid et Mounir Lebaroud.

Pour finir j'aimerais adresser une pensée toute particulière à ma petite famille qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études. Que mon entourage familial trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude. Merci maman, Fatima et Sandra !

A tout le monde un grand MERCI.

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	6
<i>Chapitre I : Transition de Spin : Concepts Fondamentaux</i>	12
I-1. Généralités sur la transition de spin	13
I-2. Mécanisme du phénomène de transition de spin	14
I-3. Les différents types de transition de spin	16
I-3.1. Transition de spin induite par la température	16
I-3.2. Transition de spin induite par la pression	25
I-3.3. Transition de spin induite par un champ magnétique	27
I-3.4. Transition de spin induite par irradiation lumineuse	28
I-3.4.1. L'effet LIESST	28
I-3.4.2. L'effet LD-LISC	30
I-4. Approche thermodynamique de la transition de spin	32
I-5. Facteurs chimiques influençant la transition de spin	34
I-5.1. Effet des ligands	34
I-5.2. Effet des contre-ions	36
I-5.3. Effet des solvants	37
I-5.4. Effet des substituants	38
I-6. Principales méthodes d'étude de la transition de spin	39
I-7. Références	40
<i>Chapitre II : Complexes de Fe(II) à Base de Monoanions Simple et Polynitrile :</i>	
<i>Etude des Systèmes $[Fe(abpt)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(abpt)_2(H_2O)_2](tcnsm)_2$</i>	46
II-1. Introduction	47
II-2. Synthèses et caractérisations par spectroscopie infrarouge	48
II-2.1. Synthèses des complexes 1 et 2	48
II-2.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge	48
II-3. Caractérisations structurales	49

II-4. Structures moléculaires	51
II-4.1. Description de la structure cristalline du dérivé 1	51
II-4.2. Description de la structure cristalline du dérivé 2	60
II-5. Propriétés magnétiques des dérivés 1 et 2	67
II-5.1. Relations structure–propriétés magnétiques	69
II-6. Conclusion	71
II-7. Partie expérimentale	72
II-8. Références	75
 <i>Chapitre III : Propriétés Structurales et Magnétiques des Complexes :</i>	
<i>[Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂] et [Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂].5CH₃CN</i>	77
III-1. Introduction	78
III-2. Synthèses et caractérisations par spectroscopie infrarouge	81
III-2.1. Synthèses des dérivés 3 et 4	81
III-3. Caractérisations structurales	82
III-4. Structures moléculaires	84
III-4.1. Descriptions de structures cristallines des dérivés 3 et 4	84
III-5. Propriétés magnétiques des dérivés 3 et 4	92
III-5.1. Relations structure–propriétés magnétiques	93
III-6. Conclusion	94
III-7. Partie expérimentale	95
II-8. Références	97
 <i>Chapitre IV : Etudes Structurales et Magnétiques des Systèmes :</i>	
<i>[(Cu(bpy)₂)₂(fum)](tcnopr)₂ et [(Cu(bpy))₂(OH)(tcnopr)₂]₂(fum)</i>	101
IV-1. Introduction	102
IV-2. Synthèses et caractérisations par spectroscopie infrarouge	103
IV-2.1. Synthèses des dérivés 5 et 6	103
IV-2.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge	103
IV-3. Caractérisations structurales	104
IV-4. Structures moléculaires	106

IV-4.1. Description de la structure cristalline du dérivé 5	106
IV-4.2. Description de la structure cristalline du dérivé 6	111
IV-5. Propriétés magnétiques des dérivés 5 et 6	115
IV-5.1. Relations structure–propriétés magnétiques	116
IV-6. Conclusion	116
IV-7. Partie expérimentale	118
IV-8. Références	121
<i>Conclusion Générale</i>	123
<i>Annexe 1</i> : Caractérisations structurales et mesures physiques	128
<i>Annexe 2</i> : Données cristallographiques	132

Introduction Générale

La miniaturisation des systèmes constitue un enjeu majeur dans le développement actuel des technologies électroniques et informatiques. Le traitement, le stockage et la communication d'une quantité toujours plus importante de données nécessitent de réduire l'échelle des machines vouées à ces activités. La découverte du transistor, puis celle des systèmes d'enregistrement à lecture magnétique et optique, ont constitué des avancées cruciales car elles permettent de conserver une taille raisonnable pour des systèmes informatiques de puissance et de complexité croissantes. Cependant, la miniaturisation de l'électronique traditionnelle ne peut se poursuivre que jusqu'à une certaine échelle, non seulement pour des raisons techniques de fabrication, mais aussi parce que la physique des phénomènes mis en jeu est modifiée quand les systèmes atteignent une taille trop faible. 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. Dans ce cadre, les composés présentant une bistabilité, c'est-à-dire pouvant se trouver dans deux états différents en fonction de la modification d'un paramètre de leur environnement (température, pression, champ magnétique, irradiation lumineuse par exemple) sont particulièrement recherchés. Ils sont en effet susceptibles de servir de commutateurs moléculaires ou même de mémoires.^[1]

Ce cadre explique pourquoi une attention croissante est portée au magnétisme moléculaire^[2] et aux composés présentant un phénomène de transition de spin, qui sont des systèmes dits «bistables». Le but de ces recherches est à la fois de découvrir de nouvelles molécules magnétiques ou à transition de spin et de comprendre les aspects fondamentaux de ces phénomènes, afin de les contrôler.

Dans cet objectif, notre groupe a utilisé, depuis quelques années, un grand nombre d'anions polynitrile, comme ligands, pour la conception de nouveaux objets

moléculaires magnétiques originaux. Ces anions ont conduit par leurs modes de coordination originaux à des architectures sans précédent.^[3]

Ces études ont clairement mis en évidence le pouvoir coordinant de ces anions sophistiqués et leur potentialité à transmettre des effets électroniques entre porteurs de spin voisins. Cependant, comme observé dans l'ensemble des systèmes rapportés par notre groupe, ces interactions magnétiques sont faibles. Ainsi, l'examen plus rigoureux de tous ces arrangements moléculaires a permis de conclure que ces ligands anioniques ne permettent pas la transmission d'importants effets électroniques entre cations métalliques paramagnétiques qu'ils maintiennent, du fait de leur géométrie, à plus de 6 Å.

Pour mieux utiliser ces anions et atteindre l'objectif d'obtenir des matériaux moléculaires se caractérisant par des propriétés magnétiques plus intéressantes, nous avons envisagé de suivre une approche relativement peu explorée jusqu'à aujourd'hui ; elle combine l'utilisation d'anions polynitrile et de co-ligands neutres contraignants (Schéma 1) ou pontants (Schéma 2). Ces entités sont essentiellement des ligands complexes comprenant un ou plusieurs groupements pyridine pouvant imposer de fortes contraintes au sein de la sphère de coordination du cation métallique.

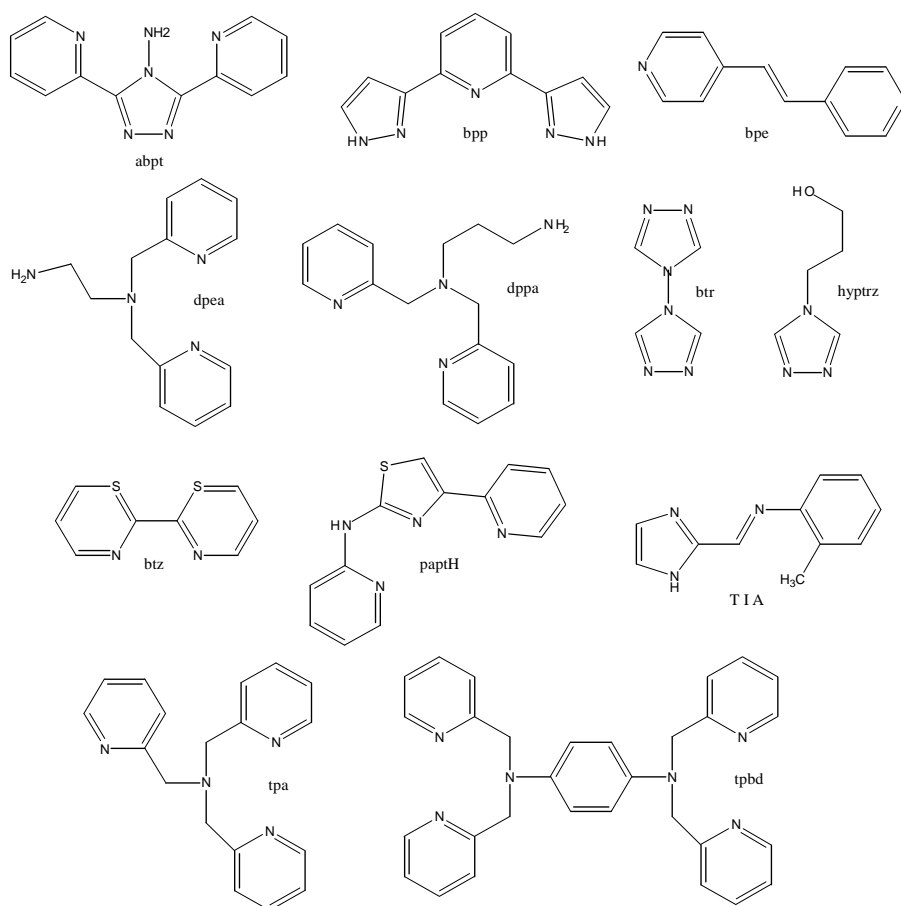


Schéma 1. Exemples de co-ligands contraignants

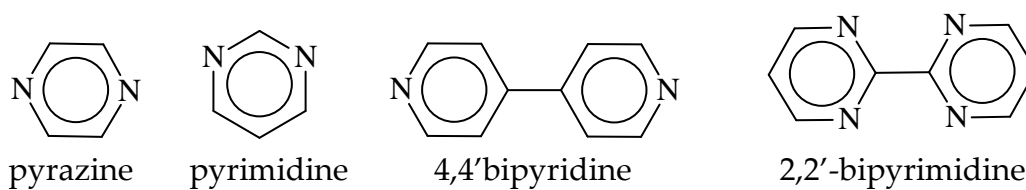


Schéma 2. Exemples de co-ligands pontants.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire vise à concevoir de nouveaux complexes moléculaires se caractérisant par des propriétés magnétiques originales allant de la transition de spin et la commutation moléculaire aux systèmes se caractérisant par des ordres magnétiques intéressants.

Après un bref rappel exposant les concepts théoriques de la transition de spin et les principaux résultats de la littérature sur ce sujet (chapitre I), nous allons décrire les résultats obtenus en suivant l'orientation définie ci-dessus avec les mêmes objectifs.

Le chapitre II sera dédié à deux nouveaux complexes de formule $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcnsme})_2$ comprenant des monoanions simple et polynitrile et le co-ligand abpt (4-amino-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole) (Schéma 1). Pour ces complexes seront étudiés les relations existant entre les structures et les propriétés magnétiques grâce à une étude détaillée de l'empilement moléculaire de chaque complexe.

Dans le chapitre suivant (chapitre III), nous détaillerons les synthèses et les caractérisations spectroscopiques et structurales des dérivés suivants : $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$. Ces deux dérivés ont été obtenus à partir du ligand tpbd (N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènediamine) (Schéma 1) et du monoanion polynitrile tcnsme. Les études de cristallographie et des propriétés magnétiques seront utilisées pour comprendre les relations structure-propriétés magnétiques.

Enfin, dans le dernier chapitre (chapitre IV), nous présenterons deux nouveaux systèmes à base de Cu(II) de formule $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2\text{fum}](\text{tcnpr})_2$ et $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2\text{fum}](\text{tcnpr})_2$ (bpy = 2,2' bipyridine) dans lesquels nous allons discuter les propriétés originales rencontrées sur la base de la cristallographie.

Références :

- [1] Létard, J. F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221.
- [2] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH, **1993**.
- [3] Triki, S.; Sala-Pala, J.; Decoster, M.; Molinie, P.; Toupet, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 113; Triki, S.; Thétiot, F.; Galan-Mascaros, J. R.; Sala-Pala, J.; Dunbar, K. R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 954; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1687; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1837; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Golhen, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *350*, 314; Galan-Mascaros, J. R.; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Dunbar, K. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 625; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Galan-Mascaros, J. R.; Martinez-Agudo, J. M.; Dunbar, K. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3783; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J. *Synth. Met.* **2005**, *153*, 481; Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Golhen, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, *358*, 3277; Triki, S.; Thétiot, F.; Vandeveld, F.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4086; Setifi, F.; Bouchama, A.; Sala-Pala, J.; Salaün, J. Y.; Triki, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 3269; Benmansour, S.; Setifi, F.; Triki, S.; Salaün, J. Y.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Roisnel, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 186; Setifi, F.; Benmansour, S.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Marchivie, M.; Salaün, J. Y.; Mustapha, M. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360*, 3879; Benmansour, S.; Setifi, F.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Coronado, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 3856; Benmansour, S.; Setifi, F.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Coronado, E.; Salaün, J. Y. *J. Mol. Struct.* **2008**, *890*, 255; Atmani, C.; Setifi, F.; Benmansour, S.; Triki, S.; Marchivie, M.; Salaün, J. Y.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 921; Setifi, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Dupouy, G.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J. Y.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269.

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

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

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

Ainsi, sous l'influence d'une contrainte extérieure, comme la variation de température, de pression ou l'excitation par une irradiation lumineuse, le système peut passer d'un état à l'autre. Cette commutation par irradiation lumineuse est un domaine en plein développement (effet LIESST^[15] (Light-Induced Excited Spin-State Trapping), effet LD-LISC^[16] (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) (Cf. p 28)) en raison de son intérêt dans plusieurs domaines comme le stockage d'information, l'affichage, l'effet mémoire, la commutation moléculaire, etc.

I-2. Mécanisme du phénomène de transition de spin :

La théorie du champ de ligand permet d'expliquer ce phénomène. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique d^6 . Placé dans un environnement de symétrie octaédrique (O_h), la dégénérescence de ses cinq orbitales d est levée pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (t_{2g}) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie (e_g) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand (Δ_0). Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (Figure 1). Dans le cas d'un champ fort, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est alors nulle (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est alors inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g . La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas de **l'état bas-spin (BS, $^1A_{1g}$)**. Dans une configuration de champ faible, les électrons occupent les orbitales d suivant la règle de Hund. Il y a donc quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est donc $S = 2$ (état paramagnétique). C'est **l'état haut-spin (HS, $^5T_{2g}$)**. Dans ce cas, les orbitales e_g antiliantes sont occupées, entraînant ainsi un allongement de la distance Fe-Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

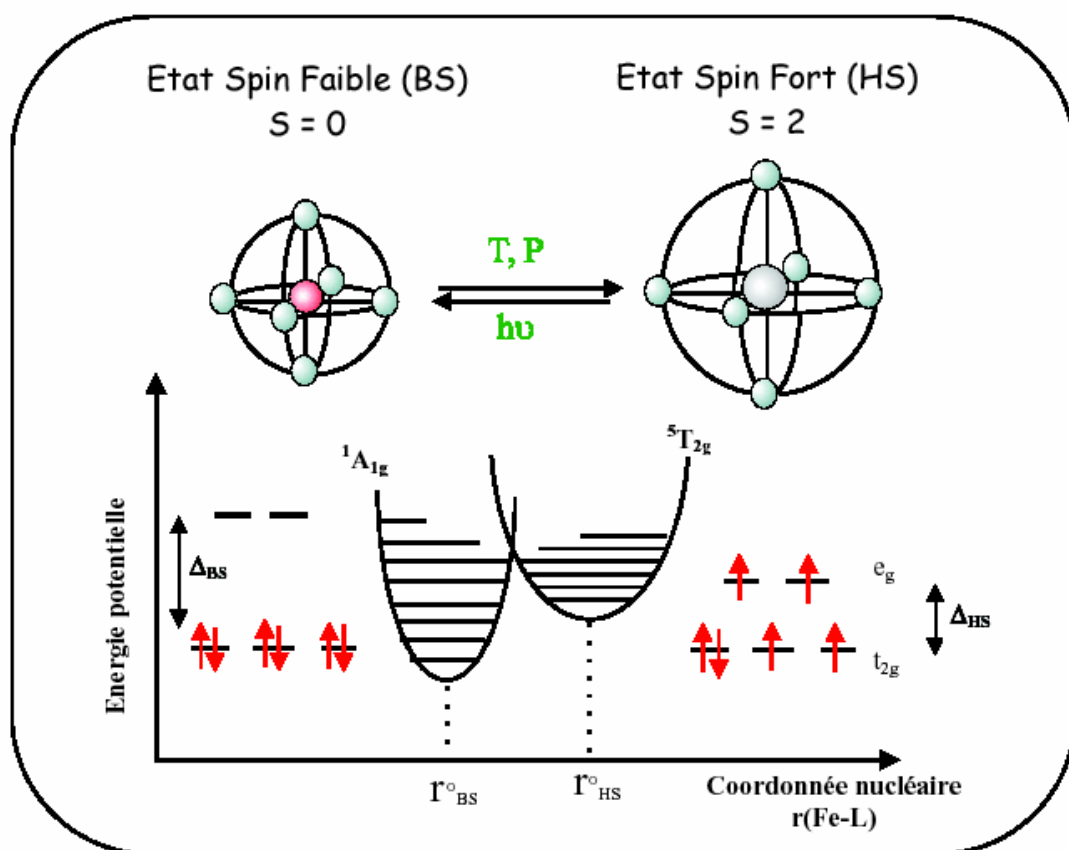


Figure 1. Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

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

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

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

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

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

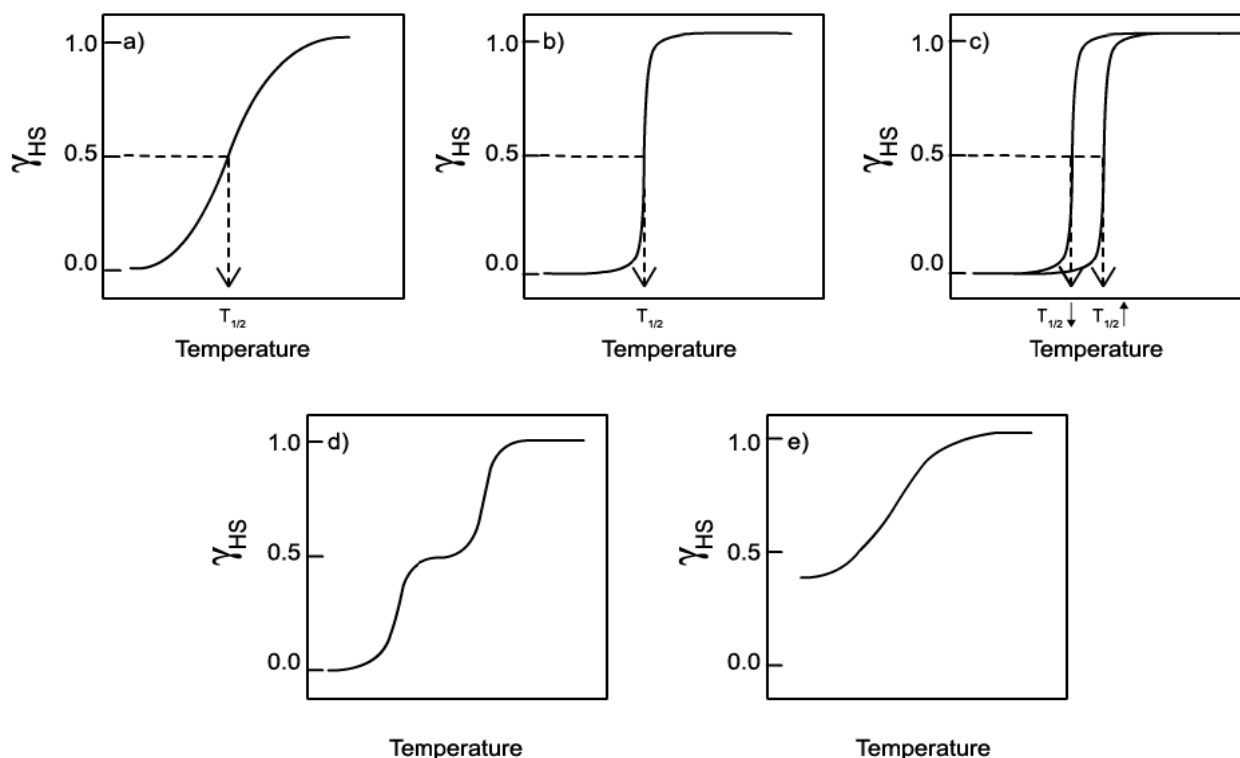


Figure 2. Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. **a)** graduelle, **b)** abrupte, **c)** avec hystérésis, **d)** en plusieurs étapes et **e)** incomplète.

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

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

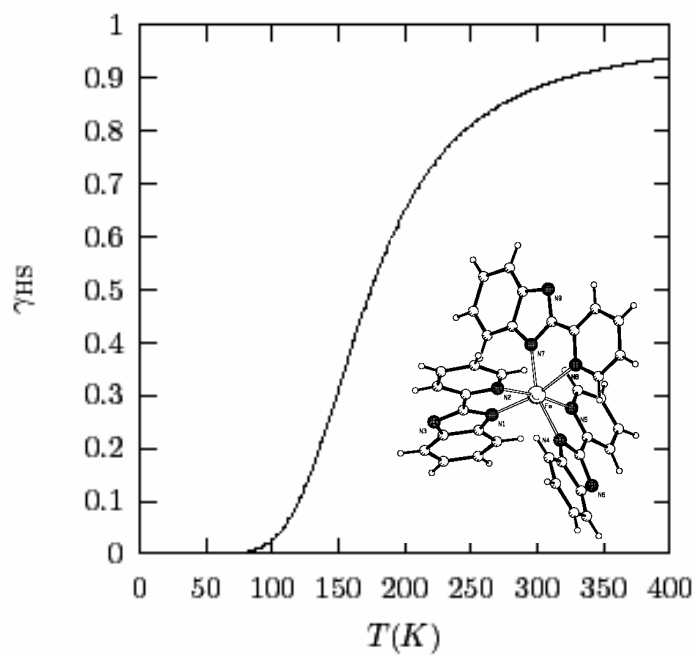


Figure 3. Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[Fe(pyben)_3](ClO_4)_2$ avec $pyben = 2-(2'-pyridyl)benzimidazole$.

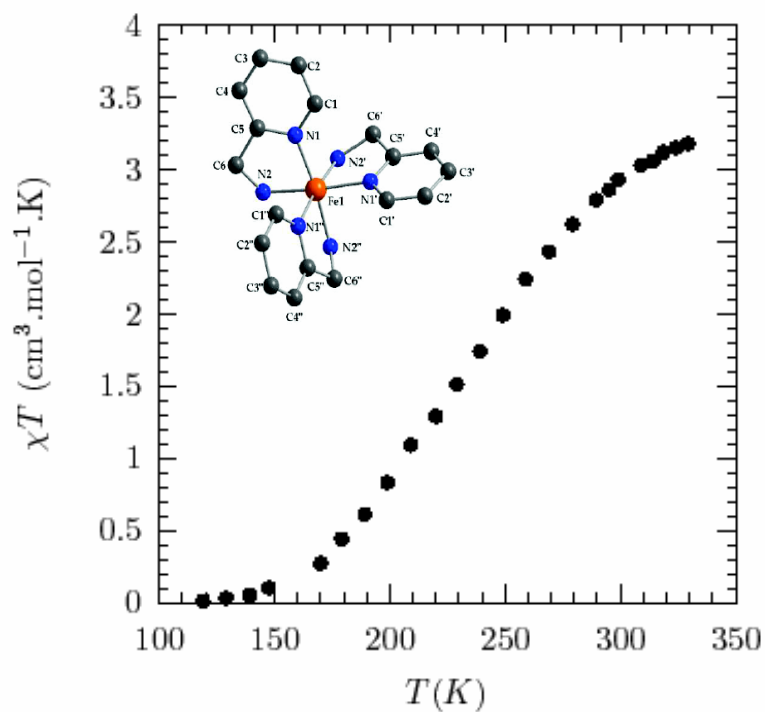


Figure 4. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé $[Fe(2-amp)_3](ClO_4)_2$.

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

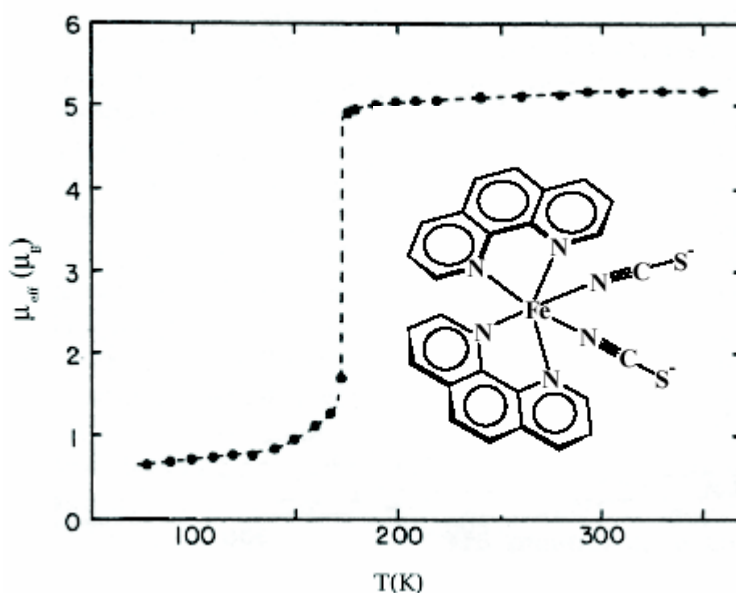


Figure 5. Variation du moment magnétique en fonction de T pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

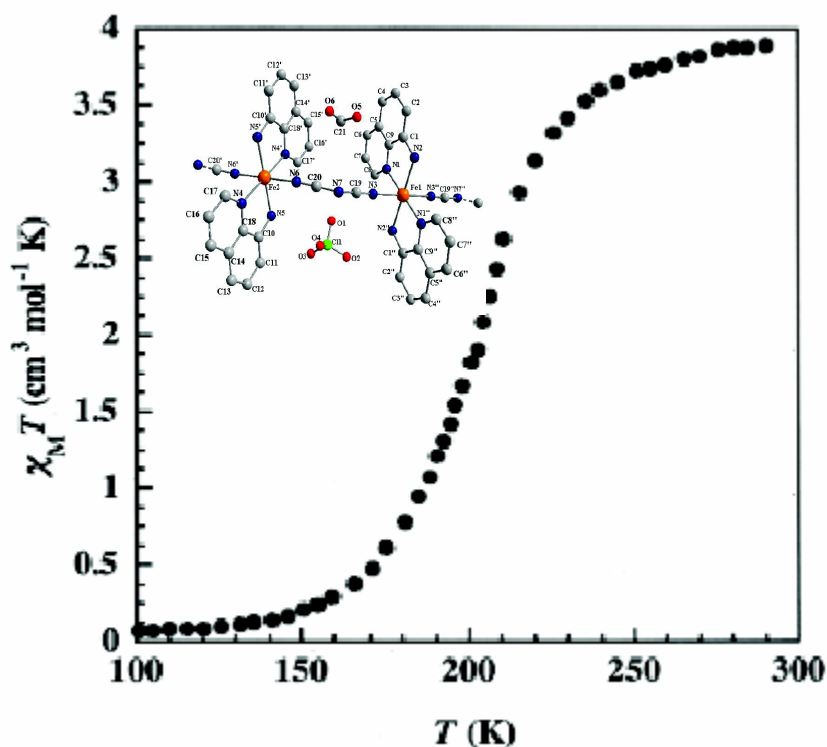


Figure 6. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé $[Fe(aqin)_2(dca)]ClO_4.MeOH$.

- 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 $[Fe(4,7-(CH_3)_2\text{-phen})_2(NCS)_2]$ (4,7-(CH₃)₂-phen = 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline) (Voir figure 7).^[9] Ce comportement confère au matériau son principal intérêt dans le stockage de l'information. On connaît depuis beaucoup d'autres composés solides présentant des hystérésis qui peuvent être très larges, jusqu'à 90 K pour le système Tris(aminométhylpyridine)Fer(II)-Cl₂.MeOH par exemple.^[25] Ces hystérésis peuvent avoir principalement deux causes : une transition de phase cristallographique, et/ou une forte coopérativité. Une modification de la nature même du système sous l'effet de la chaleur, par exemple le départ de molécules de solvant, peut aussi provoquer des hystérésis dites «apparentes».^[26] Tout récemment, l'équipe de A. Bousseksou a rapporté un nouveau système polymérique fortement coopératif de formule $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ (pz = pyrazine) qui présente une bistabilité avec hystérésis à température ambiante (Figure 8).^[27]

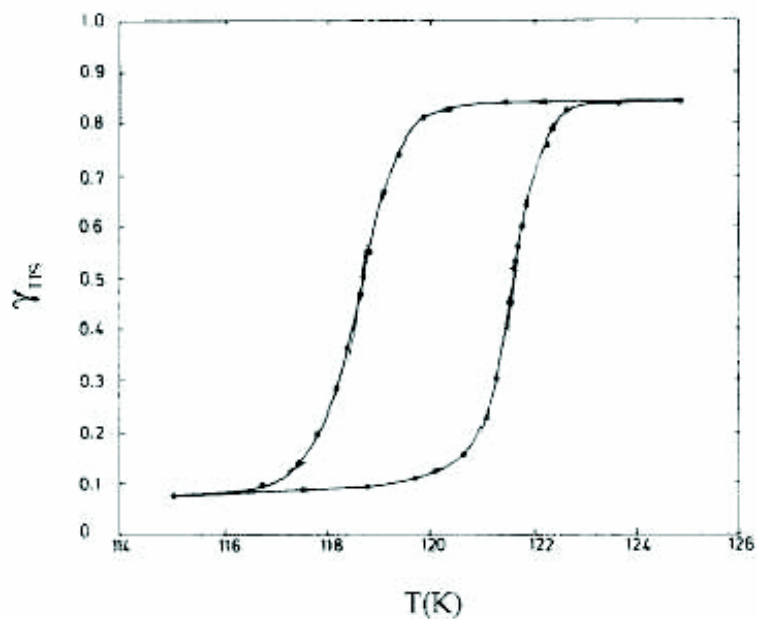


Figure 7. Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$.

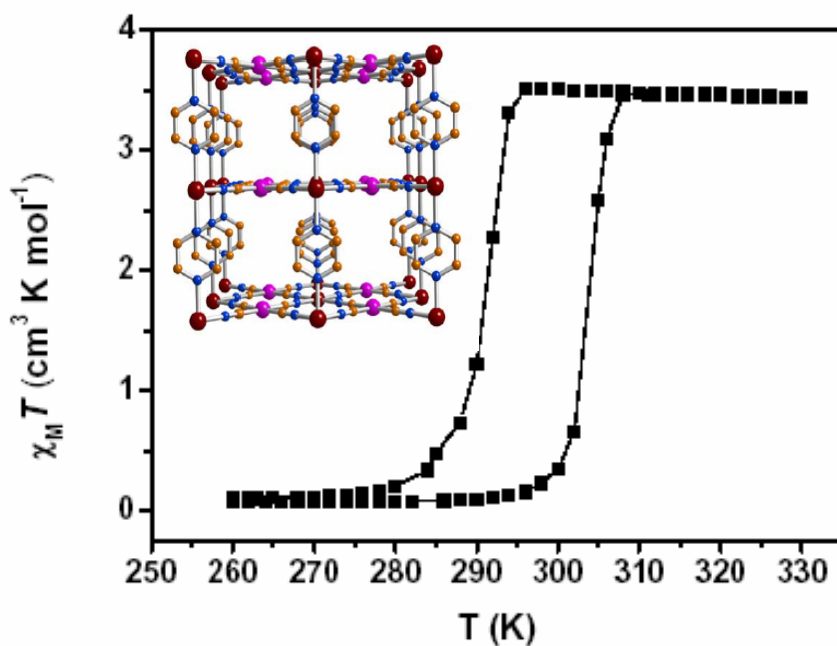


Figure 8. Evolution du produit $\chi_M T$ vs. T pour les cristaux du complexe $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

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

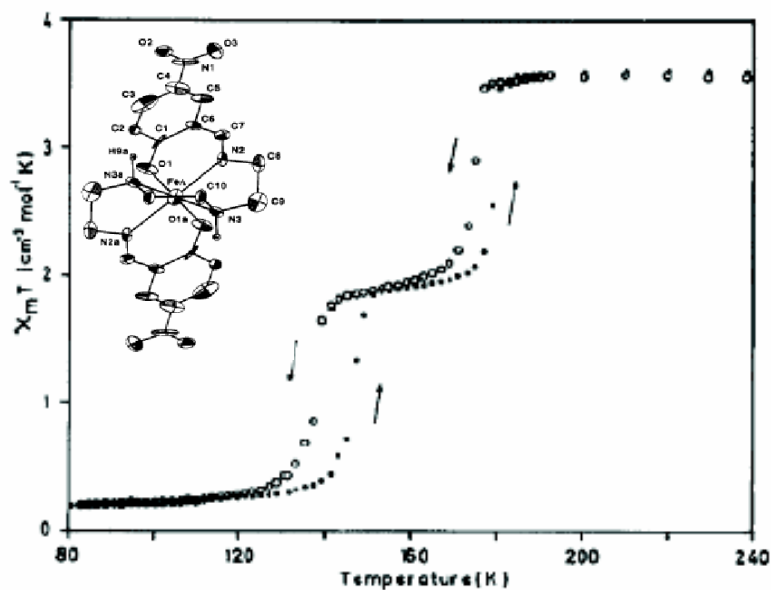


Figure 9. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le composé : $[\text{Fe}-5\text{NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)]$.

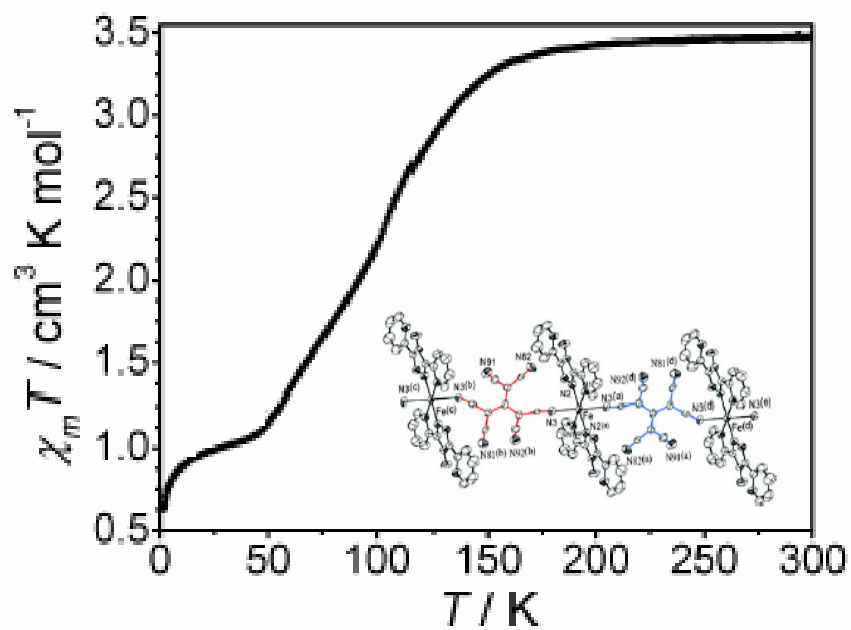


Figure 10. Evolution du produit $\chi_M T$ vs. T pour le système $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})$.

- La dernière classe est celle de transition de spin incomplète (**e**). Ce phénomène peut être expliqué en terme de cinétique de transition. A basse température, la cinétique de transition HS→BS serait suffisamment lente pour autoriser un blocage de l'état haut spin par un pseudo-effet de trempe (phénomène de « spin freezing »).^[33] Dans d'autres cas, la TS incomplète est due à une transition partielle des sites métalliques. Alors que certains sites subissent une TS, les autres restent HS sur tout l'intervalle de température. Il est par ailleurs possible de passer d'une TS incomplète à une TS complète en appliquant une pression externe au système. Ces études furent menées en 1998 par Kahn et Gütlich sur le complexe [Fe(PM-A)₂(NCS)₂] (avec PM-A = N-(2'-pyridylméthylène)-aniline).^[34] Tout récemment, des travaux effectués dans notre équipe ont permis de synthétiser un nouveau polymère 3D de formule [Fe₂(bpym)(tcnopr)₄], qui présente un tel comportement (TS incomplète) avec T_{1/2} = 90 K (Figure 11).^[35]

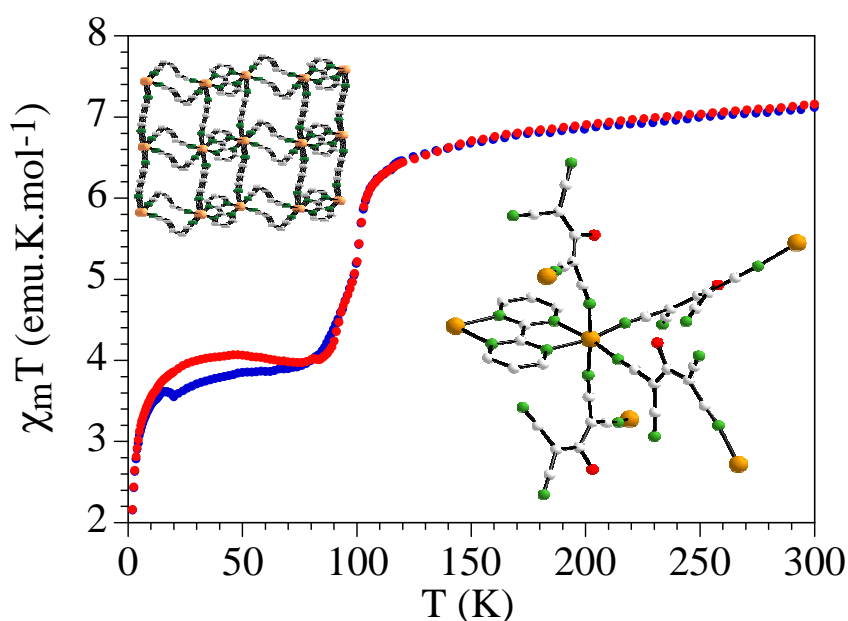


Figure 11. Variation thermique de $\chi_M T$ vs. T pour le complexe [Fe₂(bpym)(tcnopr)₄].

