

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

RODICA GUTIU ABABEI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Synthèses et études de nouveaux matériaux magnétiques et photomagnétiques

Soutenue le 30 mars 2011

Après avis de :

M. DOMINIQUE LUNEAU	Professeur, Université Lyon 1	<i>Rapporteur</i>
M. MIHAIL REVENCO	Professeur, Université d'État de Moldavie	<i>Rapporteur</i>

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Rodolphe CLÉRAC	Chargé de recherche, CNRS
M.	Marc FOURMIGUÉ	Directeur de recherche, CNRS
M.	Dominique LUNEAU	Professeur, Université Lyon 1
M ^{ME} .	Corine MATHONIERE	Professeur, Université Bordeaux 1
M.	Mihail REVENCO	Professeur, Université d'État de Moldavie
M.	Philippe RICHETTI	Directeur de recherche, CNRS

A mon fils adoré Alexandru.

Presque quatre ans se sont écoulés...

Une thèse de doctorat à l'étranger – il m'a fallu moins de 24 h de réflexion avant de l'accepter. Une partie faible de ma personnalité me disait « **non, je ne m'en sent pas capable** », alors qu'une autre plus forte me poussant vers le « **oui** », pour commencer une nouvelle aventure dans le but d'acquérir une nouvelle expérience, de découvrir d'autres nationalités et bien évidemment d'obtenir mon diplôme de doctorat. Sans vraiment en connaître tout le contexte, le destin m'a guidé vers une équipe d'accueil avec des personnes qui ont su m'insuffler la passion pour la **Recherche**.

Ces remerciements clôturent ma jeune vie scientifique au sein de Centre de Recherche Paul Pascal et j'espère ainsi n'oublier personne...

En premier lieu, je remercie M. **Philippe Richetti**, directeur du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, où j'ai pu bénéficier de conditions de travail optimales, mais également pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je suis également reconnaissante à M. **Claude Delmas** pour m'avoir offert l'opportunité de travailler au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB), et plus particulièrement dans le Groupe 6 de recherche « Sciences Moléculaires : Matériaux Photo, Piézo, Thermosensibles ».

Je tiens à remercier vivement l'ensemble du jury : **Philippe Richetti**, son président, mes rapporteurs **Dominique Luneau** et **Mihail Revenco** pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et d'apporter leur expertise ; ainsi que ses autres membres, **Marc Fourmigué**, **Rodolphe Clérac** et **Corine Mathonière** en tant qu'examineurs et encadrants de ce travail.

Un travail de thèse, au-delà des heures de travail cumulées, de réflexions, de doutes, d'expérimentations et d'angoisse d'obtenir des résultats, constitue bien plus qu'une simple insertion professionnelle dans le monde de la recherche et se relève aussi être une aventure humaine riche d'apprentissage et de rencontres qui marqueront à jamais le reste de ma carrière et de ma vie. Ainsi au fil des mois, des années, la liste de nombreux chercheurs, ingénieurs, techniciens, doctorants, stagiaires et autres « apprenti-chercheurs », et amis ayant contribué à ce travail s'est enrichie. Sans eux, ce manuscrit n'aurait pu être écrit...

Je remercie ainsi chaleureusement mes directeurs de thèse, **Rodolphe** et **Corine**, pour m'avoir formée au métier de jeune chercheur et permis d'enrichir minute après minute ma culture scientifique. Je mesure le privilège que vous m'avez offert de pouvoir me confronter à un sujet aussi passionnant et interdisciplinaire.

Rodolphe, merci tout d'abord pour la confiance accordée ! Ton optimisme bouillonnant, ta générosité, ta passion, ton exigence et tes « coups d'encouragement » m'ont permis de tenir jusqu'au bout. Ton sens de l'organisation et de l'anticipation ont également marqué profondément ma personnalité. Je n'oublierai jamais ta capacité magnifique à « t'amuser » avec des idées qui pour les autres peuvent sembler « irréalisables » mais qui pourtant portent leurs fruits. Durant toute ma vie je serai marquée par le façon dont tu m'appris à mettre en évidence mes résultats, à m'exprimer et surtout à avoir confiance en mes capacités. Je me souviendrai longtemps que parfois ton « exigence » m'a complètement fait perdre mon courage, mais le lendemain tout revenait car *tu* as toujours su me remonter le morale me charger d'émotions positives et de confiance, et ce jusqu'à la préparation de ma soutenance ! C'est *toi* qui m'a appris à ne pas travailler mais à m'amuser et prendre du plaisir dans mon travail, même si parfois les résultats ont été décevants. Je n'oublierai pas que c'est en grande partie grâce à *toi* si je me suis lancée dans cette aventure de jeune chercheur !

Un autre grand merci est réservé à **Corine**, qui avec ses qualités de scientifique et de maman attentionnée m'a toujours soutenue et témoignée son aide, même lorsque les résultats faisaient défaut. Je te remercie d'avoir su me consacrer le temps nécessaire lors des expériences et m'apporter des conseils utiles lors de la rédaction. Ton professionnalisme, ta gentillesse et ta sympathie ont contribué à rendre mes années de thèse toujours agréables. Les heures passées ensemble pendant et en dehors

des heures de travail resteront gravées dans ma mémoire et je te remercie du plus profond de mon cœur.

Cela a toujours été un plaisir de travailler avec *vous deux* et j'espère avoir l'opportunité de continuer dans l'avenir.

Un vif Merci est consacré à **Claude Coulon** !! « O ! Claude... » Ton intelligence et tes capacités scientifiques resteront inoubliables. Ton caractère parfois sévère avec moi, mais toujours gentil a fait avancer ma rédaction qui a été une période difficile pour moi. Nous avons pu comprendre les comportements magnétiques de certains composés plus complexes qui sans toi n'auraient pu être expliqués. Je n'oublierai jamais les moments, après nos réunions de travail, quand on passait à la dégustation de vin. Pendant ces moments, je ne voyais pas un physicien mais un super spécialiste capable de me guider parmi tous les grands crus, Pessac-Léognan, Sauternes...et mieux me faire connaître les bons vins du bordelais.

Je souhaite adresser un profond merci à **Mihail Revenco** ! Je le connais depuis mes débuts dans le domaine de la *chimie*. Son professionnalisme, sa simplicité, sa passion face à ce métier de chimiste m'ont convaincu et donné l'envie de continuer avec un master puis un doctorat. J'apprécie toujours sa façon de discuter avec les étudiants au niveau professionnel mais également humain. Pendant ses cours à l'Université, il sait imposer le silence dans les amphithéâtres, grâce à son charisme magnétique et ses talents de pédagogue. Je le remercie pour son investissement inestimable vis à vis de ma famille et de ma jeune carrière !

Je tiens à saluer l'ampleur et la qualité du travail que **Philippe Guionneau**, **Olivier Roubeau**, et **Yang-Guang Li**, ont fourni pour m'apprendre comment affiner une structure cristalline et pour leur investissement dans la caractérisation cristallographique au niveau « des agitations thermiques » des matériaux présentés dans ce manuscrit ! Le premier postdoc, lors de mon arrivée au sein de l'équipe M³, qui m'a guidée à la paillasse, a été **Nicolas Bréfuel**. J'ai facilement compris ces explications, grâce à sa voix calme, tranquille et patiente. Je n'oublierai jamais les promenades organisées par ta famille à Rodez « le fromage de Roquefort, Le Bel Castel et la première neige en France vue depuis la fenêtre, de ta maison... ». Ensuite, le passage de **Nigel Hearn**, pendant ma deuxième année de thèse a change complètement mon activité au labo et en dehors. C'est *lui* qui m'a appris à démêler la vie privée avec celle du travail au labo. Grâce à toi, j'ai surmonté ma peur de manipuler des réactions sensibles à l'air en ligne schlenck, en suivant tous tes pas et consignes avec la confiance suscitée par tes mains et ta voix rassurantes. Cette période a été vécue chaque jour avec les plaisanteries d'Etienne Harte, grâce auquel j'ai également acquis des compétences en cryogénie. L'année d'après a été marquée par la collaboration avec **Margot Kalisz**, « la fille informaticienne » qui m'a aidé à finir des mesures optiques et magnétiques et configurer différents logiciels « avec ses astuces ! ». Les petits secrets de la chimie de coordination de **Xueting Liu**, et **Tapas Senapati**, me resteront également utiles pour toute ma future vie à la paillasse. Je tiens à remercier affectueusement **Celine Pichon**, qui a contribué aux corrections de mes fautes de français et **Pierre Dechambenoit** qui m'a donné des conseils dans la dernière ligne droite avant la soutenance.

Ces trois années de thèse ont également été agrémentées par une forte camaraderie aux détours des couloirs, des paillasses et des bureaux « crppiens ». Mes remerciements s'adressent tout d'abord à **Diana Codreanu Sîrețanu**, qui a été pendant ces années ma « voisine du bureau » et qui a largement contribué à la bonne ambiance, et m'a toujours réconfortée pendant les périodes moins « faciles ». A ce propos, je tiens à remercier chaleureusement mes collègues successifs au labo A108, **Nora Reinhardt**, puis **Ie-Rang Jeon**, et **Indrani Bhowmick**, avec leurs nationalités et leurs personnalités différentes mais toutes attachantes. Ensuite, le collègue de labo A101, **Oleg Palamarcu**, avec qui ce fut un réel plaisir de partager le café de 7h du matin pendant la rédaction de la thèse, ainsi que **Dmitri Mitcov**, avec son caractère drôle et ses inoubliables « blagues moldaves » avec lesquelles il met une bonne ambiance chaque jour. **Igor Sîrețanu**, « avec son air toujours concentré » et **Octavian Blaj** « qui travaille jusqu'à 17 h mais qui a plein de résultats intéressants », les physiciens qui ont toujours pensé à m'encourager et m'ont aidée dans les moments difficiles. J'ai aussi apprécié les conseils de **Tatiana Palamarcu**, « le gendarme féminin de l'ICMCB, Groupe 6 », les moments plein de plaisir hors du labo passés avec **Simona Ungureanu**, pour sa « science de l'art de vivre », ainsi que le caractère de Sergiu Calancea et son « riche vocabulaire français » qui resteront toujours dans mes pensées. Je n'oublierai jamais mes collègues « français » de promotion tout d'abord **Damien Voiry**, pour sa patience et ses encouragements, **Nicolas Brun**, **Jeanne-Marie Lagleize**, **Mathieu Destribats**, **Célia Mercader**, en leur souhaitant bonne continuation. Pour finir, je remercie tendrement **Nabila**

Bitri « la tunisienne mignonne » qui m'a soutenue et qui a partagé les événements importants de sa vie : mariage puis la naissance de son bébé.

Par ailleurs, je ne saurais oublier les stagiaires que j'ai pris plaisir à co-encadrer ou simplement collaborer et qui ont apporté leur pierre à cet édifice. Je pense ici, par ordre chronologique d'apparition dans le labo A108, à **Arnaud Deburghgraeve**, **Nicolas Paradis**, et **Gérôme Godillot**.

Je tiens à saluer toutes les personnes qui ont contribué à valoriser « mes » matériaux, et qui ont su, de part leur implication et leur disponibilité, répondre à mes attentes et me guider dans la compréhension et l'optimisation des propriétés visées.

Le quotidien au laboratoire durant ces années de thèse m'a aussi été largement facilité grâce à l'ensemble de la cellule chimie « crppienne » (**Stéphane Gineste**, **Wilfrid Neri**, **Mbolotiana Rajaoarivelo**, **Anne Hochedez**, **Annick Babeau**), l'atelier mécanique (**Philippe Barboteau**, et **Jean-Yves Juanico**), la cellule instrumentation (**Lionel Buisson**, **Ahmed Bentaleb**, et **Pascal Mezeau**), le service informatique, les « dames » de la gestion (**Marie-Christine Gauthier**, **Beatrice Sanchot**, etc.), notre bibliothécaire toujours élégante (**Nadine Laffargue**), la responsable exigeante des mesures IR (**Béatrice Agricole**), la secrétaire de direction (**Corine Amengual**), toujours prête à me donner un coup de main, le « professeur de français », **Stéphane Reculosa**, mais également l'ensemble du personnel du CRPP et de l'ICMCB, Groupe 6, en spéciale l'équipe RX (**Philippe Guionneau**, **Stanislav Pechev**, **Eric Lebraud**) et tous ceux qui m'ont aidé, m'ont donné un coup de pouce, ou simplement un sourire, et que j'oublie sûrement....

Un dernier mais chaleureux merci à mon *mari Igor*. C'est la personne qui m'a attendu tous les soirs avec la table prête à manger, qui m'a soutenue et encouragée sans entrer dans les détails de la chimie de coordination. Enfin, un simple **Merci !** à mes parents à qui j'aurais encore tant à dire.

Si dans quelques années mon fils **Alexandru**, lit ces phrases, j'espère qu'il comprendra que ces années de thèse ont été dures pour moi en tant que maman... et ont représenté un « énorme » sacrifice sans lui à côté de moi... mais qui j'espère en valait la peine !!

Merci « dulceța mamei » de m'avoir compris !!

A tout le monde un grand « **Mulțumesc** »!

Cu stimă, Rodica

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I.....	I-9
Concepts théoriques simples sur les matériaux moléculaires magnétiques et photomagnétiques	
I.1. Introduction : la chimie de coordination, un outil de synthèse pour construire des matériaux magnétiques et photomagnétiques	I-11
I.2. Les molécules-aimants : SMMs	I-13
I.2.1. Généralités	I-13
I.2.2. Approche théorique de la molécule-aimant	I-14
I.2.2.1. Comportement en champ nul	I-15
I.2.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ longitudinal H_z	I-16
I.2.2.3. Relaxation de l'aimantation	I-17
I.2.2.3.1. Détermination du temps de relaxation par mesure de la susceptibilité ac	I-18
I.2.2.3.2. Détermination du temps de relaxation par mesure directe de l'aimantation en fonction du temps	I-19
I.2.2.4. L'effet tunnel magnétique quantique	I-20
I.2.2.5. Les différents régimes de relaxation	I-23
I.3. Les chaînes-aimants: SCM	I-24
I.3.1. Généralités	I-25
I.3.2. Approche théorique de la chaîne-aimant	I-26
I.3.3. Un exemple de chaîne-aimant	I-29
I.4. Les composés à conversion de spin	I-31
I.4.1. Généralités et exemples	I-31
I.4.2. Aspects théoriques	I-34
I.4.2.1. Influence du champ cristallin – aspect moléculaire	I-34
I.4.2.2. Conversion versus transition	I-37
I.4.3. Les composés photomagnétiques	I-41
I.4.3.1. Le phénomène à conversion de spin photo-induit	I-42
I.4.3.2. Le phénomène à transfert de charge photo-induit	I-44
I.5. Réseaux de SMMs	I-48
I.6. Motivations du travail	I-50
I.7. Annexes	I-52
I.7.1. La susceptibilité magnétique	I-52
I.7.2. Les mesures de susceptibilité magnétique	I-52

I.7.2.1. Susceptibilité dc.....	I-53
I.7.2.2. Susceptibilité ac.....	I-53
I.7.3. Complément sur la conversion et transition de spin.....	I-53
I.7.3.1. Expression analytique $x_{min} = f(T/T^*)$ dans le cas sans interactions (conversion de spin).....	I-53
I.7.3.2. Expression analytique de la $x_{min} = f(T/T^*)$ dans le cas avec interactions (transition de spin)	I-54
I.7.4. Diamagnétisme	I-55
I.7.5. Paramagnétisme.....	I-55
I.7.6. Ferromagnétisme	I-56
I.7.7. Antiferromagnétisme et métamagnétisme.....	I-57
I.7.8. Références bibliographiques	I-59
 CHAPITRE II.....	 II-67
 Synthèses et propriétés des précurseurs moléculaires possédant les propriétés de molécule-aimant et de conversion de spin	
II.1. Introduction.....	II-69
II.2. Précurseurs moléculaires à base de Mn^{III} envisagés	II-70
II.3. Les composés $[Mn^{III}_2(BS)_2]^{2+}$	II-72
II.3.1. Deux nucléarités possibles pour le système Mn^{III}/BS	II-72
II.3.2 Origine de l'anisotropie de l'ion Mn^{III} dans les complexes $[Mn^{III}_2(BS)_2]^{2+}$ et $[Mn^{III}(BS)]^+$	II-73
II.3.3. Contrôle de l'anisotropie dans les réseaux construits à partir de $[Mn^{III}(BS)]^+$	II-74
II.3.4. Les complexes $[Mn^{III}(BS)]^+$ utilisés dans cette thèse.....	II-76
II.3.5. Synthèse générale et données cristallographiques des précurseurs à base de Mn^{III} et de ligand de type base de Schiff	II-77
II.3.6. Structures des briques Mn^{III}/BS	II-79
II.3.7. Propriétés magnétiques	II-81
II.4. Les liens photosensibles : le cahier de charge d'un lien photosensible	II-85
II.4.1. Le pentacyanonitrosyleferrate (II) de sodium : précurseur à transfert de charge	II-86
II.4.2. Rappels bibliographiques.....	II-86
II.4.3. Les matériaux contenant l'unité $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ connus dans la littérature	II-87
II.4.4. Réflectivité optique du complexe $Na_2[Fe(CN)_5NO]$	II-88
II.5. $[Fe(LN_5)(CN)_2] \cdot nH_2O$ et $[Fe(LN_3O_2)(CN)_2] \cdot H_2O$: des précurseurs à conversion de spin photomagnétiques	II-90
II.5.1. Le précurseur moléculaire $[Fe(LN_5)(CN)_2] \cdot nH_2O$	II-90

II.5.1.1. Synthèses et études cristallographiques de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	II-92
II.5.1.2. La forme « hydratée » $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	II-94
II.5.1.3. La forme « demihydratée » $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	II-100
II.5.1.4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (<i>Phase II</i>)	II-102
II.5.1.5. Réflectivité optique	II-103
II.5.2. Le précurseur moléculaire $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	II-106
II.5.2. Synthèse et étude cristallographique de $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	II-108
II.5.2.2. Propriétés magnétiques	II-109
II.5.2.3. Réflectivité optique	II-112
II.5.3. Des exemples encourageants de composés contenant les complexes $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou des dérivés	II-115
II.6. Conclusion du chapitre II	II-119
II.7. Partie expérimentale	II-120
II.7.1. Synthèses et cristallisations	II-120
II.7.1.1. Les ligands base de Schiff	II-120
II.7.1.2. Synthèse de complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$	II-122
II.7.1.3. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	II-123
II.7.1.4. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	II-127
II.7.1.5. Propriétés magnétiques de composés $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ c , f et e	II-128
$[\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ (c)	II-128
$[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)(\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O}))]$ (e)	II-130
$[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$ (f)	II-132
II.8. Références bibliographiques	II-134
CHAPITRE III	III-137
 Synthèses, analyses structurales, magnétiques et optiques de nouveaux composés à base de complexes de Mn^{III}/Base de Schiff et d'un précurseur à transfert de charge le Pentacyanonitrosylferrate^{II}	
III.1. Introduction	III-139
III.2. Trois nouveaux composés hétérométalliques	III-139
III.2.1. Synthèses des composés 1 - 3	III-139
III.2.2. Structures cristallines	III-141
III.2.2.1. $[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	III-141
III.2.2.2. $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	III-144

III.2.2.3. $[\text{Mn}(\text{saltmen})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3)	III-147
III.2.2.4. Bilan de l'analyse structurale.....	III-149
III.2.3. Propriétés magnétiques	III-149
III.2.3.1. $[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	III-150
III.2.3.2. $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	III-152
III.2.3.3. $[\text{Mn}(\text{saltmen})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3).....	III-154
III.2.3.3.1. Propriétés magnétiques statiques	III-154
III.2.3.3.2. Relaxation lente de l'aimantation	III-156
III.2.3.4. Bilan des propriétés magnétiques	III-159
III.2.4. Réflectivité optique.....	III-159
III.2.5. Propriétés photomagnétiques	III-161
III.3. Conclusion du chapitre III	III-162
III.4. Partie expérimentale	III-163
III.4.1. Synthèses et cristallisations	III-163
III.4.1.1. $[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).....	III-163
III.4.1.2. $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).....	III-163
III.4.1.3. $[\text{Mn}(\text{saltmen})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3).....	III-164
III.5 Références bibliographiques.....	III-166
CHAPITRE IV	IV-167
Synthèses, analyses structurales, magnétiques et optiques de nouveaux composés à base de complexes de Mn^{III}/Base de Schiff et de précurseurs à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
IV.1. Introduction	IV-169
IV.2. Synthèses	IV-170
IV.3. Étude structurales de composé 4 - 12	IV-172
IV.3.1. Un composé dinucléaire :	
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]$ (4).....	IV-174
IV.3.2. Deux complexes trinuécléaires :	IV-175
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (5) et	
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6)	
IV.3.3. Les systèmes unidimensionnels.....	IV-178
IV.3.3.1. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7)	IV-178
IV.3.3.2. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})\}_2(\mu\text{-CN})](\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8).....	IV-180
IV.3.3.3. Trois systèmes unidimensionnels $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$:	IV-183
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9),	

[{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₃ O ₂)(CN) ₂ }](ClO ₄) (10) et [{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ReO ₄) (11)	
IV.3.3.4. [{Mn(saltmen)} ₂ {Fe(LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·0.5(C ₄ H ₁₀ O)·0.5H ₂ O (12).....	IV-188
IV.3.4. Bilan de l'analyse structurale des composés 4 - 12	IV-190
IV.4. Réflectivité optique des composés 4 , 9 - 12	IV-192
IV.4.1. Réflectivité optique du composé dinucléaire :	
[{Mn(saltmen)(ReO ₄)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }] (4).....	IV-193
IV.4.2. Réflectivité optique de deux chaînes Mn ^{III} -Fe ^{II} _{BS} :	IV-195
[{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe(LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄)·H ₂ O (9) [{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ReO ₄) (11)	
IV.4.3. Réflectivité optique de la chaîne :	
[{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₃ O ₂)(CN) ₂ }](ClO ₄)·CH ₃ OH (10).....	IV-198
IV.4.4. Réflectivité optique de la chaîne :	
[{Mn(saltmen)} ₂ {Fe(LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·0.5(C ₄ H ₁₀ O)·0.5H ₂ O (12).....	IV-200
IV.5. Bilan de réflectivité optique des composés 4 , 9 - 12	IV-202
IV.6. Propriétés magnétiques.....	IV-202
IV.6.1. Le composé dinucléaire [{Mn(saltmen)(ReO ₄)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }] (4)	IV-202
IV.6.2. Les composés trinucéaires :	IV-204
[{Mn(saltmen)} ₂ {Fe(LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·0.5CH ₃ OH (5) et [{Mn(saltmen)} ₂ {Fe(LN ₃ O ₂)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ OH (6)	
IV.6.3. Études des propriétés magnétiques de la chaîne (7)	IV-206
IV.6.3.1. Comportement haute température, T > 10 K.....	IV-206
IV.6.3.2. Comportement basses températures	IV-207
IV.6.3.3. Mesures de relaxation de l'aimantation.....	IV-209
IV.6.4. La chaîne[{Mn(saltmen)} {Fe(LN ₃ O ₂)(CN)} ₂ (μCN)](ReO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (8).....	IV-214
IV.6.5. Propriétés magnétiques des chaînes Mn ^{III} -Fe ^{II} _{BS} (9 - 11)	IV-216
IV.6.6. Comportement magnétique de la chaîne [{Mn(saltmen)} ₂ {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·0.5(C ₄ H ₁₀ O)·0.5H ₂ O (12).....	IV-219
IV.6.7. Propriétés statiques	IV-219
IV.6.8. Relaxation lente de l'aimantation	IV-221
IV.7. Bilan des propriétés magnétiques	IV-225
IV.8. Propriétés photomagnétiques 4 , 9 - 12	IV-226
IV.8.1. Propriétés photomagnétiques du composé dinucléaire [{Mn(saltmen)(ReO ₄)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }] (4).....	IV-226
IV.8.2. Comportement photomagnétique de trois chaînes Mn ^{III} -Fe ^{II} _{BS} (9 - 11).....	IV-227
IV.8.3. Propriétés photomagnétiques de la chaîne 12	IV-230

IV.9. Bilan des propriétés photomagnétiques	IV-232
IV.10. Conclusion du chapitre IV	IV-233
IV.11. Partie expérimentale	IV-235
IV.11.2. Synthèses et cristallisation	IV-235
IV.11.2.1. [{Mn(saltmen)(ReO ₄)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }] (4)	IV-235
IV.11.2.2. [{Mn(saltmen)} ₂ {Fe _{HS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (5)	IV-235
IV.11.2.3. [{Mn(saltmen)} ₂ {Fe _{HS} (LN ₃ O ₂)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (6)	IV-236
IV.11.2.4. [{Mn(saltmen)} {Fe _{HS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄)·CH ₃ OH (7)	IV-236
IV.11.2.5. [{Mn(saltmen)} {Fe _{HS} (LN ₃ O ₂)(CN) ₂ } ₂ (μ-CN)](ReO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (8)	IV-237
IV.11.2.6. [{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄)·H ₂ O (9)	IV-237
IV.11.2.7. [{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₃ O ₂)(CN) ₂ }](ClO ₄) (10)	IV-238
IV.11.2.8. [{Mn(5-MeO-saltmen)} {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ReO ₄) (11)	IV-238
IV.11.2.9. [{Mn(saltmen)} ₂ {Fe _{BS} (LN ₅)(CN) ₂ }](ClO ₄) ₂ ·0.5(C ₄ H ₁₀ O)·0.5H ₂ O (12)	IV-239
IV.12. Références bibliographiques	IV-240
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	243
ANNEXE : MESURES PHYSICO-CHIMIQUES	251
LEXIQUE ET CONSTANTES PHYSIQUES	255

INTRODUCTION GENERALE

L'humanité connaît bien le magnétisme depuis plusieurs millénaires. Au 6^{ème} siècle avant notre ère, en Grèce antique, Thalès a observé des phénomènes magnétiques liés aux pierres de magnétite trouvées en région de Thessalie (Magnésie). Les premières utilisations du magnétisme datent de 1060 en Chine, quand Shen Kua a trouvé un procédé pour aimanter des aiguilles de fer et inventé la boussole. Au 19^{ème} siècle, l'électromagnétisme se développe : en 1820, Oersted soupçonne un lien entre l'électricité et le magnétisme ; en 1845, Faraday décrit le diamagnétisme ; en 1890, Curie décrit la variation de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température.¹ Tous ces noms célèbres ébauchent les bases de la théorie du magnétisme que l'on connaît aujourd'hui...

Notre travail s'inscrit dans une discipline récente du magnétisme, le magnétisme moléculaire. Ce thème de recherche concerne à la fois la chimie et l'étude de propriétés physiques, plus particulièrement magnétiques, de matériaux moléculaires. Il est difficile de dater précisément le début du magnétisme moléculaire. Une date possible est le début des années 1950 quand, en 1951, B. Guha², puis en 1952, B. Bleaney et K. Bowers ont discuté pour la première fois des propriétés magnétiques dites "anormales" de l'acétate de cuivre (II) en donnant une interprétation simple basée sur la présence de deux états quantiques (un état singulet fondamental et un état triplet excité) résultant du couplage entre deux spins $\frac{1}{2}$. Cette explication est fondée sur l'Hamiltonien Heisenberg : $H = - 2J(S_1 \cdot S_2)$. Elle permet d'estimer l'écart d'énergie, $|2J|$, entre les états singulet et triplet, et donc de déterminer la constante d'interaction magnétique J . Ces travaux constituent la première description de l'interaction d'échange entre deux ions paramagnétiques dans une molécule.³ La structure de l'acétate de cuivre(II) sera publiée un peu plus tard par J. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoening,⁴ et confirmera l'intuition géniale de B. Bleaney et K. Bowers, à savoir que ce sont les ions cuivre (II) qui interagissent pour former une paire dans une même molécule. En 1986, R. Carlin publie un livre intitulé "**Magnétochimie**" qui traite des propriétés magnétiques de la matière, depuis de l'ion isolé jusqu'aux matériaux magnétiques.⁵ En 1993, O. Kahn dans son livre "**Magnétisme moléculaire**" donne aux molécules une place de choix dans le magnétisme.⁶ Aujourd'hui, les chercheurs s'intéressent à l'organisation des molécules dans un solide pour construire des systèmes aux propriétés magnétiques préméditées et originales.