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

I-3.2. Transition de spin induite par la pression :

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

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

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

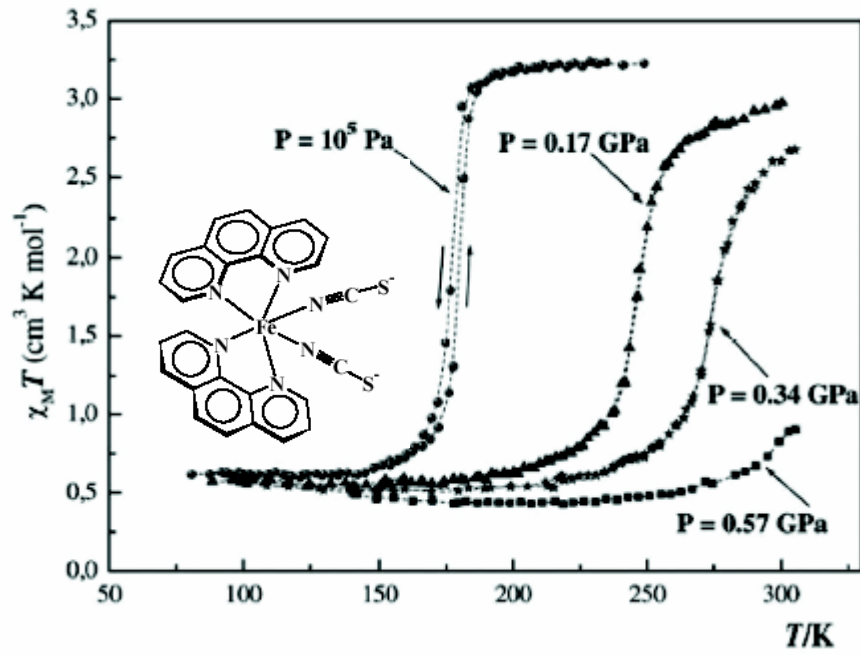


Figure 12. Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

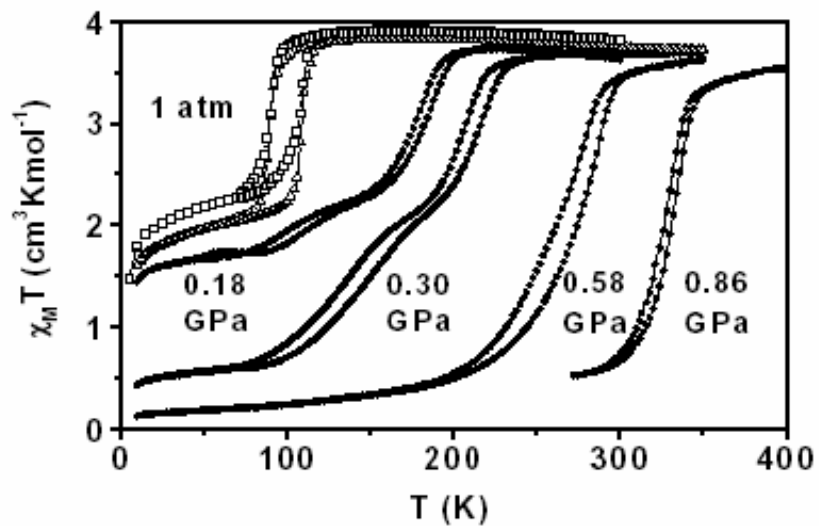


Figure 13. Variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, pour le composé $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Il faut en plus noter que la pression influence aussi la boucle d'hystérésis présente dans des complexes à fortes coopérativités. La plupart du temps, la largeur de l'hystérésis diminue considérablement avec l'augmentation de la pression jusqu'à être nulle.^[44] Toutefois, des études de spectroscopie Mössbauer réalisées sous pression sur les complexes $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{X})_2$ (phy = 1,10 phénantroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone ; X = $(\text{BF}_4)^-$, $(\text{ClO}_4)^-$) ont révélé une augmentation de la largeur de l'hystérésis.^[45]

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

De même que la pression, le champ magnétique a lui aussi une influence sur la transition de spin, car il stabilise l'état HS de la molécule par effet Zeeman. L'application d'un champ magnétique provoque donc un glissement de la température de transition $T_{1/2}$ vers les basses températures.

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

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

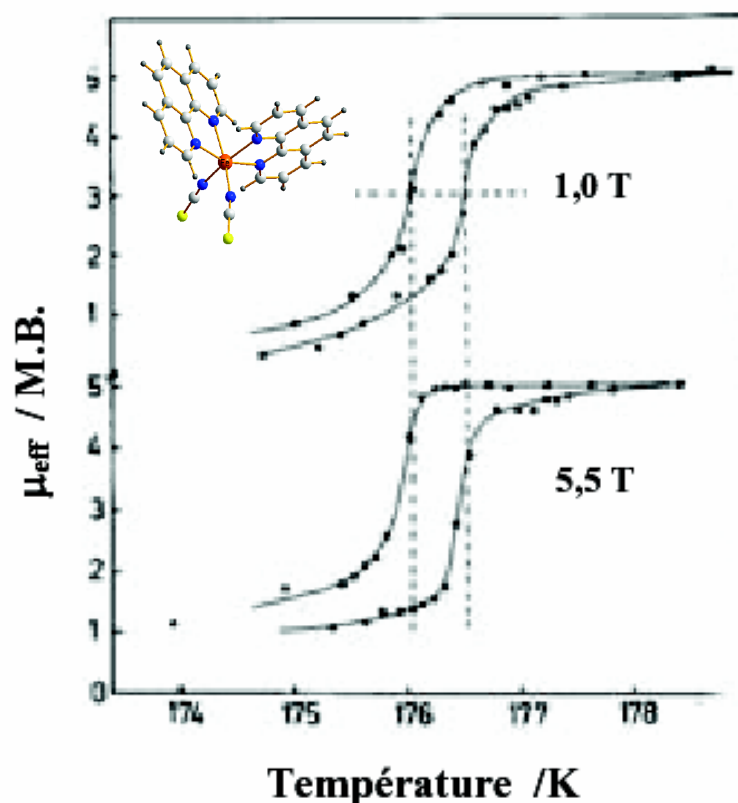


Figure 14. Application d'un champ magnétique statique de 5,5 Tesla sur le composé à transition de spin $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$.

I-3.4. 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)^[15] et l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change).^[16]

I-3.4.1. 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.^[15]

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 $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$, avec une durée de vie très élevée pour l'état HS, supérieure à 10^6 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 15). Ce dernier a une durée de vie de quelques nanosecondes. 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* ($^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E} \rightarrow ^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$).^[48]

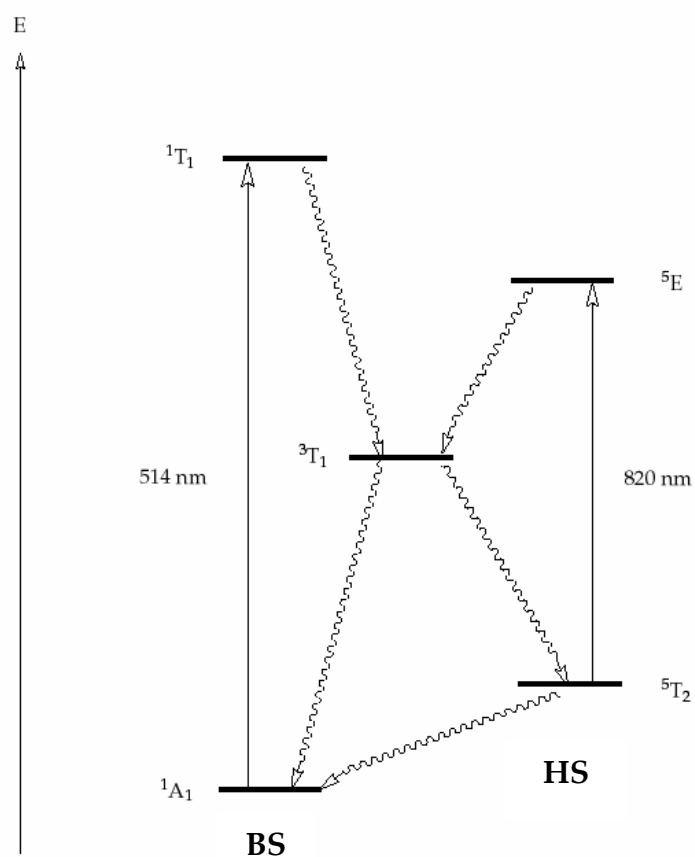


Figure 15. Diagramme de Jablonski pour les effets LIESST et Reverse-LIESST.

I-3.4.2. 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.*,^[16] il y a une quinzaine d'années 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.^[49] 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).^[50]

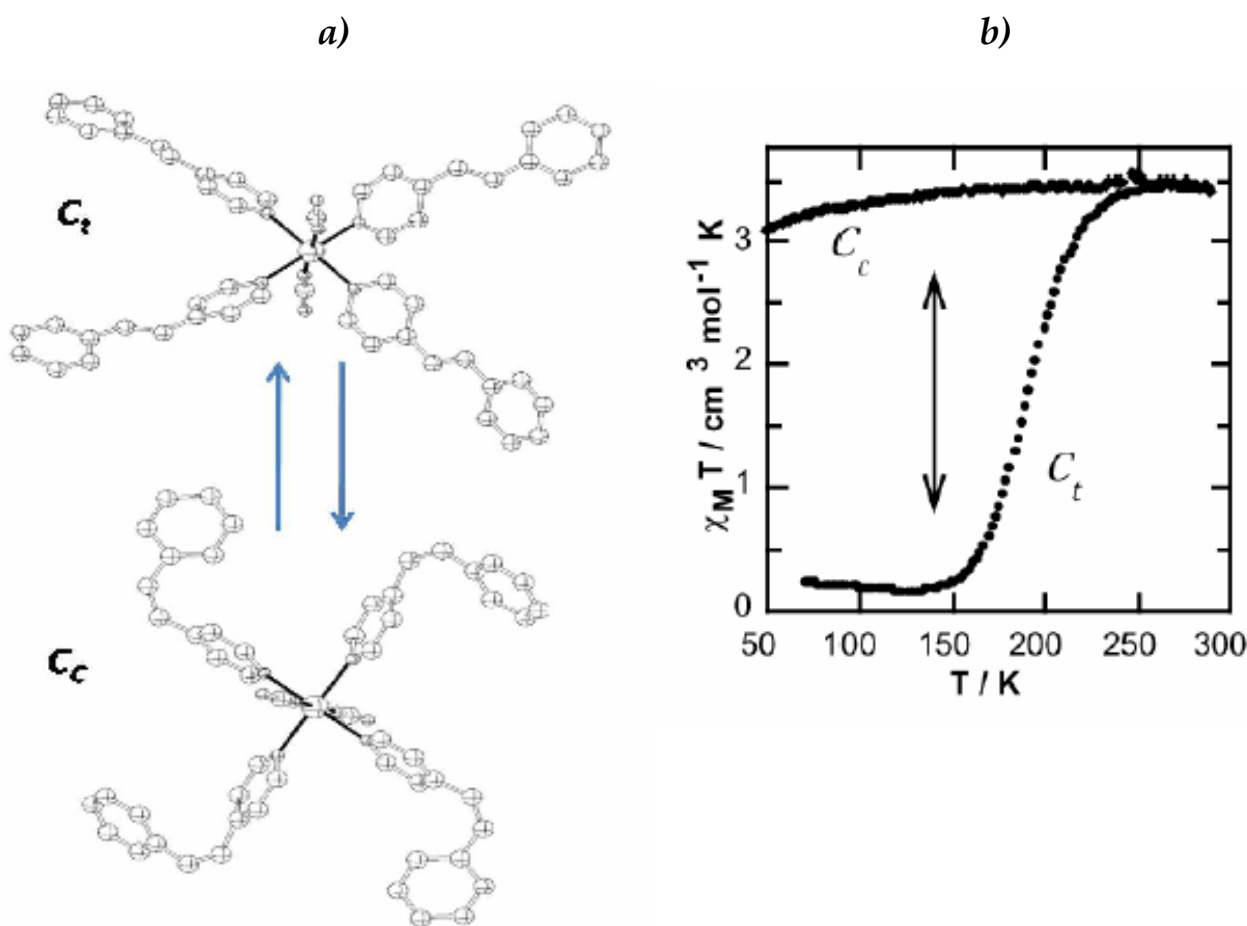


Figure 16. a) Structure cristallographique des complexes $[Fe(\textit{trans}\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ et $[Fe(\textit{cis}\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$. **b)** Propriétés magnétiques associées à ces deux complexes.

Le complexe $[Fe(\textit{trans}\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ présente une TS centrée autour de 108 K alors que le complexe $[Fe(\textit{cis}\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ reste à HS de 10 à 300 K. Cette différence de propriété magnétique est attribuée au changement des propriétés structurales du ligand qui influence 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-4. 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 ΔG . $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$ 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, ΔH , et d'entropie, ΔS , se décomposent en deux contributions ; l'une électronique ($\Delta H_{\text{él}}$ et $\Delta S_{\text{él}}$) et l'autre vibrationnelle (ΔH_{vib} et ΔS_{vib}).

La variation d'enthalpie, ΔH , très variable avec les composés, peut être en première approximation, directement reliée à la contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$.^[51,52]

La variation d'entropie, ΔS , est la somme de deux contributions, d'une part électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) et d'autre part vibrationnelle (ΔS_{vib}).^[53,54] 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 (ΔS_{vib}) influe sur la variation totale de l'entropie.

ΔG 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 ΔG 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 $T_{1/2}$, ($\Delta G > 0$), ΔH est supérieur à $T\Delta S$, le facteur enthalpique domine et la forme BS est stable. Par contre, au dessus de $T_{1/2}$, ($\Delta G < 0$), ΔH 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.

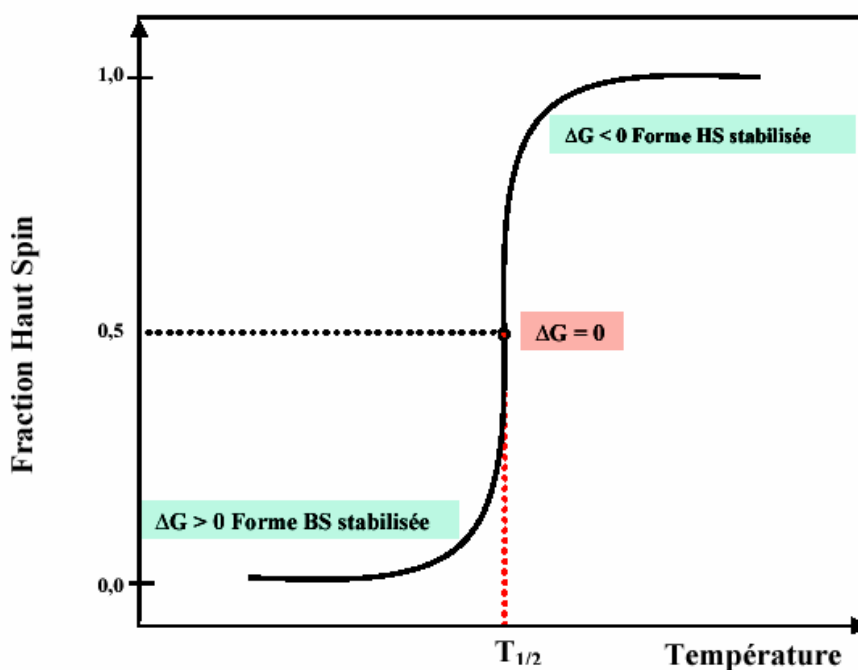


Figure 17. Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

I-5. Facteurs chimiques influençant la transition de spin :

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

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

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

I-5.1. 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.^[21]

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 $T(\text{LIESST})$.^[20,21] Il a été montré aussi

que la capacité de réorganisation, ou la souplesse du ligand, joue également un rôle important dans cette déformation.^[55]

Modifier la nature du co-ligand peut permettre la création de réseaux étendus. Ainsi, il est intéressant de jouer sur les interactions intra et intermoléculaires dans les composés, également sur les interactions de type π - π entre cycles aromatiques et/ou celles de type hydrogène ou électrostatique. Aujourd'hui, l'utilisation de ligands à fortes interactions π - π intermoléculaires a permis d'obtenir des édifices mononucléaires avec des hystérésis thermiques de plus de 40 K.^[21,34,41,56]

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, trz⁻ = ion 1,2,4-triazolato), a été synthétisé par Haasnoot en 1977.^[57] Ce composé présente une transition de spin avec une boucle d'hystérésis ($T_{c\downarrow} = 348 \text{ K}$ et $T_{c\uparrow} = 379 \text{ K}$). 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.^[27,58] 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.^[15] Ce composé présente une transition de spin avec une boucle d'hystérésis ($T_{c\downarrow} = 123 \text{ K}$ et $T_{c\uparrow} = 131 \text{ K}$). Depuis, beaucoup de complexes formés de dérivés du tétrazole (ligands etz^[44] (etz = 1-éthyltétrazole), mtz^[59] (mtz = 1-méthyltétrazole), btzp^[60] (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 $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4-bis-1,2,4-triazole) décrit par Haasnoot.^[61] Ce composé présente une transition de spin très abrupte ($T_{1/2\uparrow} = 144,5 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 123,5 \text{ K}$) 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 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})-(\text{M}(\text{CN})_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)) qui sont formés de réseaux tridimensionnels

généérés à la fois par les ponts pyrazine et par les anions nitrile.^[27,45] Ces composés possèdent des transitions de spin avec hystérésis, le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4)]$ ^[27] 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-5.2. 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 $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$ avec $\text{A} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , triflate ou *p*-toluènesulfonate.^[62] Les courbes de susceptibilité magnétique de ces composés sont représentées dans la figure 18. 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 $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole, $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^-).^[63]

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.

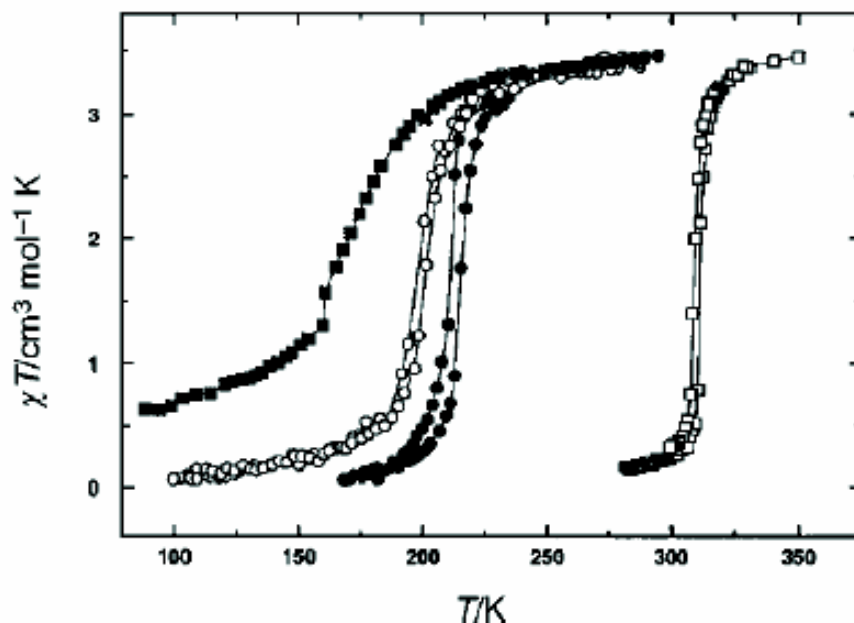


Figure 18. Courbes de susceptibilité magnétique pour les composés $[Fe(4\text{-amyl-trz})_3](A_2)$
 $A = ClO_4^-$ (■), BF_4^- (○), triflate (●), *p*-toluènesulfonate (□).

I-5.3. 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 $[Fe(NCS)_2(cddt)]$ ($cddt = 2\text{-chloro-4,6-bis(dipyrid-2-ylamino)-1,3,5-triazine}$), dont les solvates ont des propriétés différentes : $[Fe(NCS)_2(cddt)].2EtOH$ a deux polymorphes, qui restent à haut spin pour toute température, alors que $[Fe(NCS)_2(cddt)].1/2(CHCl_3).(H_2O)$ présente une transition de spin incomplète entre 225 et 125 K.^[64]

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-5.4. 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.^[65] 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.^[9,66] De plus si les ligands NCS^- sont remplacés par des ligands à fort champ tels que les ions cyanures CN^- , le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ sera toujours dans l'état BS, et s'ils sont remplacés par des ligands à faible champ comme les ions chlorures Cl^- , le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]$ sera toujours dans l'état HS.^[67] Pour une substitution des ligands NCS^- par des ligands NCSe^- , le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ aura une température de transition plus haute que celle du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

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-6. 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.^[68,69]
- ▶ La **spectrométrie Mössbauer**^[70] 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 $BS \rightarrow HS$.^[71]
- ▶ Les **mesures de réflectivité ou d'absorption optique** sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la TS.^[72]
- ▶ 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.^[73]

I-7. Références :

- [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] Griffith, J. S. *Proc. Roy. Soc.* **1956**, *235A*, 23.
- [3] Ballhausen, C. J.; Liehr, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 538.
- [4] Stoufer, R. C.; Bush, D. H.; Hardley, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732.
- [5] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- [6] Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. *Proc. Roy. Soc.* **1964**, *280A*, 235.
- [7] Werner, H.; Ulrich, B.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *27*, 27.
- [8] König, E.; Madeja, K.; Watson, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1146.
- [9] König, E.; Ritter, G. *J. Solid. State. Comm.* **1976**, *18*, 279.
- [10] Stoufer, R. C.; Smith, D. W.; Cleavenger, E. A.; Norris, T. E. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1167; Gatteschi, D.; Ghilardi, C. A.; Orlandini, A.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3023; Zarembowitch, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 589; Zarembowitch, J. *New J. Chem.* **1992**, *16*, 255; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Real, J. A.; Sletten, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5535; Heinze, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Schrober, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5457.
- [11] Ammeter, J. H.; Bucher, R.; Oswald, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7833; Switzer, M. E.; Wang, R.; Rettig, M. F.; Maki, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7669; Cozack, D.; Gauvin, F. *Organomet.* **1987**, *6*, 1912.
- [12] Kläui, W. *Chem. Comm.* **1979**, 700; Gütlich, P.; McGarvey, B. R.; Kläui, W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3704; Eberspach, W.; El Murr, E.; Kläui, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 915; Navon, G.; Kläui, W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2722; Kläui, W.; Eberspach, W.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3977.
- [13] Sim, P. G.; Sinn, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 241; Kaustov, L.; Tal, M. E.; Shames, A. I.; Gross, Z. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3503.

- [14] Halepoto, D. M.; Holt, D. G. L.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Povey, D. C.; Smith, G. W. *Chem. Comm.* **1989**, 1322; Sorai, M.; Yumoto, Y.; Halepoto, D. M.; Larkworthy, L. F. *J. Phys. Chem. Solids.* **1993**, *54*, 421.
- [15] Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1; Decurtins, S.; Gütlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174; Decurtins, S.; Guetlich, P.; Koehler, C. P.; Spiering, H. *Chem. Comm.* **1985**, 430.
- [16] Zarembowitch, J.; Roux, C. *Brevet Français*, 9205928 : **1992**.
- [17] 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.
- [18] Gütlich, P.; Köppen, H.; Steinhäuser, G. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 475; Guionneau, P.; Létard, J. F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985.
- [19] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121.
- [20] Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2003**, *B59*, 479.
- [21] Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97.
- [22] Sorai, M.; Seki, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, *33*, 575.
- [23] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- [24] Genre, C.; Jeanneau, E.; Bousseksou, A.; Luneau, D.; Borshch, S. A.; Matouzenko, G. S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 697.
- [25] Sorai, M.; Ensling, J.; Hasselbach, K. M.; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1977**, *20*, 197.
- [26] Van Koninghsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Coddjovi, E.; Lapouyade, R.; Kahn, O.; Fournès, L.; Rabardel, L. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2069.
- [27] Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069.
- [28] Zelentsov, V. V. *Sov. Sci. Rev B. Chem.* **1981**, *81*, 543.
- [29] Köppen, H.; Müller, E. W.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gütlich, P.

- Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348.
- [30] Matouzenko, G. S.; Luneau, D.; Molnár, G.; Ould-Moussa, N.; Zein, S.; Borshch, S. A.; Bousseksou, A.; Averseng, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2671.
- [31] Petrouleas, V.; Tuchagues, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21.
- [32] Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J. F. *Chem. Comm.* **2009**, 3404.
- [33] Bousseksou, A.; Constant-Macuada, H.; Varret, F. *J. Phys. I Fr.* **1995**, 747.
- [34] Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gütlich, P.; Létard, J. F.; Bouhedja, Y. Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Gütlich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *23*, 235.
- [35] Setifi, F *et al.*, résultat non publié.
- [36] Bargeron, C. B.; Avinor, M.; Drickamer, H. G. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1338.
- [37] Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- [38] Long, G. J.; Hutchinson, B. B. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 608.
- [39] Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Lapouyade, R.; Fournès, L.; Rabardel, L.; Kahn, O.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütlich, P. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2426.
- [40] Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Schmitt, G.; Gütlich, P. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104 B*, 5046.
- [41] Usha, S.; Srinivasan, R.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys.* **1985**, *100*, 447; Konno, M.; Mikami-Kido, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 339; König, E.; Ritter, G.; Grünsteudel, H.; Dengler, J.; Nelson, J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 837; Guionneau, P.; Brigouleix, C.; Barrans, Y.; Goeta, A. E.; Létard, J. F.; Howard, J. A. K.; Gaultier, J.; Chasseau, D. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **2001**, *4*, 161.
- [42] Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Levchenko, G.; Fitzsimmons, B.; Gütlich, P. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108 B*, 77203.
- [43] Molnár, G.; Guillon, T.; Ould Moussa, N.; Rechinat, L.; Kitazawa, T.; Nardone, M.; Bousseksou, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 152.
- [44] Hinek, R.; Spiering, H.; Guetlich, P.; Hauser, A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1435.
- [45] Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838.

- [46] Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 503.
- [47] Bousseksou, A.; Nègre, N.; Goiran, M.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P.; Boillot, M.; Boukheddaden, K.; Varret, F. *Eur. Phys. J.* **2000**, *13 B*, 451.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E. *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 173.
- [52] Gütlich, P. *Structure and Bonding (Berlin)*. **1981**, *44*, 83.
- [53] Sorai, M.; Seki, S. *J. Phys. Chem. Solids.* **1974**, *35*, 555.
- [54] Tuchagues, J. P.; Bousseksou, A.; Molnár, G.; McGarvey, J. J.; Varret, F. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 85.
- [55] Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Acta Cryst.* **2005**, *B61*, 25.
- [56] Buchen, T.; Gütlich, P.; Sugiyarto, K. H.; Goodwin, H. A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134; Ritter, G.; König, E.; Irlner, W.; Goodwin, H. A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 224; Zhong, Z. J.; Tao, J. Q.; Yu, Z.; Chun-Ying, D.; Yong-Jian, L.; Xiao-Zeng, Y. *Dalton Comm.* **1998**, 327; Létard, J. F.; Guionneau, P.; Codjovi, E.; Lavastre, O.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861.
- [57] Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 1421.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] Roubeau, O.; Alcazar Gomez, J. M.; Balskus, E.; Kolnaar, J. J. A.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 144.
- [63] Garcia, Y.; Van Koningsbruggen, P. J.; Lapouyade, R.; Rabardel, L.; Kahn, O.; Wieczorek, M.; Bronisz, R.; Ciunik, Z.; Rudolf, M. L. C. R. *Acad. Sci. Paris, Série Iic.* **1998**, 523.
- [64] 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.
- [65] König, E.; Ritter, G.; Madeja, K.; Rosenkranz, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2877.
- [66] König, E.; Ritter, G.; Irlner, W.; Kanellakopoulos, B. *J. Phys. Solid State Phys.* **1977**, *10* C, 603.
- [67] Madeja, K.; König, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 377.
- [68] König, E. *Structure and Bonding*; **1991**, *76*, 51.
- [69] Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [70] Greenwood, M. N.; Gibb, T. G. *Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London*, **1971**.
- [71] Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152.
- [72] Morscheidt, W.; Jeftic, J.; Codjovi, E.; Linares, J.; Bousseksou, A.; Constant-Machado, H.; Varret, F. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, *9*, 1311.
- [73] 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 Monoanions Simple et Polynitrile :
Etude des Systèmes $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcnsme})_2$*

II-1. Introduction :

Plusieurs complexes présentant une transition de spin sont formés de ligands anioniques et de co-ligands neutres. Les dérivés de Fe(II) faisant intervenir des ligands anioniques et le co-ligand abpt (4-amino-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole) ont été très étudiés en raison de leurs propriétés magnétiques originales.^[1-6] Cependant, les complexes étudiés à ce jour sont limités à ceux obtenus avec des monoanions simples comme NCS^{-[3,6]}, NCS_e^{-[3,6]}, dca^{-[5]} (anion dicyanamide) et TCNQ^{-[2]} (anion 7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane).

Pour bien comprendre ce système, nous avons envisagé de poursuivre ces études en utilisant des anions simples et remplacer ces derniers par des anions polynitrile, anions plus complexes, potentiellement pontants et comportant un système π conjugué (Schéma 1),^[7,8] afin de mieux appréhender les caractéristiques structurales permettant le phénomène de transition de spin.

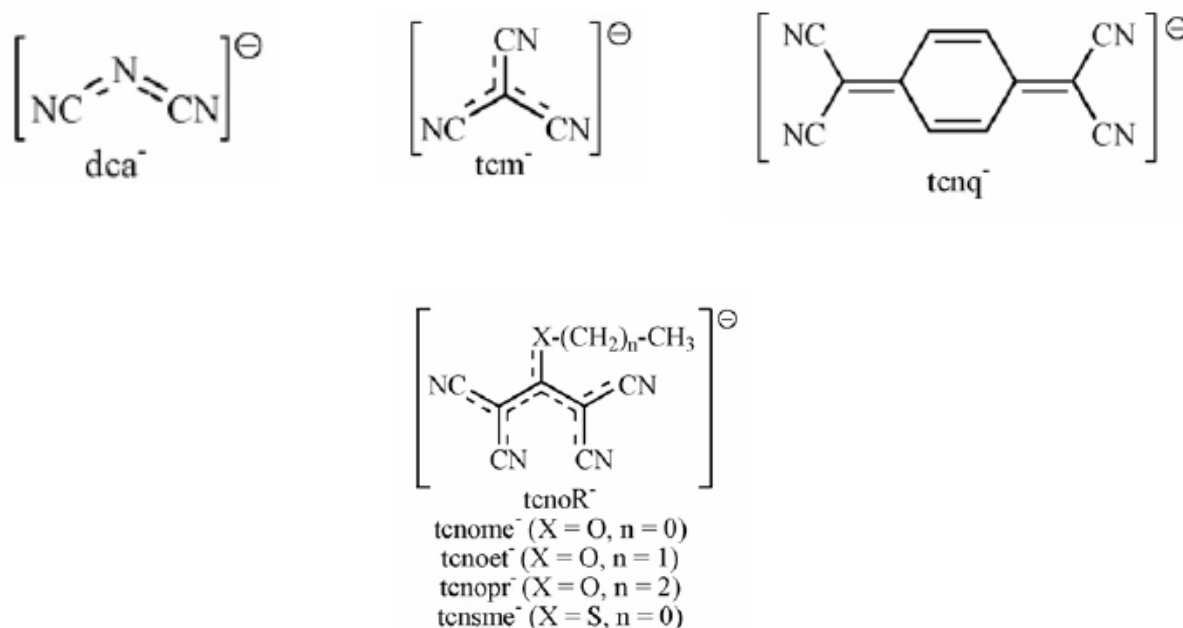


Schéma 1. Quelques exemples d'anions polynitrile

Ainsi, l'utilisation de ces anions nous a permis l'obtention de deux nouveaux complexes : [Fe(abpt)₂(NCS)₂] phase 3 (1) et [Fe(abpt)₂(H₂O)₂](tcnsme) (2), dont l'étude des structures et des propriétés magnétiques sera discutée dans ce chapitre.

II-2. Synthèses et caractérisations par spectroscopie infrarouge :

II-2.1. Synthèses des complexes 1 et 2 :

Les complexes $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (**1**) et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcnsme})_2$ (**2**) ont été obtenus en suivant la même procédure : une solution alcoolique d'abpt est additionnée progressivement à une solution tiède de chlorure de Fer (II) dans un mélange eau/alcool. Un mélange chloroforme/méthanol de KNCS ou une solution aqueuse du sel de polynitrile Ktcnsme est ajoutée à cette solution initialement rouge. La solution résultante rouge foncée est alors filtrée et le filtrat est évaporé lentement, à température ambiante. Au bout de plusieurs semaines, des cristaux de **1** de couleur rouge-marron et des cristaux de **2** de couleur rouge ont été obtenus.

Les procédures de synthèse détaillées de l'anion polynitrile et des complexes **1** et **2** sont décrites dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre.

II-2.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

Le dérivé **1** n'a pas été étudié par spectroscopie infrarouge en raison du faible rendement obtenu lors de la synthèse de ce dernier. Les données de spectroscopie infrarouge du dérivé **2** sont reportées dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre.

Pour connaître le mode de coordination de l'anion polynitrile tcnsme^- dans le dérivé **2**, nous avons comparé les bandes ν_{CN} observées dans la région $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ à celles observées pour le sel de polynitrile Ktcnsme.

Le spectre infrarouge du dérivé **2** présente une bande située autour de $2202\text{-}2196\text{ cm}^{-1}$. Cette bande, assignée aux vibrations d'élongation des groupements CN du ligand tcnsme^- , est proche de celles observées pour le sel de potassium Ktcnsme contenant l'anion non coordonné ou faiblement coordonné (ν_{CN} : 2199 cm^{-1}). Cette observation est synonyme de l'existence de groupements nitrile non coordonnés. Ceci a été clairement confirmée par les études structurales, déterminées par diffraction de rayons X sur monocristal (Cf. description de la structure cristalline de **2**).

II-3. Caractérisations structurales :

Les composés **1** et **2** ont été étudiés par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été réalisées à 170 K 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 permettant des enregistrements à basse température. Les structures ont été enregistrées et intégrées grâce aux logiciels CRYVALIS 171.13. Elles ont été résolues en utilisant le programme SIR-97^[9] puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97,^[10] ces deux programmes se trouvant dans la suite de logiciels WINGX.^[11]

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées au laboratoire à l'aide des logiciels ORTEP,^[12] Mercury,^[13] et Diamond.^[14]

Ainsi, dans le tableau 1 sont présentées pour ces deux complexes les données cristallographiques les plus pertinentes. Les paramètres de maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons des structures décrites dans ce chapitre sont récapitulés dans l'annexe 2.

Tableau 1. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des complexes **1** et **2** à 170 K.

Complexes	[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1)	[Fe(abpt) ₂ (H ₂ O) ₂](tcnsme) ₂ (2)
Formule	C ₂₆ H ₂₀ FeN ₁₄ S ₂	C ₄₀ H ₃₀ FeN ₂₀ O ₂ S ₂
M (g.mol ⁻¹)	648,53	942,81
Système	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace, N°	P2 ₁ /C, 14	Pca2 ₁ , 29
a (Å)	10,7025(9)	17,0060(4)
b (Å)	15,8261(6)	7,9570(2)
c (Å)	17,3511(16)	31,7600(5)
α (°)	90	90
β (°)	106,804(7)	90
γ (°)	90	90
Z	4	4
V (Å ³)	2813,42(4)	4297,66(16)
R _{int}	0,0644	0,055
^a R1	0,0471	0,038
^b wR2	0,1072	0,103
^c G.O.F	1,006	1,12

$${}^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, {}^b wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$${}^c G.O.F = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{obs} - N_{var})}$$

II-4. Structures moléculaires :

II-4.1. Description de la structure cristalline du dérivé 1 :

Le dérivé $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (1) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique et présente une structure discrète. L'unité asymétrique de ce complexe fait intervenir deux cations métalliques Fe1 et Fe2 cristallographiquement indépendants qui forment deux molécules différentes A et B possédant des structures moléculaires très proches (Figure 1). L'environnement des cations métalliques présente ainsi des pseudo-octaèdres centrosymétriques de type $[\text{FeN}_6]$ dans lesquels l'ion Fe(II) est coordonné à six atomes d'azote, quatre proviennent des ligands chélates abpt (notés N(abpt)) et deux autres appartenant aux ligands thiocyanate (notés N(L)) en position *trans*.

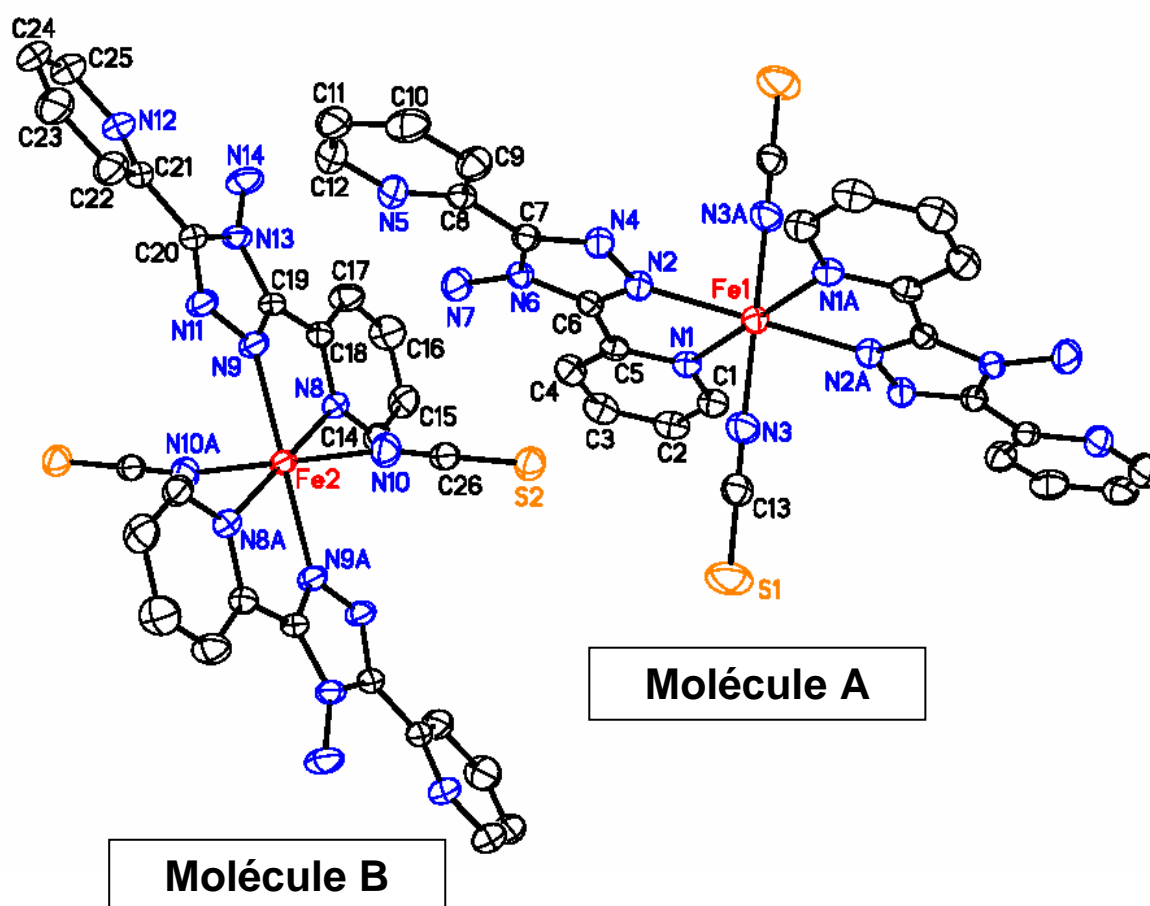


Figure 1. Représentation des molécules A et B de $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (1) à 170 K.
(Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté).
Position équivalente : (A) : $(-x, -y, -z)$.

Le tableau 2 récapitulant les principales longueurs de liaison ainsi que les principaux angles de liaisons révèle un environnement octaédrique déformé pour les deux cations métalliques (Fe1 et Fe2). Cette distorsion est essentiellement due à la faible valeur des angles N2–Fe1–N1 (75,62(8)°) et N9–Fe2–N8 (74,88(8)°) imposée par la coordination du ligand abpt. Les longueurs de liaison Fe–N(abpt), comprises entre 2,152(2) et 2,181(2) Å pour le Fe1 et entre 2,152(2) et 2,222(2) Å pour le Fe2, sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les complexes mononucléaires à base d'abpt^[2,3,5,6,15]. Cependant, elles sont significativement plus longues que celles des liaisons Fe–N(L) pour les deux cations métalliques (écart ~ 0,05 Å pour Fe1 et ~ 0,10 Å pour Fe2). La moyenne de l'ensemble des longueurs de liaisons <Fe–N> (2,155(3) et 2,162(3) Å), pour chacun des deux centres métalliques, est en accord avec un état haut spin du Fe (II).^[16]

Tableau 2. Longueurs et angles de liaison Principaux dans le complexe 1.

Complexe 1	Distances (Å)		<Fe–N> = 2,162(3)	
	1–Fe1(A)		Angles (°)	
	Fe1–N1(abpt)	2,181(2)	1–Fe1(A)	
	Fe1–N2(abpt)	2,152(2)	N2–Fe1–N1	75,62(8)
	Fe1–N3(L)	2,132(3)	N3–Fe1–N1	90,01(9)
	<Fe–N> = 2,155(3)		N3–Fe1–N2	91,94(9)
	1–Fe2(B)		1–Fe2(B)	
	Fe2–N8(abpt)	2,222(2)	N9–Fe2–N8	74,88(8)
	Fe2–N9(abpt)	2,152(2)	N10–Fe2–N8	90,36(9)
	Fe2–N10(L)	2,114(3)	N10–Fe2–N9	92,58(9)

L'examen des plans moyens des ligands chélates abpt a révélé que ce dernier n'est pas plan dans B et quasiment plan dans A : Dans chaque molécule (A et B) nous avons alors calculé deux angles : l'angle entre le plan moyen contenant la pyridine coordonnée (pc) et le plan moyen contenant le triazole (t), noté t^pc, et l'angle entre le plan moyen contenant la pyridine non coordonnée (pnc) et le plan moyen contenant le triazole (t), noté t^pnc. Le tableau 3 rassemble les angles t^pc et t^pnc du complexe 1 ainsi que ceux déjà rapportés pour des complexes de Fe(II) à base de ligands chélates abpt.^[2,3,5,6,15]

Tableau 3. Angles $t^{\wedge}pc$ et $t^{\wedge}pnc$ dans le complexe **1** et ceux précédemment étudiés. [2,3,5,6,15]

Complexes	Angle $t^{\wedge}pc$ (°)	Angle $t^{\wedge}pnc$ (°)	Références
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1) Fe1	2,5	6,2	Ce travail
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1) Fe2	7,6	20,1	
[Fe(abpt) ₂ (tcm) ₂] (2)	3,3	14,8	[15]
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (3)	2,6	6,0	
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (3a) Fe1	2,5	4,3	
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (3a) Fe2	1,8	4,9	
[Fe(abpt) ₂ (tcnome) ₂] (4)	10,1	18,5	
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1a)	7,6	8,2	[3]
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] (5)	8,4	8,0	
[Fe(abpt) ₂ (dca) ₂] (6)	7,0	8,3	[5]
[Fe(abpt) ₂ (TCNQ) ₂] (7)	4,3	3,0	[2]
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1b)	6,7	29,8	[6]
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] (5a)	6,9	30,6	

L'étude minutieuse des données du tableau 3 nous permet de classer les complexes en deux groupes :

1^{er} groupe : les complexes **1** (Fe1), **1a**, **2**, **3**, **3a** (Fe1 et Fe2), **5**, **6** et **7** font intervenir des ligands abpt quasiment plans ($t^{\wedge}pc < 8,5^{\circ}$ et $t^{\wedge}pnc < 15^{\circ}$),

2^{ème} groupe : les ligands abpt de **4** présentent le plus important écart à la planéité puisque l'angle $t^{\wedge}pc$ est de $10,1^{\circ}$ et l'angle $t^{\wedge}pnc$ est de $18,5^{\circ}$. Les complexes **1** (Fe2), **1b** et **5a**, quant à eux, présentent des angles $t^{\wedge}pc$ de 7,6, 6,7 et $6,9^{\circ}$ et des angles $t^{\wedge}pnc$ de 20,1, 29,8 et $30,6^{\circ}$ respectivement et peuvent s'inscrire dans cette deuxième catégorie compte tenu de la valeur très élevée de l'angle $t^{\wedge}pnc$.

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions :

- (i) Interactions intramoléculaires à caractère hydrogène : Dans le cas des ligands chélates abpt (molécules A et B) deux liaisons hydrogène intra- moléculaires existent entre les atomes d'azote des pyridine non coordonnées (Accepteurs : A) et les atomes d'azote des amines (Donneurs : D), (Figure 2). Les données concernant ces interactions intramoléculaires sont regroupées dans le tableau 5. Selon Steiner,^[17] les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes basées sur les distances D---A, H---A et sur les angles D—H---A (Tableau 4).

Tableau 4. Classification de Steiner.

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Forte</i>	<i>Modérée</i>	<i>Faible</i>
A---D (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	> 3,2
A---H (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	> 2,2
D—H---A (°)	170-180	> 130	> 90

Tableau 5. Liaisons hydrogène intramoléculaires dans le complexe 1.

Complexe 1	Molécule A			Molécule B		
	N7—H1N (Å)	N7...N5 (Å)	N7—H1N...N5 (°)	N14—H3N (Å)	N14...N12 (Å)	N14—H3N...N12 (°)
	0,802(5)	2,862(4)	127,43(3)	0,843(4)	2,859(3)	140,74(4)
	Type			Type		
Modéré			Modéré			

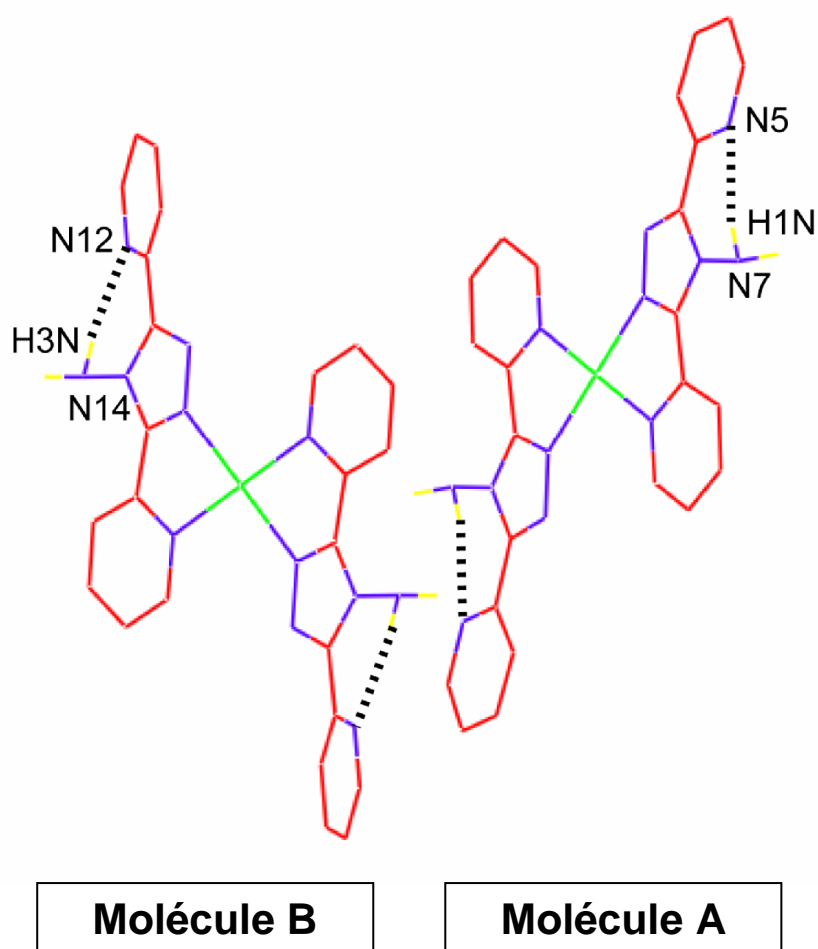
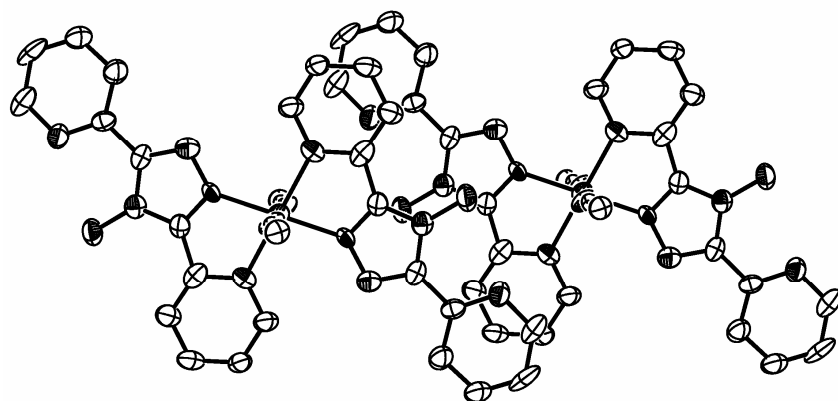
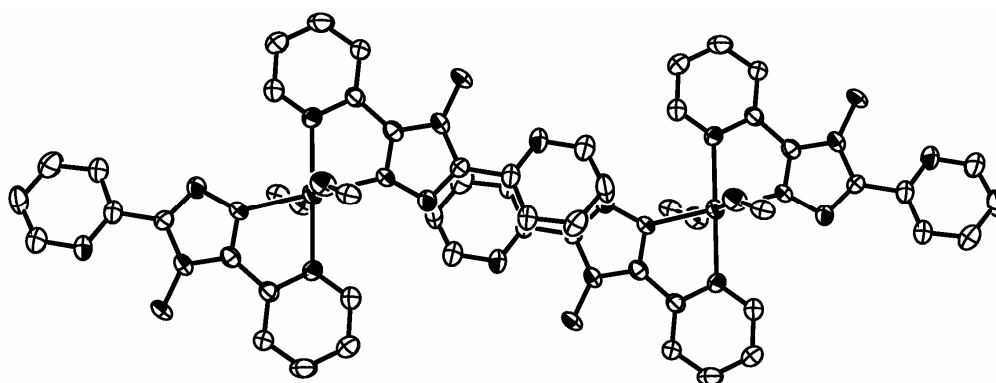


Figure 2. Représentation des interactions intramoléculaires de type hydrogène (en pointillés) dans le complexe 1.

- (ii) Interactions issues des recouvrements de type « π - π » entre ligands abpt de molécules adjacentes. La figure 3 récapitule les différents recouvrements rencontrés dans les molécules A et B du complexe 1.



Molécule A



Molécule B

Figure 3. Différents recouvrements observé dans les molécules A et B du complexe 1.

D'après la figure 3, nous constatons que les ligands abpt de la molécule A se recouvrent complètement suivant le schéma 2, ce recouvrement est appelé « latéral ». Celui-ci peut être qualifié d'efficace puisqu'il engendre plus d'une dizaine de courts contacts entre différents atomes de deux abpt en interaction. Les distances entre les plans moyens contenant les abpt sont de l'ordre de 3,482 (2) Å. Cependant, ceux de la molécule B présentent un recouvrement différent : un des cycles pyridine de chaque abpt ne participe plus à l'interaction, ce recouvrement est appelé « décalé » (Schéma 3).

Il n'engendre plus que quelques courts contacts entre les atomes des ligands abpt et nous ne parlons donc plus de distance entre plans moyens mais simplement des distances concernant ces contacts. Par conséquent, ce recouvrement est beaucoup moins efficace que le précédent.

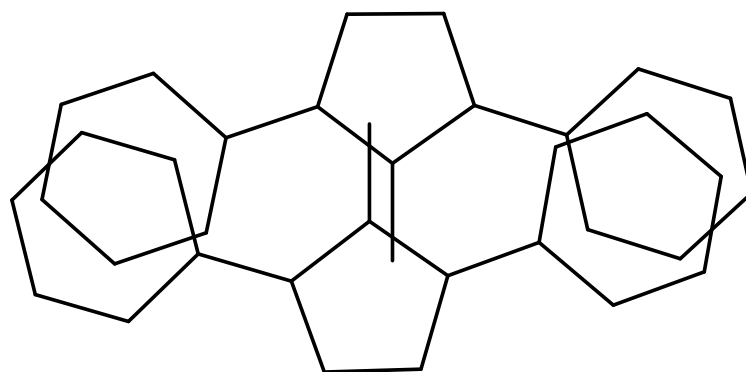


Schéma 2. Schéma d'un recouvrement de type latéral entre ligands abpt dans la molécule A.

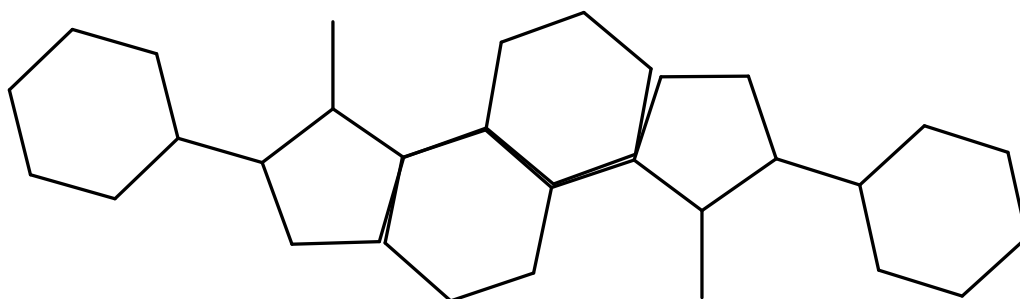


Schéma 3. Schéma d'un recouvrement de type décalé entre ligands abpt dans la molécule B.

Le recouvrement de type π entre les ligands abpt peut être relié à la distorsion plus ou moins importante des ligands abpt. Le tableau 6 rassemble les valeurs des angles $t^{\wedge}pc$ et $t^{\wedge}pnc$ vues précédemment et le type de recouvrement observé. Un recouvrement latéral s'accompagne d'une quasi-planéité des ligands abpt (complexes **1** (Fe1), **1a**, **2**, **3**, **3a** (Fe1 et Fe2), **5**, **6** et **7**) alors qu'un recouvrement décalé s'accompagne d'une distorsion des ligands; les cycles pyridine ne participant plus dans l'interaction, ils peuvent donc s'écarter légèrement du plan par rotation (complexes **1** (Fe2), **4**, **1b** et **5a**).

Tableau 6. Valeurs des angles $t^{\wedge}pc$ et $t^{\wedge}pnc$ et types de recouvrement observé dans le complexe **1** et ceux déjà étudiés.^[2,3,5,6,15]

Complexes	Angle $t^{\wedge}pc$ (°)	Angle $t^{\wedge}pnc$ (°)	Recouvrement dû aux interactions du type π	Références
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1) Fe1	2,5	6,2	Latéral	Ce travail
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1) Fe2	7,6	20,1	Décalé	
[Fe(abpt) ₂ (tcm) ₂] (2)	3,3	14,8	Latéral	[15]
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (3)	2,6	6,0	Latéral	
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (3a) Fe1	2,5	4,3	Latéral	
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (3a) Fe2	1,8	4,9	Latéral	
[Fe(abpt) ₂ (tcnome) ₂] (4)	10,1	18,5	Décalé	
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1a)	7,6	8,2	Latéral	
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] (5)	8,4	8,0	Latéral	
[Fe(abpt) ₂ (dca) ₂] (6)	7,0	8,3	Latéral	[5]
[Fe(abpt) ₂ (TCNQ) ₂] (7)	4,3	3,0	Latéral	[2]
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1b)	6,7	29,8	Décalé	[6]
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] (5a)	6,9	30,6	Décalé	

Ces différents recouvrements dans le complexe **1** entraînent deux formes différentes d'empilement :

- (i) Dans la molécule **A**, le recouvrement latéral génère des chaînes monodimensionnelles formées de molécules dont les différents plans contenant les ligands abpt sont parallèles : cet empilement est appelé empilement « parallèle » (Figure 4).

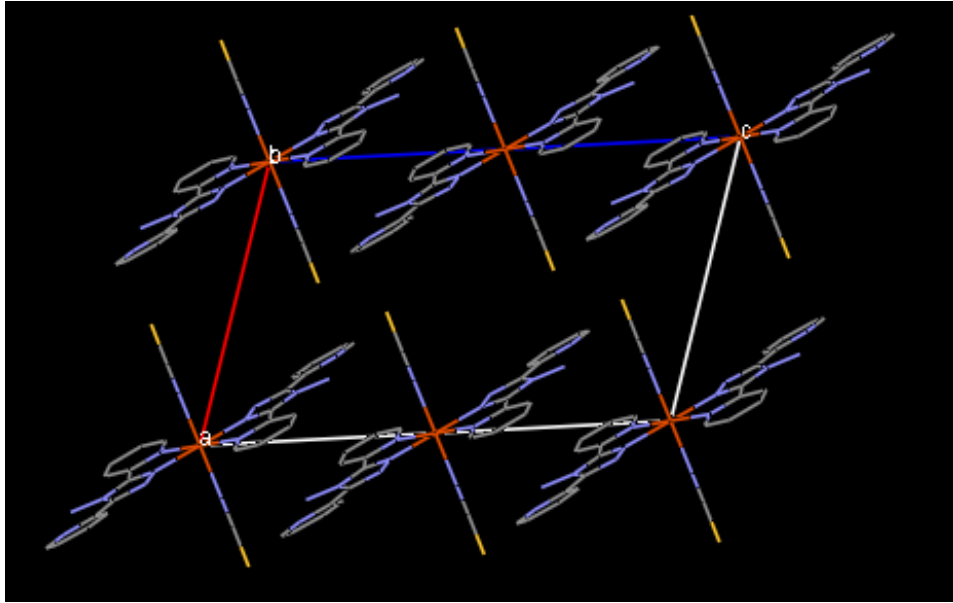


Figure 4. Empilement parallèle des molécules A dans le plan ac.

- (ii) Le recouvrement décalé dans la molécule B génère aussi des chaînes monodimensionnelles. Cependant, les différents plans contenant les ligands abpt ne sont plus parallèles mais presque perpendiculaires : cet empilement est appelé empilement « zigzag » (Figure 5).

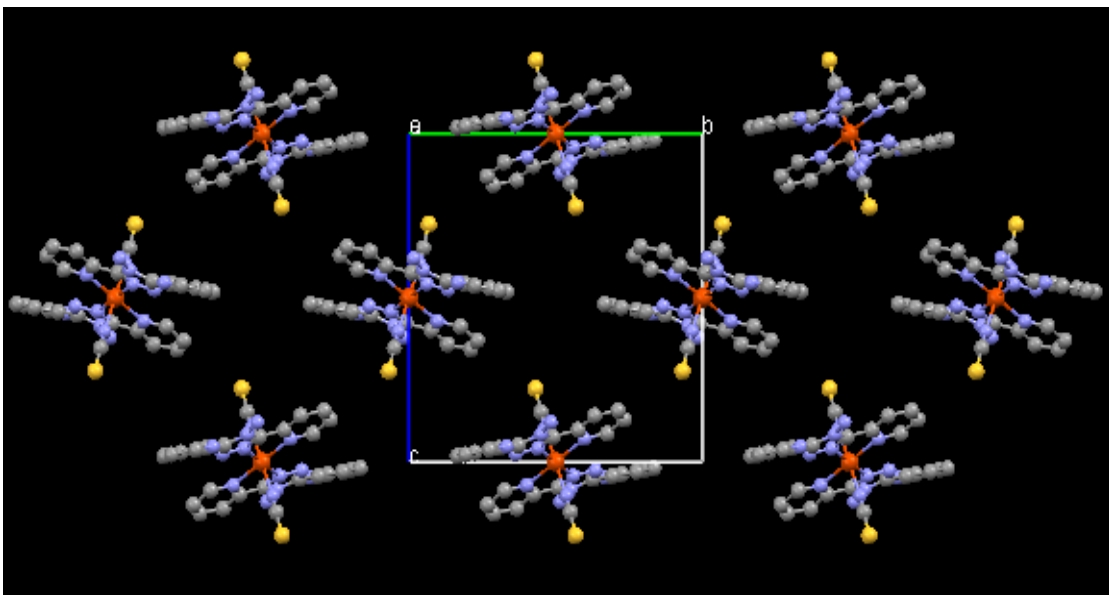


Figure 5. Empilement perpendiculaire des molécules B dans le plan bc.

II-4.2. Description de la structure cristalline du dérivé 2 :

Bien que le dérivé $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcnsme})_2$ (**2**) cristallise dans un groupe d'espace ($Pca2_1$) différent de celui du complexe **1**, il présente une structure moléculaire discrète similaire à ce dernier. L'unité asymétrique de ce complexe comprend un cation métallique Fe(II), deux molécules abpt A et B cristallographiquement indépendants, deux molécules d'eau et deux anions tcnsme⁻ non-coordinés, tous situés sur des positions générales. L'ion métallique présente un environnement pseudo-octaédrique de type $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$ généré à partir d'un plan équatorial comprenant quatre atomes d'azote (N1, N2, N7, N8 = N(abpt)) appartenant aux deux ligands chélates abpt A et B et deux liaisons axiales impliquant deux atomes d'oxygène (O1, O2) provenant de deux molécules d'eau. En revanche, les deux anions tcnsme⁻ jouent le rôle de contre-ions (Figure 6).

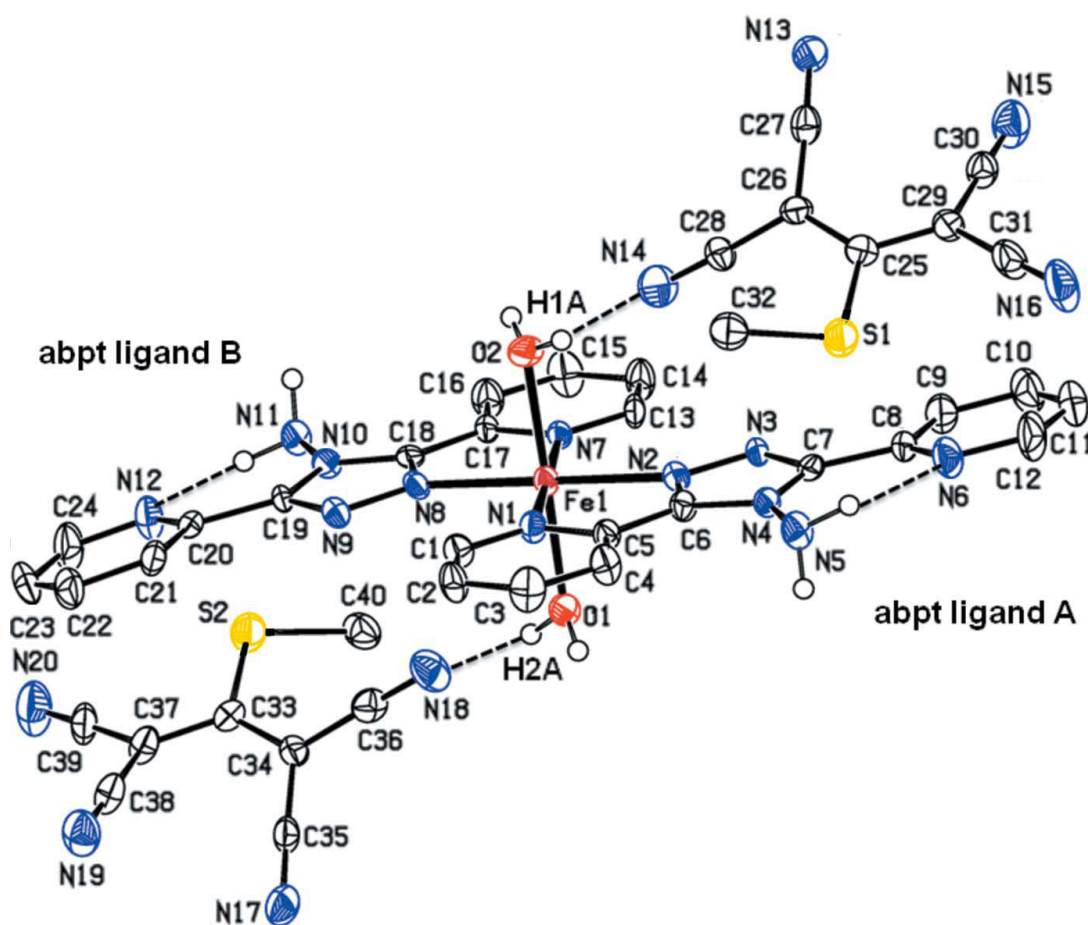


Figure 6. Unité asymétrique et mode de coordination des ligands abpt et tcnsme⁻.

Pareillement au système précédent, la déformation du polyèdre de coordination du cation métallique se caractérise notamment par les faibles valeurs des angles N1—Fe1—N2 (75,74(11)°) et N7—Fe1—N8 (75,77(10)°) imposée par la coordination du ligand abpt. Les distances équatoriales Fe—N(abpt) comprises entre 2,162(3) et 2,176(3) Å (Tableau 7), sont comparables à celles observées dans le complexe **1** et à leurs homologues dans les autres complexes mononucléaires à base d'abpt.^[2,3,5,6,15] Cependant, elles sont significativement plus longues que les liaisons axiales Fe—O (écart ~ 0,05 Å). De plus, la distance moyenne <Fe—N> de l'ordre de 2,154(3) Å est en accord avec un état haut spin du Fe (II) comme déjà observé dans le complexe **1**.^[16]

Tableau 7. Longueurs et angles de liaison Principaux dans le complexe **2**.

Complexe 2	<i>Distances (Å)</i>		O1—Fe1—N7	90,45(11)
	Fe1—O1	2,125(3)	O1—Fe1—N8	88,99(11)
	Fe1—O2	2,130(3)	O2—Fe1—N1	91,04(11)
	Fe1—N1(abpt)	2,176(3)	O2—Fe1—N2	90,11(11)
	Fe1—N2(abpt)	2,163(3)	O2—Fe1—N7	88,96(11)
	Fe1—N7(abpt)	2,170(3)	O2—Fe1—N8	89,97(11)
	Fe1—N8(abpt)	2,162(3)	N1—Fe1—N2	75,74(11)
	<Fe—N> = 2,154(3)		N1—Fe1—N7	179,94(11)
	<i>Angles (°)</i>		N1—Fe1—N8	104,29(10)
	O1—Fe1—O2	178,91(11)	N2—Fe1—N7	104,20(11)
	O1—Fe1—N1	89,56(11)	N2—Fe1—N8	179,91(13)
	O1—Fe1—N2	90,92(11)	N7—Fe1—N8	75,77(10)

L'examen des plans moyens des ligands chélates abpt A et B a montré que ces derniers sont quasiment plans (Tableau 8), similaires à ceux rapportés par les travaux sur des complexes de Fe(II) et de ligands chélates abpt.^[2,3,5,15] Le tableau 8 rassemble les angles entre les plans moyens des cycles triazoles et les pyridines coordonnées ($t^{\wedge}pc$) et non coordonnées ($t^{\wedge}pnc$) dans le complexe **2**. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans la littérature et il paraît donc que la valeur de l'angle triazole-pyridine doit être inclus dans l'intervalle [2-15]°, afin de favoriser une conformation plane pour le ligand abpt.

Tableau 8. Angles $t^{\wedge}pc$ et $t^{\wedge}pnc$ dans le complexe 2 à 170 K.

<i>Complexe 2</i>	<i>Ligand A</i>	<i>Ligand B</i>
$t^{\wedge}pc$ (°)	1,9(2)	2,9(2)
$t^{\wedge}pnc$ (°)	6,3(2)	10,0(2)

En revanche, les calculs de plans moyens ont mis en évidence un écart à la planéité des deux anions $tcnsmc^-$ (Figure 7) puisque les quatre groupements $-C(CN)_2$ (quasi plans) ne sont pas dans le même plan que les fragments centraux C25/C26/C29/S1 et C33/C34/C37/S2. Les angles de déviation des groupements $-C(CN)_2$ (C26/C27/C28, C29/C30/C31, C34/C35/C36 et C37/C38/C39) par rapport au fragments centraux qui comportent les atomes de soufre S1 et S2 sont de 24,0 (4), 12,3 (4), 24,0 (4) et 16,4 (4)° respectivement. En outre, les angles dièdres entre ces groupements sont de 33,9 (6) et 37,0 (6)° pour S1 et S2 respectivement.

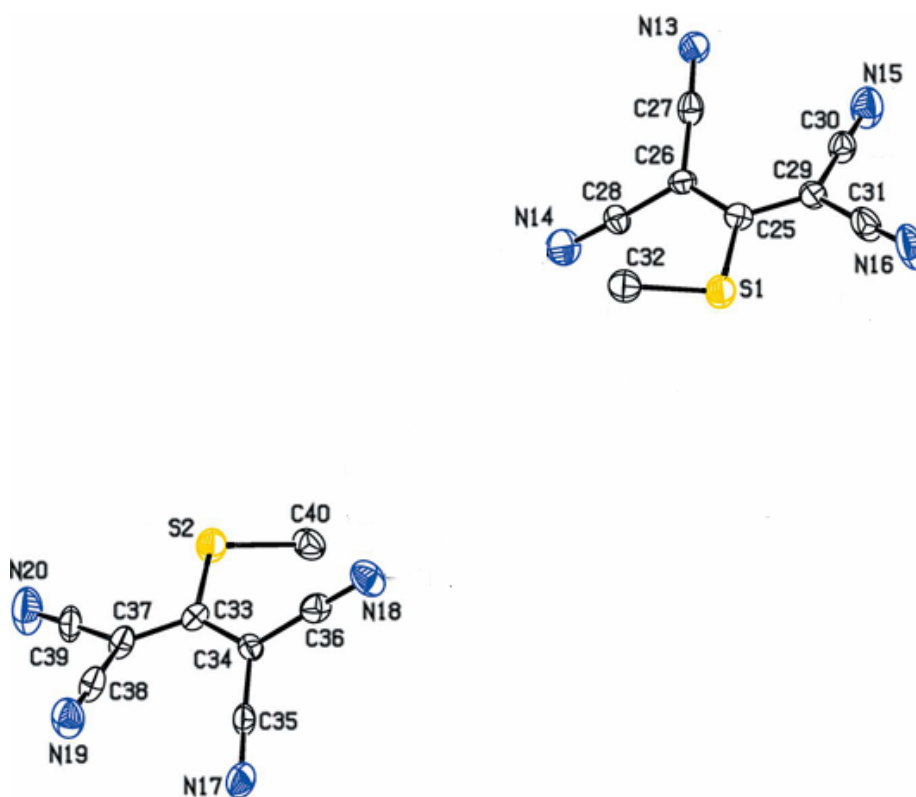


Figure 7. Structure des ligands $tcnsmc^-$ dans le complexe 2.

Dans les ligands tcnsme^- , les atomes de carbone centraux présentent une hybridation sp^2 mise en évidence par la somme des angles de liaisons autour de chaque atome ($\sim 360^\circ$). En outre, les distances C–C sont plus longues que les distances C=C normales et proches de celles du benzène.

A partir de ces observations, la structure électronique de l'unité organique tcnsme^- peut être représentée par l'ensemble des formes de résonance du schéma 4 ; il en résulte la structure électronique moyenne du schéma 5.

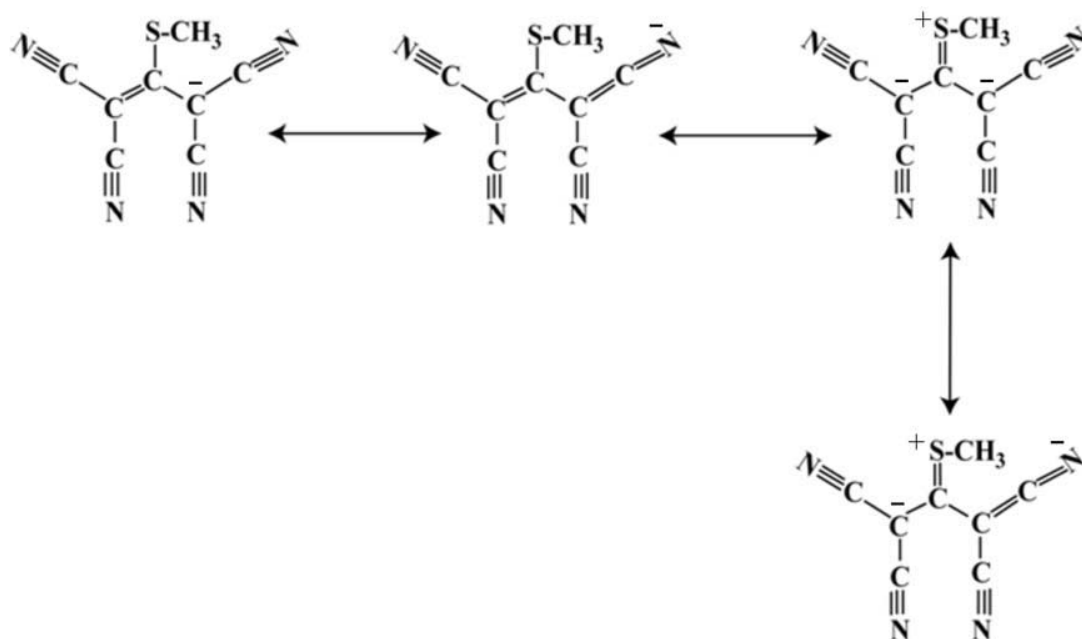


Schéma 4. Formes de résonance de l'anion tcnsme^- dans le complexe 2.

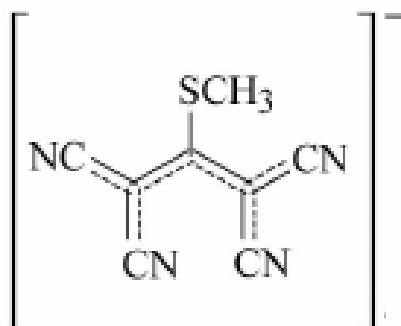


Schéma 5. Structure électronique moyenne de tcnsme^- dans le complexe 2.

Par ailleurs, l'examen plus approfondi de la structure du dérivé **2** révèle l'existence des interactions intra et intermoléculaires de type hydrogène. Ces ponts impliquent des contacts N—H---N et O—H---N (Tableau 9; Figure 8) qui génèrent un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de force modérée^[17] (distances D---A comprises entre 2,5 et 3,2 Å et angles D—H---A supérieurs à 130°) assurant la jonction entre les différents ligands abpt du réseau cristallin (Figure 9). Les longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène, répertoriés dans le tableau 9, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des complexes contenant l'entité Fe(abpt)₂.^[2,3,5,6,15]

Tableau 9. Longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène dans le complexe **2**.