Ainsi, le **magnétisme moléculaire** a connu plusieurs phases de développement. Après la phase pionnière d'exploration dédiée à l'interprétation phénoménologique des résultats à l'aide d'Hamiltoniens de spin qui permettent de calculer les propriétés thermodynamiques (susceptibilité magnétique, chaleur spécifique,...), la compréhension des phénomènes d'échange est devenue une priorité pour les scientifiques de ce domaine. En quelque sorte, il s'agit d'une phase de traduction, avec des termes et des concepts accessibles aux chimistes. C'est ainsi que la théorie d'Anderson en physique du solide,⁷ a été adaptée au travers des modèles d'Hoffman⁸ et de Kahn.⁹ Les premiers objets moléculaires magnétiques étudiés ont d'abord été simples, puis de plus en plus complexes. Chronologiquement on notera plusieurs faits marquants telles que les découvertes du premier aimant « moléculaire », $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Cl}$ possédant une température de Curie, T_C , de 2.46 K obtenu en 1967 par H. Wickman ;¹⁰ des systèmes binucléaires de cuivre (II) avec un seul électron par centre¹¹ en interaction antiferromagnétique; des systèmes binucléaires avec des couplages ferro ou antiferromagnétiques¹² ; du premier

composé ferromagnétique purement organique en 1991 par M. Tamura¹³ ; des chaînes de spins (quantiques et classiques)¹⁴ ; des complexes monométalliques à conversion de spin qui présentent un changement en fonction de la température entre des configurations haut spin et bas spin¹⁵ ; du premier composé organo-métallique $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{TCNE}]$ ($(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$ étant le cation décaméthylferrocénium, et TCNE, le radical anion tétracyanoéthénide) présentant une phase magnétique ordonnée à 4.8 K par J. S. Miller¹⁶ et aussi les premiers aimants à précurseurs moléculaires à température ambiante en 1991, $\text{V}(\text{TCNE})_2$ par J. M. Manriquez¹⁷. Ainsi, assez rapidement, des stratégies de synthèse ont été proposées afin de construire un composé avec des propriétés magnétiques imaginées à l'avance.¹⁸ Enfin, afin d'obtenir des aimants à plus haute température, les chercheurs se sont orientés vers des composés formant des réseaux tridimensionnels, construits à partir de précurseurs moléculaires capables de développer des liaisons dans les trois directions de l'espace, par exemple à partir de complexes $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$. Ainsi, la famille des composés de structure cubique analogues du bleu de Prusse de formule $\text{M}_x[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁹ ont permis d'étudier des systèmes bimétalliques tridimensionnels (3D) avec des températures de Curie autour de la température ambiante.¹⁹

Au début des années 90, un comportement d'aimant, c'est-à-dire la présence d'une hystérèse de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, est observé sur des molécules formant des complexes polynucléaires de métaux de transition. Ce phénomène détecté à basse température est lié à une relaxation lente de l'aimantation, de telle sorte que ces molécules sont capables de garder leur aimantation sur plusieurs années par exemple à 2 K. Ces molécules sont connues aujourd'hui sous le nom de Molécule-Aimant ou en anglais Single-Molecule Magnet (**SMM**).²⁰ Les deux premières molécules-aimants ont été synthétisées dans les années 1980 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (en abrégé Mn_{12}ac ou Mn_{12})²¹ et $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_8\text{O}_2(\text{HO})_{12}]$ (en abrégé Fe_8 , tacn - 1,4,7-triazacyclononane)²² et leurs propriétés de molécule-aimant n'ont été révélées qu'un peu plus tard dans les années 1990 par des études approfondies de magnétisme à très basse température ($T < 1.8$ K). Ainsi, il a été montré que ces molécules gardent en mémoire l'orientation de leur aimantation par l'effet combiné de leur spin élevé et de l'anisotropie magnétique, qui impose un axe privilégié pour l'aimantation.

Dans les années 2000, une nouvelle classe d'aimants à précurseurs moléculaires a été découverte. Ce sont des systèmes unidimensionnels appelés Chaînes-Aimant ou en anglais Single-Chain Magnets (**SCM**). Ces systèmes, présentent également des hystérèses magnétiques induites par un phénomène de relaxation lente de leur aimantation. Le premier exemple de chaîne présentant une relaxation lente de l'aimantation est un système métal-radical antiferromagnétique, $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ (hfac : hexafluoroacetylacetonate, NITPhOMe : 4'-methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide).²³ La première chaîne-aimant avec des interactions ferromagnétiques a été synthétisée et étudiée en 2002 $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ (saltmen^{2-} : *N,N'*-bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine et pao^- = pyridine-2-aldoximate). Les auteurs ont montré que ce composé pouvait être décrit comme une chaîne constituée d'unités élémentaires $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}]$ portant un spin $S_T = 3$ en interaction ferromagnétique. La synthèse préméditée de chaîne-aimants à partir de SMM a été réalisée un peu plus tard en 2005 par M. Ferbinteanu et al.²⁴ Les auteurs ont en effet démontré que l'arrangement unidimensionnel ferromagnétique des molécules-aimants trinucéaires ($\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{III}}$) de spin 9/2 conduisait à la chaîne-aimant $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5-MeO-salen²⁻ : *N,N'*-bis(5-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine). Ils ont aussi montré que le temps de relaxation des SCM était intrinsèquement plus

grand que celui des SMMs constitutives car les interactions entre SMMs dans la chaîne et l'anisotropie magnétique ralentissent conjointement la dynamique de ces systèmes alors que dans les SMMs seule l'anisotropie joue ce rôle. Ces résultats pionniers permettent d'envisager l'utilisation des SMMs et des SCMs grâce à leurs propriétés remarquables dans des mémoires magnétiques.

L'électronique nomade a pris une place prépondérante dans notre vie quotidienne (téléphones portables, clé USB,...), car le besoin de créer des mémoires plus petites, légères et puissantes est énorme. En particulier, la densité de stockage de l'information avec des particules augmente quand la taille des particules diminue. Ainsi, la plupart des mémoires actuelles en particulier les disques durs traditionnels, sont construites à partir de nanoparticules magnétiques (10-100 nm). La molécule (de taille inférieure à 2 nm) représenterait donc un stade avancé de la miniaturisation des dispositifs de stockage. Le plus souvent, la démarche pour obtenir des nanoparticules est qualifiée de "Top-Down" car la méthode de synthèse consiste à réduire la taille d'un matériau massif (métal ou oxyde) pour aller vers des particules de taille nanométrique. Contrairement aux nanoparticules qui présentent donc une certaine distribution de forme, de taille et par conséquent de propriétés, les molécules-aimants sont des entités discrètes, parfaitement bien définies. La synthèse de ces objets moléculaires est dite "Bottom-Up" car elle consiste à assembler des molécules et des métaux de transition pour obtenir des complexes ou agrégats en particulier magnétiques de type SMMs qui présentent des propriétés magnétiques proches de celles des nanoparticules. Cette approche "Bottom-Up" est donc particulièrement intéressante pour obtenir des systèmes magnétiques dans lesquels on pourrait stocker une information au niveau moléculaire. Cependant la capacité de ces objets moléculaires à stocker l'information n'est effective aujourd'hui qu'à très basse température. Un des objectifs dans ce domaine est donc d'augmenter la température à laquelle stocker une information devient possible.

En 2002, W. Wernsdorfer a montré que les propriétés de molécule-aimant pouvaient être modulées par des faibles interactions magnétiques et que de nouveaux comportements magnétiques pouvaient être mis en évidence.²⁵ Ainsi, l'organisation de SMM dans des réseaux de coordination est une démarche intéressante. Dans l'équipe de R. Clérac au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Lollita Lecren s'est intéressée pendant sa thèse, à organiser des molécule-aimants en utilisant des liens diamagnétiques (N_3^- , $N(CN)_2^-$, $ClCH_2COO^-$,...). Elle a ainsi pu obtenir en partant de la molécule-aimant de type $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$ (Hhmp = ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine) : de nouvelles molécules aimants, des chaînes des SMM avec des couplage antiferromagnétiques et des réseaux bidimensionnels.²⁶

Le projet de cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux. Notre objectif est de contrôler, en utilisant la chimie de coordination, l'organisation de SMMs au sein de réseaux et aussi de contrôler les interactions magnétiques inter-SMM par une perturbation extérieure. Une voie possible pour contrôler les interactions entre SMMs est d'utiliser la lumière, en connectant les SMM par des liens photoactifs qui basculent d'un état magnétique à un autre sous l'effet d'une perturbation extérieure (lumière, température, pression...). Actuellement, le contrôle des propriétés magnétiques de systèmes moléculaires par irradiation lumineuse est un thème de recherche très actif. Deux types de matériaux sont particulièrement étudiés : des systèmes à *conversion de spin (SC)*²⁷ et à *transfert d'électron*.²⁸

Ce mémoire de doctorat, organisé en quatre chapitres, résume les travaux réalisés concernant l'organisation de SMMs à l'aide d'unités photoactives afin d'obtenir des matériaux moléculaires possédant des propriétés magnétiques photocontrôlables. Le **chapitre I** présentera une introduction aux SMMs, SCMs et composés moléculaires photomagnétiques, depuis leur chimie jusqu'à leurs propriétés magnétiques. Il permettra de placer notre sujet dans le contexte scientifique de la recherche actuelle et de donner les motivations de ce travail ainsi que les stratégies retenues pour construire les matériaux envisagés. Le **chapitre II** sera dédié à la synthèse et caractérisation des unités SMMs et photomagnétiques utilisées dans ce travail. Le **chapitre III** sera focalisé sur la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques de trois nouveaux systèmes obtenus à base des complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ (BS = base de Schiff) et $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Enfin, dans le **chapitre IV**, nous présenterons l'organisation des complexes à base de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ avec des complexes à conversion de spin photomagnétiques $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ (LN_5 : 2,13-diméthyl-3,6,9,-12,18- pentaazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaène) et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ (LN_3O_2 : 3,12,18-Triaaza-6,9-dioxabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),14,16-triene). Ensuite, les propriétés magnétiques et photomagnétiques de ces composés seront présentées et analysées. Enfin, nous concluons en faisant un bilan des résultats obtenus avant de discuter les perspectives de ce travail de doctorat.

-
- [1]. <http://w3.umh.ac.be/lignetempschimie/21s.html>.
 [2]. B. C. Guha, Proc. R. Soc. London, **1951**, A206: 353.
 [3]. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser.* **1952**, A214, 451.
 [4]. J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **1953**, 227, 6.
 [5]. a) R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds* ; Springer – Verlag : New York, **1977** ; b) R. L. Carlin, *Magnetochemistry* ; Springer – Verlag : West Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1986** ; c) R. L. Carlin, K. Kopinga, O. Kahn, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1787.
 [6]. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
 [7]. a) P. W. Anderson, dans *Magnetism*, G. T. Rado, H. Suhl, *Academic Press*, New York, **1963**, Vol 1, 25; b) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience : New York, **1963**.
 [8]. P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.
 [9]. J. J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 82, 534.
 [10]. H. H. Wickman, A. M. Trozzlo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt, *Phys. Rev. B*, **1967**, 155, 563.
 [11]. M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 368.
 [12]. a) M. F. Charlot, O. Kahn, *Nouv. J. Chim.*, **1980**, 4, 567; b) O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2165.
 [13]. M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 401, 186.
 [14]. a) D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio (eds.) *Molecular magnetic materials*, **1991**, NATO ASI Series, Series E, Vol. Kluwer, Dordrecht ; b) L. J. de Jongh, A. R. Miedema, *Adv. Phys.*, **1974**, 23, 1.
 [15]. a) L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei.*, **1931**, 13, 809; b) W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184; c) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
 [16]. a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W.M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 769; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science*, **1988**, 240, 40; c) B. B. Kaul, G.T. Yee, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1757.
 [17]. J. M. Manriquez, G. T. Yee, S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **1991**, 252, 1415.

- [18]. Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7428.
- [19]. a) T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. Hélary, F. L'Hermite, R. Ouahès, J. Vaissermann, M. Verdaguer, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 273, 141; b) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213; c) T. Mallah, S. Thiébaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554; d) E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, C. Cartier dit Moulin, P. Saintavit, F. Baudalet, E. Dartyge, P. Veille, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11347; e) S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593.
- [20]. a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5873 ; b) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vicent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804 ; c) D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M. J. Aubin, S. Ziming, G. Aromi, **2001**, 20, 1479.
- [21]. T. Lis, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2042.
- [22]. K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl*, **1984**, 23, 77.
- [23]. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.
- [24]. M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.
- [25]. W. Wernsdorfer, N. A. Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, **2002**, 416, 406.
- [26]. a) L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y. -G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353; b) L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 755 ; c) H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fijisaki, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3770 ; d) H. Miyasaka, K. Nakata, K. -I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 707.
- [27]. a) S. M. Nelson, P. D. A. Mcllroy, C. S. Stevenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 991 ; b) N. Shimamoto, S. -i. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 42, 678.
- [28]. a) Z. Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1092 ; b) P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219, 839.

Chapitre I

Concepts théoriques simples sur les matériaux moléculaires magnétiques et photomagnétiques

I.1. Introduction : la chimie de coordination, un outil de synthèse pour construire des matériaux magnétiques et photomagnétiques

En chimie, on définit un **complexe** comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) de plusieurs ligands (mot d'origine latine dérivant du verbe « ligare » signifiant « lier » en français; le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation), formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner vers 1893.¹

Au fil du temps, les chercheurs ont élaboré des complexes qui servent de matières premières pour la synthèse de matériaux utilisés dans différents domaines : médical, pharmaceutique, chimie, matériaux, militaire, ... Par exemple, la recherche portant sur la synthèse de complexes pouvant imiter la fonction de l'hémoglobine et de la myoglobine dans le transport d'oxygène a été pendant de nombreuses années infructueuse. Puis, la découverte de la fixation réversible du dioxygène² a été obtenue dans le complexe [Co(salen)] (salen²⁻ = *N,N*-bis(salicylidène)éthylènediamine). Ce complexe a ensuite été utilisé dans les sous-marins comme producteur d'oxygène dans les conditions habituelles dans les grandes profondeurs (haute pression et basse température). Le processus étant réversible, lorsque le sous-marin remonte à la surface de l'eau, le complexe de Co^{II} exposé à l'air absorbe à nouveau l'oxygène.² Notre vie quotidienne est ainsi entourée de matériaux moléculaires familiers qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Ainsi en médecine, pour induire une vasodilatation des artérioles périphériques et des veinules, le complexe Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O³ est utilisé. Dans la chimiothérapie, les complexes de Ru^{III}, V^V, Re^I, Pt^{IV}, de Rh^{III} entourés par le ligand diimine sont largement utilisés.⁴

Aujourd'hui, les composés de coordination jouent également un rôle important pour la synthèse de nouveaux matériaux poreux. Le premier exemple de composé de coordination présentant des propriétés d'inclusion date de 1897, lorsque K. Hofman découvre le composé [Ni(CN)₄(NH₃)₂]·2(C₆H₆).⁵ Hofman a observé une inclusion de molécules au sein du réseau bidimensionnel et surtout une sélectivité de taille pour la molécule « invitée ». Depuis, de nombreux composés d'« inclusion » piégeant des molécules dans leur structure ont été structuralement caractérisés et les interactions hôtes-invités ont été très étudiées.⁶

Une autre classe de composés qui joue un rôle assez important dans la chimie de coordination est la famille du bleu de Prusse. Il est important de noter que le premier composé, le bleu de Prusse, Fe₄[Fe(CN)₆]₃·14H₂O a été découvert en 1704 par H. Diesbach,⁷ qui doit son appellation à sa vive couleur bleue. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études⁸ pour élucider leur structure mais aussi leurs propriétés magnétiques et optiques et leurs capacités d'adsorption de CO₂ et SO₂.⁹

Tous ces exemples illustrent que les complexes et les matériaux de coordination au sens général présentent des applications intéressantes qu'ils soient moléculaires ou impliqués dans des réseaux.