D—H---A	D—H (Å)	H---A (Å)	D---A (Å)	D—H---A (°)
O1—H1A---N18	0.84 (3)	2.02 (3)	2.847 (4)	167 (3)
O1—H1B---N13 ⁱ	0.81 (3)	2.10 (3)	2.888 (4)	166 (4)
O2—H2A---N14	0.85 (3)	2.00 (3)	2.824 (4)	161 (3)
O2—H2B---N17 ⁱⁱ	0.82 (3)	2.09 (3)	2.899 (4)	169 (3)
N5—H5B---N6	0.91	2.18	2.852 (5)	130
N5—H5C---N15 ⁱ	0.91	2.16	3.008 (5)	154
N11—H11A---N19 ⁱⁱ	0.91	2.16	3.004 (5)	155
N11—H11B---N12	0.91	2.15	2.847 (4)	132

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

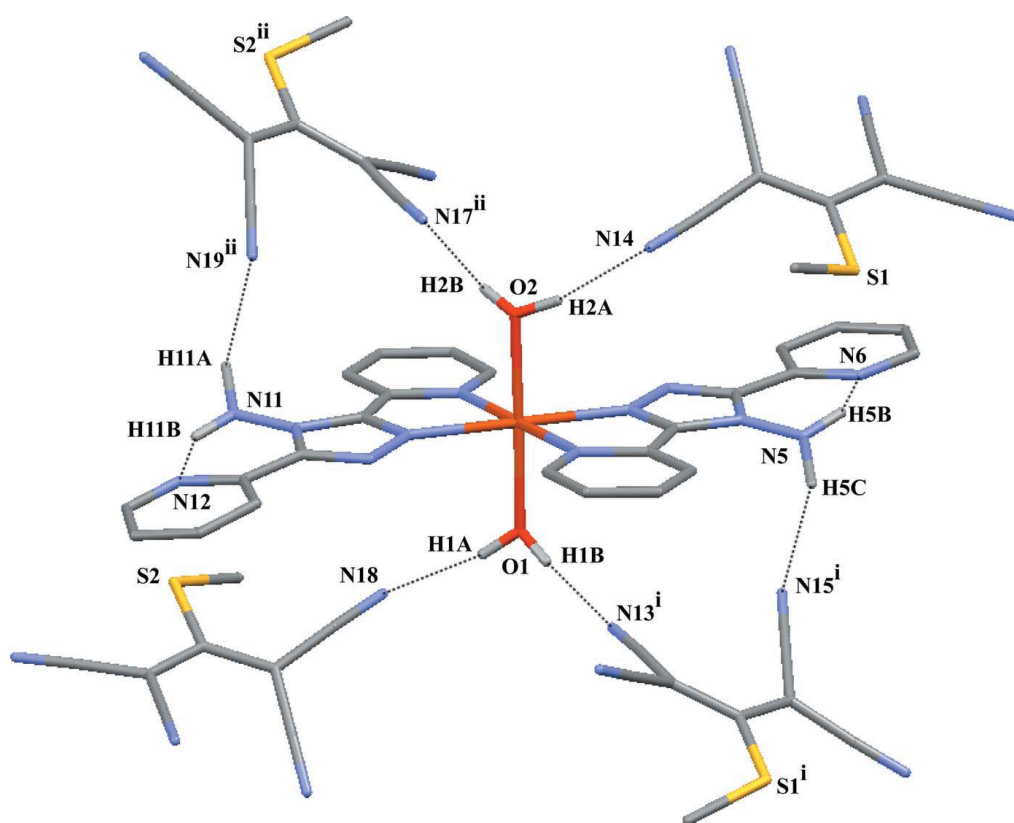


Figure 8. Représentation des interactions intra et intermoléculaires de type hydrogène (en pointillés) dans le complexe 2.

Enfin, une autre interaction renforçant la cohésion de ce réseau supra-moléculaire est générée par un recouvrement de type décalé (Voir complexe 1) entre les ligands abpt de molécules avoisinantes. Ce type de recouvrement engendre des chaînes monodimensionnelles de molécules abpt en zigzag comme clairement montré par la figure 8.

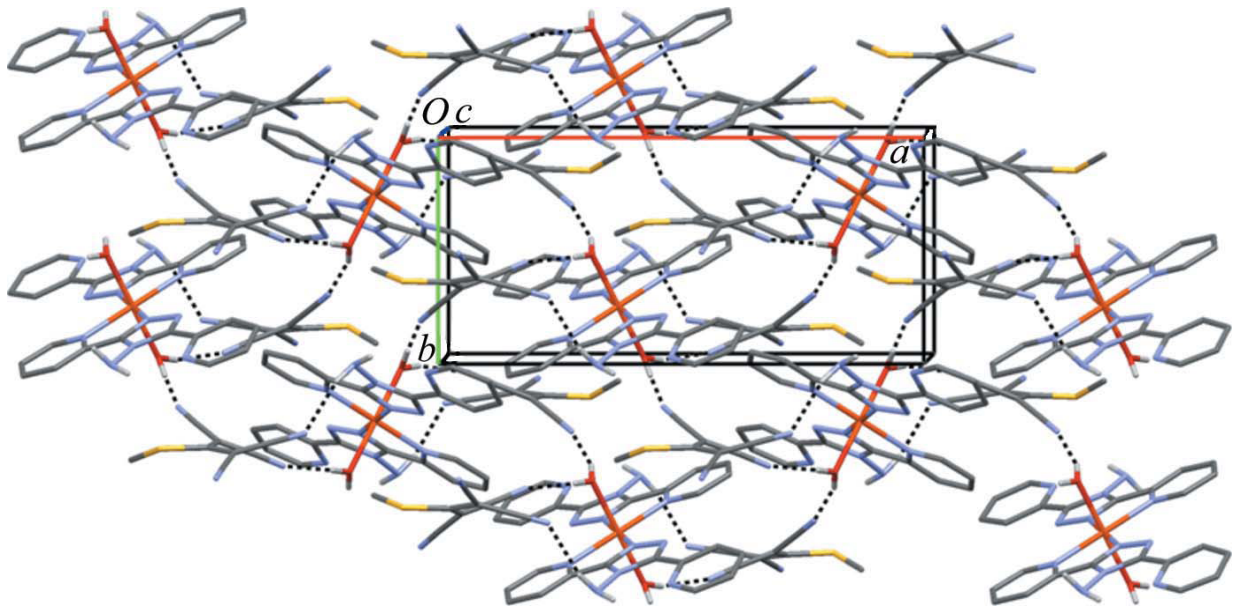


Figure 9. Représentation de 2 dans le plan ab à 170 K.
Les liaisons hydrogène N—H...N et O—H...N sont représentées en pointillés.

II-5. Propriétés magnétiques des dérivés 1 et 2 :

Le comportement magnétique des dérivés 1 et 2 est représenté sur les figures 10 et 11 sous la forme du produit $\chi_m T$ (emu.K.mol^{-1}) en fonction de la température T dans l'intervalle 2-300 K.

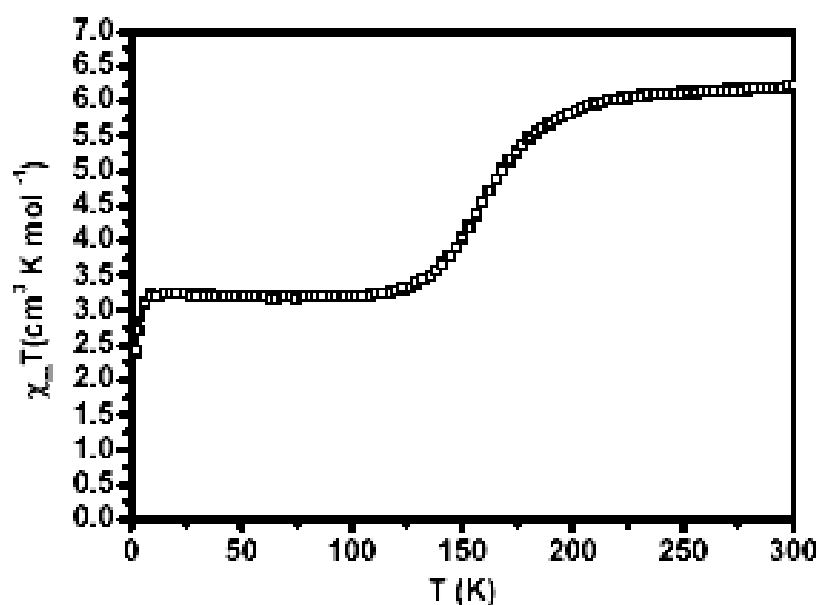


Figure 10. Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé 1.

A température ambiante, la valeur du produit $\chi_m T$ du dérivé 1, donnée par groupement formulaire, est de 6,21 emu.K.mol^{-1} . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle attendu pour deux ions Fe(II) magnétiquement isolés dans un état HS ($S = 2$).^[18]

Lorsque la température baisse, le produit $\chi_m T$ reste constant jusqu'à une température voisine de 220 K. En dessous de cette température, le produit $\chi_m T$ diminue graduellement atteignant à 100 K une valeur de 3,2 emu.K.mol^{-1} . Cette diminution est synonyme d'une transition graduelle HS \rightarrow BS avec une température $T_{1/2}$ de 162 K (Figure 10).

De 100 à 9 K, la valeur du produit $\chi_m T$ reste constante (3,2 emu.K.mol^{-1}). Cette valeur indique la présence de deux cations métalliques Fe(II) dans deux états différents HS et BS.

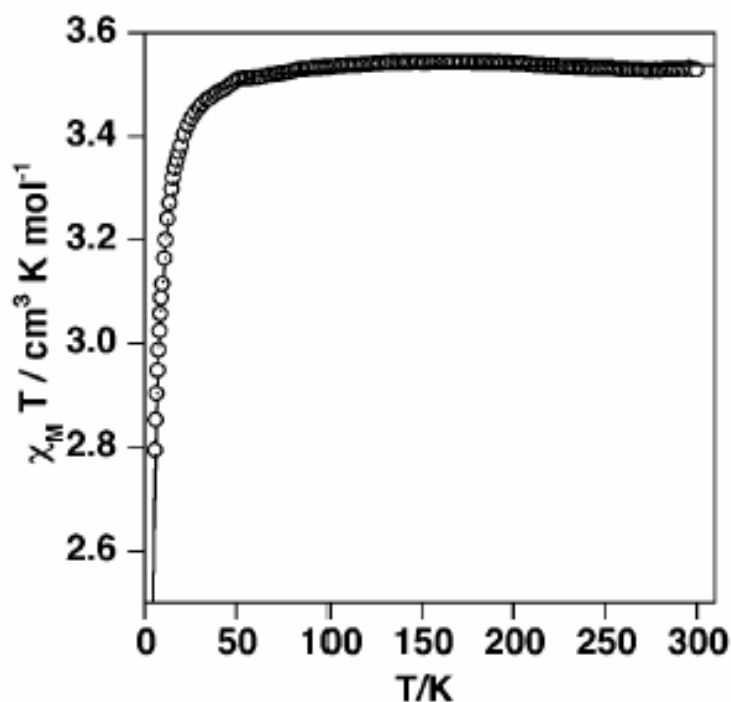


Figure 11. Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé 2.

Le complexe 2 possède un comportement magnétique différent de celui du complexe 1. Le produit $\chi_m T$ du complexe 2 (Figure 11) est constant dans l'intervalle de température 300-25 K. La valeur de 3,56 emu.K.mol⁻¹ du plateau, légèrement supérieure à la valeur d'un cation Fe(II) seul dans l'état haut spin ($S = 2$), est de même ordre de grandeur que celles observées pour les complexes de même type.^[19]

En dessous de 25 K, une diminution nette du produit $\chi_m T$ est observée jusqu'à une valeur minimale, à 2K, de 2,77 emu.K.mol⁻¹. Cette diminution est due à une levée de dégénérescence à champ nul des ions Fe(II) (ZFS : Zero Field Splitting). Les interactions magnétiques entre molécules voisines apparaissent comme négligeables, ce qui n'est guère surprenant puisque le complexe présente une structure discrète et que la distance minimale entre deux cations Fe(II) voisins est relativement longue (Fe--Fe = 7,963(2) Å).

II-5.1. Relations structure–propriétés magnétiques :

Pour mieux comprendre les corrélations structure - propriétés magnétiques, nous avons alors examiné de la manière la plus fine possible les interactions intermoléculaires dans nos complexes. En effet, l'étude des complexes **1** et **2** a montré que les comportements magnétiques sont différents, le complexe **2** ne présente pas de transition de spin alors que le complexe **1** présente une transition de spin graduelle avec une température $T_{1/2}$ de 162 K. Comme nous l'avons vu dans cette partie, leurs structures moléculaires sont très proches et ne permettent pas d'expliquer les différents comportements magnétiques observés pour les deux complexes. En plus de nos complexes, nous avons également examiné les complexes du même système $\{[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{L})_2]\}$ déjà étudiés faisant intervenir les anions $\text{NCS}^{-[3,6]}$, $\text{NCSe}^{-[3,6]}$, $\text{dca}^{-[5]}$, $\text{TCNQ}^{-[2]}$, $\text{tcm}^{-[15]}$, $\text{tcnome}^{-[15]}$ et $\text{tcnoet}^{-[15]}$. Dans le Tableau 10 sont répertoriés les différents types d'interaction présents dans chaque complexe ainsi que leurs propriétés magnétiques.

Tableau 10. Caractéristique des transitions de spin pour chaque complexe.

Complexes	Recouvrement entre ligands abpt	Transition	T _{1/2} (K)	Références
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1) Fe1	Latéral	Graduelle	162	Ce travail
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1) Fe2	Décalé	Pas de transition	/	
[Fe(abpt) ₂ (H ₂ O) ₂](tcnsme) ₂ (2)	Décalé	Pas de transition	/	
[Fe(abpt) ₂ (tcm) ₂] (3)	Latéral	Graduelle	336	[15]
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (4)	Latéral	Graduelle	378	
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (4a) Fe1	Latéral	Graduelle	383	
[Fe(abpt) ₂ (tcnoet) ₂] (4a) Fe2	Latéral	Graduelle	383	
[Fe(abpt) ₂ (tcnome) ₂] (5)	Décalé	Pas de transition	/	
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1a)	Latéral	Graduelle	180	[3]
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] (6)	Latéral	Graduelle	224	
[Fe(abpt) ₂ (dca) ₂] (7)	Latéral	Incomplète	86	[5]
[Fe(abpt) ₂ (TCNQ) ₂] (8)	Latéral	Graduelle	280	[2]
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] (1b)	Décalé	Pas de transition	/	[6]
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] (6a)	Décalé	Pas de transition	/	

L'examen attentif du tableau 10 montre clairement l'existence d'un lien entre le recouvrement de type π des ligands abpt et la transition de spin. Les complexes ayant un recouvrement entre ligands abpt de type latéral se distinguent par une transition de spin (complexes **1** (Fe1), **1a**, **3**, **4**, **4a**, **6**, **7** et **8**) et ceux qui présentent un recouvrement décalé n'en possèdent pas (**1** (Fe2), **1b**, **2**, **5** et **6a**). Ainsi, l'existence d'un recouvrement latéral entre ligands abpt de molécules adjacentes dans un complexe est un facteur

déterminant pour la transition de spin alors que la présence d'un recouvrement décalé, beaucoup moins efficace, est synonyme d'absence de transition de spin.

Les interactions à caractère hydrogène ne nous ont pas donné d'indications supplémentaires sur le phénomène de transition de spin.

II-6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses, les caractérisations structurales et spectroscopiques, les propriétés magnétiques et les corrélations structure-propriétés magnétiques de deux nouveaux complexes de Fe(II) de formule générale $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ phase 3 (**1**) et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcnsme})_2$ (**2**). Les deux complexes ont des structures discrètes similaires avec le cation métallique entouré de deux ligands chélates abpt, deux anions thiocyanate pour **1** et deux molécules d'eau pour **2**, en position axiale.

Ces complexes présentent deux types d'empilements formés par deux interactions distinctes : Recouvrement latéral entre les molécules abpt avoisinantes qui engendre un empilement parallèle pour **1** (Molécule A) et le recouvrement décalé qui entrain la formation d'un empilement zigzag pour **1** (Molécule B) et **2**. Le recouvrement latéral étant plus efficace que le recouvrement décalé.

Quant aux propriétés magnétiques, le complexe **1** présente une transition de spin assez abrupte avec une température $T_{1/2}$ de 162 K alors que le complexe **2** ne présente pas de transition de spin et reste dans l'état haut spin de 300 à 2 K.

Enfin, une corrélation entre les structures et les propriétés magnétiques de ces deux complexes a été mise en évidence : les complexes possédant un recouvrement latéral entre les ligands abpt présente une transition de spin et les complexes possédant un recouvrement décalé n'en présente pas.

II-7. Partie expérimentale :

II-7.1. Synthèse du sel 1,1,3,3-tetracyano-2-méthylsulfanylpropénide de potassium Ktcsme :

Cet anion a été synthétisé en suivant la procédure décrite par Midelton^[20] et modifiée par F. Setifi et J. Y. Salaün, afin d'obtenir un rendement correct.

Cette synthèse se fait en deux étapes :

➤ Première étape : Synthèse du $\beta\beta$ -dicyano-1-cétène-diméthylmercaptole :

Une quantité de 13,2 g (0,2 mol) de malononitrile est rajoutée à une solution d'ammoniaque liquide (250 ml) contenant 9,2 g (0,4 mol) de sodium et une petite proportion de nitrate de Fer(III) utilisé comme catalyseur. L'ammoniaque est ensuite évaporée pendant plusieurs heures et remplacé par le diéthyléther. Le mélange obtenu est traité par du disulfide de carbone 12,0 ml (0,2 mol). Après deux semaines d'agitation à température ambiante, on introduit 24 ml (0,4 mol) d'iodure de méthyle et l'ensemble est chauffé à reflux durant une semaine. La solution résultante est enfin filtrée et le filtrat est concentré par évaporation de l'éther. L'acétal $\beta\beta$ -dicyano-1-cétène-diméthylmercaptole précipite sous forme d'un solide jaune pâle qui, après recristallisation dans le méthanol, est récupéré sous forme d'aiguilles blanches.

Données infrarouges (ν en cm^{-1}) : 3988L, 3649f, 3420f, 3038f, 3003f, 2940f, 2926f, 2827f, 2653f, 2416f, 2282f, 2210F, 1901f, 1653f, 1489m, 1447F, 1419F, 1317m, 1262m, 1211m, 1088 f, 982m, 961m, 922m, 870F, 799f, 707f, 610m, 475m, 457m, 337m (L : large ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible).

RMN ^1H dans l'acétone (δ en ppm) : 2,84 (CH_3).

RMN ^{13}C dans l'acétone (δ en ppm) : 185,47 (C-SCH_3); 113,58 (CN); 76,51 (C-CN); 19,28 (CH_3).

➤ Deuxième étape : Synthèse du sel 1,1,3,3-tetracyano-2-méthylsulfanylpropénide de potassium (Ktcsme) :

Une solution d'éthanol (45 ml) contenant 0,5823 g (8,8 mmol) de malononitrile et 0,9882 g (8,8 mmol) de tertiobutylate de potassium est chauffée jusqu'à dissolution totale des produits. La solution obtenue est ajoutée, en chauffant, à une solution d'éthanol (30

ml) contenant 1,5 g (8,8 mmol) de l'acétal $\beta\beta$ -dicyano-1-cétène-diméthylmercaptole. Le mélange est placé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, une poudre blanche est obtenue puis récupérée par filtration.

Données infrarouge (ν en cm^{-1}) : 3439L, 2999f, 2929f, 2821f, 2450f, 2362f, 2338f, 2199F, 2102m, 1653f, 1636f, 1559f, 1540f, 1452F, 1430F, 1332F, 1315F, 1249m, 1209f, 982f, 957f, 929f, 858f, 643m, 618f, 643m, 577f, 529m, 480f, 471f, 456f, 303f. (L : large ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible).

RMN ^{13}C dans l'acétone (δ en ppm) : 169,80 ($\underline{\text{C}}\text{-SCH}_3$); 118,61 ($\underline{\text{C}}\text{N}$); 53,22 ($\underline{\text{C}}\text{-CN}$); 18,07 (SCH_3).

II-7.2. Synthèses des complexes 1 et 2 :

II-7.2.1. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (1) :

A une solution tiède d'eau/méthanol (5 ml/5 ml) de chlorure de Fer (II) (50 mg, 0,4 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution méthanolique (10 ml) d'abpt (187 mg, 0,8 mmol). La solution devient alors rouge et nous ajoutons alors une solution chloroforme/méthanol (10 ml/10 ml) de KNCS (76 mg, 0,8 mmol). La solution résultante rouge foncée est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement, à température ambiante. Au bout de plusieurs semaines, des cristaux rouges-marrons apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Nous obtenons trois types de cristaux, appelés phase 1, phase 2 et phase 3. Ces phases possèdent des formes différentes. Pour mieux différencier ces phases, des études par diffraction des rayons X sont nécessaires. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données infrarouge (ν en cm^{-1}) : Le dérivé 1 n'a pas été étudié par spectroscopie infrarouge en raison du faible rendement obtenu lors de la synthèse de ce complexe.

II-7.2.2. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcnsme})$ (2) :

A une solution tiède d'eau/éthanol (5 ml/5 ml) de chlorure de Fer (II) (25 mg, 0,2 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution éthanolique (10 ml) d'abpt (93 mg, 0,4 mmol). La solution devient alors rouge et nous ajoutons alors une solution aqueuse (20 ml) de Ktcnsme (89 mg, 0,4 mmol). La solution résultante rouge

foncée est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement, à température ambiante. Au bout de deux semaines, des cristaux rouges apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données infrarouge (v en cm^{-1}): 3418L, 2968f, 2317f, 2202m, 2196F, 1651f, 1623f, 1523f, 1433F, 1298F, 1231m, 1189m, 1050f, 1016f, 791f, 700f (L : large ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible).

II-8. Références :

- [1] Keij, F. S.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Dalton Trans.* **1984**, 2093; 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; Faulmann, C.; van Koningsbruggen, P. J.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Acta Cryst.* **1990**, C46, 2357; Van Koningsbruggen, P. J.; Gatteschi, D.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5175; Abarca, B.; Ballesteros, R.; Elmasnaouy, M. *Tetrahedron.* **1998**, 54, 15287; Di Marco, G.; Lanza, M.; Mamo, A.; Stefio, I.; Di Pietro, C.; Romeo, G.; Campagna, S. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 5019; Mernari, B.; El Azhar, M.; El Attari, H.; Lagrenee, M.; Pierrot, M. *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1983; Niel, V.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Abarca, B.; Ballesteros, R.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4782; Burke, H. M.; Gallagher, J. F.; Indelli, M. T.; Vos, J. G. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, 357, 2989; Shakir, M.; Parveen, S.; Begum, N.; Chingsubam, P. *Transition Met. Chem.* **2004**, 29, 196; Zein, S.; Matouzenko, G. S.; Borshch, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 397, 475; Pillet, S.; Lecomte, C.; Sheu, C. F.; Lin, Y. C.; Hsu, I. J.; Wang, Y. *J. Phys. Conf. Series.* **2005**, 21, 221; Klingele, M. H.; Boyd, P. D. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Brooker, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 573.
- [2] Cornelissen, J. P.; Van Diemen, J. H.; Groeneveld, L. R.; Haasnoot, J. G.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 198; 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.
- [3] Moliner, N.; Muñoz, M. C.; Van Koningsbruggen, P. J.; Real, J. A. *Inorg. Chem. Acta.* **1998**, 274, 1; Moliner, N.; Muñoz, M. C.; Létard, S.; Létard, J. F.; Solans, X.; Burriel, R.; Castro, M.; Kahn, O.; Real, J. A. *Inorg. Chem. Acta.* **1999**, 291, 279.
- [4] Van Koningsbruggen, P. J.; Goubitz, K.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 268, 37; Shakir, M.; Parveen, S.; Begum, N.; Azim, Y. *Polyhedron.* **2003**, 22, 3181; Garcia-Couceiro, U.; Castillo, O.; Luque, A.; Beobide, G.; Roman, P. *Acta Cryst.* **2004**, E60, m720; Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A.; Perrin,

- M.; Zein, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Lecocq, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 227; Peng, M. X.; Hong, C. G.; Tan, C. K.; Chen, J. C.; Tong, M. L. *J. Chem. Cryst.* **2006**, *36*, 703.
- [5] Moliner, N.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Niel, V.; Cano, J.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986.
- [6] Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Moliner, N.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütllich, P.; Real, J. A. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 285.
- [7] Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J. *Polyhedron.* **2003**, *22*, 1837.
- [8] Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Golhen, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *350*, 314.
- [9] 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.
- [10] Sheldrick, G. M. *University of Göttingen, Germany.* **1997**.
- [11] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [12] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [13] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453.
- [14] Brandenburg, K.; Berndt, M. *Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization, 3.0 ed.*; Crystal Impact: Postfach 1251, D-53002 Bonn. Germany.
- [15] Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J. Y.; Gómez-García, C. J.; Guionneau, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921.
- [16] Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 49.
- [17] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [18] Andres, E.; De Munno, G.; Julve, M.; Real, J. A.; Lloret, F. *Dalton Trans.* **1993**, 2169.
- [19] Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J. F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97.
- [20] Middleton, W. J.; Little, E. L.; Coffman, D.D.; Engelhardt, V.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2775.

Chapitre III

Propriétés Structurales et Magnétiques des Complexes :
[Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂] et [Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂].5CH₃CN

- (iii) Certains d'entre eux présentent la propriété de s'oxyder ou se réduire, sans modification structurale importante, pour générer un radical paramagnétique.

Ces trois caractéristiques importantes font de ces anions de très bons ligands pour la conception de matériaux moléculaires magnétiques.

Une étude bibliographique a montré que ces matériaux peuvent être classés dans deux catégories distinctes :

- (i) La première est constituée de sels à transfert de charge,^[14-17] sels généralement obtenus à partir d'accepteurs d'électrons tels que le tétracyanoéthylène (TCNE) et le 7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).^[14-16] Parmi les exemples les plus intéressants, on peut citer les composés de formule $[M(Cp)^*]_2(TCNE)$ ($M = Mn, Fe$)^[14,15] dont les structures consistent en l'alternance de donneurs organométalliques et d'accepteurs organiques. Ces dérivés s'ordonnent avec des températures de Curie de 8,8 K (Mn) et 4,8 K (Fe).
- (ii) La seconde rassemble les matériaux moléculaires dans lesquels les anions polynitrile présentent des liaisons de type σ avec les cations de métaux de transition.^[5-11]

Dans cette seconde catégorie, les systèmes faisant intervenir des anions polynitrile comme l'anion dicyanamide ($[N(CN)_2]^- = dca^-$)^[3,8], l'anion tricyanométhanide ($[C(CN)_3]^- = tcm^-$)^[3,9] ainsi que les autres anions représentés sur le schéma 1 sont largement étudiés. Les exemples les plus connus concernent deux types de phases :

- (i) Les phases binaires de formules $M^II(tcm)_2$ et $M^II(dca)_2$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu)^[8,9] dont les structures tridimensionnelles sont comparables à celle de type rutile ; certaines de ces phases présentent des propriétés magnétiques très inhabituelles ;
- (ii) Les phases obtenues à partir des anions polynitrile plus complexes, notamment les dérivés de cuivre et d'argent impliquant respectivement l'anion $tcpd^{2-}$ et l'anion $hcazpd^-$; les deux ligands organiques y agissent en tant que ligand pontant générant deux assemblages tridimensionnels sans précédents.^[10]

Dans le but d'obtenir des systèmes de dimensions plus élevées qui engendreraient des interactions plus fortes, nous avons envisagé l'introduction en plus des ces ligands polynitrile des co-ligands neutres. Ainsi, notre choix s'est porté sur l'anion polynitrile soufre tcnsme^- comme ligand pontant et le co-ligand chélate tpbd (N,N, N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènediamine ; Schéma 2) comme co-ligand polydentate.

Dans ce contexte, la combinaison du ligand polynitrile tcnsme^- avec le co-ligand tpbd , en présence de l'ion Cu(II) , a conduit à l'obtention de deux nouveaux dérivés moléculaires de formules : $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$ (3) et $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2].5\text{CH}_3\text{CN}$ (4), dont l'étude sera développée dans ce chapitre, afin de mettre en exergue le rôle de ces deux ligands sur les propriétés structurales et physiques.

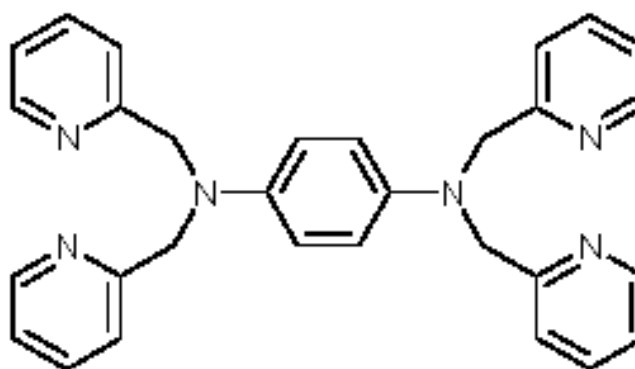


Schéma 2. Représentation du ligand tpbd.

III-2. Synthèses et caractérisations par spectroscopie infrarouge :

III-2.1. Synthèses des dérivés 3 et 4 :

Les composés $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$ (**3**) et $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) ont été obtenus en suivant la même procédure : à une solution aqueuse de $\text{Cu}_2(\text{tpbd})\text{Cl}_4$ est additionnée, progressivement, une solution aqueuse de Ktcnsme . La solution résultante est maintenue sous agitation pendant 15 minutes et un précipité vert se forme. Le composé **3** a été obtenu par recristallisation du précipité vert dans le méthanol. Cependant, le produit **4** a été récupéré après recristallisation de ce précipité dans un mélange de solvant méthanol / acétonitrile dans une stoechiométrie 1 / 3.

Les procédures de synthèse détaillées de l'anion Ktcnsme et des composés **3** et **4** sont décrites dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre.

III-2.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

Les données de spectroscopie infrarouge des dérivés **3** et **4** sont rapportées dans la partie expérimentale. Ces données réalisées à haute résolution entre 2000 et 2300 cm^{-1} ; zone où sont observées les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements CN, sont pratiquement identiques. Cela suggère que les structures moléculaires de ces deux dérivés sont très analogues.

Les spectres de spectroscopie infrarouge des composés **3** et **4** présentent des bandes situées autour de 2232-2193 cm^{-1} et 2230-2196 cm^{-1} respectivement ; elles sont attribuables aux groupements CN de l'anion tcnsme^- . La comparaison de ces bandes avec celle relevée sur le spectre infrarouge du sel de potassium Ktcnsme , contenant l'anion tcnsme^- non coordonné (ν_{CN} : 2199 cm^{-1}) tend à indiquer la coordination de l'un ou de plusieurs groupements nitrile de l'anion tcnsme^- dans les deux composés. Ces observations ont été confirmées par l'étude structurale de ces dérivés déterminés par diffraction de rayons X sur monocristal (Cf. Descriptions de structures cristallines). En ce qui concerne le ligand N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènediamine (tpbd) sa présence se traduit en infrarouge par la présence d'une bande fine et d'intensité moyenne vers 1589 cm^{-1} . Des bandes d'intensité similaire ont été observées

vers 1611 cm^{-1} pour **3** et vers 1610 cm^{-1} pour **4**, les valeurs plus élevées de ces nombres d'onde pourraient s'expliquer par la coordination de tpbd.

III-3. Caractérisations structurales :

Les dérivés **3** et **4** ont été étudiés par diffraction des rayons X et la collection des données à température ambiante (298 K) a été réalisée sur un diffractomètre CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction) utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$).

Les structures ont été résolues à l'aide du programme SIR-97^[18] (Semi Invariants Representation) puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97,^[19] ces deux programmes se trouvant dans la suite de logiciels WINGX.^[20]

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide des logiciels ORTEP,^[21] Mercury,^[22] et Diamond.^[23]

Ainsi, dans le tableau 1 sont regroupées pour ces deux dérivés les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents. Les paramètres de maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons des structures décrites ci-après sont récapitulés dans l'annexe 2.

Tableau 1. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des dérivés **3** et **4** à 298 K.

Complexe	[Cu ₂ (tpbd)(tcnsme) ₂ Cl ₂] (3)	[Cu ₂ (tpbd)(tcnsme) ₂ Cl ₂].5CH ₃ CN (4)
Formule	C ₄₆ H ₃₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₄ S ₂	C ₅₆ H ₄₉ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₉ S ₂
M (g.mol ⁻¹)	1044,97	1252,082
Système	Triclinique	Triclinique
G.S, N°	P-1, 2	P-1, 2
a (Å)	10,551(14)	11,104(5)
b (Å)	12,085(13)	11,669(5)
c (Å)	12,246(15)	12,280(5)
α (°)	89,741(14)	90,850(5)
β (°)	109,960(15)	94,246(5)
γ (°)	113,962(14)	115,467(5)
Z	1	2
V (Å ³)	1275,8(19)	1430,7(11)
R _{int}	0,0764	0,0245
^a R1	0,1161	0,0399
^b wR2	0,2627	0,1172
^c G.O.F	1,073	1,016

$${}^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o, {}^b wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$${}^c G.O.F = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$$

III-4. Structures moléculaires :

III-4.1. Descriptions de structures cristallines des dérivés 3 et 4 :

Les études cristallographiques ont montré que les composés **3** et **4** sont très analogues et ne se différencient que par la présence de molécules d'acétonitrile dans la structure de **4**. Ainsi, pour des problèmes techniques d'enregistrement et des raisons de simplicité, seule la structure de **4** sera décrite dans cette partie.

Les dérivés dinucléaires $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$ (**3**) et $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})\text{Cl}_2(\text{tcnsme})_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) cristallisent dans le même groupe d'espace P-1 du système triclinique et présentent des structures moléculaires discrètes.

L'unité asymétrique du dérivé **4** (Figure 1) comporte un cation métallique Cu(II), un ligand organique tcnsme, un atome de chlore, deux molécules d'acétonitrile, tous situés sur des positions générales, ainsi qu'une molécule de tpbd et une autre d'acétonitrile centrées sur des positions spéciales.

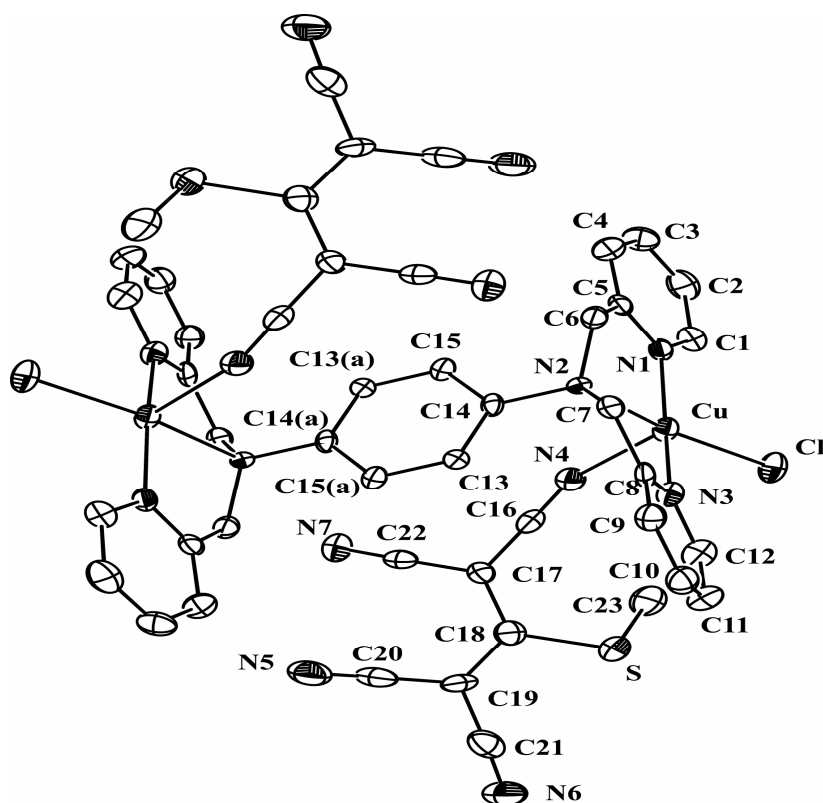


Figure 1. Structure moléculaire de l'entité dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ (les molécules CH_3CN ont été omises pour raison de clarté).
Position équivalente : (a) : $(-x+1, -y, -z+1)$.

L'ion métallique présente un environnement [CuN₄Cl] de type pyramide à base carrée déformé ($\tau = 0,12$) généré à partir d'un plan équatorial comprenant trois atomes d'azote (N1, N2, N3) appartenant au ligand tpbd et un ion chlorure Cl⁻; la position axiale implique l'atome d'azote N4 provenant des groupements CN de l'anion tcnsme⁻.

L'examen des différentes distances métal–ligand révèle que l'origine de la déformation du polyèdre de coordination réside essentiellement dans la longueur de liaison apicale Cu–N₄ (2,323(4) Å) nettement supérieure aux quatre longueurs de liaisons du plan équatorial (Cu–N_{équatorial} = 1,964(3)–2,132(3) Å et Cu–Cl = 2,276(3) Å ; Tableau 2). Les distances équatoriales Cu–N_{pyridine} comprises entre 1,964(3) et 1,967(3) Å, sont proches de celles observées dans d'autres complexes dinucléaires à base du ligand tpbd.^[24] Cependant, elles sont significativement plus courtes que celles des liaisons Cu–N_{amine} (2,132(3) Å) et Cu–N_{polynitrile} (2,323(4) Å). De plus, la distance N_{amine}–C_{aromatique} (N2–C14) est plus courte (écart ~ 0,03 Å) que celle observée pour le ligand tpbd non coordonné (1,481 (6) Å).^[24] Le tableau 2 rassemble les longueurs et angles de liaison principaux de la sphère de coordination du dérivé 4.

Tableau 2. Longueurs et angles de liaison Principaux dans le dérivé 4.

Complexe 4	Distances (Å)		Angles (°)	
	Cu–N1	1,967(3)	N1–Cu–Cl	96,26(10)
	Cu–N2	2,132(3)	N2–Cu–N3	82,46(13)
	Cu–N3	1,964(3)	N2–Cu–N4	98,70(11)
	Cu–N4	2,323(4)	N2–Cu–Cl	169,51(8)
	Cu–Cl	2,276(3)	N3–Cu–N4	95,95(13)
	Angles (°)		N3–Cu–Cl	95,39(11)
	N1–Cu–N2	83,62(13)	N4–Cu–Cl	91,73(9)
	N1–Cu–N3	162,09(14)	$\tau = 0,12$	
	N1–Cu–N4	97,25(13)		

Dans ce dérivé l'amine tertiaire N2 est relativement plane avec une déviation maximale de 0,15 Å par rapport au plan moyen correspondant.