La flexibilité de la chimie de coordination¹⁰ permet de créer « à la carte » de nouvelles molécules et de nouveaux édifices moléculaires en variant de manière de plus en plus subtile les structures, les configurations électroniques et les propriétés. Les synthèses sont guidées par les besoins en nouveaux matériaux de structure ou en nouveaux matériaux fonctionnels. Plusieurs domaines de recherche ont émergé en sciences moléculaires, comme par exemple la conception de **nouveaux aimants moléculaires**¹¹, de systèmes efficaces pour le stockage d'information et de dispositifs électroniques aux dimensions nanométriques,^{12,13} de conducteurs électriques et d'interrupteurs moléculaires pour l'électronique moléculaire de demain.¹⁴

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à des systèmes moléculaires qui présentent des propriétés magnétiques très originales qui n'existent pas, ou peu, dans les matériaux magnétiques classiques inorganiques, comme les phénomènes de relaxation lente de l'aimantation, de conversion de spin ou de transfert de charge. Dans la suite, nous allons présenter plus en détail les systèmes moléculaires qui présentent ce type de propriétés.

I.2. Les molécules-aimants : SMMs

I.2.1. Généralités

Parfois, les scientifiques ne maîtrisent pas l'impact de leurs découvertes. Par exemple, T. Lis ne se doutait certainement pas en 1980 qu'en synthétisant le composé polynucléaire de formule $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ et en caractérisant la structure par diffraction des rayons X,^{15a} ce composé ouvrirait un champ de recherche très actif à partir de 1990. Quelques années plus tard,¹⁶ les études sur ce composé ont mis en évidence des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation à basse température, se manifestant par la présence d'une hystérèse magnétique. Ceci suggère qu'une telle molécule se comporte comme un *aimant*. Aujourd'hui ce composé est l'archétype des systèmes appelés « **Single-Molecule Magnets** » (SMMs) (en anglais) ou **molécules-aimants** (en français). Quelques exemples de SMM connus dans la littérature sont illustrés Figure I.1.¹⁵

Comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre, un des objectifs principaux pour obtenir des propriétés SMM intéressantes est le contrôle de l'état de spin fondamental qui doit être le plus élevé possible tout en ayant une anisotropie uniaxiale importante.

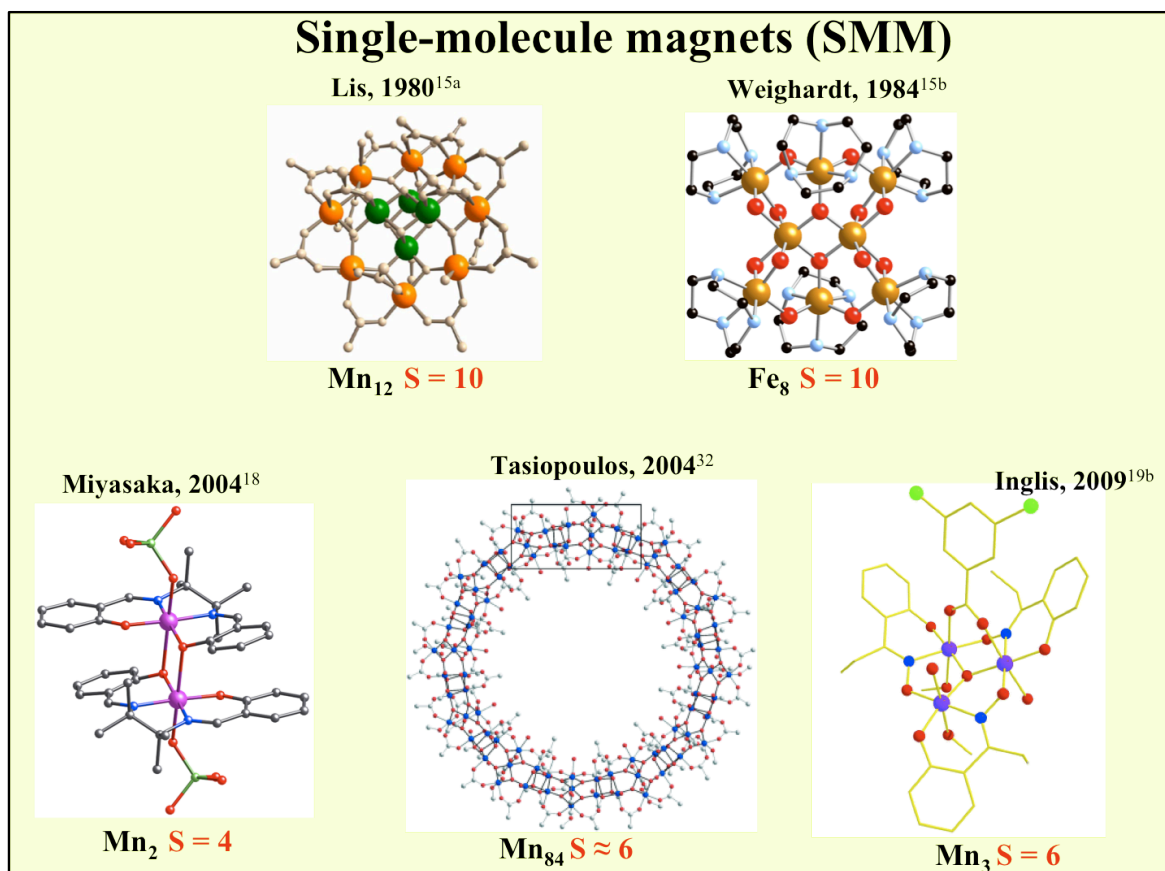


Figure I.1 : Quelques exemples de molécules-aimants (SMM) avec leur nucléarité et le spin de l'état fondamental.

La majorité des molécules-aimants sont des composés de coordination de métaux de transition préparés par des processus d'auto-assemblage pour lesquels la structure du composé final n'est pas toujours prévisible. Ainsi, les chimistes ont utilisé des complexes contenant des ions réputés pour leur anisotropie, l'ion Mn^{III} , mais aussi d'autres ions de la série 3d, dont les ions Fe^{III} , Ni^{II} , Co^{II} ou même des ions terres rares. Ainsi, les comportements de type molécules-aimants^{11e,17} ont été observés dans des complexes de manganèse de nucléarité variable (dimères de Mn^{III}_2 ,¹⁸ des cubanes de type Mn_3XO_4 avec $X = Re$ ou Cl ,¹⁹ Mn_4 ,²⁰ Mn_6 ,²¹ Mn_7 ,²² Mn_8 ,²³ Mn_9 ,²⁴ Mn_{10} ,²⁵ Mn_{18} ,²⁶ Mn_{19} ,²⁷ Mn_{22} ,²⁸ Mn_{25} ,²⁹ Mn_{26} ,³⁰ Mn_{30} ,³¹ etc jusqu'à Mn_{84} ³²) mais également des composés à base de fer, de nickel et de cobalt, comme Fe_4 ,³³ Fe_{10} ,³⁴ Fe_{19} ,³⁵ Ni_4 ,³⁶ Ni_8 ,³⁷ Co_4 ,³⁸ ou des complexes hétéronucléaires Mn_8Fe_4 ,³⁹ $MnMo_6$,⁴⁰ Mn_6Dy_6 ,⁴¹ Fe_2M_2 ($M = Ho, Dy$),⁴² $Mn_{11}Gd_2$.⁴³ Cette liste continue de s'allonger de jour en jour.

Aujourd'hui, il est aussi devenu important d'organiser ce type de molécules, ceci afin de faire un pas de plus vers de possibles applications. Plusieurs stratégies ont été récemment proposées comme leur organisation sur des surfaces,⁴⁴ leur insertion dans des matériaux mésoporeux,⁴⁵ ou encore par chimie de coordination.⁴⁶

I.2.2. Approche théorique de la molécule-aimant

Les molécules-aimants sont généralement des complexes polynucléaires d'ions de transition 3d ou/et de terres rares, hétéronucléaires ou homonucléaires (Figure I.1). Les ions métalliques sont reliés par des ligands pontants monoatomiques ou polyatomiques formant un « cœur magnétique » entouré de ligands. Ces ions métalliques sont couplés par des interactions d'échange et les ligands périphériques isolent magnétiquement les molécules les unes des autres. Les interactions d'échange entre les molécules-aimants sont le plus souvent négligeables par rapport aux interactions à l'intérieur de la molécule-aimant. Ainsi, dans le cas de molécules toutes identiques dans un cristal, les mesures macroscopiques donnent accès aux propriétés d'une seule molécule. Ces systèmes possèdent un grand nombre de niveaux d'énergie bien définis, peuplés suivant la statistique de Boltzman. Chaque niveau énergétique est caractérisé par sa valeur de spin et sa multiplicité $2S + 1$. A très basse température, quand les énergies de couplage sont grandes devant $k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzman et T la température), seul l'état fondamental de spin S_T est peuplé. Alors on peut considérer que la molécule se comporte comme un « macro-spin » ou « spin géant ». Par ailleurs, les molécules-aimants possèdent une anisotropie magnétique essentiellement due à l'anisotropie des ions.⁴⁷

De fait, l'état fondamental d'un agrégat magnétique est caractérisé par deux paramètres cruciaux : son spin total S_T , résultat des interactions d'échange, et les anisotropies magnétiques axiales et rhombiques : D et E , respectivement. Le modèle le plus simple utilisé pour décrire les propriétés d'une SMM à basse température quand seul l'état fondamental S_T est peuplé est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 + E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H} \quad \text{Equation 1}$$

avec S_T le spin de l'état fondamental ; S_{Tx} , S_{Ty} , S_{Tz} représentant les trois composantes de $\vec{S}_T$, D et E les constantes d'anisotropie axiale et rhombique (transversale) qui peuvent être déterminées par des mesures magnétiques ou par spectroscopie RPE. Les deux premiers termes de l'Hamiltonien correspondent à la levée de dégénérescence en champ nul tandis que le dernier terme décrit l'énergie Zeeman associée à l'application du champ magnétique externe $\vec{H}$. La levée de dégénérescence en champ nul (Zero Field Splitting en anglais, notée ZFS) résulte du couplage spin-orbite et/ou de distorsions géométriques à prendre en compte pour des ions métalliques de spin $S \geq 1$.

Dans un premier temps, nous décrirons le cas le plus simple, c'est-à-dire un système à anisotropie uniaxiale ($E = 0$). Puis nous détaillerons dans un second temps les effets induits par l'anisotropie rhombique E .

En présence de la seule anisotropie uniaxiale D (selon z appelé l'axe facile de l'aimantation) et sous champ magnétique H , un agrégat magnétique dont l'état fondamental a un spin S_T peut être décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{T,z}^2 - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H} \quad \text{Equation 2}$$

Si le champ magnétique est parallèle à l'axe de l'anisotropie H ($\parallel z$), les niveaux d'énergie des $(2S+1)$ états, en fonction de m_s (les niveaux d'énergie sont indexés par les nombres quantiques $m_s = -S_T, \dots, +S_T$) et H_z , sont :

$$E(m_s) = +Dm_s^2 - g\mu_s m_s \cdot H \quad \text{Equation 3}$$

I.2.2.1. Comportement en champ nul

En absence de champ, l'effet de l'Hamiltonien H sur l'état fondamental S_T est de lever partiellement la dégénérescence des niveaux m_s .

Les niveaux m_s sont répartis schématiquement de part et d'autre d'une parabole représentant une barrière d'énergie (Figure I.2a), les niveaux restent dégénérés par paires $\pm m_s$ (excepté pour $m_s = 0$ dans le cas où S_T est un nombre pair).

Pour $D < 0$ (anisotropie uniaxiale), les états pour lesquels $|m_s|$ est le plus grand auront l'énergie la plus basse. La différence d'énergie Δ_A , **en champ nul**, (Figure I.2b), entre les états de plus basse énergie et ceux de plus haute énergie est donc : $\Delta_A = |D|S_T^2$ pour S_T pair et $\Delta_A = |D|(S_T^2 - 1/4)$ pour S_T impair.

Dans cette situation, à l'état d'équilibre à basse température et sans champ magnétique, la moitié des molécules de l'échantillon sont dans le niveau $m_s = +S_T$ « spin up », et l'autre moitié est dans le niveau $m_s = -S_T$ « spin down » de telle sorte que l'aimantation de l'échantillon est nulle.

Le spin a une direction privilégiée (l'axe z dit de facile aimantation) qui minimise son énergie et pour passer d'un état à l'autre, le spin doit avoir assez d'énergie pour sortir de cet axe privilégié pour franchir la barrière d'énergie Δ_A **par activation thermique**.

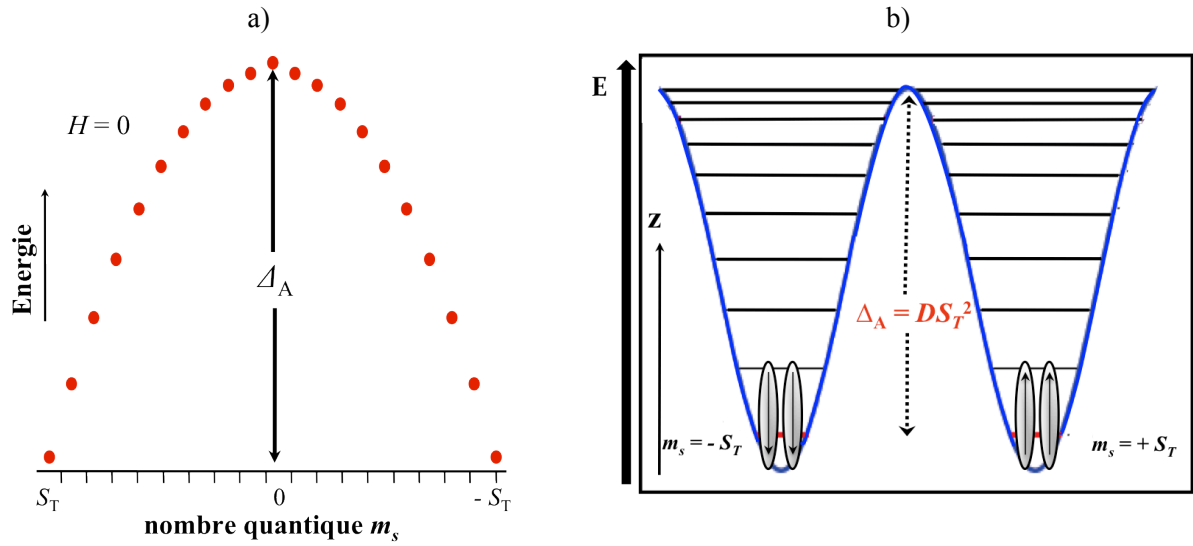


Figure I.2 : a) Distribution des états d'un spin libre sur une barrière quasi-parabolique en champ nul. b) Même représentation avec des puits d'énergie. On voit, qu'en champ nul et à basse température, chaque SMM (flèche) est bloquée au fond des puits dans les états $m_s = \pm S_T$.

I.2.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ longitudinal H_z

En appliquant l'équation 3 pour différentes valeurs de champ longitudinal H_z (c'est-à-dire quand le champ est appliqué suivant l'axe de facile aimantation), on construit le diagramme Zeeman (Figure I.3) qui représente l'évolution des niveaux d'énergie avec le champ appliqué et qui montre en particulier l'effet du champ magnétique sur la levée de dégénérescence des états $\pm m_s$.

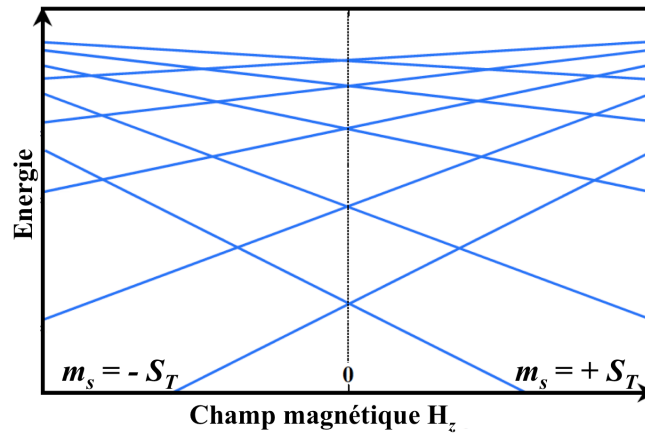


Figure I.3 : Diagramme Zeeman.

Un tel diagramme représenté en Figure I.3, montre que dans la convention adoptée (équation 1 et 2), les niveaux $m_s > 0$ sont stabilisés par un champ positif alors que les niveaux $m_s < 0$ sont déstabilisés. A champ nul, on est dans le cas décrit dans la Figure I.2.

Ainsi sous **champ magnétique longitudinal** (Figure I.4), tous les spins vont s'aligner parallèlement au champ créant une aimantation $M \neq 0$, les SMMs passent ainsi dans l'état d'énergie plus stable qui est alors l'état $m_s = +S_T$.

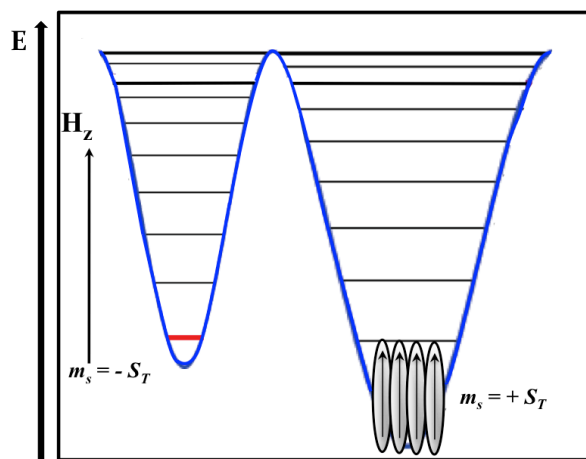


Figure I.4 : L'application d'un champ magnétique permet de peupler sélectivement l'un ou l'autre des puits suivant la direction du champ. Quand le champ magnétique est appliqué suivant z (H_z), l'état $m_s = -S_T$ est déstabilisé et $m_s = +S_T$ est stabilisé.

I.2.2.3. Relaxation de l'aimantation

Un échantillon cristallin de molécules-aimants a une aimantation nulle (état d'équilibre) en l'absence de champ magnétique : 50% des SMM ont leur aimantation orientés suivant l'axe dit de facile aimantation dans un sens et 50% des SMM dans le sens opposé. Sous l'application d'un champ magnétique fort suivant l'axe de facile aimantation, tous les macrospins s'orientent dans le sens du champ, créant ainsi une aimantation $M \neq 0$. Lorsque le champ magnétique est coupé, le système retourne à son état d'équilibre d'aimantation nulle suivant une dynamique propre à chaque composé, ce qui induit une relaxation lente de l'aimantation. Celle-ci est due à la présence de la barrière d'énergie Δ_A qui empêche le retour immédiat de l'aimantation vers la situation d'équilibre (50% « up » et 50% « down »).

Dans le cas simple, l'aimantation suit alors une décroissance exponentielle en fonction du temps :

$$M(t) = M_0 \exp(-t / \tau) \quad \text{Equation 4}$$

où $M_0 = M_S(t = 0)$ est l'aimantation saturée à $t = 0$, $M(t)$ est l'aimantation au temps t et τ est le temps de relaxation.

Ce temps de relaxation dépend de la température et suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 5}$$

où Δ_A est la hauteur de la barrière, k_B la constante de Boltzmann et τ_0 le pré-facteur de l'exponentielle déterminé expérimentalement qui dépend principalement de l'environnement de la molécule-aimant.

D'après l'équation 5, plus la température est élevée, plus le temps de relaxation de l'aimantation est rapide et inversement. Il n'est donc possible de mesurer ce temps de relaxation τ avec les techniques actuelles qu'à basses températures, typiquement en dessous de 15 K.

I.2.2.3.1. Détermination du temps de relaxation par mesure de la susceptibilité ac

En pratique, la technique expérimentale la plus utilisée pour mettre en évidence la dynamique des SMMs est la mesure de la susceptibilité alternative $\chi_{ac} = \chi' + i\chi''$ ⁴⁸ mesurée à l'aide d'un susceptomètre.

Le composé est placé en champ statique nul dans un faible champ magnétique oscillant à une fréquence ν_{exp} . Ainsi, lorsque le temps de relaxation du composé τ est beaucoup plus faible que le temps caractéristique de l'expérience τ_{exp} , défini par $\tau_{exp} = 1/(2\pi\nu_{exp})$, la réponse du composé est en phase avec l'oscillation et seule une composante réelle de la susceptibilité, χ' , est observée. En revanche, lorsque τ_{exp} est beaucoup plus faible que τ , l'aimantation ne peut plus suivre l'oscillation du champ et il en résulte un déphasage de la réponse de l'échantillon, qui se traduit par l'apparition d'une composante imaginaire de la susceptibilité χ'' (en quadrature de phase avec le champ). A une température fixe, un maximum apparaît sur la courbe χ'' en fonction de la fréquence pour $\tau = \tau_{exp}$. Comme le temps de relaxation est activé avec la température, la fréquence du maximum de χ'' dépend aussi de la température.

La Figure I.5 illustre les deux façons de mesurer la dynamique de ces systèmes avec des mesures de la susceptibilité ac sur un composé choisi, le $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ où salmen^{2-} - rac-*N,N'*-bis(salicylidène)-1-méthylènediamine, avec $S = 9/2$: (a) on peut aussi fixer la température et faire varier la fréquence du champ ac ; (b) on peut fixer la fréquence ν_{exp} et faire varier la température.

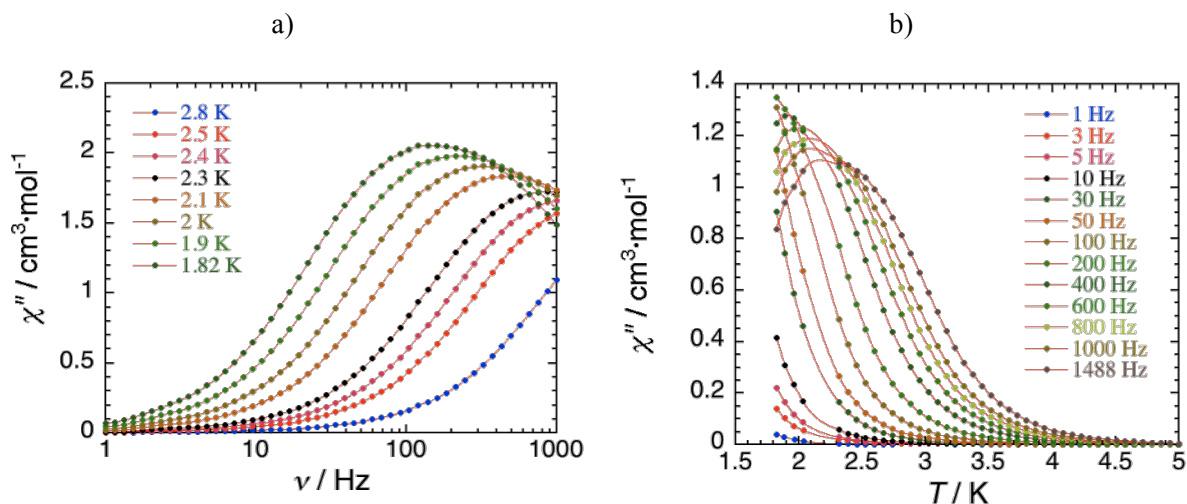


Figure I.5 : Susceptibilité imaginaire pour le composé $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $S = 9/2$. a) dépendance en température à différentes fréquences; b) dépendance en fréquence à différentes températures.^{46b}

Dans le deuxième cas, la température du maximum définit la température de blocage T_B qui dépend donc de la fréquence. On extrait de ces types de mesures les points $(T_B ; \nu_B)$ tels que :^{46b}

- ν_B est la fréquence au maximum du signal χ'' à la température T_B pour les mesures en fréquence (Figure I.5a),
- T_B est la température au maximum du signal χ'' à la fréquence ν_B pour les mesures en température (Figure I.5b).

Le temps de relaxation est alors déduit à chaque température T_B par la relation $\tau = 1/(2\pi\nu_B)$.

Pour visuellement démontrer le caractère thermiquement activé du temps de relaxation, on trace τ (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de T comme le montre la Figure I.6. Le comportement linéaire démontre que le temps de relaxation est thermiquement activé et on peut déduire directement Δ_A par la valeur de la pente de la droite.

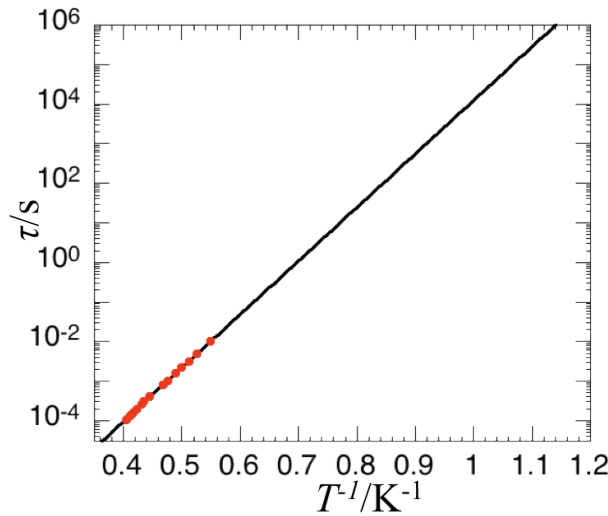


Figure I.6 : Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures ac pour $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une loi d'Arrhenius.^{46b}

Le système choisi présenté est donc bien dans un régime où le retournement des spins est thermiquement activé. Le paramétrage des données avec une loi d'Arrhenius (Equation 5) permet d'obtenir dans ce cas l'énergie d'activation expérimentale ou effective $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 14 \text{ K}$ et $\tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$.^{46b}

I.2.2.3.2. Détermination du temps de relaxation par mesure directe de l'aimantation en fonction du temps

Une autre technique consiste à suivre directement l'évolution de l'aimantation en fonction du temps. Pour expliquer cette technique, on va reprendre les données obtenues sur monocristal du même composé $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $S = 9/2$.^{46b} Le composé est aimanté sous champ, à température fixe, pendant un temps donné noté t_M . Puis le champ est ramené à 0 et l'aimantation du composé est ensuite mesurée au cours du temps. L'expérience est réalisée à différentes températures, mais toujours avec le même temps t_M pour toute la série de mesures, ce qui explique pourquoi l'aimantation au temps $\tau = 0$ n'est pas la même suivant la température. Pour vérifier que la dynamique

de relaxation est la même sur toute la gamme de températures étudiées, toutes les courbes de relaxation peuvent être recalées en une seule courbe dite maîtresse. Comme la décroissance de l'aimantation est dans les cas simples une fonction exponentielle décroissante du temps, le temps de relaxation τ est extrait à chaque température en prenant $\tau = t$ quand l'aimantation atteint $1/e$. En pratique, on représente $M(t)/M_s(t=0)$ (pour simplifier, on écrit M/M_s) en fonction du temps à différentes températures. Au final, nous obtenons les courbes montrées Figure I.7a. Le graphe τ en fonction de $1/T$ (Figure I.7b) représente la série de points ($T; \tau$) extraites depuis la Figure I.7a.

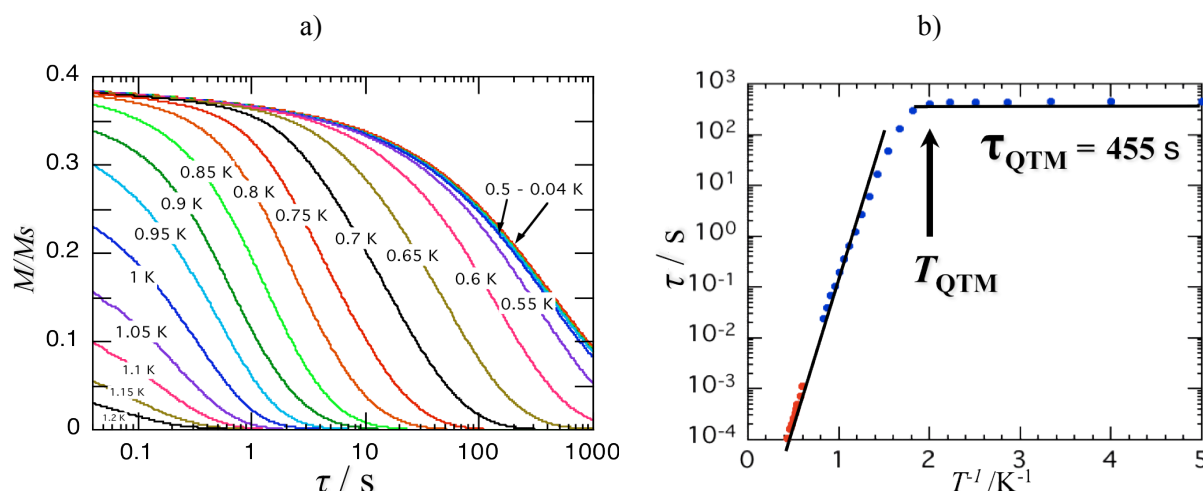


Figure I.7 : a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_s à différentes températures (où M_s est l'aimantation à saturation du composé sous un champ 1T ; orientation du cristal le long de l'axe facile b) ; b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminée par des mesures d'aimantation (symboles rouges-mesures ac ; symboles bleus-mesures dc). Le trait plein noir indique le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-7}$ s et $\Delta_{eff}/k_B = 14$ K. Ces courbes ont été obtenues lors de l'étude du composé $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$, $S = 9/2$.^{46b}

En effet, les graphes de la Figure I.7 mettent en évidence un régime thermiquement activé en dessus de $T_{QTM} = 0.4$ K puis un régime indépendant de la température à basse température. De toute évidence les courbes de la Figure I.7b montrent plusieurs phénomènes. Si la loi d'Arrhenius est vérifiée à haute température, cela n'est plus vrai à basse température, le processus de relaxation n'est plus seulement activé thermiquement mais est régi par des processus quantiques dont nous allons parler maintenant.