La géométrie du ligand tcnsme^- (Figure 2) déjà étudiée précédemment (Cf. Chapitre II) est très similaire à celle de tcnoet^- :^[25] Les trois atomes centraux du ligand tcnsme^- C17, C18 et C19 présentent une hybridation sp^2 mise en évidence par la somme des angles de liaisons autour de chaque atome ($360,1^\circ$, $360,1^\circ$ et 360° ; Tableau 3). Il y a deux autres indications de délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone centraux. Premièrement, les distances C—C (Tableau 3) sont plus longues que les distances C=C normales et proches de celles du benzène. Deuxièmement, la distance C18—S est plus courte que la distance C23—S (Tableau 3). Ces données démontrent clairement la forte délocalisation dans l'anion tcnsme^- .

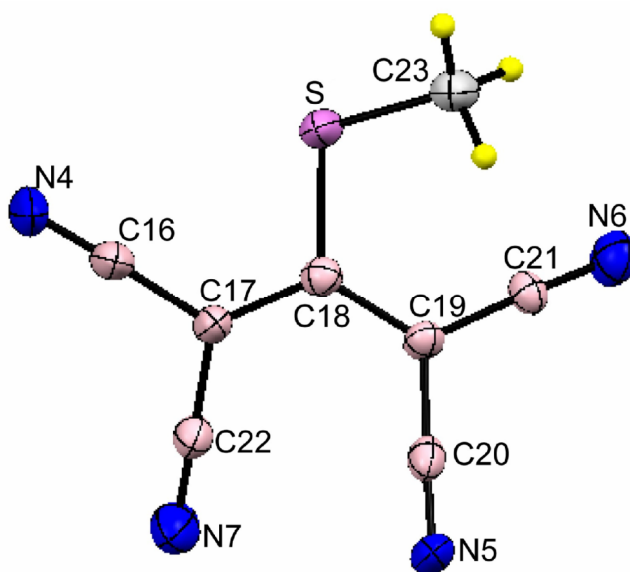


Figure 2. Structure du ligand tcnsme^- dans le complexe **4**.

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison du ligand *tcnsme*⁻ dans le complexe **4** à température ambiante.

Distance (Å)		Distance (Å)		Angle (°)	
C16–N4	1,155(5)	C21–N6	1,148(6)	C19–C18–S	115,3(3)
C16–C17	1,406(6)	C22–N7	1,154(5)	C17–C18–S	121,1(3)
C17–C18	1,406(6)	C23–S	1,793(5)	C18–C19–C20	122,2(4)
C17–C22	1,421(5)	Angle (°)		C18–C19–C21	121,8(4)
C18–C19	1,401(6)	N4–C16–C17	179,0(5)	C20–C19–C21	116,0(4)
C18–S	1,751(4)	C18–C17–C16	122,6(3)	N5–C20–C19	179,0(5)
C19–C20	1,422(6)	C18–C17–C22	122,5(3)	N6–C21–C19	177,4(5)
C19–C21	1,424(8)	C16–C17–C22	115,0(4)	N7–C22–C17	177,8(4)
C20–N5	1,137(6)	C19–C18–C17	123,7(4)	C18–S–C23	103,9(2)

La structure du ligand *tpbd* confère au complexe **4** une structure dinucléaire (Figure 1). Un examen plus fin de l'environnement des cations métalliques révèle une interaction intermoléculaire à travers les atomes de chlore. Ainsi, les cations Cu(II) de chaque dimère se trouvent liés à des atomes de chlore appartenant au dimère adjacent (Cu...Cl: 3,452(2) Å); ceci confère au cation métallique une géométrie octaédrique déformée et génère ainsi des chaînes infinies de formule [Cu₂(*tpbd*)(*tcnsme*)₂Cl₂]_n (Figure 3).

Les distances issues des recouvrements entre les cycles pyridines et les cycles aromatiques (Figure 4) sont de 4,91 et 5,85 Å respectivement. Ces valeurs sont plus grandes que celles habituellement attribuées à des interactions de type « π-π ».

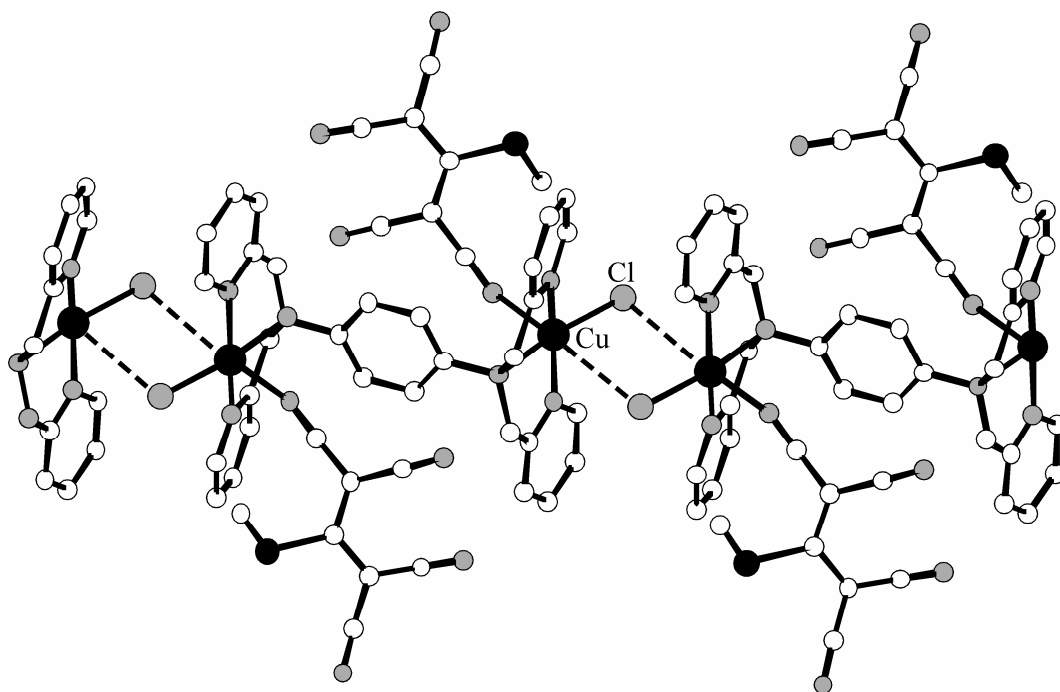


Figure 3. Structure monodimensionnelle du dérivé **4**.
(les molécules CH_3CN ont été omises pour plus de clarté).

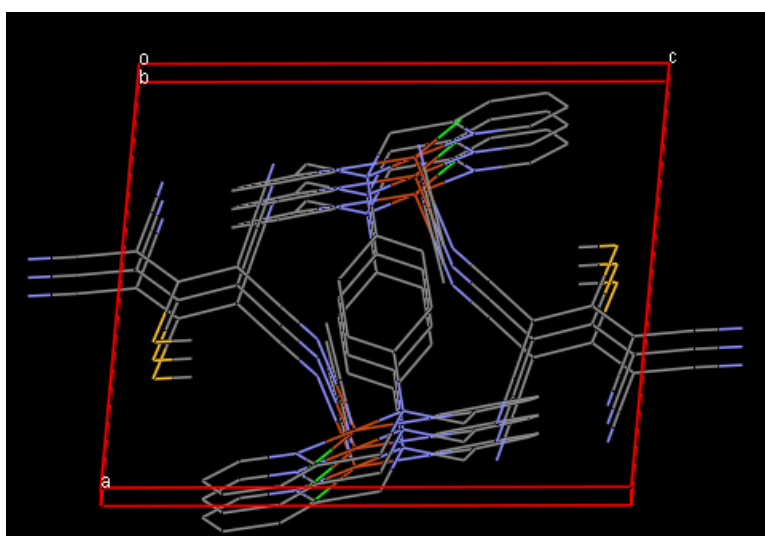


Figure 4. Vue en perspective de **4** dans le plan ac .
(les molécules CH_3CN ont été omises pour raison de clarté).

L'étude des distances métal–métal dans la structure du complexe **4** indique que les distances Cu---Cu sont de deux types (Figure 5) :

- d'une part celles imposées par le ligand tpbd et dont les distances Cu---Cu sont de 8,289(1) Å.
- et d'autre part celles faisant intervenir les ponts chlorure existant entre les molécules adjacentes et dont les distances Cu---Cu sont de 4,166(1) Å.

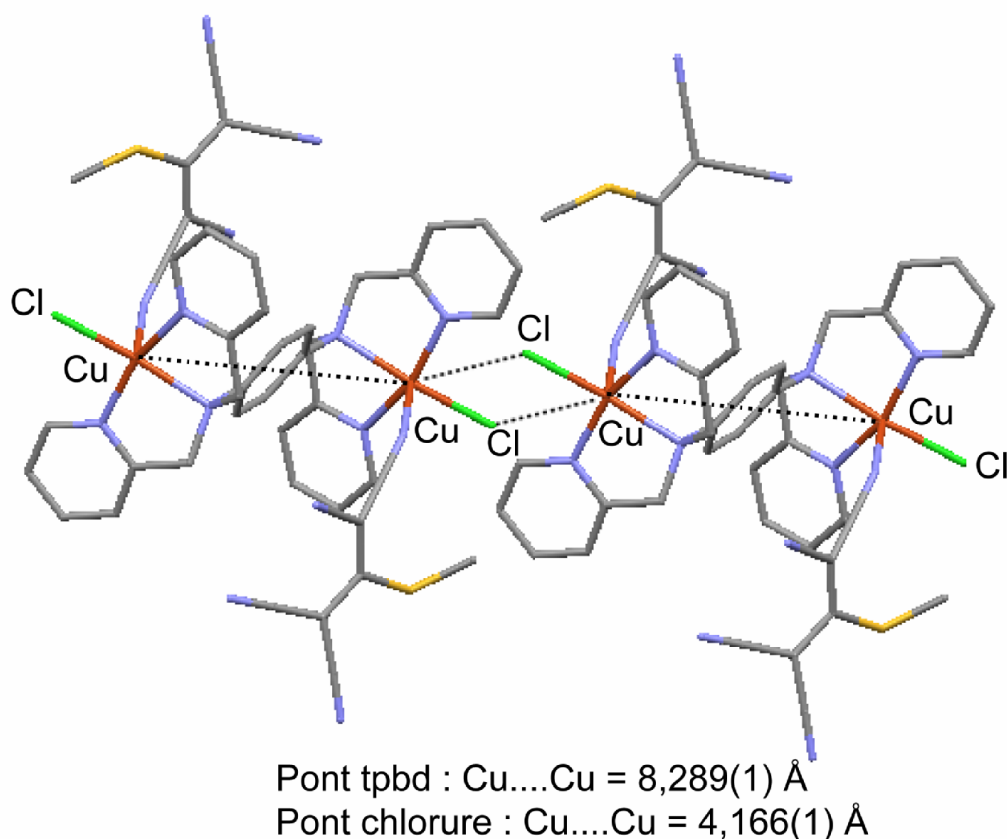


Figure 5. Représentation des distances Cu---Cu (en pointillés) intra et intermoléculaires dans le dérivé **4**. (les molécules CH₃CN ont été omises pour raison de clarté).

Cependant, la longue distance intramoléculaire Cu---Cu (8,289(1) Å), imposée par le ligand tpbd, est largement plus longue que celle observée entre les molécules adjacentes à travers les ponts chlore (4,166(1) Å).

Par ailleurs, l'examen des distances interchaînes révèle l'existence de ponts hydrogène de type C—H...Cl de force faible^[26] assurant la cohésion entre les chaînes monodimensionnelles infinies générés à travers les ponts chlore (Figures 6 et 7). Ces ponts hydrogène confèrent à ce matériau un caractère tridimensionnel (Tableau 4).

Tableau 4. Longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène dans le complexe **4**.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C1—H1...Cl	0,93	2,72	3,275(5)	118,8
C6—H6A...Cl ⁽ⁱ⁾	0,97	2,76	3,453(4)	128,9
C7—H7A...Cl ⁽ⁱ⁾	0,97	2,78	3,512(4)	132,8
C12—H12...Cl	0,93	2,79	3,273(5)	113,3

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

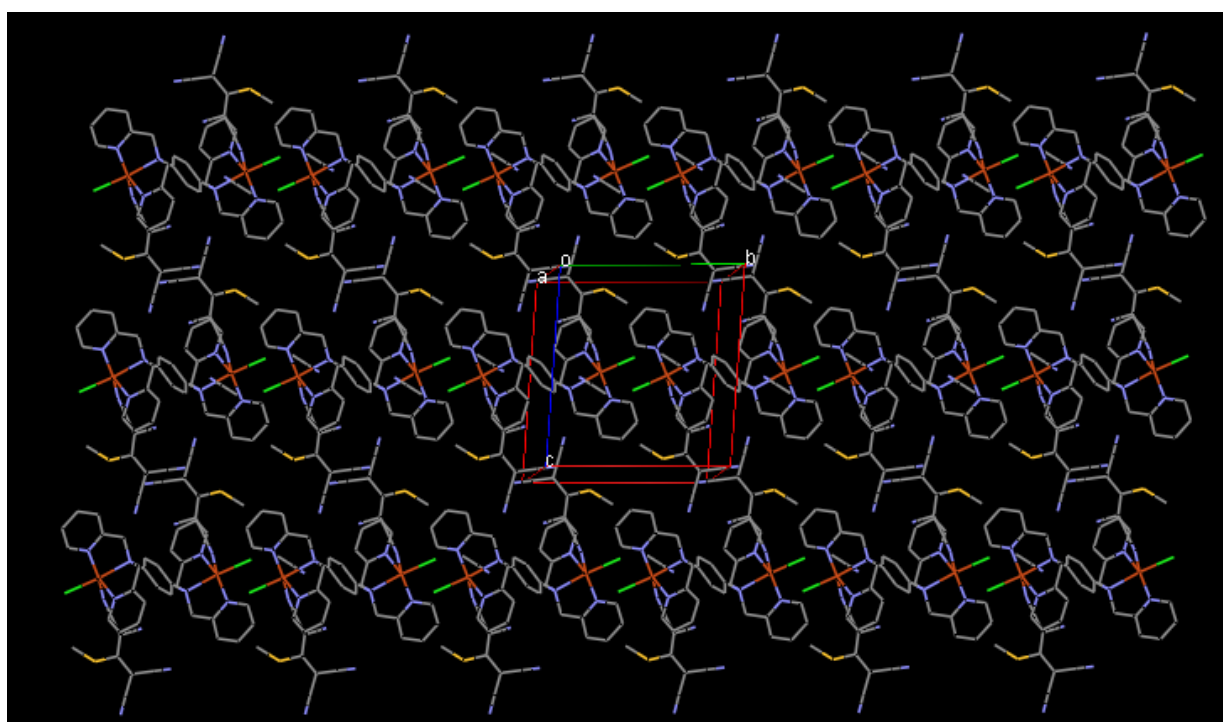


Figure 6. Représentation des chaînes $[Cu_2(tpbd)(tcnsme)_2Cl_2]_n$ dans le plan bc. (les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

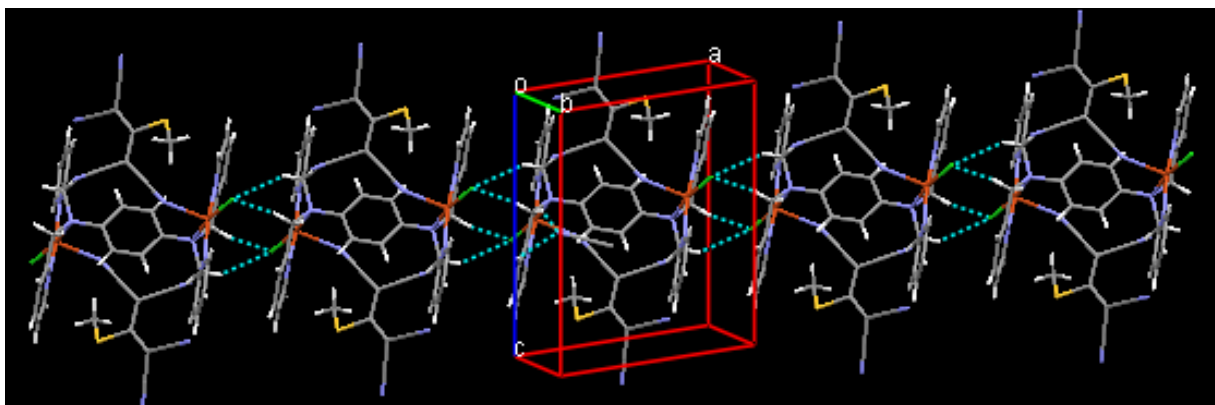
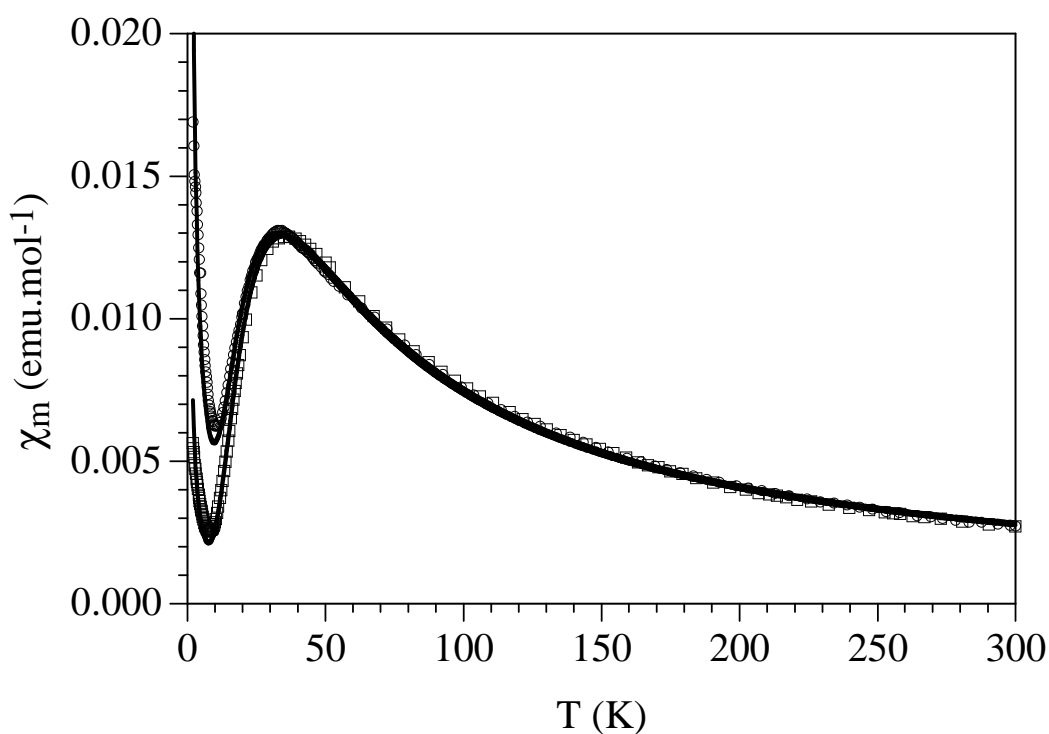


Figure 7. Représentation des liaisons hydrogène C—H---Cl (en pointillées) assurant la jonction entr les chaines infinies [Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂]_n dans le plan ac.

III-5. Propriétés magnétiques des dérivés 3 et 4 :

Les mesures de susceptibilité magnétique des composés dinucléaires **3** et **4** sont représentées sur la figure 8 sous la forme de courbes de χ_m en fonction de la température T dans l'intervalle 2-300 K. χ_m étant la susceptibilité magnétique molaire.

En accord avec les observations structurales, les deux dérivés présentent le même type de comportement magnétique dans l'intervalle de température étudié (2-300 K). Le maximum en χ_m observé aux environs de 45 K, pour les deux dérivés, indique la présence de fortes interactions antiferromagnétiques entre les cations métalliques Cu(II). En dessous de 12 K, l'augmentation de χ_m suggère la présence d'impuretés paramagnétiques dans les deux composés **3** et **4**.



*Figure 8. Variation thermique de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour **3** (O) et **4** (□).*

III-5.1. Relations structure–propriétés magnétiques :

La structure monodimensionnelle de **3** et de **4** décrite dans cette partie est générée à partir de deux types de ponts ; le pont imposé par le ligand tpbd (Cf. Description de la structure de **4**) et le double pont chloro asymétrique faisant intervenir des liaisons Cu--Cl très longues (3,452(2) Å). Ainsi, malgré une distance Cu--Cu relativement courte (4,166(1) Å), on peut logiquement négliger la transmission d'effets électroniques *via* ce ligand chloro. Ces informations structurales nous ont ainsi amenés à modéliser les données expérimentales des deux dérivés à partir d'un modèle de dimère ne prenant en compte que les interactions à travers le ligand tpbd. Ce modèle est corrigé par l'introduction d'un paramètre supplémentaire (ρ) qui tient compte des impuretés paramagnétiques.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec : $g = 2,096$, $J = -19,7 \text{ cm}^{-1}$ et $\rho = 0,100$ pour **3** et $g = 2,167$, $J = -19,7 \text{ cm}^{-1}$ et $\rho = 0,035$ pour **4**. On peut remarquer la valeur anormalement élevée des impuretés trouvées dans le composé **3**; ceci peut s'expliquer par la faible quantité de produit utilisée lors des mesures de susceptibilité magnétique. Cependant, les valeurs équivalentes des constantes d'échanges calculées prouvent la bonne validité du modèle utilisé ($-19,7 \text{ cm}^{-1}$ pour **3** et $-19,7 \text{ cm}^{-1}$ pour **4**).

Afin de vérifier l'hypothèse de la présence d'impuretés paramagnétiques dans ces deux composés, une nouvelle modélisation a été réalisée dans le domaine de température 2-100 K (Figure 9) en considérant le même modèle mais cette fois-ci sans la contribution des impuretés paramagnétiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour $g = 2,167$ et $J = -18,8 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs, similaires à celles obtenues précédemment, confirment que l'augmentation de χ_m en dessous de 12 K est bien attribuable à des impuretés paramagnétiques.

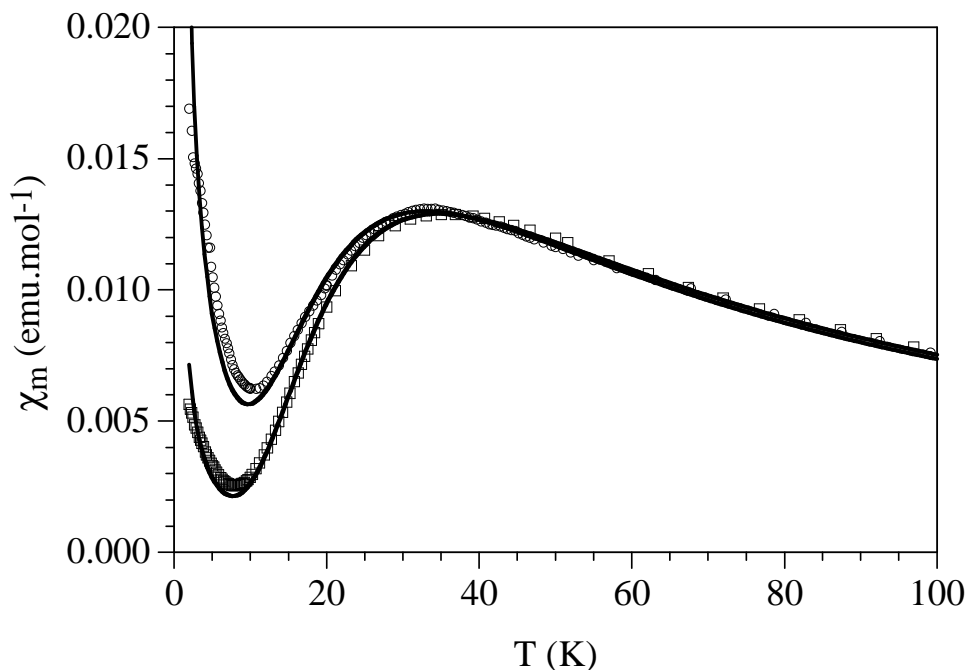


Figure 9. Variation thermique de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans le domaine 2-100 K pour **3** (O) et **4** (□).

III-6. Conclusion :

Les deux dérivés présentés dans ce chapitre constituent les premiers systèmes mixtes faisant intervenir un ligand polynitrile et le co-ligand neutre tpbd. L'étude des structures dinucléaires **3** et **4** a montré, pour la première fois, que le ligand tpbd permet la transmission d'effets électroniques très importants entre des cations métalliques distant de plus de 8 Å. Ainsi, la réactivité de ce ligand vis-à-vis du Fe(II), pourrait nous permettre de stabiliser les premiers matériaux moléculaires présentant deux propriétés différentes (interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques/transition de spin). Ce type de combinaison de propriétés pourrait générer des propriétés nouvelles dans le domaine de l'électronique moléculaire.

III-7. Partie expérimentale :

III-7.1. Synthèse du sel 1,1,3,3-tetracyano-2-méthylsulfanylpropénide de potassium Ktcnsme :

Cet anion a été synthétisé en suivant la procédure décrite par Midelton^[1] et modifiée par F. Setifi et J. Y. Salaün : voir partie expérimentale du chapitre II.

Le ligand N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènediamine (tpbd) a été synthétisé selon la bibliographie.^[24]

III-7.2. Synthèses des dérivés 3 et 4 :

III-7.2.1. Synthèse du précurseur [Cu₂(tpbd)Cl₄] :

À une solution méthanolique (10 ml) de chlorure de cuivre (II) dihydraté (71,6 mg, 0,42 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution méthanolique (20 ml) de N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènediamine (tpbd ; 100 mg, 0,21 mmol). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation jusqu'à formation d'un précipité vert. Après filtration, une poudre verte de [Cu₂(tpbd)Cl₄] a été récupérée, lavée avec MeOH et séchée sous vide.

Données infrarouge (ν en cm⁻¹) : 3411 L, 3068 f, 2914 f, 2362 f, 2337 f, 1607 F, 1570 f, 1507 F, 1474 m, 1459 f, 1442 F, 1314 f, 1280 m, 1189 m, 1152 m, 1095 m, 1054 m, 1032 f, 962 f, 835 f, 799 m, 781 F, 763 F, 745 f, 671 f, 652 f, 573 f, 521 f, 475 f, 433 m, 303 f. (L : large ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible).

II-7.2.2. Synthèse de [Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂] (3) et [Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂].5CH₃CN (4) :

À une solution aqueuse préalablement dégazée (20 ml) de Cu₂(tpbd)Cl₄ (100 mg, 0,21 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement et sous atmosphère contrôlée, une solution aqueuse (10 ml) préalablement dégazée du sel de polynitrile Ktcnsme (95 mg, 0,42 mmol). Un précipité vert apparaît alors instantanément. Ce dernier a été récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide.

La recristallisation de cette poudre verte dans un mélange ACN / MeOH (3 / 1) à la température de -32°C nous a conduit à des monocristaux verts du dérivé **4**. Une recristallisation dans du méthanol conduit à des monocristaux verts de **3**. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données infrarouge (ν en cm^{-1}) pour le composé 3 : 3440 L, 2933 f, 2361 f, 2347 f, 2232m, 2193 F, 1653 f, 1611 m, 1575 f, 1445 F, 1334 f, 1314 f, 1286 f, 1189 f, 1159 f, 1086 f, 1056 f, 1022 f, 831 f, 767 m, 744 f, 668 f, 572 f, 525 f, 479 f, 425 f. (L : large ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible).

Données infrarouge (ν en cm^{-1}) pour le composé 4 : 3435 L, 3074 f, 2961 f, 2922 f, 2230m, 2196 F, 1610 m, 1575 f, 1515 f, 1502 m, 1452 F, 1355 f, 1333 f, 1313 f, 1286 m, 1240 f, 1193 f, 1157 f, 1116 f, 1093 f, 1056 m, 1033 m, 972 f, 831 m, 820 f, 785 m, 769 m, 744 f, 653 f, 571 f, 522 f, 478 f, 423 f, 280 f. (L : large ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible).

II-8. Références :

- [1] Middleton, W. J.; Little, E. L.; Coffman, D. D.; Engelhardt, V. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2775; Webster, O. W.; Mahler, W.; Benson, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3678; Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3374; Cairns, T. L.; McKusick, B. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1961**, *73*, 520.
- [2] Kaim, W.; Moscherosch, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157; Fatiadi, A. J. *Synthesis.* **1987**, 959; Fatiadi, A. J. *Synthesis.* **1987**, 749; Rieger, P. H.; Bernal, I.; Reinmuth, W. H.; Fraenkel, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 683; Mazur, U.; Hipps, K. W. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4641; Hipps, K. W.; Geiser, U.; Mazur, U.; Willett, R. D. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2498.
- [3] Dunbar, K. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1659; Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 563; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 385.
- [4] Gross, R.; Kaim, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 251; Moscherosch, M.; Waldhör, E.; Binder, H.; Kaim, W.; Fiedler, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4326.
- [5] Manriquez, J. M.; Gordon, T. Y.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science.* **1991**, *252*, 1415; Rockenbauer, A.; Speier, G.; Szabó, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, *201*, 5; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Chem. Commun.* **1998**, 1319; Dhar, D. N. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 611; Rittenberg, D. K.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *Dalton Trans.* **2000**, 3939.
- [6] O'Kane, S. A.; Clérac, R.; Zhao, H.; Ouyang, X.; Galán-Mascarós, J. R.; Heintz, R.; Dunbar, K. R. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 159; Zhao, H.; Heintz, R. A.; Ouyang, X.; Dunbar, K. R.; Campana, C.; Rogers, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 736; Heintz, R. A.; Zhao, H.; Ouyang, X.; Grandinetti, G.; Cowen, G. J.; Dunbar, K. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 144; Shilds, L. J. *Chem. Soc. Faraday Trans 2.* **1985**, *81*, 1.
- [7] Kato, R.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5224; Sinzger, K.; Hünig, S.; Jopp, M.; Bauer, D.; Bietsch, W.; von Schütz, J. U.; Wolf, H. C.; Kremer, R. K.; Metzenthin, T.; Bau, R.; Khan, S. I.; Lindbaum, A.; Lengauer, C. L.; Tillmanns, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7696; Kato, R.; Kobayashi, H.;

- Kobayashi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5224; Aumüller, A.; Hünig, S.; *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142.
- [8] Kmety, C. R.; Huang, Q. Z.; Lynn, J. W.; Erwin, R. W.; Manson, J. L.; McCall, S.; Crow, J. E.; Stevensen, K. L.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. B.* **2000**, *62*, 5576; Kurmoo, M.; Kepert, C. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *334*, 693; Kurmoo, M.; Kepert, C. J. *New J. Chem.* **1998**, 1515; Kmety, C. R.; Manson, J. L.; Huang, Q. Z.; Lynn, J. W.; Erwin, R. W.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *334*, 631; Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2552; Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Huang, Q. Z.; Lynn, J. W.; Bendele, G.; Pagola, S.; Stephens, P. W.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2552; Batten, S. R.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Robson, R. *Chem. Commun.* **1998**, 439; Britton, D.; Chow, Y. M.; Britton, D. *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 697; Britton, D. *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 2297; Jensen, P.; Price, D. J.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3186; Chow, Y. M.; Britton, D. *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 1934; Potocnák, I.; Dunaj-Jurco, M.; Miklos, D.; Jäger, L. *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1653.
- [9] Manson, J. L.; Ressouche, E.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1135; Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 636; Enemark, J. H.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1516; Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Chem. Commun.* **1991**, 445; Manson, J. L.; Campana, C.; Miller, J. S. *Chem. Commun.* **1998**, 251; Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3432; Konnert, J.; Britton, D. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1193; Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *New J. Chem.* **1998**, 173; Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 156; Kozisek, J.; Hvastijova, M.; Kohout, J.; Mrozinski, J.; Köhler, H. *Dalton Trans.* **1991**, 1773; Hvastijova, M.; Kozisek, J.; Kohout, J.; Jäger, L.; Fuess, H. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 276; Britton, D.; Chow, Y. M. *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 1539.
- [10] Bekoe, D. A.; Gantzel, P. K.; Trueblood, K. N. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 657; Sakanoue, S.; Tamamura, T.; Kusabayashi, S.; Mikawa, H.; Kasai, N.; Kakudo, M.; Kuroda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2407; Sakanoue, S.; Yasuoka, N.; Kasai, N.;

- Kakudo, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *Organometallics*. **1989**, *8*, 593; Nakamura, K.; Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3300; Jäger, L.; Tretner, C.; Hartung, H.; Biedermann, M. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1007; Triki, S.; Sala Pala, J.; Decoster, M.; Molinié, P.; Toupet, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 113; Decoster, M.; Guerchais, J. E.; Le Mest, Y.; Sala Pala, J.; Triki, S.; Toupet, L. *Polyhedron*. **1996**, *15*, 195.
- [11] Decoster, M. *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale*, **1994**.
- [12] Kremer, C.; Melián, C.; Torres, J.; Juanicó, M. P.; Lamas, C.; Pezaroglo, H.; Manta, E.; Schumann, H.; Pickardt, J.; Girgsdies, F.; Ventura, O. N.; Lloret, F. *Inorg. Chim. Acta*. **2001**, *314*, 83.
- [13] Thétiot, F.; Triki, S.; Sala Pala, J.; Gómez-García, C. J. *Dalton Trans.* **2002**, 1687.
- [14] Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201; Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Science*. **1988**, *240*, 40; Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 114.
- [15] Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Epstein, A. J.; Bigelow, R. W.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M. *Chem. Commun.* **1986**, 1026; Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Rommelmann, H.; Chittipeddi, S. R.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769; Manriquez, J. M.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C.; Fagan, P. J.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 527; Dixon, D. A.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3656.
- [16] Reis, A. H.; Preston, L. D.; Williams, J. M.; Peterson, S. W.; Candela, G. A.; Swartzendruber, L. J.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2756; Miller, J. S.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Dixon, D. A.; Preston, L. D.; Reis, A. H.; Gebert, E.; Extine, M.; Troup, J.; Epstein, A. J.; Ward, M. D. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4344; Lequan, R. M.; Lequan, M.; Jaouen, G.; Ouahab, L.; Batail, P.; Padiou, J.; Sutherland, R. G. *Chem. Commun.* **1985**, 116; Goldberg, S. Z.; Eisenberg, R.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5173; Broderick, W. E.; Thompson, J. A.; Day, E. P.; Hoffman, B. M. *Science*. **1990**, *249*, 401; Ferraris, J.; Cowan, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.

- [17] Miller, J. S.; Glatzhofer, D. T.; O'hare, D. M.; Reiff, W. M.; Chacraborty, A.; Epstein, A. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2930.
- [18] 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.
- [19] Sheldrick, G. M. *University of Göttingen. Germany.* **1997**.
- [20] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [21] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [22] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453.
- [23] Brandenburg, K.; Berndt, M. *Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization, 3.0 ed.*; Crystal Impact : Postfach 1251, D-53002 Bonn. Germany.
- [24] Buchen, T.; Hazell, A.; Jessen, L.; McKenzie, C. J.; Nielsen, L. P.; Pedersen, J. Z.; Schollmeyer, D. *Dalton Trans.* **1997**, 2697.
- [25] Thétiot, F.; Triki, S.; Sala Pala, J. *Polyhedron.* **2003**, *22*, 1837.
- [26] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.

Chapitre IV

Etudes Structurales et Magnétiques des Systèmes :

$[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ et $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnopr})_2]_2(\text{fum})$

IV-1. Introduction :

Au cours des dernières années, de grands efforts ont été consacrés à la synthèse de nouveaux ligands potentiellement coordinants dans le but d'obtenir une dimension plus élevée qui engendrerait des interactions magnétiques plus fortes^[1] ainsi que des propriétés catalytiques.^[2] Parmi ces ligands, les deux types les plus utilisés sont les carboxylates et les polynitrile puisqu'ils jouissent d'un grand nombre de modes de coordination.^[3] Par ailleurs, l'association de ces ligands à des co-ligands aromatiques comme 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy), bipyrimidine (bpym), terpyridine (terpy) ou encore la phénanthroline (phen), susceptible de conduire à des aimants moléculaires est beaucoup moins utilisé.

Dans le cas de l'adipate (anion $\text{adip}^{2-} = \text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2^{2-}$) certains systèmes binaires "M^{II}-adip" ou ternaires M^{II}- ou M^{III}-adip-L (M^{II} = Fe^{II}, Mn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}; M^{III} = La^{III}, Eu^{III}; L = imidazol, 4,4'-bpy, 2,2'-bpy, o-phen)^[4-8] ont été rapportés. Certains d'entre eux présentent des propriétés magnétiques originales ou des propriétés de photoluminescence intéressantes. Dans ces dérivés, les modes de coordination des deux fonctions carboxylate de l'adipate sont à l'origine de la transmission des effets électroniques entre les centres métalliques mais la présence d'une chaîne aliphatique ($-(\text{CH}_2)_4-$) entre ces deux fonctions empêche la transmission d'effets électroniques plus importants. Ainsi, pour concevoir des matériaux moléculaires présentant des interactions magnétiques plus importantes, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de l'anion fumarate dont les deux fonctions sont séparées par le groupement " $-\text{CH}=\text{CH}-$ ", moins flexible que celui de l'adipate, mais susceptible de transmettre des interactions magnétiques entre les porteurs de spin.

Dans ce contexte, nous avons voulu mettre en exergue le rôle d'un second co-ligand neutre (2,2'-bipyridine), en plus d'un ligand carboxylate (fumarate) et en présence d'un anion polynitrile (tcnopr ; 1,1,3,3-tétracyano-2-propanoxypropylène), sur les propriétés structurales et physiques. Ceci nous a conduits à deux nouvelles phases cristallines de formules : $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ (**5**) et $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnopr})_2]_2$.

(fum) (6). Les synthèses, caractérisations, études structurales et propriétés magnétiques de ces deux dérivés seront discutées dans ce chapitre.

IV-2. Synthèses et caractérisations par spectroscopie infrarouge :

IV-2.1. Synthèses des dérivés 5 et 6 :

Les composés $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ (5) et $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnopr})_2]_2(\text{fum})$ (6) ont été obtenus en suivant le même protocole opératoire : à une solution alcoolique de bromure de cuivre (II) est additionnée, progressivement, une solution alcoolique de bpy. Après agitation, une solution aqueuse d'acide fumarique est alors ajoutée. Le mélange résultant est ensuite traité par une solution de soude 1M et une solution aqueuse contenant le sel de polynitrile Ktcnopr. La solution résultante est alors filtrée et le filtrat est évaporé lentement, à température ambiante. Au bout de plusieurs semaines, des cristaux verts de 5 sont obtenus.

Le dérivé 6 a été obtenu de la même manière mais en utilisant le chlorure de cuivre (II) dihydraté à la place du sel de bromure et en chauffant à 50°C pendant 30 minutes.

Les procédures de synthèse détaillées de l'anion Ktcnopr et des composés 5 et 6 sont décrites dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre.

IV-2.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

Les spectres de spectroscopie infrarouge des dérivés 5 et 6 (Cf. partie expérimentale) présentent des bandes situées autour de 2208-2201 cm^{-1} et 2237-2206 cm^{-1} respectivement ; elles sont attribuables aux groupements CN de l'anion tcnopr. La position de la première bande est quasi identique à celle observée sur le spectre du sel Ktcnopr dans lequel l'anion polynitrile n'est pas ou peu coordonné (ν_{CN} : 2204 cm^{-1}). La seconde bande est décalée vers des nombres d'onde plus élevés. Ces observations sont synonymes de présence de groupements —CN non coordonnés dans 5 et coordonnés dans 6. Ceci a été clairement confirmée par les études structurales, déterminées par diffraction de rayons X sur monocristal (Cf. descriptions de structures cristallines).

En ce qui concerne le ligand bipy, sa présence se traduit en infrarouge par la présence d'une bande intense vers 757 cm^{-1} . Des bandes d'intensité similaire ont été observées vers 771 cm^{-1} pour le composé **5** et vers 779 cm^{-1} pour le composé **6** ; les valeurs plus élevées de ces nombres d'onde tendent à indiquer que la bipyridine est coordonnée dans ces deux complexes. Quant au ligand fumarate, le spectre du fumarate présente une bande intense vers 1589 cm^{-1} attribuable aux fonctions carboxylate. Des bandes similaires ont été observées vers 1585 cm^{-1} et 1578 cm^{-1} pour les dérivés **5** et **6** respectivement.

IV-3. Caractérisations structurales :

Les dérivés **5** et **6** ont été étudiés par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction). Les structures ont été enregistrées et intégrées grâce aux logiciels CRYSTALS 171.13. Elles ont été résolues en utilisant le programme SIR-97^[9] puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structures avec le programme SHELXL-97,^[10] ces deux programmes se trouvant dans la suite de logiciels WINGX.^[11]

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées au laboratoire à l'aide des logiciels ORTEP,^[12] Mercury,^[13] et Diamond.^[14]

Ainsi, dans le tableau 1 sont présentées pour ces deux dérivés les données cristallographiques les plus pertinentes à température ambiante. Les paramètres de maille, les résultats d'affinement détaillés, la numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les longueurs et angles de liaisons des structures décrites dans ce chapitre sont récapitulés dans l'annexe 2.

Tableau 1. Données structurales et résultats d'affinement les plus pertinents des dérivés **5** et **6** à 298 K.

Complexes	[(Cu(bpy) ₂) ₂ (fum)](tcnopr) ₂ (5)	[(Cu(bpy)) ₂ (OH)(tcnopr) ₂] ₂ (fum) (6)
Formule	C ₃₂ H ₂₄ CuN ₈ O ₃	C ₈₄ H ₆₄ Cu ₄ N ₂₄ O ₁₀
M (g.mol ⁻¹)	632,14	1823,77
Système	Triclinique	Triclinique
G.S, N°	P-1, 2	P-1, 2
a (Å)	8,092(5)	11,231(8)
b (Å)	11,279(5)	12,461(16)
c (Å)	17,144(5)	16,062(19)
α (°)	88,976(5)	67,911(12)
β (°)	78,887(5)	86,863(8)
γ (°)	74,172(5)	81,371(9)
Z	2	1
V (Å ³)	1476,2(12)	2059,6(4)
R _{int}	0,0420	0,0630
^a R1	0,0491	0,0555
^b wR2	0,0983	0,1014
^c G.O.F	0,989	1,015

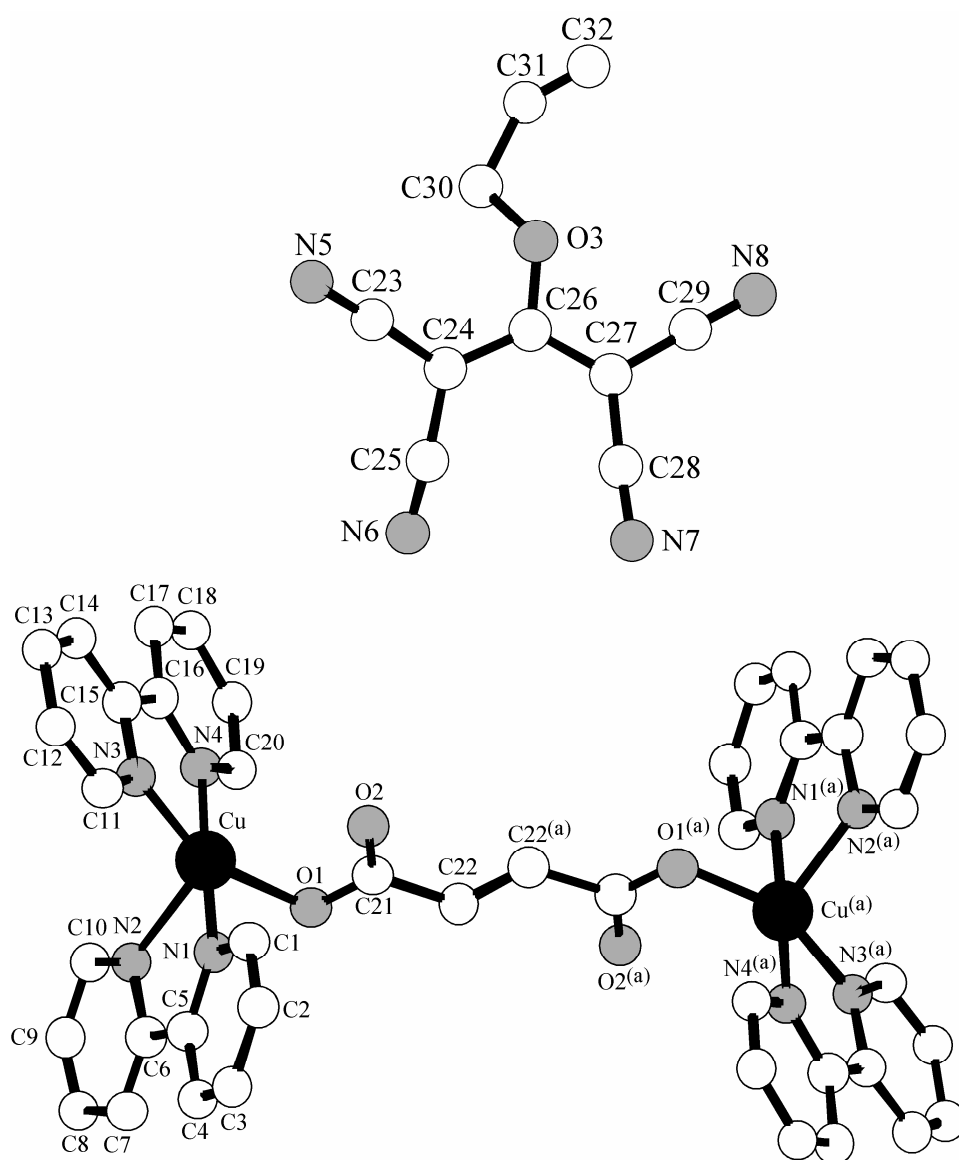
$$^a R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o, \quad ^b wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$$^c G.O.F = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$$

IV-4. Structures moléculaires :

IV-4.1. Description de la structure cristalline du dérivé 5 :

Le dérivé $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ (5) cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. L'unité asymétrique de ce complexe est représentée sur la Figure 1. Elle comporte un ion métallique Cu(II), deux ligands bipyridine et un ligand organique tcnopr, tous situés sur des positions générales, et un anion fumarate centré sur une position spéciale. Cette unité asymétrique conduit à la formule $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$.



*Figure 1. Structure de 5 : vues de l'entité dinucléaire cationique et de l'anion tcnopr.
Position équivalente : (a) : $(-x, -y+1, -z)$.*

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Cu(II), de type [CuN₄O], présente une géométrie pyramidale à base carrée déformée avec un indice de trigonométrie τ de 0,36. Ce polyèdre est généré à partir d'un plan équatorial (CuN₃O), comprenant trois atomes d'azote (N1, N3, N4) appartenant aux deux ligands chélates bpy et un atome d'oxygène (O1) provenant du ligand fumarate ; la position axiale implique l'atome d'azote N2 issu de la bpy. La déformation de ce polyèdre est principalement due à la faible valeur des angles N1–Cu–N2 (78,54(13)°) et N4–Cu–N3 (81,12(14)°) imposée par la coordination du ligand chélate bpy et à la liaison axiale Cu–N2 (2,188(3) Å) nettement plus longue que les quatre liaisons équatoriales (1,992(3)-2,023(3) Å). Les distances équatoriales Cu–N_{équatorial} sont un peu plus longues que la distance Cu–O du même plan. En effet, étant donnée la taille plus grande, de l'atome d'azote en comparaison avec celle de l'atome d'oxygène, ce fait était prévisible. Ces distances sont comparables à celles observées dans les complexes ternaires de type Cu(II)–fumarate–bpy.^[15] Le tableau 2 rassemble les longueurs et angles de liaison principaux de la sphère de coordination du dérivé 5.

Tableau 2. Longueurs et angles de liaison Principaux dans le dérivé 5.

Complexe 5	Distances (Å)		Angles (°)	
	Cu–N1	2,001(3)	N1–Cu–O1	89,22(12)
	Cu–N2	2,188(3)	N2–Cu–N3	113,49(13)
	Cu–N3	2,023(3)	N2–Cu–N4	103,48(13)
	Cu–N4	1,992(3)	N2–Cu–O1	89,88(13)
	Cu–O1	1,996(3)	N3–Cu–N4	81,12(14)
	Angles (°)		N3–Cu–O1	156,44(13)
	N1–Cu–N2	78,54(13)	N4–Cu–O1	90,85(13)
	N1–Cu–N3	98,05(13)	$\tau = 0,36$	
N1–Cu–N4	177,98(14)			

Le ligand fumarate adopte un mode de coordination pontant et symétrique mais seul un oxygène de chaque fonction est coordiné. Ce mode de coordination génère la structure dinucléaire représentée sur la figure 1.

Quant à l'anion polynitrile (tcnopr^-), caractérisé pour la première fois, malgré ses quatre groupements nitrile il n'est pas coordiné. Ceci montre que l'anion fumarate possède un pouvoir coordinant plus important.

La géométrie du ligand tcnopr^- est très similaire à celle de tcnsme^- (Cf. Chapitre II) : Les trois atomes centraux du ligand tcnopr^- (C24, C26, C27 de la figure 2) présentent une hybridation sp^2 mise en évidence par la somme des angles de liaisons autour de chaque atome, dans un intervalle de $359,9$ - $360,0^\circ$ (Tableau 3). Deux autres indications de délocalisation électronique sur les trois atomes de C centraux viennent s'ajouter. Dans un premier temps, les distances C—C (Tableau 3), sont plus longues que les distances C=C normales et proches de celles du benzène. Dans un deuxième temps, la distance C26—O3 ($1,358 \text{ \AA}$) est beaucoup plus courte que la distance C30—O3 ($1,454 \text{ \AA}$) (Tableau 3).

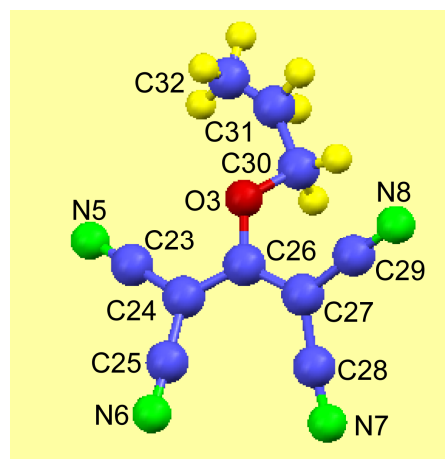


Figure 2. Structure du ligand tcnopr^- dans le complexe 5.

Ces deux indications suggèrent un caractère de multiplicité. Les deux groupements $-\text{C}(\text{CN})_2$ sont des unités planes, (avec une déviation maximale de $0,001 \text{ \AA}$ par rapport au plan moyen). Il existe un angle dièdre entre les deux groupements $-\text{C}(\text{CN})_2$ de $36,4^\circ$ similaire à ceux observés dans le cas des ligands tcnsme^- du complexe 2

et dont les valeurs étaient comprises entre 33,9 et 37°.

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison du ligand tcnopr dans le composé **5** à température ambiante.

Distance (Å)		Distance (Å)		Angle (°)	
C23–N5	1,163(5)	C29–N8	1,153(5)	O3–C26–C27	114,0(4)
C23–C24	1,423(6)	C30–C31	1,443(7)	O3–C26–C24	119,5(4)
C24–C25	1,434(6)	C30–O3	1,454(5)	C27–C26–C24	126,4(4)
C24–C26	1,397(6)	C31–C32	1,093(8)	C26–C27–C28	122,6(4)
C25–N6	1,142(5)	Angle (°)		C26–C27–C29	121,2(4)
C26–O3	1,358(5)	N5–C23–C24	177,7(5)	C28–C27–C29	116,1(4)
C26–C27	1,382(6)	C26–C24–C23	121,3(4)	N7–C28–C27	177,7(5)
C27–C28	1,424(6)	C26–C24–C25	123,5(4)	N8–C29–C27	178,4(5)
C27–C29	1,428(6)	C23–C24–C25	115,2(4)	C31–C30–O3	108,6(4)
C28–N7	1,151(5)	N6–C25–C24	175,8(5)	C32–C31–C30	144,0(8)
Complexe 5				C26–O3–C30	119,7(3)

En définitive, la structure de **5** consiste en un complexe dinucléaire centrosymétrique dans lequel les deux ions métalliques sont reliés par un pont fumarate. La distance Cu---Cu au sein du dimère, de 6.539(1) Å, est du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres dérivés de type Cu(II) – fumarate – Cu(II) (6,325(9) et 6,224(1) Å).^[16,17]

Un examen des distances entre les dimères a montré que ces derniers sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène de type C–H---O et C–H---N (Tableau 4) de force faible^[18] générant ainsi des chaînes monodimensionnelles parallèles comme clairement montré sur la figure 3. Ces ponts hydrogène confèrent au dérivé **5** une structure supramoléculaire.

Tableau 4. Longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène dans le dérivé 5.

D—H---A	D—H (Å)	H---A (Å)	D---A (Å)	D—H---A (°)
C14—H14---O2 ⁽ⁱ⁾	0,83(4)	2,42(4)	3,191(5)	155(4)
C11—H11---N8 ⁽ⁱⁱ⁾	0,99(4)	2,49(4)	3,211(6)	129(3)
C4—H4---N7 ⁽ⁱⁱ⁾	0,92(4)	2,43(4)	3,315(6)	163(3)
C20—H20---O1	0,98(4)	2,46(4)	3,005(5)	115(3)
C22—H22---O2	0,95(4)	2,51(3)	2,859(5)	102(3)

Codes de symétrie : (i) : 1-x, -y, 1-z ; (ii) : 2-x, 1-y, 1-z.

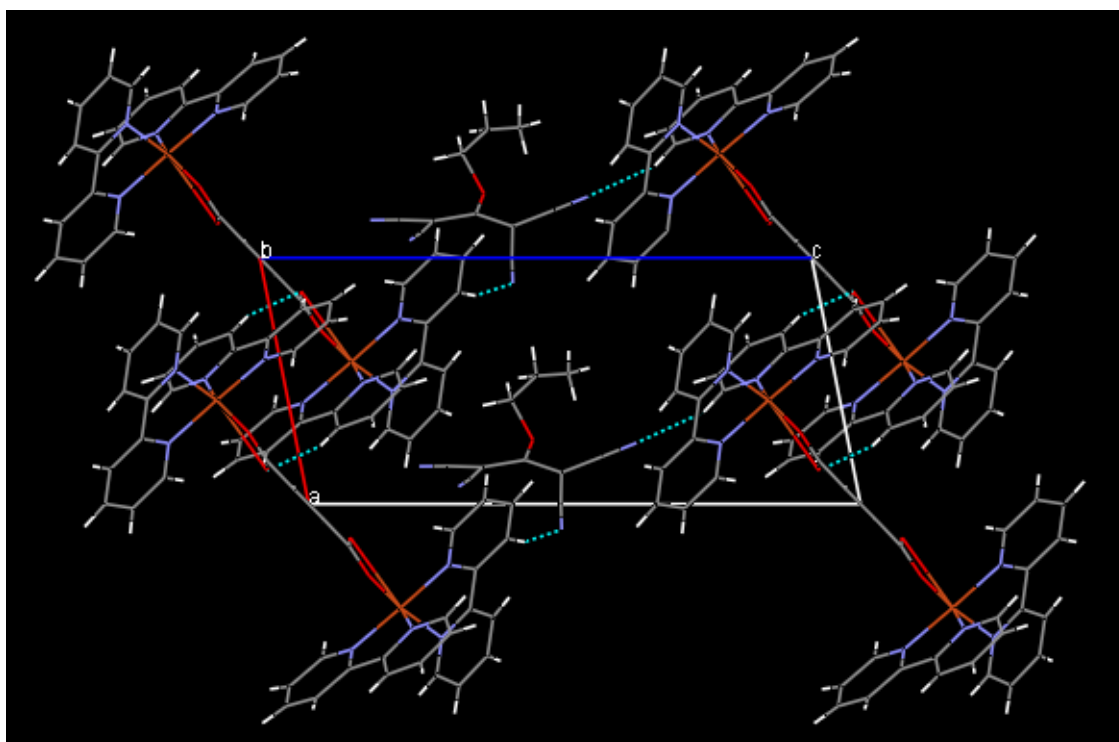


Figure 3. Représentation des interactions intermoléculaires de type hydrogène (en pointillés) dans le complexe 5 sur le plan ac.

IV-4.2. Description de la structure cristalline du dérivé 6 :

L'analyse cristallographique a révélé que le dérivé $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnopr})_2]_2$ (fum) (**6**) cristallise dans le groupe spatial P-1 du système triclinique (Tableau 1). L'unité asymétrique de ce dérivé comprend deux cations métalliques Cu1 et Cu2 cristallographiquement indépendants, deux ligands bipyridine, un anion hydroxyde OH^- et deux anions tcnopr, tous situés sur des positions générales, ainsi qu'un anion fumarate centré sur une position spéciale (Figure 4).

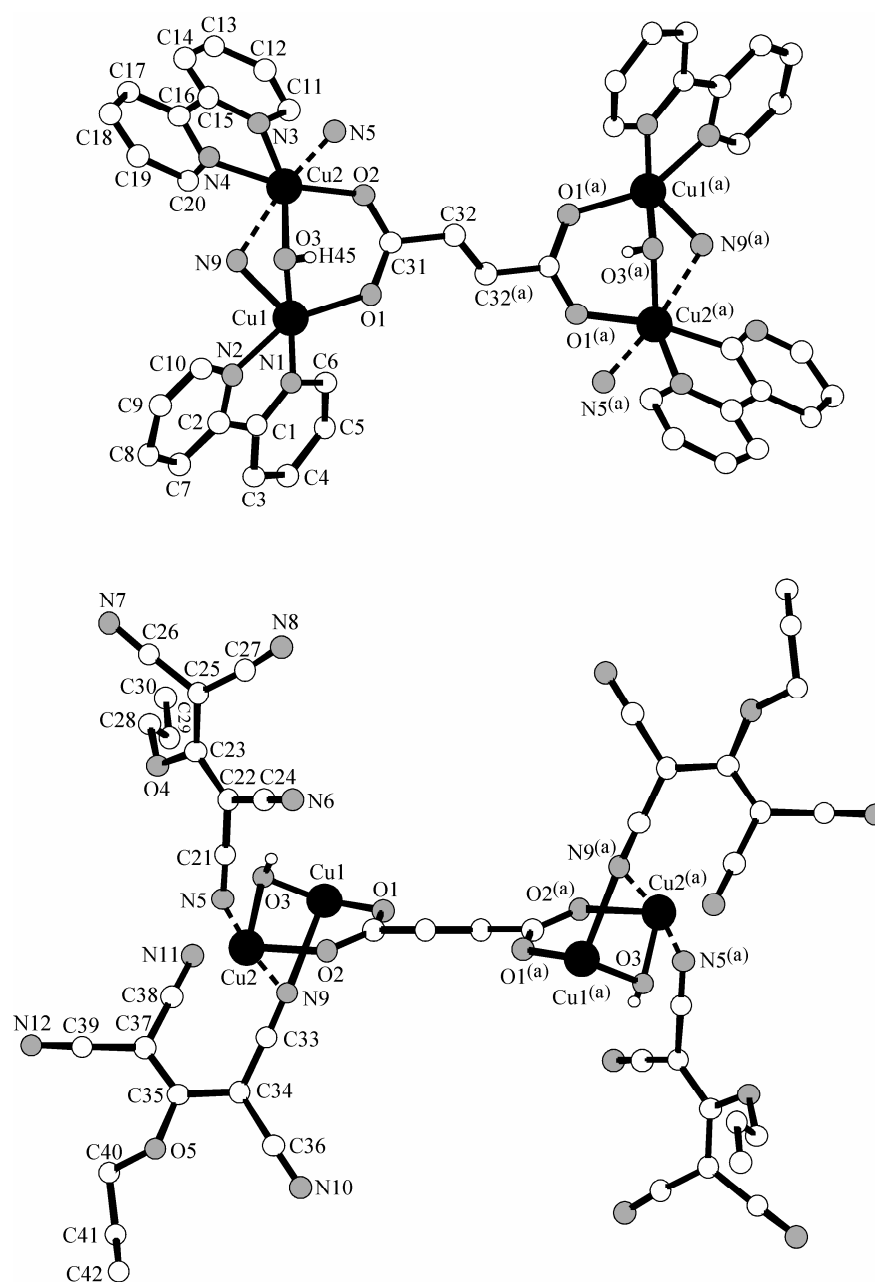


Figure 4. Structure moléculaire du composé **6**.
Position équivalent : (a) : $(-x+1, y, -z+1)$.

Les deux cations métalliques (Cu1 et Cu2) présentent tous deux un environnement CuN3O2 de type pyramide à base carrée déformée incluant deux atomes d'azote appartenant au ligand chélate bipyridine (N1 et N2 pour Cu1; N3 et N4 pour Cu2), un atome d'oxygène issu d'un groupement carboxylate du fumarate (O1 pour Cu1 et O2 pour Cu2), un atome d'oxygène pontant provenant de l'anion hydroxyde OH⁻ (O3) et un atome d'azote du ligand organique tcnopr (N9 pour Cu1 et N5 pour Cu2). La sphère de coordination du centre métallique Cu1 est plus déformée que celle du Cu2, en accord avec les valeurs d'indices de trigonométrie τ de 0,36 pour Cu1 et de 0,18 pour Cu2.

Pour les deux ions métalliques, les liaisons Cu—N apicales (Cu1—N9 : 2,257(7) et Cu2—N5 : 2,409(7) Å) sont, de façon significative, plus longues que les liaisons équatoriales (1,915(5)-2,010(5) Å pour Cu1 et 1,942(5)-2,009(6) Å ; Tableau 5).

Tableau 5. Longueurs et angles de liaison Principaux dans le dérivé 6.

	<i>Distances (Å)</i>		<i>Angles (°)</i>	
	Complexe 6	Cu1—N1	1,990(6)	N1—Cu1—N2
Cu1—N2		2,010(5)	N1—Cu1—O1	89,8(2)
Cu1—N9		2,257(7)	N1—Cu1—O3	176,2(2)
Cu1—O1		1,960(4)	N2—Cu1—O1	154,4(2)
Cu1—O3		1,915(5)	N2—Cu1—O3	95,5(2)
Cu2—N3		2,008(6)	O1—Cu1—O3	93,43(19)
Cu2—N4		2,009(6)	N3—Cu2—N4	80,4(2)
Cu2—N5		2,409(7)	N3—Cu2—O2	93,6(2)
Cu2—N9		2,778(7)	N3—Cu2—O3	159,1(2)
Cu2—O2		1,960(4)	N4—Cu2—O2	169,9(2)
Cu2—O3		1,942(5)	N4—Cu2—O3	80,4(2)
Cu1—Cu2		3,052(12)	O2—Cu2—O3	94,5(2)
Cu1 : $\tau = 0,36$				
Cu2 : $\tau = 0,18$				

Un examen plus fin de l'environnement du cation métallique Cu2 révèle que son polyèdre de coordination peut également être considéré comme un octaèdre déformé. En effet, l'atome N9 du polynitrile, coordinant le Cu1 en position axiale est situé à une distance de 2,778(7) Å du cation métallique Cu2. Ainsi, cette coordination lui confère une géométrie octaédrique déformée (Cf. Tableau 5).

La structure moléculaire de **6**, peut être décrite comme un complexe tétranucléaire de formule [(Cu(bpy))₂(OH)(tcnpr)₂]₂(fum) (Figure 4). Les fonctions carboxylate et l'anion OH jouent le rôle de deux ligands pontants générant les entités dinucléaires Cu1Cu2 qui sont liées par le pont fumarate C-CH=CH-C. Comme expliqué plus haut, les cations métalliques de l'entité dinucléaire Cu1Cu2 sont également liés par un troisième pont (l'atome N9) si on considère la liaison longue Cu2-N9.

Quant aux deux ligands polynitrile tcnopr, caractérisés pour la première fois, leur géométrie a déjà été étudiée précédemment et présente une forte délocalisation électronique.

Au sein d'une même entité dinucléaire, la distance Cu1---Cu2 de 3,052(1) Å est de même ordre de grandeur que celles observées dans les composés faisant intervenir le même type de coordination^[19]. En revanche, les distances Cu---Cu inter-dinucléaire, sont nettement plus longues (Plus courte distance Cu1---Cu2^(a): 8,759(1) Å).

Enfin, l'examen des distances interchaînes a permis de mettre en évidence des liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes. Ces ponts tridimensionnels de type C-H---O et C-H---N (Tableau 6) sont de force faible^[18] et renforce la configuration chaîne du réseau comme clairement illustré sur la figure 5.

Tableau 6. Longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène dans le dérivé 6.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C6—H6...O1	0,93	2,51	2,976(9)	110,9
C8—H8...O2(i)	0,93	2,50	3,384(8)	158,3
C9—H9...N12(ii)	0,93	2,59	3,247(11)	128,4
C10—H10...O3	0,93	2,58	3,085(9)	114,4
C11—H11...O2	0,93	2,55	3,065(9)	115,0
C20—H20...O3	0,93	2,55	3,046(9)	113,5

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

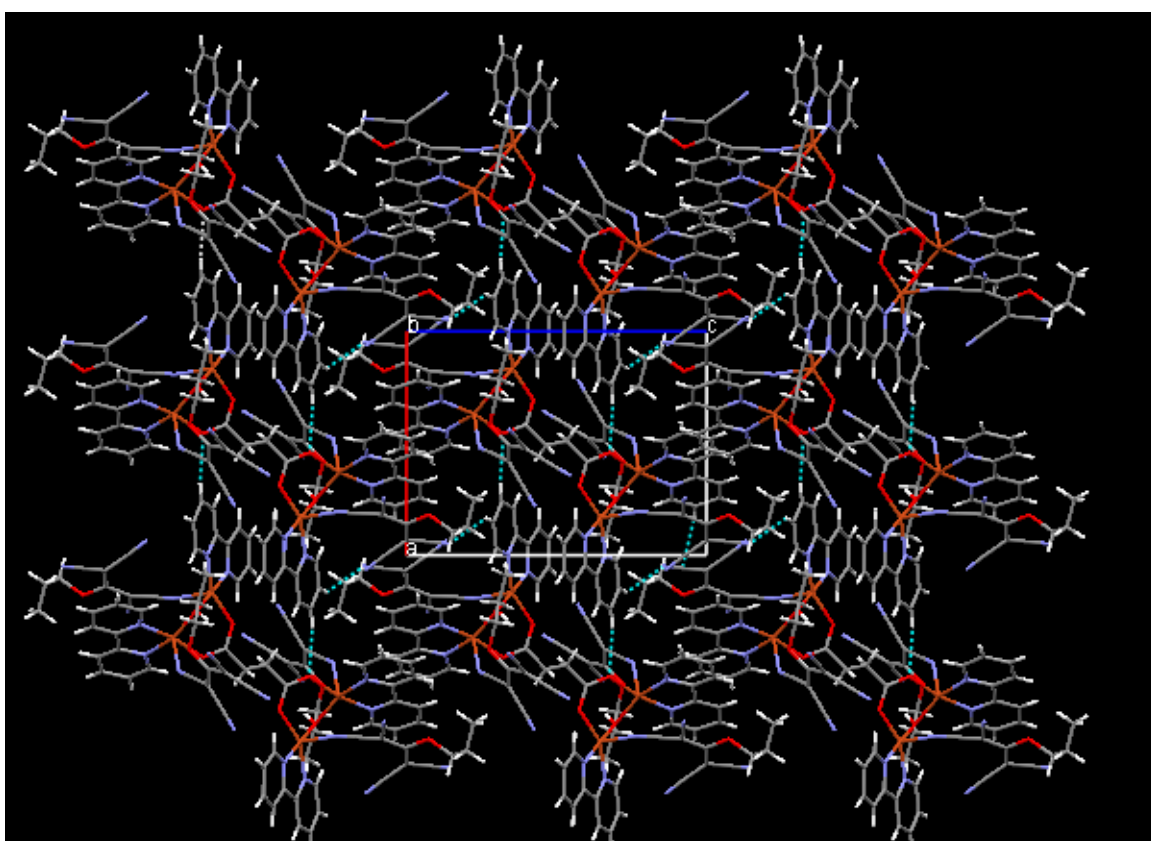


Figure 5. Représentation des interactions intermoléculaires de type hydrogène (en pointillés) dans le complexe 6 sur le plan *ac*.

IV-5. Propriétés magnétiques des dérivés 5 et 6 :

Les comportements magnétiques des composés 5 et 6 sont représentés sur la figure 6 sous la forme du produit $\chi_m T$ en fonction de la température T dans l'intervalle 2-300 K.

Un simple examen des deux variations permet d'admettre facilement que les deux courbes ne diffèrent que par les valeurs de $\chi_m T$: à température ambiante on observe des plateaux pour les dérivés 5 et 6, en $\chi_m T$, situés à des valeurs de 0,90 et 2,38 emu.K.mol⁻¹ respectivement. Lorsque la température diminue, les produits $\chi_m T$ des deux composés restent constants jusqu'à une température voisine de 40 K. En dessous de cette température, le produit $\chi_m T$ diminue de la même manière pour les deux composés pour atteindre une valeur de 0,5 emu.K.mol⁻¹ pour 5 et une valeur de 2,0 emu.K.mol⁻¹ pour 6. Ces diminutions, se caractérisant par des courbures similaires, sont attribuées à de faibles interactions antiferromagnétiques dans les deux composés.

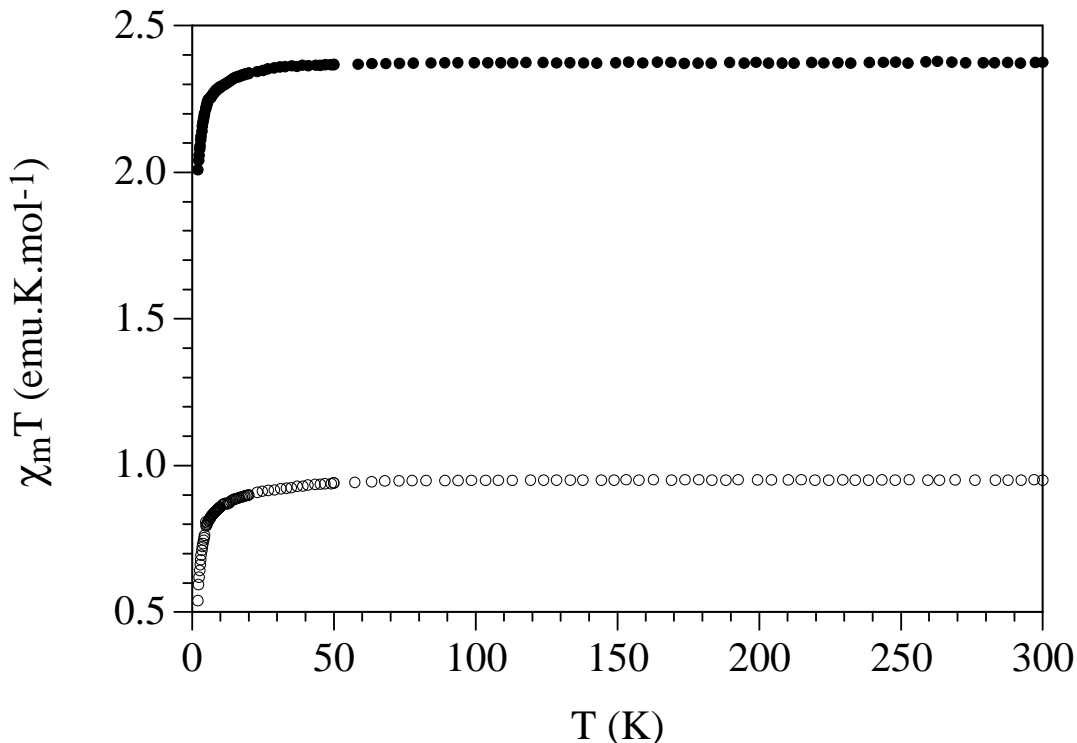


Figure 6. Variations thermiques du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour les deux composés 5 (○) et 6 (◆).

IV-5.1. Relations structure–propriétés magnétiques :

L'étude structurale de **5** a montré que le seul chemin d'échange possible ne peut se faire qu'à travers le pont fumarate alors que dans le composé **6**, deux échanges sont possibles : un échange à travers le pont fumarate similaire à celui du composé **5** et un échange à travers les trois ponts liant les deux centres métalliques Cu1 et Cu2 (Cf. Figure 4). Cette observation permet de déduire que les deux courbures observées entre 40 et 2 K, pour les deux composés, sont attribuables aux interactions magnétiques via le pont fumarate.

Ainsi, on peut affirmer que le composé **5** est paramagnétique jusqu'à 40 K, température à partir de laquelle on observe de faibles interactions antiferromagnétiques à travers le pont fumarate. La valeur de 0,90 emu.K.mol⁻¹ du produit $\chi_m T$ du plateau horizontal est en bon accord avec les valeurs habituellement observées pour deux Cu(II) magnétiquement isolés.^[19,20,21,22] En revanche, la valeur de 2,38 emu.K.mol⁻¹ observée pour le composé **6** est nettement supérieure à celle attendue pour quatre Cu(II) magnétiquement isolés (1,80 emu.K.mol⁻¹ environ). Cette valeur ne peut s'expliquer que par un très fort couplage ferromagnétique dès la température ambiante.

IV-6. Conclusion :

Comme annoncé précédemment, l'objectif de ce travail concerne l'étude de nouveaux matériaux moléculaires à base d'anions polycarboxylate. Plusieurs matériaux ont été obtenus, mais pour des raisons de temps, seuls les composés [(Cu(bpy)₂)₂(fum)](tcnopr)₂ (**5**) et [(Cu(bpy)₂(OH)(tcnopr)₂]₂(fum) (**6**), sont présentés dans ce chapitre. Les études structurales ont montré que la phase **5** présente une structure dinucléaire à pont fumarate alors que la phase **6**, plus originale, présente une structure tétranucléaire qui peut être considérée comme deux entités dinucléaires, présentant trois ponts différents, liés par un pont fumarate. Les études magnétiques ont montré, comme attendu, que la phase **5** est essentiellement paramagnétique puisque le pont fumarate ne transmet pas des interactions fortes entre les porteurs de spin; en revanche, la phase **6** présente des interactions ferromagnétiques dès la température

ambiante. Pour confirmer et comprendre ce couplage ferromagnétique inattendu pour ce type de complexe, des études RPE et des calculs de type DFT sont en cours.

IV-7. Partie expérimentale :

IV-7.1. Synthèse du sel 1,1,3,3-tétracyano-2-propanoxypropylène de potassium (Ktcnopr) :

Cette synthèse est réalisée en deux étapes suivant la procédure décrite par Middleton^[23] et modifiée par F. Setifi et J. Y. Salaün, afin d'obtenir un rendement correct.

- **Première étape : Synthèse de l'acétal 1,1-dipropanoxy-2,2-dicyanoéthylène :**

Une solution de propanol-1 tiède (20 ml) contenant 3,2 g (25 mmol) de tétracyanoéthylène et 1,5 g (25 mmol) d'urée est chauffée sous agitation continue à 25°C pendant deux heures. Le mélange réactionnel résultant a été lavé à l'eau ; ensuite l'acétal est extrait à l'éther. La solution obtenue est séchée sur sulfate de magnésium MgSO₄ et évaporée sous vide. L'acétal 1,1-dipropanoxy-2,2-dicyanoéthylène a été obtenu sous forme d'une huile.

Données infrarouge (ν en cm⁻¹) : 2974m, 2883f, 2361f, 2226F, 1742f, 1717f, 1653f, 1558F, 1506f, 1437f, 1328m, 962f, 938f, 897f, 793f, 719f, 668f, 552f, 303f, 279f, 254f, 247f. (F : intensité forte ; m : intensité moyenne ; f : intensité faible).

RMN ¹³C dans l'acétone (δ en ppm) : 177,01 (C(OPr)₂), 114,89 (CN), 75,97 (O-CH₂-CH₂-CH₃), 43,85 (C(CN)₂), 22,99(O-CH₂-CH₂-CH₃), 10,20 (O-CH₂-CH₂-CH₃).