I.2.2.4. L'effet tunnel magnétique quantique

Jusqu'à présent, nous avons modélisé les propriétés magnétiques des molécules-aimants en considérant l'Hamiltonien H (équation 2) qui ne prend en compte que la contribution de l'anisotropie uniaxiale ($E = 0$). Pour expliquer les expériences en particulier pour $T < T_{QTM}$, il faut introduire une expression plus générale de l'anisotropie et le cas le plus simple est de considérer une anisotropie rhombique (équation 1).⁴⁹ Dans ce cas, il peut y avoir des mélanges quantiques des états m_s (Figure I.8a). Les termes transverses ainsi introduits entraînent une levée de dégénérescence aux niveaux des croisements de niveaux m_s . Aux croisements, les valeurs d'énergie ne sont plus égales car les états propres se mélangent et il y a une répulsion Δ_{LZ} des niveaux appelée anti-croisement. Quand de part et d'autre de la barrière d'énergie, deux niveaux se trouvent à la même énergie, il peut y avoir passage

d'un état à l'autre par effet tunnel en champ nul (Figure I.8b). Grâce aux termes transverses qui permettent de briser la symétrie axiale, le spin a maintenant deux possibilités de se retourner : soit par activation thermique, avec une énergie supérieure à Δ_A , soit par **effet tunnel (QTM – Quantum Tunnelling Magnetization)** (Figure I.8b).

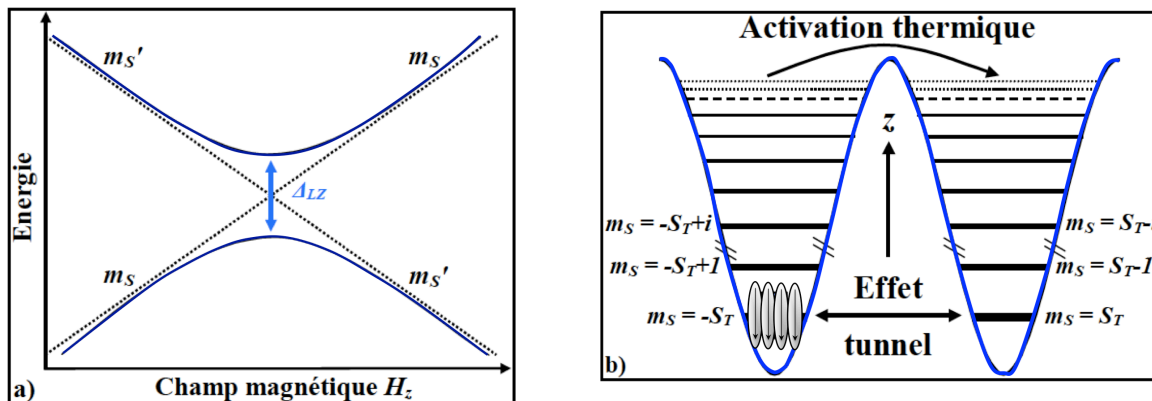


Figure I.8 : a) Zoom sur la zone du croisement entre les états m_s et $m_{s'}$ du diagramme Zeeman (champ appliqué suivant l'axe z). b) Puits de potentiel représentant les différents états d'énergie m_s . Schéma présentant les deux chemins pour le retournement des spins.

De façon générale, l'effet tunnel magnétique est observé à très basse température où dominent les effets quantiques et quand le régime thermiquement activé est très lent. Ces effets tunnel peuvent aussi s'observer sous champ quand deux niveaux se croisent (Figure I.9) : on parle alors de relaxation quantique résonante.

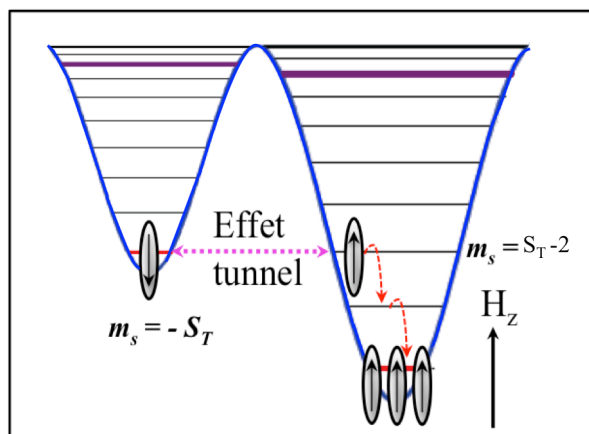


Figure I.9 : Le matériau est aimanté par l'application d'un champ magnétique $\vec{H}$. Pour certaines valeurs de ce champ des niveaux m_s ont la même énergie (ici $m_s = -S_T$ et $m_s = S_T-2$), il y a alors relaxation de l'aimantation par l'effet tunnel. Les flèches en pointillés rouges représentent les processus de relaxation pour aller vers l'état le plus stable en énergie.

En effet, sous champ, les niveaux se croisent à des champs de résonance H_z^* donnés par l'équation 6 :

$$H_z^* = n|D|/g\mu_B \quad \text{Equation 6}$$

avec $n = 1, 2, 3, \dots$

On peut repérer les champs H_z^* décroissants par les sauts observés dans les cycles d'hystérèses magnétiques typiques de ce type de composés (Figure I.10).

Pour discuter de l'effet tunnel sur les propriétés magnétiques, prenons l'exemple du composé $[\text{Fe}_8]$ (Figure I.10a).^{16b} Les cycles d'hystérèse (Figure I.10b) mesurés sur monocristal à très basse

température montrent des sauts à intervalles réguliers qui peuvent s'interpréter à l'aide d'un diagramme Zeeman (Figure I.11). En effet, considérons un balayage du champ des valeurs négatives aux valeurs positives. Le composé est saturé en champ négatif, les spins sont orientés parallèlement au champ appliqué et seul le niveau $m_s = -10$ est peuplé (dans la limite basse température où l'on néglige les effets thermiques), les puits sont alors dissymétrisés. Le champ est ramené à 0 et les puits reviennent au même niveau (Figure I.10b). On se situe alors exactement dans la situation notée H_{z1} avec le passage $m_s = -10$ à $m_s = +10$ (Figure I.10b et I.11). Le champ est ensuite augmenté. Il y a un premier croisement entre les niveaux $m_s = -10$ et $m_s = +9$ puisqu'une partie de l'échantillon passe dans l'état $m_s = +9$. La proportion basculant entre ces deux niveaux est dépendante de Δ_{LZ} et de la probabilité de retournement.⁴⁹ Toutefois le spin ne va pas rester dans cet état d'énergie et va passer dans l'état d'énergie le plus stable $m_s = S_T$ (Figure I.11).

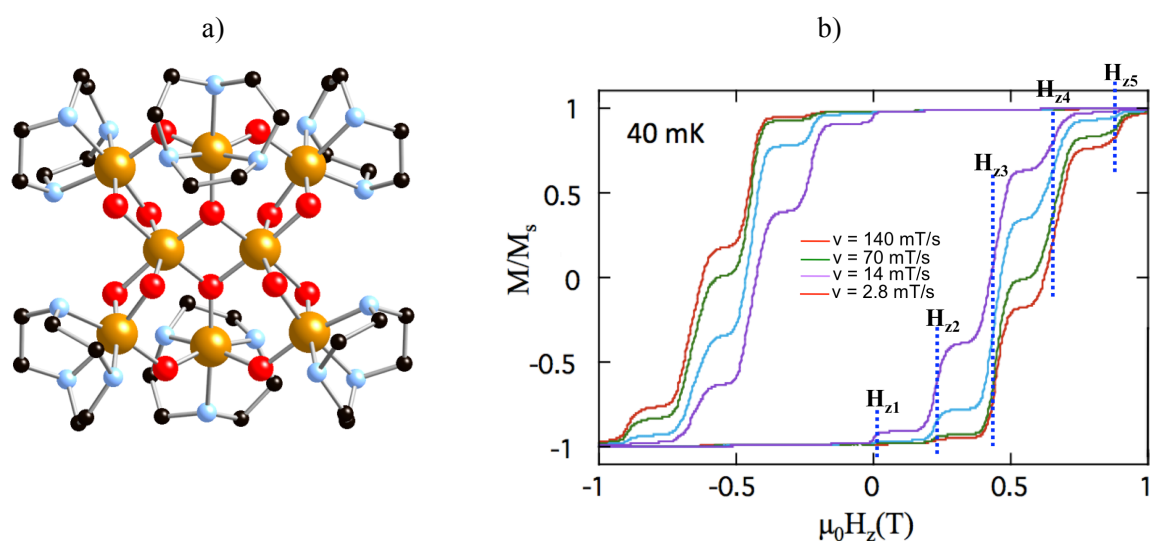


Figure I.10 : a) Représentation de la structure du composé $\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6\text{Br}_8$ (tacn=1,4,7-triazacyclononane) appelé $[\text{Fe}_8]^{16b}$; b) Cycles d'hystérésis mesurés sur un monocristal de Fe_8 pour un balayage du champ appliqué parallèlement à l'axe de facile aimantation.

On a ainsi successivement au fur et à mesure que le champ augmente : le passage des états $m_s = -10$ à $m_s = +9$ (noté H_{z2}), de $m_s = -10$ à $m_s = +8$ (noté H_{z3}) puis de $m_s = -10$ à $m_s = +7$ (noté H_{z4}), et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les spins soient dans l'état $m_s = +10$ (Figures I.10b et I.11).

On peut voir ces différentes transitions sur le diagramme Zeeman (Figure I.11) en suivant le niveau d'énergie $m_s = -10$ et ses croisements successifs avec les états $m_s = 9, 8, 7$ et 6 . Les résonances se font à intervalles réguliers ΔH_z , ce qui permet d'estimer D selon l'équation 6.

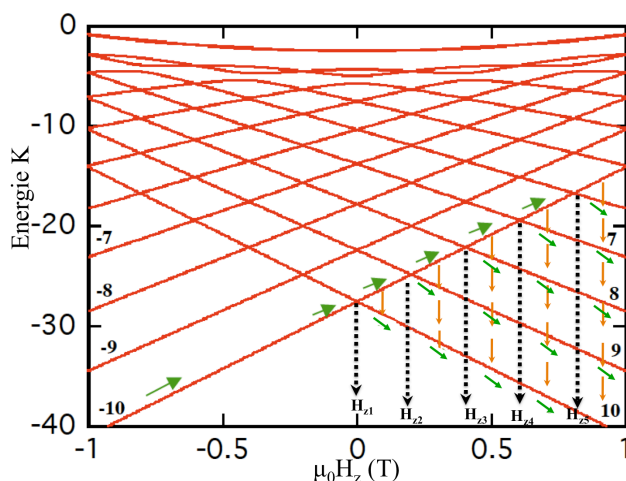


Figure I.11 : Représentation d'une partie du diagramme Zeeman pour la molécule-aimant Fe_8 avec un macrospin $S_T = 10$. Les flèches jaunes illustrent les processus de relaxation des états $m_s = 9, 8$, et 7 à l'état $m_s = +10$. Les champs de résonance de ces différentes transitions sont indiqués en noir.

Ces processus de relaxation par effet tunnel (Figure I.9) ont lieu à très basse température et permettent de comprendre qu'en dessous d'une certaine température notée T_{QTM} (Figure I.7b), le temps de relaxation devient indépendant de T .

I.2.2.5. Les différents régimes de relaxation

La Figure I.12 est une représentation graphique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour un autre composé se comportant comme une SMM : $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{bdea})_2(\text{bdeaH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]$ ($\text{bdea} = N$ -butyldiéthanolamine).⁵⁰ Ce composé est constitué d'un coeur $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2$ ayant un spin à l'état fondamental de $S_T = 9$.

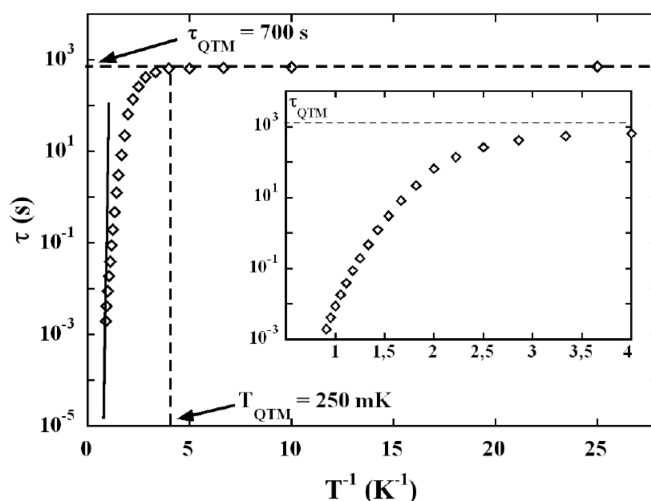


Figure I.12 : Représentation graphique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour le composé $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{bdea})_2(\text{bdeaH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]$.⁵⁰ Le trait plein indique le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius. Les traits en pointillés indiquent les coordonnées du point (T_{QTM} et τ_{QTM}) à partir duquel le processus de relaxation est purement quantique.

Clairement en dessous de 250 mK (T_{QTM}), le temps de relaxation sature à 700 s (τ_{QTM}) et ce temps est alors totalement indépendant de la température. Entre 250 mK et 1.1 K, $\ln(\tau)$ n'est pas linéaire en $1/T$.

En revanche plus on monte en température, plus on s'approche de la linéarité, c'est-à-dire que l'on s'approche d'un domaine de relaxation régi par l'**activation thermique**. Les données paramétrées avec la loi d'Arrhénius (équation 5) permettent d'obtenir l'énergie d'activation $\Delta_A = 28.2$ K et $\tau = 2 \times 10^{-8}$ s ($T > 1.8$ K).

Ainsi entre la zone de relaxation par activation thermique et le domaine de relaxation par effet tunnel il y a une zone de températures, où le mécanisme de retournement correspond à un régime intermédiaire, c'est-à-dire un **effet tunnel thermiquement activé** (Figure I.13).^{51,52} Celui-ci implique le passage entre des états excités vers des états de même énergie par effet tunnel.

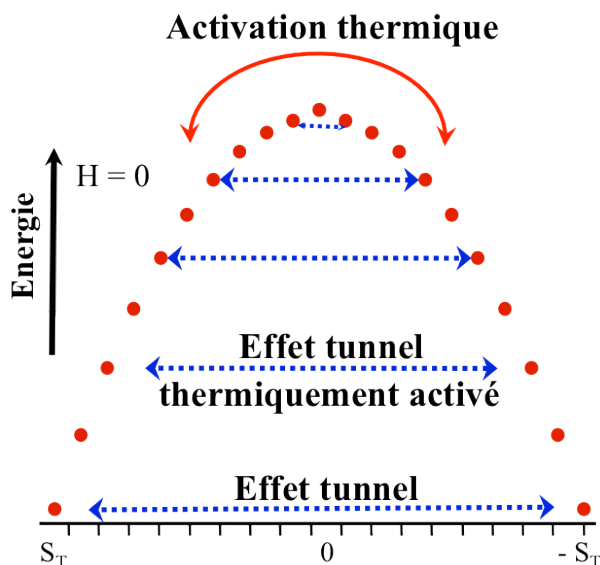


Figure I.13 : Diagramme schématisant les trois régimes du retournement de l'aimantation en champ nul, dans le cas d'une SMM de spin S_T : l'effet tunnel dans l'état fondamental entre les états $m_s = \pm S_T$; effet tunnel activé thermiquement dans des états excités et le passage au-dessus de la barrière par activation thermique.

En résumé il y a trois régimes de relaxation pour une molécule-aimant qui sont effectifs dans différents domaines de température :

- Un régime haute température, l'aimantation relaxe par activation thermique selon la loi d'Arrhenius
- Un régime basse température ($< T_{QTM}$), l'aimantation relaxe par un processus purement quantique : l'effet tunnel. Le temps de relaxation, τ_{QTM} , est indépendant de la température.
- Un régime intermédiaire où les deux modes de relaxation sont en compétition. L'effet tunnel thermiquement activé est un mélange complexe des deux processus précédents.

Tous les phénomènes décrits précédemment, ont été observés et étudiés dans les molécules-aimants. Celles-ci sont en effet des systèmes parfaitement adaptés pour traiter les effets physiques tels que l'anisotropie axiale, le retournement de l'aimantation, ou l'étude de l'effet tunnel quantique.

I.3. Les chaînes-aimants: SCM

Les chaînes-aimants appelées aussi **Single-Chain Magnets (SCM)** par analogie avec les Single-Molecule Magnets, sont des matériaux constitués de chaînes magnétiquement isolées possédant

chacune une aimantation finie qui peut être "piégée" en l'absence d'un champ magnétique appliqué. À basse température, la relaxation de l'aimantation devient si lente que ces systèmes peuvent être considérés comme des aimants. Dans ces systèmes, la relaxation lente de l'aimantation est observée non pas sur des entités isolées comme les molécules-aimants, mais sur un enchaînement d'unités magnétiques élémentaires, portant chacune un macrospin anisotrope, en forte interaction entre elles dans la chaîne. La relaxation lente est favorisée par la combinaison d'une grande anisotropie uniaxiale et des interactions fortes entre macrospins de chaque unité le long de la chaîne.

I.3.1. Généralités

La première preuve expérimentale de relaxation lente de l'aimantation dans un composé unidimensionnel a été reportée en 2001 par le groupe du Prof. D. Gatteschi (Université de Florence, Italie).⁵³ Ce composé est constitué d'une chaîne $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ (hfac = hexafluoroacétylacétonate, NITPhOMe = 4-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyle-3-oxide), où $\text{Co}(\text{hfac})_2$ et le radical organique NITPhOMe sont disposés en alternance pour former une chaîne (Figure I.14) en hélice avec des interactions antiferromagnétiques. Un système purement unidimensionnel ne peut pas présenter un ordre à longue distance à température finie. Cependant, un système 1D peut se comporter comme un aimant s'il présente une relaxation lente de l'aimantation à basse température.

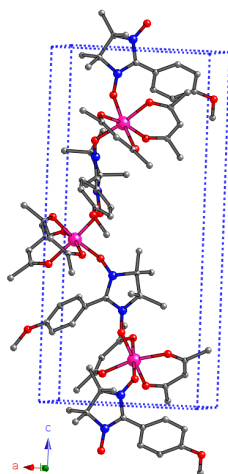


Figure I.14 : Représentation de la chaîne $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ (Co - violet; C - noir; N - bleu; O - rouge).⁵³

En 1963, R. J. Glauber avait prédit d'un point de vue théorique ce comportement dans le cas d'une chaîne de type Ising dont les spins sont couplés de façon ferromagnétique.⁵⁴ Cependant, le système expérimental $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ ne correspond pas au système imaginé par Glauber à cause de sa structure en hélice et des interactions antiferromagnétiques entre les ions Co^{II} et les radicaux organiques. En 2002, une chaîne ferromagnétique correspondant au système idéal de Glauber, est synthétisée et étudiée par notre équipe : il s'agit de la chaîne $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ ($\text{saltmen}^{2-} = N,N'$ -bis(salicylidène)-1,1,2,2-

tétraméthyléthylènediamine, pao = pyridine-2-aldoximate, py = pyridine).⁵⁵ Puis, toute une série de chaînes à base de ligands oximate a ensuite été obtenue $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L})_2](\text{A})_2\}_\infty$.⁵⁶

En généralisant la théorie de Glauber dans la limite d'Ising pour une anisotropie finie D , il a été établi que la relaxation de l'aimantation est thermiquement activée avec une barrière d'énergie $\Delta = (8J + |D|)S_T^2$ où J représente l'interaction magnétique entre les unités magnétiques, S_T le spin total des unités présentes dans la chaîne et D l'anisotropie magnétique (l'hamiltonien du système était donné par l'équation 7 ci dessous).⁵⁷ Ce résultat prévoit que les chaînes-aimants auront toujours une barrière d'énergie plus grande qu'une molécule-aimant d'anisotropie comparable, c'est-à-dire associée à une barrière d'énergie $\Delta_A = DS_T^2$ à cause du terme additionnel $8JS_T^2$. C'est donc l'augmentation de J , paramètre plus facile à contrôler expérimentalement que l'anisotropie D , qui pourrait permettre d'observer ce phénomène à haute température. Ces objets uni-dimensionnels aux propriétés magnétiques remarquables pourraient donc être une alternative aux molécules-aimants pour le stockage de l'information.

Ainsi, la démarche synthétique pour construire des SCMs intéressantes est basée sur deux ingrédients importants : 1) l'utilisation de ligands pontants comme agents de couplages magnétiques efficaces pour lier des porteurs de spins anisotropes comme les métaux de transition Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{III} , Fe^{II} , ou les ions lanthanide; 2) l'utilisation de liens séparateurs diamagnétiques qui permettent d'isoler les chaînes les unes des autres afin d'éviter un ordre magnétique à longue distance dans le matériau. Les molécules de solvant insérées dans les structures et les contre-ions peuvent également jouer ce rôle. Dans la littérature, un nombre important de systèmes avec de telles propriétés a été synthétisé à base de liens pontants comme les ligands oxo⁵⁸, cyano⁵⁹, azido⁶⁰, oxalato / oxamate⁶¹, carboxylate⁶², phosphate / phosphinate⁶³ et organiques⁶⁴. Deux revues portant sur ces systèmes ont été récemment publiées.^{65,66}

I.3.2. Approche théorique de la chaîne-aimant

Afin de comprendre les propriétés typiques d'une chaîne-aimant, il est nécessaire de comprendre d'abord les propriétés du système à l'équilibre *thermodynamique* (pour vérifier si les propriétés magnétiques statiques sont en accord avec un modèle unidimensionnel), puis le comportement *dynamique* de l'aimantation à basse température (hors équilibre). Un résumé des principaux modèles nécessaires à la compréhension de la statique et de la dynamique de ces systèmes a été fait en 2006 par notre équipe⁶⁶ en collaboration avec le Prof. H. Miyasaka (Université de Tokyo, Japon).^{56g,66}

L'Hamiltonien décrivant le mieux le modèle de chaîne s'écrit :

$$H = -2J \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \vec{S}_{T,i} \vec{S}_{T,i+1} + D \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \vec{S}_{T,i,z} \quad \text{Equation 7}$$

où J représente l'interaction magnétique entre les unités magnétiques le long de la chaîne, S_T le spin des unités, $S_{T,i,z}$ la projection sur z du spins $S_{T,i}$, D l'anisotropie magnétique. Sans entrer dans le détail,

il est important de savoir dans quelles limites thermodynamiques se placent les chaînes-aimants. Les SCMs sont constituées de spins anisotropes, donc ces systèmes répondent au modèle d'Heisenberg anisotrope soit dans la limite d'Ising, soit dans la limite d'Heisenberg. Dans le cas d'une anisotropie uni-axiale (z étant l'axe facile et D négatif dans l'équation 7), à la limite Ising, la longueur de corrélation ξ diverge exponentiellement à basse température et les domaines orientés de longueur 2ξ le long de la chaîne sont séparés par des parois étroites. Dans cette situation, la susceptibilité magnétique de la chaîne à basse température est donnée par l'équation 8 :

$$\chi T / C \approx \exp(\Delta_\xi / k_B T) \quad \text{Equation 8}$$

où Δ_ξ est l'énergie nécessaire à la création d'une paroi, C est la constante de Curie par unité magnétique et k_B est la constante Boltzmann. En pratique, les données expérimentales $\ln(\chi T) = f(1/T)$ montrent une droite avec une pente donnant directement Δ_ξ , confirmant la nature unidimensionnelle du composé dans la limite d'Ising. Dans quelques cas, il est possible de relier Δ_ξ aux paramètres J et D de l'Hamiltonien. B. Barbara a décrit en 1973 les deux cas limites simples (Ising et Heisenberg).⁶⁷

Si l'anisotropie est grande, $\left| \frac{D}{J} \right| > \frac{4}{3}$ les parois sont étroites (de l'ordre de grandeur du paramètre de maille), on peut utiliser la limite d'Ising pour décrire le comportement des chaînes-aimants et l'énergie de création des parois s'écrit :

$$\Delta_\xi = 4JS_T^2 \quad \text{Equation 9}$$

Si l'anisotropie est faible avec $|D| \ll J$ (limite d'Heisenberg), les parois sont larges et l'expression de l'énergie Δ_ξ dépend à la fois de l'interaction et de l'anisotropie selon :

$$\Delta_\xi \approx 4S^2 \sqrt{|JD|} \quad \text{Equation 10}$$

Pour décrire les propriétés dynamiques des SCMs, on se réfère à la théorie de Glauber.⁵⁴ Il a prédit que le temps de relaxation pour une chaîne de spins d'Ising couplés ferromagnétiquement pourrait s'écrire :

$$\tau(t) = \tau_i(t) \cdot \exp\left(\frac{2\Delta_\xi}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 11}$$

où $\tau_i(t)$ est le temps caractéristique de retournement du spin anisotrope à l'intérieur d'une paroi. Le modèle de Glauber a été généralisé par C. Coulon et al. en considérant que :⁶⁶

$$\tau_i(t) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 12}$$

où Δ_A est l'énergie pour retourner le spin et τ_0 le temps caractéristique d'une unité isolée de la chaîne. On en déduit :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{2\Delta_\xi + \Delta_A}{k_B T}\right) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{8JS_T^2 + |D|S_T^2}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 13}$$

Cependant, physiquement, les chaînes ne sont pas de longueur infinie. Au maximum, leur taille peut atteindre celle d'une cristallite, mais de toute évidence il y a toujours des défauts physiques ou chimiques qui vont influencer les propriétés dynamiques et statiques des SCMs. On note L la longueur de la chaîne (ou distance moyenne entre deux défauts) (Figure I.15).

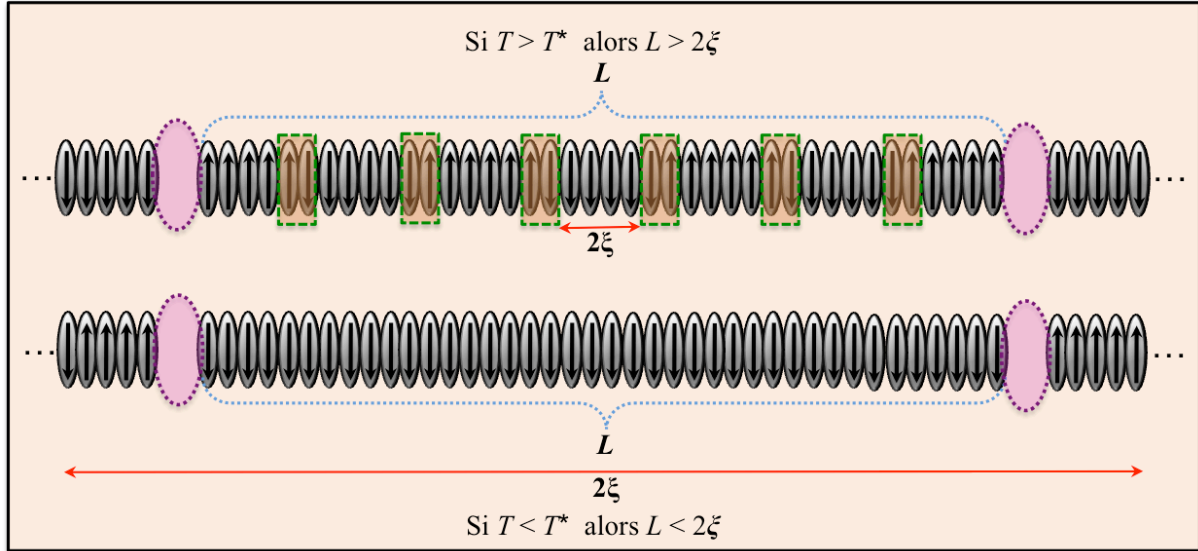


Figure I.15 : Schéma de chaînes-aimants en fonction de la valeur ξ . Les fleches rouges symboliser 2ξ , les ovales violets symbolisent les défauts chimiques. Lorsque $L < \xi$, il apparaît des domaines magnétiques séparés par des parois (en orange avec de pointillées vertes). Dans le domaine de température où $L > 2\xi$ on parle de régime de chaîne infinie. Lorsque $L < 2\xi$, tous les spins de la chaîne-aimant sont alignés, on parle alors de régime de chaînes de taille finie.