- **Deuxième étape : Synthèse du sel 1,1,3,3-tétracyano-2-propanoxypropylène de potassium (K(tcnopr)) :**

Une solution d'éthanol (40 mL) contenant 0,4422 g (6,7 mmol) de malononitrile et une quantité 0,7504 g (6,7 mmol) de tertiobutylate de potassium est chauffée jusqu'à dissolution totale des produits. La solution résultante est ajoutée, en chauffant, à une solution éthanolique (30 mL) contenant 1,30 g (6,7 mmol) de l'acétal 1,1-dipropanoxy-2,2-dicyanoéthylène. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures. Après refroidissement de la solution résultante, le sel 1,1,3,3-tétracyano-2-propanoxypropylène de potassium précipite sous forme d'une poudre blanche.

Données infrarouge (ν en cm⁻¹) : 2975f, 2941f, 2928f, 2204F, 1493F, 1433F, 1383f, 1365m, 1349m, 1275f, 1253f, 1226f, 1183m, 1047f, 932m, 897f, 860f, 707f, 540f. (F : intensité forte ; m : intensité moyenne ; f : intensité faible).

RMN ^{13}C dans l'acétone (δ en ppm) : 182,46 ($\underline{\text{C}}(\text{OPr})_2$), 117,33 ($\underline{\text{C}}\text{N}$), 76,59 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 46,05 ($\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$), 23,60 ($\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 10,21 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

IV.7.2. Synthèse de $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ (5) :

À une solution éthanolique (5 ml) de bromure de cuivre (II) (0,080 g, 0,36 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution éthanolique (5 ml) de 2,2'-bipyridine (0,056 g, 0,36 mmol). La solution devient alors marron et nous ajoutons alors une solution aqueuse (20 ml) d'acide fumarique (0,042 g, 0,36 mmol). Le mélange résultant est ensuite traité par une solution de soude (10 ml, 1M) et une solution aqueuse (5 ml) de Ktcnopr (0,170 g, 0,72 mmol). La solution résultante verte est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement, à température ambiante. Au bout de quelques semaines, des cristaux de **5** sous formes d'aiguilles vertes apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données infrarouge (ν en cm^{-1}) : 3428L, 2507, 2208m, 2201F, 1597f, 1585F, 1577m, 1506F, 1472F, 1443F, 1416f, 1372F, 1342f, 1310f, 1250f, 1155f, 1029f, 771F, 731f, 689f, 418f. (F : intensité forte ; m : intensité moyenne ; f : intensité faible).

IV.7.3. Synthèse de $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnpr})_2]_2(\text{fum})$ (6) :

À une solution éthanolique (5 ml) de chlorure de cuivre (II) dihydraté (0,150 g, 0,88 mmol) sous agitation est additionnée, progressivement, une solution éthanolique (5 ml) de 2,2'-bipyridine (0,137 g, 0,88 mmol). La solution devient alors turquoise et nous ajoutons alors une solution aqueuse (20 ml) d'acide fumarique (0,102 g, 0,88 mmol). Le mélange résultant est ensuite traité par une solution de soude (10 ml, 1M) et une solution aqueuse (5 ml) de Ktcnopr (0,418 g, 1,76 mmol), puis chauffé à 50°C pendant 20 minutes. La solution résultante verte est alors filtrée et le filtrat est mis à évaporer lentement, à température ambiante. Au bout de quelques semaines, des cristaux sous formes de prismes verts du composé **6** apparaissent. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Ces cristaux ne sont pas sensibles à l'air.

Données infrarouge (ν en cm^{-1}) : 3462L, 2965f, 2237m, 2206F, 1602f, 1578F, 1563m, 1496F, 1446m, 1396F, 1360m, 1339f, 1176m, 779F, 766m, 328f. (F : intensité forte ; m : intensité moyenne ; f : intensité faible).

IV-8. Références :

- [1] Lescouezec, R.; Toma, L. M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *249*, 2691; Cernák, J.; Orendác, M.; Potocnák, I.; Chomic, J.; Horendacová, A.; Skorsepa, J.; Feher, A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51; Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*,313.
- [2] Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841.
- [3] Batten, S. R.; Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103; Guillou, N.; Livage, C.; Férey, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4963; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Ensling, J.; Gütllich, P. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552; Kaim, W.; Moscherosch, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *119*, 157; Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
- [4] Bakalbassis, E. G.; Korabik, M.; Michailides, A.; Mrozinski, J.; Raptopoulou, C.; Skoulika, S.; Terzis, A.; Tsaousis, D. *Dalton Trans.* **2001**, 850.
- [5] Kim, Y. J.; Suh, M.; Jung, D. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 245.
- [6] Hao, N.; Shen, E.; Li, Y. G.; Wang, E. B.; Hu, C. W.; Xu, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4102.
- [7] Zheng, Y. Q.; Lin, J. L.; Kong, Z. P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2590.
- [8] Majumder, A.; Shit, S.; Choudhury, C. R.; Batten, S. R.; Pilet, G.; Luneau, D.; Daro, N.; Sutter, J. P.; Chattopadhyay, N.; Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, *358*, 3855.
- [9] 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.
- [10] Sheldrick, G. M. *University of Göttingen. Germany.* **1997**.
- [11] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [12] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [13] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453.
- [14] Brandenburg, K.; Berndt, M. *Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization, 3.0 ed.*; Crystal Impact : Postfach 1251, D-53002 Bonn. Germany.

- [15] Dalai, S.; Mukherjee, P. S.; Rogez, G.; Mallah, T.; Drew, M. G. B.; Chaudhuri, N. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3292;
- [16] He, X.; Zhong Lu, Can. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 756.
- [17] Zhang, Q.; Ye, B. H.; Ren, C. X.; Chen, X. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2053; Oshio, H.; Nagashima, U. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3295; Sun, D. F.; Cao, R.; Liang, Y. C.; Shi, Q.; Su, W. P.; Hong, M. C. *Dalton Trans.* **2001**, 2335.
- [18] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [19] Setifi, F.; Bouchama, A.; Sala-Pala, J.; Salaün, J. Y.; Triki, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, 359, 3269.
- [20] Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1687.
- [21] Benmansour, S.; Setifi, F.; Triki, S.; Salaün, J. Y.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Roisnel, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**.
- [22] Setifi, F.; Benmansour, S.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Marchivie, M.; Salaün, J. Y.; Mustapha, M. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**.

Conclusion Générale

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

Dans ce contexte, notre groupe a utilisé, depuis quelques années, un grand nombre d'anions polynitrile, comme ligands, pour la conception de nouveaux systèmes moléculaires magnétiques originaux (Schéma 1). Leurs caractéristiques originales (ligands pontants variés et possédant des systèmes π conjugués) sont prometteuses pour la conception d'une nouvelle génération de complexes moléculaires magnétiques ou à transition de spin.

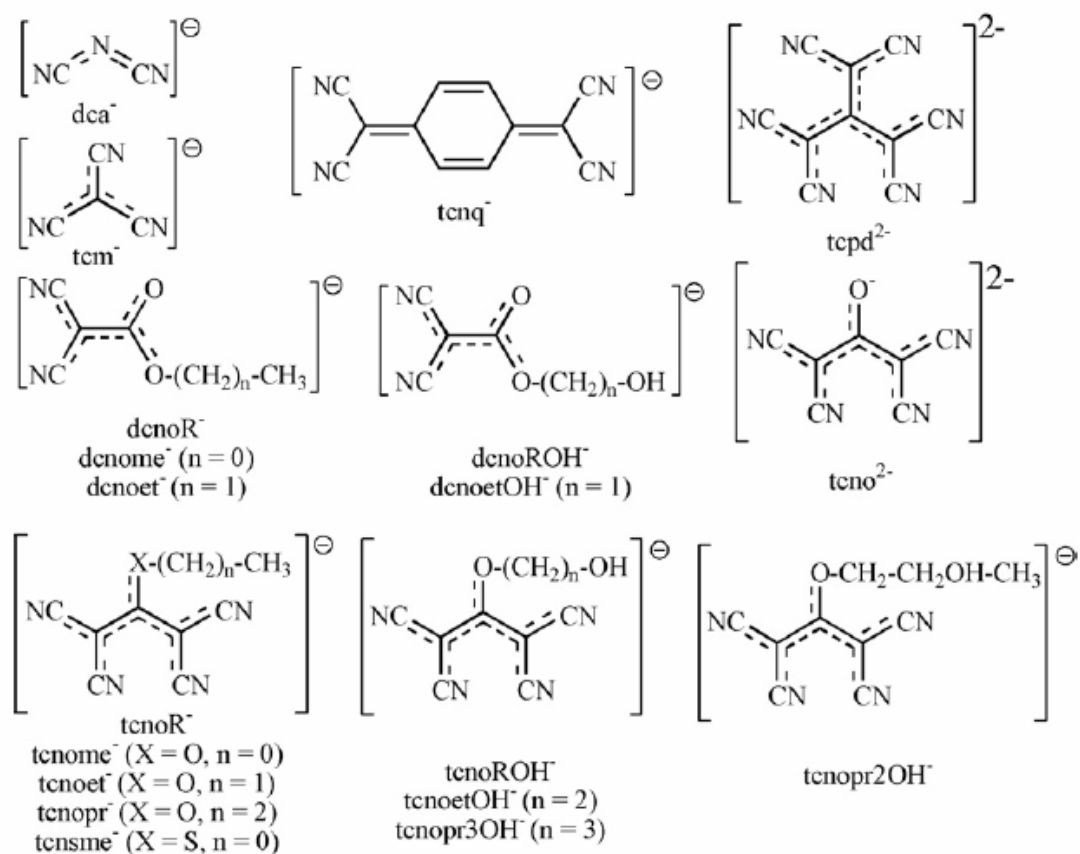


Schéma 1. Exemples d'anions polynitrile.

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

Jusqu'à présent, très peu d'anions polynitrile (dca⁻, tcm⁻, TCNQ⁻) avaient été utilisés pour synthétiser des complexes magnétiques ou à transition de spin. Il était donc intéressant de tester de nouveaux anions polynitrile afin de :

- (i) Savoir si ces nouveaux anions peuvent conduire à de nouveaux complexes magnétiques ou à transition de spin,
- (ii) Connaître, le cas échéant, leurs effets sur les propriétés magnétiques.

Pour répondre à ces questions, nous avons étudié l'effet de l'association de ces anions polynitrile à des systèmes impliquant des co-ligands neutres sur les propriétés structurales et magnétiques. En effet, le choix judicieux d'un co-ligand neutre en fonction de sa rigidité et ses modes de coordination pourrait permettre de mieux contrôler ces dites propriétés.

Les dérivés présentés dans cette thèse constituent les premiers systèmes mixtes faisant intervenir des ligands polynitrile et des co-ligands neutres ; à savoir : abpt (4-amino-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole), tpbd (N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinyl méthyl)-1,4-benzènediamine) et bpy (2,2' bipyridine).

Ainsi , dans le deuxième chapitre, notre intérêt s'est porté sur la conception de nouveaux systèmes à transition de spin. Nous avons alors obtenu et caractérisé deux nouvelles phases faisant intervenir le co-ligand abpt et les ligands anioniques NCS⁻ et tcnsm⁻ en présence de l'ion Fe(II). Ces deux dérivés de formules [Fe(abpt)₂(NCS)₂] (**1**) et [Fe(abpt)₂(H₂O)₂](tcnsm)₂ (**2**) présentent des structures discrètes. La sphère de coordination du cation Fe(II) est pseudo-octaédrique et composée de deux ligands chélates abpt formant un plan équatorial et deux ligands thiocyanate dans **1** ou deux molécules d'eau dans **2** en position axiale. La cohésion du réseau est assurée par des interactions à caractère π dans la molécule A du complexe **1** et à caractère hydrogène dans la molécule B du complexe **1** et dans le complexe **2**. En outre, l'étude de leurs

propriétés magnétiques a montré que le composé **1** présente une transition de spin graduelle avec une température $T_{1/2}$ de 162 K et un effet LIESST dont l'étude est en cours. En revanche, le composé **2** ne présente pas une transition de spin et reste dans l'état haut spin sur l'ensemble du domaine de température étudié.

Nous avons choisi, par la suite (chapitre III), d'associer ces anions polynitrile à de nouveaux métaux de transition comme le Cu(II) afin d'évaluer leur capacité à influencer leurs propriétés magnétiques. Notre choix s'est porté sur la famille des complexes de Cu(II) à ponts tpbd possédant des propriétés antiferromagnétiques faibles, auxquels nous avons associé l'anion polynitrile tcnsme⁻.

Deux nouveaux dérivés $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$ (**3**) et $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})\text{Cl}_2(\text{tcnsme})_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) ont été ainsi obtenus. Ces deux composés, chimiquement très proches, se différencient seulement par la présence de molécules d'acétonitrile dans la structure de **4**. Ils possèdent des structures semblables, constituées de chaînes monodimensionnelles à pont chlore et tpbd. Leurs sphères de coordination, de géométrie pyramidales à bases carrées déformées, sont générées à partir d'un ligand tpbd, un ion chlorure et un ligand polynitrile en position *cis*. La cohésion entre ces chaînes est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène générant ainsi des structures supramoléculaires.

En accord avec les observations structurales, les composés **3** et **4** présentent le même type de comportement magnétique, indiquant ainsi, la présence de fortes interactions antiferromagnétiques entre les cations métalliques Cu(II). Ces études ont montré, pour la première fois, que le ligand tpbd permet la transmission d'effets électroniques très importants entre des cations métalliques distant de plus de 8 Å.

Enfin, dans le dernier chapitre (Chapitre IV), nous nous sommes intéressés à l'étude de nouveaux systèmes moléculaires à base d'anions polycarboxylate et polynitrile. Deux nouveaux complexes de formules $[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)_2(\text{fum})](\text{tcnopr})_2$ (**5**) et $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnopr})_2]_2(\text{fum})$ (**6**) ont été obtenus. Les études structurales ont montré que la phase **5** présente une structure dinucléaire à pont fumarate alors que la phase **6**, plus originale, présente une structure tétranucléaire qui peut être considérée comme deux entités dinucléaires, présentant trois ponts différents, liés par un pont fumarate.

Les sphères de coordination de ces deux phases présentent un environnement pyramidal à base carrée déformée incluant les atomes d'azote appartenant au ligand chélate bipyridine et les atomes d'oxygène issus des groupements carboxylate de l'anion fumarate. L'examen des distances entre les dimères a montré que ces derniers sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène. Ces ponts hydrogène confèrent aux dérivés **5** et **6** des structures supramoléculaires.

Les études magnétiques ont montré que la phase **5** est essentiellement paramagnétique puisque le pont fumarate ne transmet pas des interactions fortes entre les porteurs de spin ; en revanche, la phase **6** présente des interactions ferromagnétiques dès la température ambiante.

Nous avons montré, dans ce travail, que l'association d'anions polynitrile à des systèmes impliquant des métaux de transition et des co-ligands neutres pouvait conduire à des édifices aux propriétés structurales et magnétiques originales. L'utilisation de cette famille de ligands anioniques, particulièrement riche, apparaît alors prometteuse dans le domaine des matériaux moléculaires magnétiques et ouvre, par conséquent, de nombreuses perspectives. Il sera intéressant de travailler sur plusieurs points différents et complémentaires :

- Continuer à étudier les composés de ce mémoire. Pour le composé à transition de spin, il apparaît nécessaire de faire des études plus poussées sur les effets LIESST et de réaliser des études sous pression pour voir l'évolution de la transition.
- Synthétiser de nouveaux anions, notamment des polyanions. En effet, les dianions favoriseraient l'obtention des structures et des propriétés magnétiques très différentes de celles obtenues pour des complexes formés de monoanions. Les polyanions devraient donc permettre de générer des propriétés particulières et de faciliter la formation de réseaux étendus.

Annexe 1

Caractérisations Structurales et Mesures Physiques

Caractérisations structurales et mesures physiques

- Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale) dans le domaine 4000-200 cm^{-1} sur des pastilles de KBr avec un spectromètre FT-IR Nexus Nicolet.

- Caractérisation par RMN :

Les spectres RMN en ^1H et ^{13}C ont été réalisés au laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale) sur un spectromètre Bruker AMX3 400 (400 MHz).

- Caractérisation structurale par diffraction de rayons X à 298 et 170 K :

Les études par diffraction de rayons X sur monocristal à 298 et 170 K ont été réalisées au laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale) sur un diffractomètre CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction ; Figure 1) utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température.

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

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées au laboratoire à l'aide des logiciels ORTEP,^[4] Mercury,^[5] et Diamond.^[6]

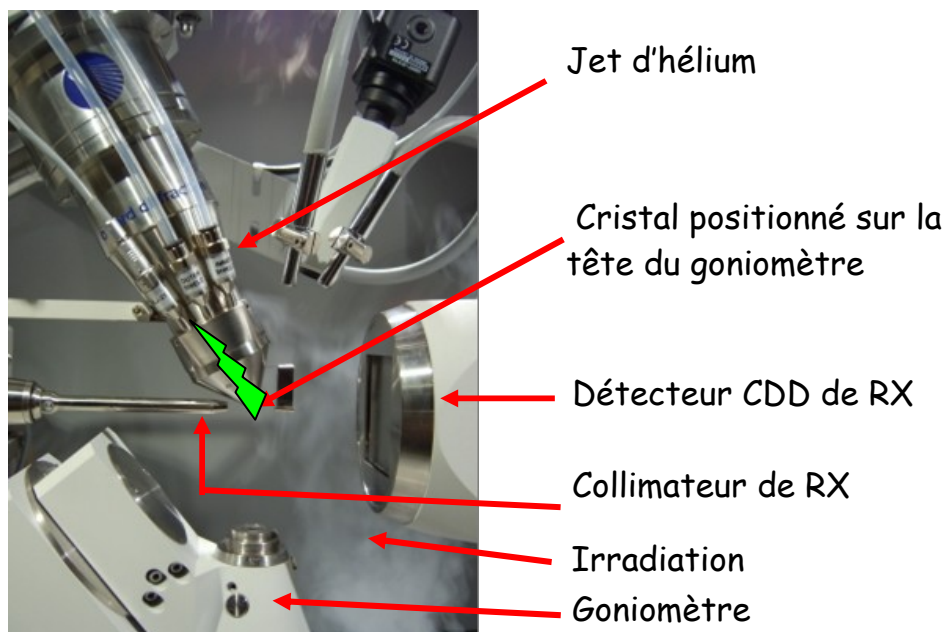


Figure 1. Photo du diffractomètre équipé du système cryogénique.

- 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 Gómez-García au sein de l'équipe du Professeur E. Coronado (Institut des Sciences Moléculaires, 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

Références :

- [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.
- [2] Sheldrick, G. M. *University of Göttingen. Germany.* **1997**.
- [3] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [4] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [5] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453.
- [6] Brandenburg, K.; Berndt, M. *Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization, 3.0 ed.*; Crystal Impact : Postfach 1251, D-53002 Bonn. Germany.

Annexe 2
Données Cristallographiques


[Fe(abpt)₂(NCS)₂] (1)

▣ Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 1.

Formule	C ₂₆ H ₂₀ Fe N ₁₄ S ₂
Masse M	648,53
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /C
a(Å)	10,7025(9)
b(Å)	15,8261(6)
c(Å)	17,3511(16)
α(°)	90
β(°)	106,804(7)
γ(°)	90
V(Å ³)	2813,42(4)
Z	4
F(000)	1328
μ(cm ⁻¹)	7,15
Température(K)	170(2)
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Xcalibur 2 (Oxford diffraction)
Limites hkl	±14 / ±20 / ±22
Limites en 2θ (°)	1,77-27,50
Nombre de réflexions mesurées	28211
Nombre de réflexions uniques	6581
R _{int}	0,0644
Nombre de réflexions > 2σ(I)	3630
Nombre de variables	407
^a R1	0,0471
^b wR2	0,1072
^c G.O.F	1,006
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,545 / -0,554


$${}^a R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o}, {}^b wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

 **Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents de 1 à 170 K.**

Atome	x	y	z	U(éq)
C(1)	10240(3)	-1800(2)	762(2)	47(1)
C(2)	10081(3)	-2431(2)	1262(2)	52(1)
C(3)	9487(3)	2240(2)	1834(2)	55(1)
C(4)	9075(3)	1430(2)	1896(2)	50(1)
C(5)	9261(2)	-834(2)	1370(2)	36(1)
C(6)	8883(2)	54(2)	1351(2)	34(1)
C(7)	8202(3)	1293(2)	1561(2)	36(1)
C(8)	7654(3)	1996(2)	1893(2)	39(1)
C(9)	7757(3)	2802(2)	1626(2)	52(1)
C(10)	7285(3)	3457(2)	1970(2)	65(1)
C(11)	6721(3)	3290(2)	2558(2)	63(1)
C(12)	6623(4)	2479(3)	2771(2)	67(1)
C(13)	12951(3)	345(2)	1135(2)	47(1)
C(14)	9040(3)	-1746(2)	4132(2)	45(1)
C(15)	8180(3)	2333(2)	3704(2)	57(1)
C(16)	6904(4)	-2112(2)	3436(2)	69(1)
C(17)	6517(3)	1320(2)	3584(2)	58(1)
C(18)	7426(3)	-767(2)	4018(2)	38(1)
C(19)	7180(2)	93(2)	4232(2)	37(1)
C(20)	6381(3)	1277(2)	4486(2)	41(1)
C(21)	5476(3)	1932(2)	4574(2)	47(1)
C(22)	5877(3)	2754(2)	4708(2)	64(1)
C(23)	4991(4)	3341(3)	4815(2)	83(2)
C(24)	3766(4)	3078(3)	4773(2)	85(2)
C(25)	3450(4)	2250(3)	4627(2)	77(2)
C(26)	11019(3)	497(2)	3476(2)	40(1)
N(1)	9837(2)	-1018(2)	802(2)	37(1)


N(2)	9155(2)	580(2)	843(2)	38(1)
N(3)	11911(3)	257(2)	735(2)	54(1)
N(4)	8727(2)	1367(2)	972(2)	41(1)
N(5)	7080(2)	1821(2)	2456(2)	50(1)
N(6)	8278(2)	477(2)	1812(2)	35(1)
N(7)	7858(4)	106(2)	2431(2)	55(1)
N(8)	8687(2)	-975(2)	4291(2)	37(1)
N(9)	8143(2)	601(2)	4579(2)	42(1)
N(10)	10534(3)	363(2)	3974(2)	53(1)
N(11)	7646(2)	1349(2)	4749(2)	45(1)
N(12)	4278(3)	1671(2)	4532(2)	60(1)
N(13)	6050(2)	503(2)	4154(2)	41(1)
N(14)	4802(3)	162(2)	3794(2)	60(1)
S(1)	14423(1)	503(1)	1692(1)	89(1)
S(2)	11672(1)	680(1)	3767(1)	35(2)
Fe(1)	10000(1)	0000	0000	25(1)
Fe(2)	10000(1)	0000	5000(1)	35(2)

 **Longueurs (Å) de liaison dans 1 à 170 K.**

Fe(1)-(N1)	2.181(2)
Fe(1)-N(2)	2.152(2)
Fe(1)-N(3)	2.132(3)
S(1)-(C13)	1.627(3)
N(1)-C(1)	1.329(3)
N(1)-C(5)	1.347(3)
N(2)-C(6)	1.313(3)
N(2)-N(4)	1.376(3)
N(3)-C(13)	1.146(4)
N(4)-C(7)	1.316(3)
N(5)-C(8)	1.335(3)

N(5)-C(12)	1.341(4)
N(6)-C(6)	1.353(3)
N(6)-C(7)	1.365(3)
N(6)-N(7)	1.416(3)
C(1)-C(2)	1.374(4)
C(2)-C(3)	1.368(4)
C(3)-C(4)	1.380(4)
C(4)-C(5)	1.375(4)
C(5)-C(6)	1.470(4)
C(7)-C(8)	1.462(4)
C(8)-C(9)	1.380(4)
C(9)-C(10)	1.375(4)
C(10)-C(11)	1.362(5)
C(11)-C(12)	1.355(5)
Fe(2)-N(8)	2.222(2)
Fe(2)-N(9)	2.152(2)
Fe(2)-N(10)	2.114(3)
S(2)-C(26)	1.619(3)
N(8)-C(14)	1.339(3)
N(8)-C(18)	1.349(3)
N(9)-C(19)	1.319(3)
N(9)-N(11)	1.373(3)
N(10)-C(26)	1.156(3)
N(11)-C(20)	1.315(3)
N(12)-C(25)	1.328(4)
N(12)-C(21)	1.341(4)
N(13)-C(19)	1.356(3)
N(13)-C(20)	1.365(3)
N(13)-N(14)	1.421(3)
C(14)-C(15)	1.376(4)
C(15)-C(16)	1.368(5)
C(16)-C(17)	1.376(4)
C(17)-C(18)	1.371(4)

C(18)-C(19)	1.465(4)
C(20)-C(21)	1.468(4)
C(21)-C(22)	1.377(4)
C(22)-C(23)	1.388(5)
C(23)-C(24)	1.370(6)
C(24)-C(25)	1.367(6)

 **Angles (°) de liaisons dans 1 à 170 K.**

N(2)-Fe(1)-N(1)	75.62(8)
N(3)-Fe(1)-N(2)	91.94(9)
N(3)-Fe(1)-N(1)	90.01(9)
C(1)-N(1)-C(5)	118.1(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	125.1(2)
C(5)-N(1)-Fe(1)	116.81(17)
C(6)-N(2)-N(4)	108.6(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	114.15(17)
N(4)-N(2)-Fe(1)	137.03(17)
C(13)-N(3)-Fe(1)	175.9(3)
C(7)-N(4)-N(2)	106.7(2)
C(8)-N(5)-C(12)	116.3(3)
C(6)-N(6)-C(7)	106.1(2)
C(6)-N(6)-N(7)	124.2(2)
C(7)-N(6)-N(7)	129.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)	123.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.8(3)
N(1)-C(5)-C(4)	122.0(3)
N(1)-C(5)-C(6)	112.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	125.9(3)

N(2)-C(6)-N(6)	108.9(2)
N(2)-C(6)-C(5)	121.0(2)
N(6)-C(6)-C(5)	130.1(2)
N(4)-C(7)-N(6)	109.6(2)
N(4)-C(7)-C(8)	123.8(3)
N(6)-C(7)-C(8)	126.6(2)
N(5)-C(8)-C(9)	122.8(3)
N(5)-C(8)-C(7)	117.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	118.9(3)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(3)
C(12)-C(11)-C(10)	118.7(3)
N(5)-C(12)-C(11)	124.4(3)
N(3)-C(13)-S(1)	178.0(3)
N(10)-Fe(2)-N(8)	90.36(9)
N(10)-Fe(2)-N(9)	92.58(9)
N(9)-Fe(2)-N(8)	74.88(8)
C(14)-N(8)-C(18)	118.1(2)
C(14)-N(8)-Fe(2)	125.63(19)
C(18)-N(8)-Fe(2)	116.24(17)
C(19)-N(9)-N(11)	109.0(2)
C(19)-N(9)-Fe(2)	114.66(17)
N(11)-N(9)-Fe(2)	134.13(17)
C(26)-N(10)-Fe(2)	168.6(3)
C(20)-N(11)-N(9)	106.3(2)
C(25)-N(12)-C(21)	116.8(3)
C(19)-N(13)-C(20)	106.0(2)
C(19)-N(13)-N(14)	124.9(2)
C(20)-N(13)-N(14)	129.1(2)
N(8)-C(14)-C(15)	123.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	117.8(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.2(3)
C(18)-C(17)-C(16)	119.0(3)

N(8)-C(18)-C(17)	121.8(3)
N(8)-C(18)-C(19)	112.3(2)
C(17)-C(18)-C(19)	126.0(3)
N(9)-C(19)-N(13)	108.5(2)
N(9)-C(19)-C(18)	120.9(2)
N(13)-C(19)-C(18)	130.5(2)
N(11)-C(20)-N(13)	110.2(2)
N(11)-C(20)-C(21)	123.9(3)
N(13)-C(20)-C(21)	125.9(3)
N(12)-C(21)-C(22)	123.8(3)
N(12)-C(21)-C(20)	115.7(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.5(3)
C(21)-C(22)-C(23)	117.9(3)
C(24)-C(23)-C(22)	118.7(4)
C(25)-C(24)-C(23)	119.4(3)
N(12)-C(25)-C(24)	123.5(4)
N(10)-C(26)-S(2)	178.9(3)


$[Fe(abpt)_2(H_2O)_2](tcnsme)_2$ (2)

▣ Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 2.

Formule	C ₄₀ H ₃₀ Fe N ₂₀ O ₂ S ₂
Masse M	942,81
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pca2 ₁
a(Å)	17,0060(4)
b(Å)	7,9570(2)
c(Å)	31,7600(5)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
V(Å ³)	4297,66(16)
Z	4
F(000)	1936
μ(cm ⁻¹)	5,10
Température(K)	170(2)
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Xcalibur 2 (Oxford diffraction)
Limites hkl	±22 / ±10 / ±41
Limites en 2θ (°)	2,72-27,96
Nombre de réflexions mesurées	91385
Nombre de réflexions uniques	9408
R _{int}	0,055
Nombre de réflexions > 2σ(I)	6273
Nombre de variables	603
^a R1	0,038
^b wR2	0,103
^c G.O.F	1,12
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,62 / -0,32

$${}^a R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o, \quad {}^b wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$${}^c G.O.F = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$$

 **Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents de 2 à 170 K.**


Atome	x	y	z	U(éq)
Fe(1)	3692(1)	7473(1)	670(1)	19(1)
O(1)	4221(2)	9762(3)	865(1)	26(1)
O(2)	3160(2)	5194(3)	462(1)	28(1)
N(1)	4696(2)	6096(4)	919(1)	21(1)
N(2)	3365(2)	6899(4)	1312(1)	22(1)
N(3)	2726(2)	7125(4)	1572(1)	22(1)
N(4)	3663(2)	5835(4)	1927(1)	21(1)
N(5)	4108(2)	5062(4)	2245(1)	28(1)
N(6)	2627(2)	5521(5)	2641(1)	36(1)
N(7)	2689(2)	8845(4)	423(1)	19(1)
N(8)	4020(2)	8054(4)	28(1)	20(1)
N(9)	4669(2)	7869(4)	-228(1)	23(1)
N(10)	3735(2)	9187(4)	-578(1)	21(1)
N(11)	3293(2)	10016(4)	-896(1)	25(1)
N(12)	4803(2)	9666(5)	-1270(1)	33(1)
C(1)	5340(2)	5748(4)	699(1)	24(1)
C(2)	5976(2)	4919(5)	872(1)	29(1)
C(3)	5945(2)	4442(6)	1287(1)	38(1)
C(4)	5279(2)	4768(5)	1520(1)	30(1)
C(5)	4664(2)	5631(5)	1330(1)	21(1)
C(6)	3917(2)	6108(5)	1528(1)	21(1)
C(7)	2919(2)	6466(5)	1942(1)	22(1)
C(8)	2374(2)	6395(5)	2305(1)	26(1)
C(9)	1642(2)	7131(5)	2283(1)	33(1)
C(10)	1132(3)	6985(6)	2619(1)	44(1)
C(11)	1400(3)	6096(6)	2971(1)	47(1)
C(12)	2130(3)	5397(7)	2970(2)	45(1)
C(13)	2041(2)	9200(4)	643(1)	23(1)
C(14)	1412(2)	10019(5)	473(1)	34(1)
C(15)	1455(2)	10526(6)	59(1)	36(1)
C(16)	2115(2)	10178(5)	-176(2)	31(1)
C(17)	2723(2)	9348(5)	15(1)	20(1)
C(18)	3467(2)	8863(5)	-185(1)	18(1)

C(19)	4486(2)	8557(5)	-594(1)	19(1)
C(20)	5041(2)	8726(4)	-950(1)	22(1)
C(21)	5775(2)	8019(5)	-928(1)	27(1)
C(22)	6303(2)	8330(6)	-1251(1)	37(1)
C(23)	6072(3)	9316(6)	-1580(1)	41(1)
C(24)	5317(3)	9943(6)	-1576(2)	44(1)
S(1)	3086(1)	1561(2)	2279(1)	41(1)
N(13)	565(2)	432(5)	1419(1)	36(1)
N(14)	2719(2)	3019(5)	1123(1)	40(1)
N(15)	93(2)	1835(5)	2361(1)	46(1)
N(16)	1986(2)	773(6)	3213(1)	60(1)
C(25)	2107(2)	1482(5)	2119(1)	24(1)
C(26)	1881(2)	1596(5)	1689(1)	24(1)
C(27)	1146(2)	987(5)	1547(1)	28(1)
C(28)	2358(2)	2391(5)	1382(1)	25(1)
C(29)	1568(2)	1347(5)	2448(1)	27(1)
C(30)	755(2)	1636(5)	2396(1)	29(1)
C(31)	1815(2)	1020(6)	2869(1)	41(1)
C(32)	3671(2)	838(6)	1848(1)	38(1)
S(2)	5706(1)	6301(2)	4031(1)	39(1)
N(17)	4534(2)	5032(6)	3146(1)	56(1)
N(18)	2729(2)	6976(5)	3973(1)	44(1)
N(19)	5361(2)	8088(5)	5184(1)	41(1)
N(20)	3200(2)	5501(5)	4916(1)	40(1)
C(33)	4735(2)	6351(5)	4204(1)	26(1)
C(34)	4178(2)	6136(5)	3885(1)	29(1)
C(35)	4389(2)	5534(6)	3476(1)	36(1)
C(36)	3378(3)	6601(5)	3934(1)	35(1)
C(37)	4514(2)	6592(5)	4632(1)	24(1)
C(38)	4999(2)	7410(5)	4933(1)	28(1)
C(39)	3786(2)	6026(5)	4784(1)	27(1)
C(40)	6311(2)	5780(6)	4475(1)	34(1)

Longueurs (Å) de liaison dans 2 à 170 K.

Fe(1)-O(1)	2.125(3)
Fe(1)-O(2)	2.130(3)
Fe(1)-N(8)	2.162(3)
Fe(1)-N(2)	2.163(3)
Fe(1)-N(7)	2.170(3)
Fe(1)-N(1)	2.176(3)
N(1)-C(1)	1.329(4)
N(1)-C(5)	1.359(4)
N(2)-C(6)	1.322(5)
N(2)-N(3)	1.378(4)
N(3)-C(7)	1.327(4)
N(4)-C(6)	1.359(4)
N(4)-C(7)	1.363(4)
N(4)-N(5)	1.402(4)
N(6)-C(8)	1.343(5)
N(6)-C(12)	1.347(6)
N(7)-C(13)	1.335(4)
N(7)-C(17)	1.356(4)
N(8)-C(18)	1.324(4)
N(8)-N(9)	1.378(4)
N(9)-C(19)	1.323(4)
N(10)-C(18)	1.354(4)
N(10)-C(19)	1.373(4)
N(10)-N(11)	1.422(4)
N(12)-C(24)	1.325(5)
N(12)-C(20)	1.326(5)
C(1)-C(2)	1.382(5)
C(2)-C(3)	1.371(6)
C(3)-C(4)	1.378(6)
C(4)-C(5)	1.389(5)
C(5)-C(6)	1.468(5)
C(7)-C(8)	1.480(5)
C(8)-C(9)	1.377(5)
C(9)-C(10)	1.380(5)
C(10)-C(11)	1.398(6)
C(11)-C(12)	1.362(6)

C(13)-C(14)	1.365(5)
C(14)-C(15)	1.377(6)
C(15)-C(16)	1.376(5)
C(16)-C(17)	1.369(5)
C(17)-C(18)	1.467(5)
C(19)-C(20)	1.478(4)
C(20)-C(21)	1.370(5)
C(21)-C(22)	1.386(5)
C(22)-C(23)	1.362(6)
C(23)-C(24)	1.376(6)
S(1)-C(25)	1.742(4)
S(1)-C(32)	1.788(4)
N(13)-C(27)	1.156(5)
N(14)-C(28)	1.142(5)
N(15)-C(30)	1.142(5)
N(16)-C(31)	1.149(5)
C(25)-C(29)	1.395(5)
C(25)-C(26)	1.420(5)
C(26)-C(27)	1.416(5)
C(26)-C(28)	1.417(5)
C(29)-C(30)	1.411(6)
C(29)-C(31)	1.425(5)
S(2)-C(33)	1.742(4)
S(2)-C(40)	1.795(4)
N(17)-C(35)	1.151(5)
N(18)-C(36)	1.150(5)
N(19)-C(38)	1.141(5)
N(20)-C(39)	1.159(5)
C(33)-C(34)	1.397(5)
C(33)-C(37)	1.424(5)
C(34)-C(36)	1.418(6)
C(34)-C(35)	1.429(5)
C(37)-C(39)	1.403(5)
C(37)-C(38)	1.421(5)

 Angles (°) de liaisons dans 2 à 170 K.

O(1)-Fe(1)-O(2)	178.91(11)
O(1)-Fe(1)-N(8)	88.99(11)
O(2)-Fe(1)-N(8)	89.97(11)
O(1)-Fe(1)-N(2)	90.92(11)
O(2)-Fe(1)-N(2)	90.11(11)
N(8)-Fe(1)-N(2)	179.91(13)
O(1)-Fe(1)-N(7)	90.45(11)
O(2)-Fe(1)-N(7)	88.96(11)
N(8)-Fe(1)-N(7)	75.77(10)
N(2)-Fe(1)-N(7)	104.20(11)
O(1)-Fe(1)-N(1)	89.56(11)
O(2)-Fe(1)-N(1)	91.04(11)
N(8)-Fe(1)-N(1)	104.29(10)
N(2)-Fe(1)-N(1)	75.74(11)
N(7)-Fe(1)-N(1)	179.94(11)
C(1)-N(1)-C(5)	118.8(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	124.1(2)
C(5)-N(1)-Fe(1)	117.1(2)
C(6)-N(2)-N(3)	108.1(3)
C(6)-N(2)-Fe(1)	114.0(2)
N(3)-N(2)-Fe(1)	137.9(2)
C(7)-N(3)-N(2)	106.5(3)
C(6)-N(4)-C(7)	105.5(3)
C(6)-N(4)-N(5)	124.8(3)
C(7)-N(4)-N(5)	129.7(3)
C(8)-N(6)-C(12)	116.9(4)
C(13)-N(7)-C(17)	118.2(3)
C(13)-N(7)-Fe(1)	124.4(2)
C(17)-N(7)-Fe(1)	117.4(2)
C(18)-N(8)-N(9)	108.6(3)
C(18)-N(8)-Fe(1)	113.7(2)
N(9)-N(8)-Fe(1)	137.7(2)
C(19)-N(9)-N(8)	106.7(3)
C(18)-N(10)-C(19)	106.1(3)
C(18)-N(10)-N(11)	124.5(3)
C(19)-N(10)-N(11)	129.4(3)

C(24)-N(12)-C(20)	117.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.4(4)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.5(4)
N(1)-C(5)-C(4)	121.6(3)
N(1)-C(5)-C(6)	112.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)	126.4(3)
N(2)-C(6)-N(4)	109.6(3)
N(2)-C(6)-C(5)	121.1(3)
N(4)-C(6)-C(5)	129.3(3)
N(3)-C(7)-N(4)	110.2(3)
N(3)-C(7)-C(8)	123.3(3)
N(4)-C(7)-C(8)	126.4(3)
N(6)-C(8)-C(9)	123.3(3)
N(6)-C(8)-C(7)	115.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.6(4)
C(9)-C(10)-C(11)	117.1(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.1(4)
N(6)-C(12)-C(11)	123.0(4)
N(7)-C(13)-C(14)	122.7(4)
N(7)-C(13)-H(13)	118.6
C(14)-C(13)-H(13)	118.6
C(13)-C(14)-C(15)	118.4(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.1(4)
C(17)-C(16)-C(15)	118.3(4)
N(7)-C(17)-C(16)	122.2(3)
N(7)-C(17)-C(18)	111.8(3)
C(16)-C(17)-C(18)	126.0(3)
N(8)-C(18)-N(10)	108.9(3)
N(8)-C(18)-C(17)	121.3(3)
N(10)-C(18)-C(17)	129.7(3)
N(9)-C(19)-N(10)	109.7(3)
N(9)-C(19)-C(20)	124.0(3)
N(10)-C(19)-C(20)	126.1(3)
N(12)-C(20)-C(21)	123.2(3)
N(12)-C(20)-C(19)	116.3(3)
C(21)-C(20)-C(19)	120.4(3)

C(20)-C(21)-C(22)	118.6(4)
C(23)-C(22)-C(21)	118.9(4)
C(22)-C(23)-C(24)	118.1(4)
N(12)-C(24)-C(23)	124.1(4)
C(25)-S(1)-C(32)	107.25(19)
C(29)-C(25)-C(26)	123.2(3)
C(29)-C(25)-S(1)	114.3(3)
C(26)-C(25)-S(1)	122.4(3)
C(27)-C(26)-C(28)	116.0(3)
C(27)-C(26)-C(25)	121.6(3)
C(28)-C(26)-C(25)	122.3(3)
N(13)-C(27)-C(26)	176.7(4)
N(14)-C(28)-C(26)	177.2(4)
C(25)-C(29)-C(30)	122.9(3)
C(25)-C(29)-C(31)	121.5(3)
C(30)-C(29)-C(31)	115.4(3)
N(15)-C(30)-C(29)	178.1(5)
N(16)-C(31)-C(29)	177.3(5)
C(33)-S(2)-C(40)	107.45(18)
C(34)-C(33)-C(37)	122.0(3)
C(34)-C(33)-S(2)	114.3(3)
C(37)-C(33)-S(2)	123.7(3)
C(33)-C(34)-C(36)	122.6(3)
C(33)-C(34)-C(35)	122.0(3)
C(36)-C(34)-C(35)	115.3(3)
N(17)-C(35)-C(34)	177.8(5)
N(18)-C(36)-C(34)	179.9(5)
C(39)-C(37)-C(38)	115.3(3)
C(39)-C(37)-C(33)	121.3(3)
C(38)-C(37)-C(33)	123.4(3)
N(19)-C(38)-C(37)	177.1(4)
N(20)-C(39)-C(37)	177.2(4)

[Cu₂(tpbd)(tcnsme)₂Cl₂].5(CH₃CN) (4)

▣ Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 4.

Formule	C ₅₆ H ₄₉ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₉ S ₂
Masse M	1252,082
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	11,104(5)
b (Å)	11,669(5)
c (Å)	12,280(5)
α (°)	90,850(5)
β (°)	94,246(5)
γ (°)	115,467(5)
V (Å ³)	1430,7(11)
Z	2
F(000)	848
μ (cm ⁻¹)	0,217
Température (K)	298(2)
Radiation	MoK α
Diffractomètre	Xcalibur 2 (Oxford diffraction)
Limites hkl	±12/±13/±10
Limites en 2θ (°)	2,52-26,92
Nombre de réflexions mesurées	12004
Nombre de réflexions uniques	4170
R _{int}	0,0254
Nombre de réflexions > 2σ(I)	3007
Nombre de variables	405
^a R1	0,0399
^b wR2	0,1172
^c G.O.F	1,016
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0,730/-0,418

$${}^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, {}^b wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$$

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

 **Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents de 4 à température ambiante.**

Atome	x	y	z	U(éq)
C(1)	7631(4)	5308(4)	6202(4)	27(1)
C(2)	7372(4)	5665(4)	7193(4)	36(1)
C(3)	7222(4)	4875(4)	8056(4)	34(1)
C(4)	7350(4)	3775(5)	7888(4)	31(1)
C(5)	7642(3)	3478(3)	6890(3)	20(1)
C(6)	7962(4)	2365(4)	6699(4)	21(1)
C(7)	8728(4)	1506(4)	5175(4)	21(1)
C(8)	8974(3)	1784(3)	3996(3)	21(1)
C(9)	9490(4)	1152(4)	3342(4)	26(1)
C(10)	9672(4)	1448(4)	2275(4)	32(1)
C(11)	9304(4)	2363(4)	1859(4)	34(1)
C(12)	8820(4)	2974(4)	2531(4)	32(1)
C(13)	6004(3)	65(3)	4368(3)	20(1)
C(14)	6331(3)	925(3)	5259(3)	18(1)
C(15)	5294(3)	843(3)	5897(3)	20(1)
C(16)	5199(4)	2416(4)	3049(4)	24(1)
C(17)	4283(4)	1730(4)	2159(3)	24(1)
C(18)	4628(4)	1849(4)	1074(4)	28(1)
C(19)	3951(4)	913(4)	237(4)	28(1)
C(20)	3089(5)	-361(5)	455(4)	36(1)
C(21)	4067(4)	1189(4)	-887(6)	38(1)
C(22)	2976(4)	921(4)	2438(3)	24(1)
C(23)	5893(5)	4489(4)	1418(4)	51(1)
C(24)	2869(5)	2461(4)	5689(4)	35(1)
C(25)	4169(5)	3480(5)	6050(4)	53(1)
C(26)	1664(5)	2340(5)	9411(5)	47(1)
C(27)	1136(6)	2049(5)	8256(5)	65(2)

C(28)	0	5000	0	103(3)
C(29)	477(8)	4497(8)	-658(7)	124(3)
N(1)	7759(3)	4216(3)	6049(3)	21(1)
N(2)	7683(3)	1897(3)	5530(2)	16(1)
N(3)	8653(3)	2695(3)	3587(3)	24(1)
N(4)	5938(3)	2970(3)	3790(3)	31(1)
N(5)	2409(5)	-1385(4)	620(3)	55(1)
N(6)	4113(4)	1375(4)	-1801(4)	52(1)
N(7)	1911(3)	297(3)	2677(3)	35(1)
N(8)	1840(4)	1662(4)	5405(3)	52(1)
N(9)	2103(5)	2594(5)	10286(4)	69(2)
S	5995(1)	3194(1)	692(1)	43(1)
Cl	8873(1)	5463(1)	3846(1)	34(1)
Cu	8066(1)	3569(1)	4659(1)	23(1)

 **Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons concernant l'environnement du cation métallique.**

N1–Cu	1,967(3)	N4–Cu	2,323(4)
N2–Cu	2,132(3)	Cl–Cu	2,2763(13)
N3–Cu	1,964(3)		
N3–Cu–N1	162,09(14)	N2–Cu–Cl	169,51(8)
N3–Cu–N2	82,46(13)	N3–Cu–N4	95,95(13)
N1–Cu–N2	83,62(13)	N1–Cu–N4	97,25(13)
N3–Cu–Cl	95,39(11)	N2–Cu–N4	98,70(11)
N1–Cu–Cl	96,26(10)	Cl–Cu–N4	91,73(9)

✚ Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons du ligand tpbd.

C1–N1	1,354(5)	C8–C9	1,389(6)
C1–C2	1,370(6)	C9–C10	1,367(7)
C2–C3	1,387(7)	C10–C11	1,389(7)
C3–C4	1,365(6)	C11–C12	1,362(6)
C4–C5	1,368(6)	C12–N3	1,348(6)
C5–N1	1,333(5)	C13–C15	1,384(5)
C5–C6	1,506(5)	C13–C14	1,390(5)
C6–N2	1,490(5)	C14–C15	1,410(5)
C7–N2	1,506(5)	C14–N2	1,450(4)
C7–C8	1,508(6)	C15–C13	1,384(5)
C8–N3	1,349(5)		
N1–C1–C2	121,8(4)	C9–C10–C11	118,8(5)
C1–C2–C3	118,9(5)	C12–C11–C10	119,4(5)
C4–C3–C2	118,7(5)	N3–C12–C11	121,9(5)
C3–C4–C5	120,1(5)	C15–C13–C14	121,6(3)
N1–C5–C4	121,6(4)	C13–C14–C15	117,9(3)
N1–C5–C6	115,9(3)	C13–C14–N2	122,0(3)
C4–C5–C6	122,3(4)	C15–C14–N2	120,1(3)
N2–C6–C5	112,2(3)	C13–C15–C14	120,5(3)
N2–C7–C8	111,0(3)	C5–N1–C1	118,9(3)
N3–C8–C9	120,5(4)	C14–N2–C6	113,6(3)
N3–C8–C7	116,2(3)	C14–N2–C7	112,6(3)
C9–C8–C7	123,3(4)	C6–N2–C7	111,6(3)
C10–C9–C8	120,0(5)	C12–N3–C8	119,4(4)

✚ Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons du ligand Ktcnsme.

C16–N4	1,155(5)	C19–C20	1,422(6)
C16–C17	1,406(6)	C19–C21	1,424(8)
C17–C18	1,406(6)	C20–N5	1,137(6)
C17–C22	1,421(5)	C21–N6	1,148(6)
C18–C19	1,401(6)	C22–N7	1,154(5)
C18–S	1,751(4)	C23–S	1,793(5)
N4–C16–C17	179,0(5)	C18–C19–C20	122,2(4)
C18–C17–C16	122,6(3)	C18–C19–C21	121,8(4)
C18–C17–C22	122,5(3)	C20–C19–C21	116,0(4)
C16–C17–C22	115,0(4)	N5–C20–C19	179,0(5)
C19–C18–C17	123,7(4)	N6–C21–C19	177,4(5)
C19–C18–S	115,3(3)	N7–C22–C17	177,8(4)
C17–C18–S	121,1(3)	C18–S–C23	103,9(2)

[(Cu(bpy)₂)₂(fum)](tcnpr)₂ (5)

🚦 Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 5.

Formule	C ₃₂ H ₂₄ Cu N ₈ O ₃
Masse M	632,14
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a(Å)	8,092(5)
b(Å)	11,279(5)
c(Å)	17,144(5)
α(°)	88,976(5)
β(°)	78,887(5)
γ(°)	74,172(5)
V(Å ³)	1476,2(12)
Z	2
F(000)	652
μ(cm ⁻¹)	14,97
Température(K)	298(2)
Radiation	Mok / α
λ (Å)	0,71069
Diffractomètre	Xcalibur 2 (Oxford diffraction)
Limites hkl	±9 / ±13 / ±21
Limites en 2θ (°)	3,40-27,11
Nombre de réflexions mesurées	9782
Nombre de réflexions uniques	4294
R _{int}	0,0420
Nombre de réflexions > 2σ(I)	3000
Nombre de variables	461
^a R1	0,0491
^b wR2	0,0983
^c G.O.F	0,989
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,718 / -0,738

$${}^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, \quad {}^b wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

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

 **Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents de 5 à température ambiante.**

Atome	x	y	z	U(éq)
C(1)	1069(6)	2715(4)	2521(3)	31(1)
C(2)	-170(6)	3086(4)	3201(3)	35(1)
C(3)	0(6)	3998(4)	3686(3)	37(1)
C(4)	1410(6)	4483(4)	3472(3)	35(1)
C(5)	2649(5)	4035(4)	2791(2)	25(1)
C(6)	4260(5)	4452(4)	2548(2)	26(1)
C(7)	4582(7)	5401(4)	2938(3)	36(1)
C(8)	6161(7)	5673(5)	2693(3)	41(1)
C(9)	7369(7)	5020(4)	2072(3)	38(1)
C(10)	6959(6)	4090(4)	1702(3)	34(1)
C(11)	4608(6)	255(4)	2071(3)	33(1)
C(12)	5252(6)	-1003(4)	2107(3)	41(1)
C(13)	6433(7)	-1647(5)	1461(3)	45(1)
C(14)	6929(6)	-1002(4)	808(3)	36(1)
C(15)	6238(5)	262(4)	807(2)	26(1)
C(16)	6707(5)	1036(4)	142(2)	28(1)
C(17)	7873(6)	592(5)	-567(3)	44(1)
C(18)	8208(7)	1408(5)	-1132(3)	53(2)
C(19)	7409(6)	2640(5)	-1003(3)	45(1)
C(20)	6259(6)	3035(4)	-303(3)	36(1)
C(21)	1702(6)	4005(4)	582(2)	31(1)
C(22)	571(5)	5075(4)	199(2)	41(1)
C(23)	-1543(5)	338(4)	2661(3)	34(1)
C(24)	-1497(5)	-519(4)	3281(3)	33(1)
C(25)	-1027(6)	-1790(4)	3022(3)	36(1)
C(26)	-1787(5)	-130(4)	4077(3)	31(1)
C(27)	-1276(5)	-849(4)	4696(3)	33(1)

C(28)	-4(7)	-2017(5)	4571(3)	38(1)
C(29)	-1937(6)	-419(4)	5505(3)	37(1)
C(30)	-4244(6)	1669(5)	4041(3)	59(2)
C(31)	-5204(10)	2691(8)	4589(4)	143(4)
C(32)	-5294(11)	3102(13)	5173(8)	314(11)
N(1)	2471(4)	3153(3)	2317(2)	25(1)
N(2)	5431(4)	3807(3)	1931(2)	28(1)
N(3)	5067(4)	883(3)	1436(2)	26(1)
N(4)	5898(4)	2253(3)	263(2)	28(1)
N(5)	-1529(5)	1012(4)	2139(2)	45(1)
N(6)	-705(5)	-2779(4)	2779(2)	53(1)
N(7)	1039(6)	-2956(4)	4494(2)	54(1)
N(8)	-2482(5)	-97(4)	6162(2)	51(1)
O(1)	2923(4)	4256(3)	839(2)	36(1)
O(2)	1359(4)	2982(3)	632(2)	37(1)
O(3)	-2611(4)	1070(3)	4294(2)	36(1)
Cu	4214(1)	2719(1)	1294(1)	28(1)

Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons concernant l'environnement du cation métallique.

N(1)-Cu	2,001(3)
N(2)-Cu	2,188(3)
N(3)-Cu	2,023(3)
N(4)-Cu	1,992(3)
O(1)-Cu	1,996(3)


N(4)-Cu-O(1)	90,85(13)	C(1)-N(1)-Cu	124,4(3)
N(4)-Cu-N(1)	177,98(14)	C(5)-N(1)-Cu	116,6(3)
N(4)-Cu-N(3)	81,12(14)	C(10)-N(2)-Cu	129,3(3)
N(4)-Cu-N(2)	103,48(13)	C(6)-N(2)-Cu	110,5(3)
N(3)-Cu-N(2)	113,49(13)	C(11)-N(3)-Cu	127,3(3)

N(1)-Cu-N(3)	98,05(13)	C(15)-N(3)-Cu	114,1(3)
N(1)-Cu-N(2)	78,54(13)	C(20)-N(4)-Cu	125,7(3)
O(1)-Cu-N(1)	89,22(12)	C(16)-N(4)-Cu	115,2(3)
O(1)-Cu-N(2)	89,88(13)	C(21)-O(1)-Cu	106,9(3)
O(1)-Cu-N(3)	156,44(13)		


 Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans les des deux molécules de 2,2'-bipyridine.

C(1)-N(1)	1,342(5)	C(11)-N(3)	1,336(5)
C(1)-C(2)	1,371(6)	C(11)-C(12)	1,376(6)
C(2)-C(3)	1,385(6)	C(12)-C(13)	1,381(6)
C(3)-C(4)	1,382(6)	C(13)-C(14)	1,379(6)
C(4)-C(5)	1,385(6)	C(14)-C(15)	1,382(6)
C(5)-N(1)	1,350(5)	C(15)-N(3)	1,349(5)
C(5)-C(6)	1,488(6)	C(15)-C(16)	1,479(5)
C(6)-N(2)	1,346(5)	C(16)-N(4)	1,350(5)
C(6)-C(7)	1,380(6)	C(16)-C(17)	1,392(6)
C(7)-C(8)	1,381(7)	C(17)-C(18)	1,366(7)
C(8)-C(9)	1,365(7)	C(18)-C(19)	1,364(7)
C(9)-C(10)	1,381(6)	C(19)-C(20)	1,367(6)
C(10)-N(2)	1,345(5)	C(20)-N(4)	1,344(5)
N(1)-C(1)-C(2)	123,5(4)	C(14)-C(13)-C(12)	118,7(5)
C(1)-C(2)-C(3)	118,1(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119,9(5)
C(4)-C(3)-C(2)	119,1(4)	N(3)-C(15)-C(14)	121,1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119,8(4)	N(3)-C(15)-C(16)	114,9(4)
N(1)-C(5)-C(4)	120,8(4)	C(14)-C(15)-C(16)	123,9(4)
N(1)-C(5)-C(6)	116,1(3)	N(4)-C(16)-C(17)	120,6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	123,1(4)	N(4)-C(16)-C(15)	114,7(4)
N(2)-C(6)-C(7)	121,7(4)	C(17)-C(16)-C(15)	124,8(4)
N(2)-C(6)-C(5)	115,1(4)	C(18)-C(17)-C(16)	118,9(5)

C(7)-C(6)-C(5)	123,2(4)	C(19)-C(18)-C(17)	120,4(5)
C(6)-C(7)-C(8)	118,6(5)	C(18)-C(19)-C(20)	118,8(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120,4(5)	N(4)-C(20)-C(19)	122,2(5)
C(8)-C(9)-C(10)	118,0(5)	C(1)-N(1)-C(5)	118,6(4)
N(2)-C(10)-C(9)	122,7(5)	C(10)-N(2)-C(6)	118,6(4)
N(3)-C(11)-C(12)	122,9(4)	C(11)-N(3)-C(15)	118,7(4)
C(11)-C(12)-C(13)	118,8(5)	C(20)-N(4)-C(16)	119,1(4)

 **Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans le fumarate.**

C(21)-O(1)	1,254(5)	O(1)-C(21)-O(2)	125,3(4)
C(21)-O(2)	1,256(5)	O(1)-C(21)-C(22)	114,5(4)
C(21)-C(22)	1,525(6)	O(2)-C(21)-C(22)	120,1(4)
C(22)-C(22)#1	1,295(8)	C(22)#1-C(22)-C(21)	122,2(6)

 **Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons du ligand tcnopr.**

C(23)-N(5)	1,163(5)	C(27)-C(28)	1,424(6)
C(23)-C(24)	1,423(6)	C(27)-C(29)	1,428(6)
C(24)-C(26)	1,397(6)	C(28)-N(7)	1,151(5)
C(24)-C(25)	1,434(6)	C(29)-N(8)	1,153(5)
C(25)-N(6)	1,142(5)	C(30)-C(31)	1,443(7)
C(26)-O(3)	1,358(5)	C(30)-O(3)	1,454(5)
C(26)-C(27)	1,382(6)	C(31)-C(32)	1,093(8)
N(5)-C(23)-C(24)	177,7(5)	C(26)-C(27)-C(28)	122,6(4)
C(26)-C(24)-C(23)	121,3(4)	C(26)-C(27)-C(29)	121,2(4)
C(26)-C(24)-C(25)	123,5(4)	C(28)-C(27)-C(29)	116,1(4)
C(23)-C(24)-C(25)	115,2(4)	N(7)-C(28)-C(27)	177,7(5)
N(6)-C(25)-C(24)	175,8(5)	N(8)-C(29)-C(27)	178,4(5)

O(3)-C(26)-C(27)	114,0(4)	C(31)-C(30)-O(3)	108,6(4)
O(3)-C(26)-C(24)	119,5(4)	C(32)-C(31)-C(30)	144,0(8)
C(27)-C(26)-C(24)	126,4(4)	C(26)-O(3)-C(30)	119,7(3)

[(Cu(bpy))₂(OH)(tcnpr)₂]₂(fum) (6)

▣ Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale de 6.

Formule	C ₈₄ H ₆₄ Cu ₄ N ₂₄ O ₁₀
Masse M	1823,77
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a(Å)	11,231(8)
b(Å)	12,461(16)
c(Å)	16,062(19)
α(°)	67,911(12)
β(°)	86,863(8)
γ(°)	81,371(9)
V(Å ³)	2059,6(4)
Z	1
F(000)	934
μ(cm ⁻¹)	10,94
Température(K)	298(2)
Radiation	MoK/ α
λ (Å)	0,71073
Diffractomètre	Xcalibur 2 (Oxford diffraction)
Limites hkl	±10 / ±14 / ±18
Limites en 2θ (°)	3,05-25,07
Nombre de réflexions mesurées	11762
Nombre de réflexions uniques	4848
R _{int}	0,0630
Nombre de réflexions > 2σ(I)	2951
Nombre de variables	554
^a R1	0,0555
^b wR2	0,1014
^c G.O.F	1,015
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,328 / -0,440

$${}^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, {}^b wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$


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

 **Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents de 6 à température ambiante.**

Atome	x	y	z	U(éq)
C(1)	-475(7)	1257(6)	4060(4)	23(2)
C(2)	-895(6)	505(6)	3660(4)	20(2)
C(3)	-1227(6)	1967(6)	4417(5)	27(2)
C(4)	-730(7)	2684(6)	4746(5)	28(2)
C(5)	501(7)	2658(7)	4735(5)	34(2)
C(6)	1196(6)	1921(6)	4384(5)	24(2)
C(7)	-2082(7)	433(6)	3565(5)	28(2)
C(8)	-2381(6)	-326(7)	3184(5)	31(2)
C(9)	-1477(7)	-979(7)	2905(5)	32(2)
C(10)	-287(7)	-864(6)	2998(5)	29(2)
C(11)	5069(6)	1929(7)	1447(5)	38(2)
C(12)	5476(7)	2853(8)	753(6)	54(3)
C(13)	5200(7)	3043(7)	-127(6)	54(3)
C(14)	4550(6)	2271(7)	-278(5)	39(2)
C(15)	4191(6)	1366(7)	438(5)	27(2)
C(16)	3489(6)	502(6)	352(5)	22(2)
C(17)	3206(6)	416(7)	-450(5)	32(2)
C(18)	2549(6)	-430(7)	-433(5)	40(2)
C(19)	2201(7)	-1198(8)	368(6)	47(2)
C(20)	2479(6)	-1074(7)	1165(5)	39(2)
C(21)	5449(6)	-2749(8)	2860(5)	27(2)
C(22)	5808(7)	-3955(7)	3395(5)	29(2)
C(23)	5074(8)	-4776(8)	3395(6)	43(2)
C(24)	6893(9)	-4227(7)	3877(5)	43(2)
C(25)	5216(7)	-5979(7)	3942(6)	44(2)
C(26)	4742(9)	-6790(8)	3659(7)	70(3)
C(27)	5901(8)	-6493(8)	4769(7)	43(2)

C(28)	3016(10)	-4701(10)	2981(11)	158(8)
C(29)	2130(13)	-3995(13)	3072(10)	149(7)
C(30)	912(8)	-4302(8)	3326(6)	86(3)
C(31)	4171(6)	-34(6)	3984(5)	18(2)
C(32)	5092(6)	-169(6)	4655(4)	23(2)
C(33)	1865(6)	2495(8)	1621(6)	31(2)
C(34)	1808(6)	3468(7)	797(6)	36(2)
C(35)	1396(7)	3405(7)	-3(5)	37(2)
C(36)	2233(8)	4527(9)	760(6)	51(3)
C(37)	686(7)	2606(7)	-26(5)	37(2)
C(38)	-19(7)	2003(7)	729(6)	36(2)
C(39)	586(7)	2322(8)	-802(6)	48(3)
C(40)	1041(8)	4755(9)	-1563(6)	83(4)
C(41)	1263(9)	5920(9)	-2016(7)	88(4)
C(42)	2483(8)	6171(8)	-2254(6)	77(3)
N(1)	736(5)	1226(5)	4055(3)	21(2)
N(2)	-6(4)	-138(5)	3372(4)	21(2)
N(3)	4448(5)	1181(5)	1300(4)	26(2)
N(4)	3094(5)	-241(5)	1138(4)	26(2)
N(5)	5199(5)	-1783(6)	2432(4)	35(2)
N(6)	7788(7)	-4459(7)	4275(6)	74(3)
N(7)	4392(8)	-7448(7)	3429(6)	94(3)
N(8)	6417(6)	-6976(7)	5428(5)	60(2)
N(9)	1932(5)	1697(6)	2264(4)	31(2)
N(10)	2552(8)	5353(7)	735(5)	86(3)
N(11)	-623(6)	1536(7)	1321(5)	63(2)
N(12)	498(7)	2096(7)	-1425(5)	74(3)
O(1)	3081(4)	55(4)	4228(3)	24(1)
O(2)	4573(4)	-11(4)	3232(3)	23(1)
O(3)	2469(4)	-929(5)	3016(3)	24(1)
O(4)	4208(6)	-4329(5)	2764(4)	72(2)
O(5)	1792(4)	4206(5)	-756(4)	55(2)
Cu(1)	1668(1)	147(1)	3528(1)	25(1)

Cu(2) 3700(1) -111(1) 2246(1) 25(1)

 **Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons concernant l'environnement du cation métallique.**


N(1)-Cu(1)	1,990(6)	O(1)-Cu(1)	1,960(4)
N(2)-Cu(1)	2,010(5)	O(2)-Cu(2)	1,960(4)
N(3)-Cu(2)	2,008(6)	O(3)-Cu(1)	1,915(5)
N(4)-Cu(2)	2,009(6)	O(3)-Cu(2)	1,942(5)
N(5)-Cu(2)	2,409(7)	Cu(1)-Cu(2)	3,0517(12)
N(9)-Cu(1)	2,257(7)	N(9)-Cu(2)	2,778(7)
C(6)-N(1)-Cu(1)	126,1(5)	N(2)-Cu(1)-N(9)	102,8(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	115,4(4)	O(3)-Cu(1)-Cu(2)	38,00(15)
C(10)-N(2)-Cu(1)	125,6(5)	O(1)-Cu(1)-Cu(2)	79,00(13)
C(2)-N(2)-Cu(1)	114,6(5)	N(1)-Cu(1)-Cu(2)	145,00(17)
C(11)-N(3)-Cu(2)	126,0(5)	N(2)-Cu(1)-Cu(2)	121,52(17)
C(15)-N(3)-Cu(2)	115,7(5)	N(9)-Cu(1)-Cu(2)	60,97(16)
C(20)-N(4)-Cu(2)	123,0(5)	O(3)-Cu(2)-O(2)	94,5(2)
C(16)-N(4)-Cu(2)	115,0(5)	O(3)-Cu(2)-N(3)	159,1(2)
C(21)-N(5)-Cu(2)	142,9(6)	O(2)-Cu(2)-N(3)	93,6(2)
C(33)-N(9)-Cu(1)	168,7(6)	O(3)-Cu(2)-N(4)	93,9(2)
C(31)-O(1)-Cu(1)	126,6(4)	O(2)-Cu(2)-N(4)	169,9(2)
C(31)-O(2)-Cu(2)	128,0(4)	N(3)-Cu(2)-N(4)	80,4(2)
Cu(1)-O(3)-Cu(2)	104,6(2)	O(3)-Cu(2)-N(5)	98,0(2)
O(3)-Cu(1)-O(1)	93,43(19)	O(2)-Cu(2)-N(5)	83,61(19)
O(3)-Cu(1)-N(1)	176,2(2)	N(3)-Cu(2)-N(5)	102,0(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)	89,8(2)	N(4)-Cu(2)-N(5)	89,6(2)
O(3)-Cu(1)-N(2)	95,5(2)	O(3)-Cu(2)-Cu(1)	37,38(15)
O(1)-Cu(1)-N(2)	154,4(2)	O(2)-Cu(2)-Cu(1)	77,75(13)
N(1)-Cu(1)-N(2)	80,7(2)	N(3)-Cu(2)-Cu(1)	127,04(16)
O(3)-Cu(1)-N(9)	91,9(2)	N(4)-Cu(2)-Cu(1)	112,39(16)

O(1)-Cu(1)-N(9)	100,9(2)	N(5)-Cu(2)-Cu(1)	128,01(16)
N(1)-Cu(1)-N(9)	89,4(2)		

 Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans les molécules de 2,2'-bipyridine.

C(1)-N(1)	1,353(8)	C(11)-N(3)	1,338(8)
C(1)-C(3)	1,389(9)	C(11)-C(12)	1,383(10)
C(1)-C(2)	1,462(9)	C(12)-C(13)	1,387(10)
C(2)-N(2)	1,356(8)	C(13)-C(14)	1,386(9)
C(2)-C(7)	1,370(8)	C(14)-C(15)	1,367(9)
C(3)-C(4)	1,388(8)	C(15)-N(3)	1,355(8)
C(4)-C(5)	1,378(8)	C(15)-C(16)	1,476(9)
C(5)-C(6)	1,378(9)	C(16)-N(4)	1,353(8)
C(6)-N(1)	1,344(8)	C(16)-C(17)	1,390(9)
C(7)-C(8)	1,391(9)	C(17)-C(18)	1,367(9)
C(8)-C(9)	1,368(9)	C(18)-C(19)	1,362(10)
C(9)-C(10)	1,388(8)	C(19)-C(20)	1,402(9)
C(10)-N(2)	1,339(8)	C(20)-N(4)	1,317(8)
N(1)-C(1)-C(3)	121,1(6)	N(3)-C(11)-C(12)	122,3(7)
N(1)-C(1)-C(2)	114,6(6)	C(11)-C(12)-C(13)	119,4(7)
C(3)-C(1)-C(2)	124,3(6)	C(14)-C(13)-C(12)	118,3(8)
N(2)-C(2)-C(7)	121,0(6)	C(15)-C(14)-C(13)	119,3(8)
N(2)-C(2)-C(1)	114,6(6)	N(3)-C(15)-C(14)	122,7(7)
C(7)-C(2)-C(1)	124,4(7)	N(3)-C(15)-C(16)	113,6(6)
C(4)-C(3)-C(1)	119,3(6)	C(14)-C(15)-C(16)	123,7(7)
C(5)-C(4)-C(3)	119,6(7)	N(4)-C(16)-C(17)	119,6(7)
C(4)-C(5)-C(6)	118,1(6)	N(4)-C(16)-C(15)	114,8(6)
N(1)-C(6)-C(5)	123,4(6)	C(17)-C(16)-C(15)	125,6(7)
C(2)-C(7)-C(8)	119,6(7)	C(18)-C(17)-C(16)	119,5(7)
C(9)-C(8)-C(7)	119,0(6)	C(19)-C(18)-C(17)	119,9(7)

C(8)-C(9)-C(10)	119,6(7)	C(18)-C(19)-C(20)	119,2(7)
N(2)-C(10)-C(9)	121,1(7)	N(4)-C(20)-C(19)	120,3(7)
C(6)-N(1)-C(1)	118,5(6)	C(20)-N(4)-C(16)	121,5(6)
C(10)-N(2)-C(2)	119,8(6)	C(11)-N(3)-C(15)	118,0(6)

 **Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans l'anion fumarate.**

C(C31)-O(2)	1,257(7)	C(31)-C(32)	1,481(8)
C(31)-O(1)	1,267(7)	C(32)-C(32)#1	1,321(11)
O(2)-C(31)-O(1)	127,8(6)		
O(2)-C(31)-C(32)	115,5(6)		
O(1)-C(31)-C(32)	116,7(6)		
C(32)#1-C(32)-C(31)	125,4(8)		

 **Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans les deux ligands tcnopr.**

C(21)-N(5)	1,139(9)	C(33)-N(9)	1,129(9)
C(21)-C(22)	1,429(10)	C(34)-C(35)	1,422(10)
C(22)-C(24)	1,407(11)	C(34)-C(36)	1,449(11)
C(22)-C(23)	1,408(10)	C(35)-O(5)	1,350(8)
C(23)-O(4)	1,343(9)	C(35)-C(37)	1,378(10)
C(23)-C(25)	1,414(11)	C(36)-N(10)	1,126(9)
C(24)-N(6)	1,160(9)	C(37)-C(38)	1,431(11)
C(25)-C(26)	1,431(11)	C(37)-C(39)	1,433(11)
C(25)-C(27)	1,445(12)	C(38)-N(11)	1,156(9)
C(26)-N(7)	1,141(10)	C(39)-N(12)	1,149(9)
C(27)-N(8)	1,140(10)	C(40)-C(41)	1,412(11)
C(28)-C(29)	1,266(13)	C(40)-O(5)	1,463(9)

C(28)-O(4)	1,465(12)	C(41)-C(42)	1,450(11)
C(29)-C(30)	1,470(12)		
N(5)-C(21)-C(22)	177,9(8)	C(23)-C(25)-C(26)	120,2(8)
C(24)-C(22)-C(23)	125,0(8)	C(23)-C(25)-C(27)	124,3(8)
C(24)-C(22)-C(21)	116,6(7)	C(26)-C(25)-C(27)	115,4(8)
C(23)-C(22)-C(21)	118,5(7)	N(7)-C(26)-C(25)	178,3(11)
O(4)-C(23)-C(22)	113,3(8)	N(8)-C(27)-C(25)	175,0(10)
O(4)-C(23)-C(25)	120,1(8)	C(29)-C(28)-O(4)	120,1(10)
C(22)-C(23)-C(25)	126,5(8)	C(28)-C(29)-C(30)	124,0(12)
N(6)-C(24)-C(22)	179,6(9)	C(23)-O(4)-C(28)	118,9(8)
C(35)-O(5)-C(40)	121,2(6)		
N(9)-C(33)-C(34)	177,7(9)	C(35)-C(37)-C(38)	122,2(7)
C(33)-C(34)-C(35)	121,2(7)	C(35)-C(37)-C(39)	122,9(8)
C(33)-C(34)-C(36)	119,3(7)	C(38)-C(37)-C(39)	114,9(7)
C(35)-C(34)-C(36)	119,4(8)	N(11)-C(38)-C(37)	177,7(9)
O(5)-C(35)-C(37)	122,5(7)	N(12)-C(39)-C(37)	179,5(10)
O(5)-C(35)-C(34)	112,9(7)	C(41)-C(40)-O(5)	109,5(8)
C(37)-C(35)-C(34)	124,5(8)	C(40)-C(41)-C(42)	120,2(9)
N(10)-C(36)-C(34)	179,3(11)		

RESUME

Les études sur les matériaux moléculaires magnétiques se sont développées ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines de l'électronique et de la commutation moléculaires. Dans ce contexte, les anions polynitrile représentent de très bons ligands dans la conception de nouveaux matériaux moléculaires magnétiques ou à transition de spin à structures variées.

Ainsi, l'association des monoanions NCS^- et tcnsme^- au co-ligand neutre abpt (4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) nous a conduit à l'obtention d'une nouvelle phase de formule $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ qui présente une transition de spin graduelle avec une température $T_{1/2}$ de 162 K.

De plus, la combinaison des ligands polynitrile et carboxylate au cation $\text{Cu}(\text{II})$ et aux co-ligands neutres tpbd (N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènedi amine) et bpy (2,2'-bipyridine) nous a permis d'obtenir les composés $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2(\text{fum})(\text{tcnpr})_2$ et $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnpr})_2]_2(\text{fum})$. L'étude des deux premiers dérivés a montré, pour la première fois, que le ligand tpbd permet la transmission d'effets électroniques très importants entre des cations métalliques distant de plus de 8 Å. En revanche, le dernier complexe présente des interactions ferromagnétiques dès la température ambiante.

Mots clés : Ligands polynitrile, Co-ligands, Complexes de Fer(II), Magnétisme, Transition de spin, Commutation moléculaire.

ABSTRACT

Studies of molecular magnetic materials have been developed in recent years because of their several potential applications in the fields of molecular electronics and molecular switching. In this context, the polynitrile anions represent interesting ligands for the design of new molecular materials with magnetic properties or spin crossover phenomenon.

Thus, the association of monoanions NCS^- and tcnsme^- with the neutral co-ligand abpt (4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) led us to obtain a new phase of formula $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ which presents a gradual spin crossover with transition temperature $T_{1/2}$ at 162 K.

Moreover, the combination of polynitrile and carboxylate ligands with the $\text{Cu}(\text{II})$ cation and the co-ligands tpbd (N,N,N',N'-tétrakis(2-pyridinylméthyl)-1,4-benzènedi amine) and bpy (2,2'-bipyridine) enabled us to obtain the compounds $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{tpbd})(\text{tcnsme})_2\text{Cl}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2(\text{fum})(\text{tcnpr})_2$ and $[(\text{Cu}(\text{bpy}))_2(\text{OH})(\text{tcnpr})_2]_2(\text{fum})$. For the first time, the study of the two first derivatives showed that the ligand tpbd allows the transmission of important electronic effects between metallic cations distant more than 8 Å. However, the latter complex exhibits ferromagnetic interactions at room temperature.

Keywords : Coordination chemistry, Polynitrile anions, Co-ligands, Iron(II) complexes, Magnetism, Spin crossover, Molecular switching.