Les équations 9 et 13 restent valables à haute température quand les chaînes peuvent être considérées comme infinies c'est-à-dire quand $L > 2\xi$. Lorsque la température diminue, la taille des domaines (2ξ) devient grande jusqu'à être égale à L à la température T^* , la corrélation magnétique est alors coupée par les *défauts chimiques*. Tous les spins sont parallèles à l'intérieur d'un segment et peuvent être réduits à un spin effectif de valeur nS , induisant un comportement de type Curie avec $\chi T/C \approx n$. Comme pour la susceptibilité statique, un changement de régime est observé sur la dynamique de l'aimantation quand $T = T^*$ et $2\xi \approx L$. Quand $T < T^*$, la probabilité de retournement est plus grande au bout des segments car les spins terminaux sont seulement liés à un seul voisin et ils n'ont donc à "combattre" qu'une seule interaction. Par conséquent, dans ce régime de taille finie, les corrélations magnétiques donnent une contribution au temps de relaxation comme :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_\xi + \Delta_A}{k_B T}\right) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{4JS_T^2 + |D|S_T^2}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 14}$$

Toutes les études faites jusqu'à présent montrent que l'analyse correcte d'un système de type chaîne-aimant passe par la comparaison entre les données statiques de la susceptibilité et les données de relaxation. En effet, l'observation d'un temps de relaxation thermiquement activé n'est pas caractéristique d'un comportement de SCM (on le retrouve dans d'autres systèmes comme les SMMs) et une discussion basée uniquement sur les données dynamiques demeure très ambiguë. La situation est différente si les propriétés thermodynamiques et dynamiques sont comparées simultanément.

Ainsi, Δ_{ξ} est déduite des données de la susceptibilité magnétique à basse température, mais peut être calculé avec l'analyse des propriétés magnétiques à toute température par la détermination de J . Δ_{τ} est obtenu à partir des données de relaxation, et donc on peut alors estimer Δ_A . Par ailleurs, cette énergie Δ_A peut être déterminée : (i) par l'étude des unités magnétiques isolées quand elles existent, ou (ii) par des mesures directes de l'aimantation sur monocristal du composé SCM quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe facile (plan dur). Une comparaison détaillée de toutes ces données permet une analyse sans équivoque des matériaux SCM.

I.3.3. Un exemple de chaîne-aimant

Les équations 13 et 14 prennent en compte des caractéristiques associées aux objets constituant la chaîne (Δ_A) et aux interactions entre ces objets (Δ_{ξ}). Elles ont été validées expérimentalement dans le cas de chaînes-aimants obtenues à partir de molécules-aimants en interaction ferromagnétique comme par exemple avec la chaîne de formule $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($5\text{-MeO-salen}^{2-} = N,N\text{-bis}(5\text{-métohy-salicylidène})\text{éthylènediamine}$), Figure I.16). Ce composé a été synthétisé de façon raisonnée pour la première fois en 2005 par l'équipe du Prof. H. Miyasaka (Université de Tokyo, Japon), en utilisant une démarche de synthèse « étape par étape » consistant à assembler des molécules-aimants de type $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}]$ de spin $S_T = 9/2$ au sein d'un édifice uni-dimensionnel.^{46b}

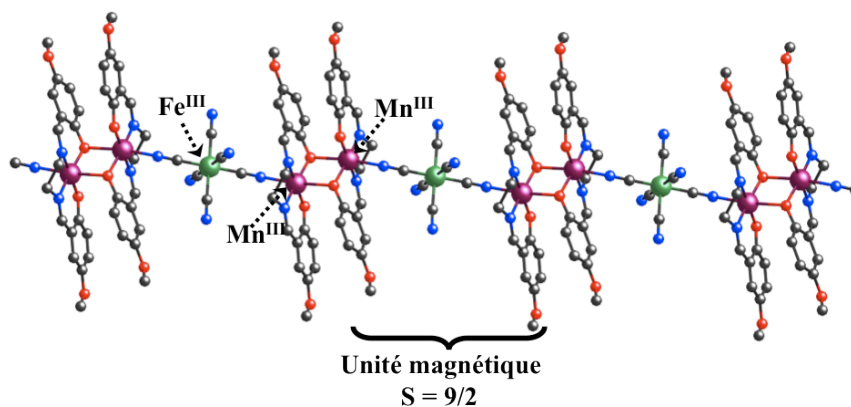


Figure I.16 : Vue de la structure cristalline du composé $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Les atomes d'hydrogène et les ions tétraéthylammonium situés entre les chaînes ne sont pas représentés pour plus de clarté.^{46b}

La connexion des unités SMMs est réalisée grâce à la formation d'unités dinucléaires de $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2]^{2+}$, créant des ponts ferromagnétiques entre les SMMs. La nature unidimensionnelle de ce système est mis en évidence par l'augmentation linéaire de la courbe $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ au dessus de 1.7 K (Figure I.17).

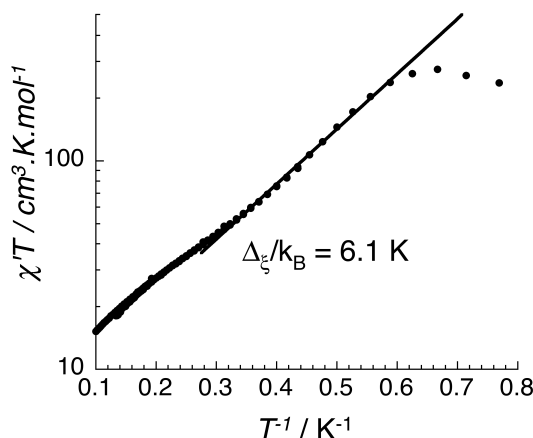


Figure I.17 : Courbe de $\ln(\chi'T)$ en fonction de $1/T$ du composé $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (χ' étant la partie en phase de la susceptibilité ac mesurée en champ de nul pour une fréquence de 1 Hz).^{46b}

En utilisant l'équation 8, on en déduit une énergie Δ_ξ/k_B de 6.1 K. Comme prévue par la théorie, la présence de défauts (quand $2\xi \gg L$) est visible en dessous de 1.4 K (saturation de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$, Figure I.17). La valeur du produit χT dans ce régime permet de déterminer une longueur de chaîne moyenne d'environ 40 unités soit $L \approx 55$ nm. Des mesures d'aimantation sur monocristal à basse température confirment une anisotropie uni-axiale forte. De larges boucles d'hystérèse ont été observées sur les courbes M vs H lorsque le champ est appliqué parallèlement à la direction de la chaîne (axe facile) alors qu'une dépendance linéaire sans hystérèse est obtenue quand le champ est appliqué perpendiculairement aux chaînes (plan dur). Les mesures magnétiques statiques ont permis de déterminer les interactions d'échange ferromagnétiques entre les SMMs ($J/k_B = +0.07$ K) et le paramètre d'anisotropie de chaque unité SMM ($D/k_B = -0.94$ K). Les valeurs déduites pour l'énergie d'anisotropie ($\Delta_A/k_B = |D|(S^2-1/4)$) et de corrélation ($\Delta_\xi/k_B = 4JS^2$, équation 9) sont de 18.8 et 5.7 K, respectivement. L'estimation de Δ_ξ est donc en très bon accord avec la valeur expérimentale obtenue à partir des données de la Figure I.17. Comme prévu, les propriétés dynamiques ont révélé deux régimes de relaxation: (i) un régime de taille infinie ($\tau_1 = 3.7 \times 10^{-10}$ s et $\Delta_{\tau_1}/k_B = 31$ K), et (ii) un régime de taille finie ($\tau_2 = 3 \times 10^{-8}$ s et $\Delta_{\tau_2}/k_B = 25$ K), respectivement au-dessus et au-dessous de 1.4 K (Figure I.18, composé a). Les barrières d'énergie pour le retournement de l'aimantation sont bien retrouvées par les équations 13 et 14 en utilisant les estimations précédentes de Δ_ξ and Δ_A , confirmant ainsi la présence d'une dynamique de chaîne-aimant dans ce composé. Un point important à mentionner ici est que le comportement dynamique de l'unité isolée SMM a été confirmé par l'étude du composé trinuécléaire $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}]$ de spin $S = 9/2$, $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($\text{salmen}^{2-} = \text{rac-}N,N'\text{-bis(salicylidène)-1-méthylènediamine}$), qui présente un comportement de type SMM avec des paramètres intrinsèques : $S_T = 9/2$ et $D/k_B = -1.25$ K ($\Delta_A/k_B = 25$ K et $\Delta_\tau/k_B = 14$ K voir Figure I.18, composé b).^{46b}

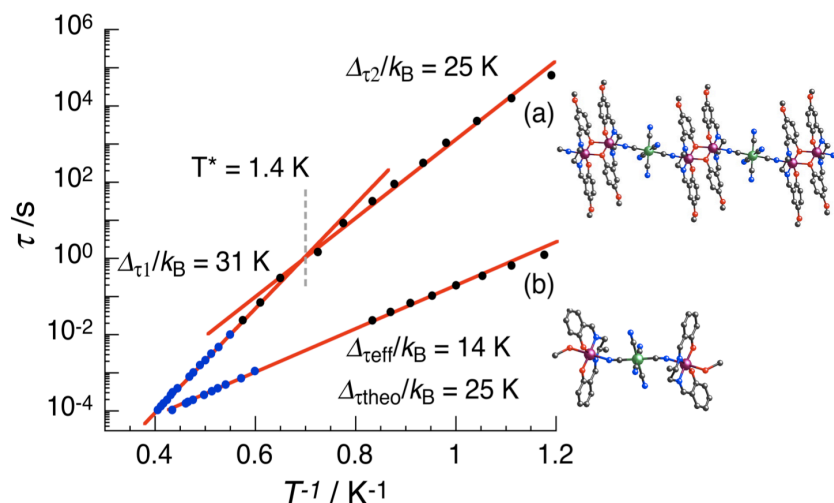


Figure I.18 : Courbe semi-logarithmique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour les composés $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (a) et $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (b). Les points bleus et noirs ont été obtenus à partir des mesures ac et dc, respectivement. Les droites rouges sont les paramétrages des données expérimentales par une loi d'Arrhénius de part et d'autre de 1.4 K pour $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (a) et dans toute la gamme de température pour $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (b).^{46b}

La comparaison de la dynamique de l'aimantation entre la chaîne-aimant $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ et son alter-ego SMM, $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Figure I.18), permet de matérialiser l'effet des corrélations magnétiques unidimensionnelles sur le temps de relaxation de ces systèmes. Ainsi à 1 K, le temps de relaxation pour la molécule-aimant est de 2×10^{-1} s alors qu'à la même température son *alter ego* uni-dimensionnel a un temps de 1×10^3 s, ce qui représente un facteur 10000 entre ces deux valeurs.

On comprend alors mieux pourquoi ces systèmes uni-dimensionnels suscitent aujourd'hui un intérêt croissant afin d'obtenir des propriétés d'aimants à plus haute température que leurs analogues SMMs.

I.4. Les composés à conversion de spin

I.4.1. Généralités et exemples

Historiquement lié au développement de la chimie de coordination, l'étude de la conversion de spin connaît actuellement un essor important de la part de différentes communautés (chimistes, physiciens du solide, opticiens). L'histoire a commencé par les premiers résultats mis en évidence par L. Cambi en 1931.⁶⁸ L'étude détaillée des propriétés magnétiques des complexes tris(dithiocarbamate) de l'ion Fe^{III} a été menée par A. H. Ewald vingt ans plus tard,⁶⁹ lorsque les connaissances de la théorie du champ de ligands et de la chimie de coordination étaient plus avancées.

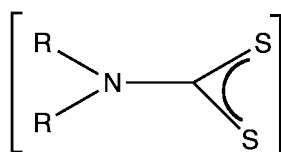


Figure I.19 : Anion dithiocarbamate⁶⁸

Le comportement de ces composés présente des variations en fonction de la température du moment magnétique. Dès 1956, la notion d'équilibre de spin est mentionnée pour la première fois dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde.⁷⁰ En 1959, C. G. Balhausen et A. D. Liehr prédisent que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par la température par peuplement thermique de l'état triplet de l'ion Ni^{II} .⁷¹ En 1961, R. Stouffer montre pour la première fois le phénomène de conversion de spin thermique dans un complexe à base de cobalt, le $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$ (PdAdH = ligand 2,6-pyridinedialdihydrazone), par un suivi du moment magnétique en fonction de la température.⁷² Ainsi, la notion de basculement entre deux états de spin différents, un état dit *Haut Spin* (HS) et un état dit *Bas Spin* (BS) a été énoncé par A. H. Ewald et al.⁶⁹ Depuis, de tels équilibres ont été observés dans un grand nombre de complexes des ions Fe^{II} et Fe^{III} ,⁷³ du Co^{II} ⁷⁴ et Co^{III} ,⁷⁵ du Cr^{II} ,⁷⁶ du Mn^{II} ⁷⁷ et Mn^{III} ⁷⁸ et Mo^{II} .⁷⁹

Historiquement, l'étude de ces matériaux a coïncidé avec le développement de la spectroscopie Mössbauer en particulier pour les composés à base de fer. Notons aussi que la commutation $\text{BS} \leftrightarrow \text{HS}$ s'accompagne de modifications des propriétés optiques et structurales à l'état solide et que de nombreuses techniques permettent de suivre ce phénomène.

Nous allons nous intéresser aux complexes de Fe^{II} avec des propriétés modulables : conversion de spin induite par la température et conversion de spin induite par la lumière. Néanmoins, d'autres stimuli extérieurs comme une variation de pression, une perturbation optique^{80,81} ou l'application d'un champ magnétique⁸² peuvent induire un changement d'état de spin. Dans le cas de la *pression*, l'état BS est favorisé. Ceci conduit à déplacer la conversion de spin à plus haute température. Cet effet peut s'expliquer en tenant compte de la réduction de volume qui accompagne le changement de l'état HS vers l'état BS : la pression favorise l'état de plus petit volume. De même que pour la pression, le principe de l'influence d'un *champ magnétique* est simple : favoriser l'état le plus magnétique. L'application d'un champ magnétique doit donc favoriser l'état HS, état le plus magnétique.⁸³

Pour compléter cette partie sur les généralités, nous allons présenter deux exemples où les changements de spin sont très sensibles à de faibles modifications. Par exemple, il est également possible d'induire une conversion de spin par isomérisation d'une liaison du ligand. Un des exemples connus dans la littérature présentant l'effet d'une isomérisation de liaison sur les propriétés magnétiques est le composé $[\text{Fe}(\text{styp})_4(\text{NCS})_2]$, styp = 4-styrylpyridine qui montre une isomérisation *cis-trans* (Figure I.20a) du ligand par voie photochimique.⁸⁴ Le composé $[\text{Fe}(\text{trans} - \text{styp})_4(\text{NCS})_2]$ présente une conversion de spin autour de 108 K, alors que le composé $[\text{Fe}(\text{cis} - \text{styp})_4(\text{NCS})_2]$ reste haut spin sur toute la gamme de température (Figure I.20b). Cette différence de propriétés magnétiques a été attribuée à un champ de ligand plus fort dans le cas du ligand *trans* que du ligand *cis*. Pour le composé $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pz = pyrazine, Figure I.20c) synthétisé par l'équipe du Prof. J. A. Real et al. (Université de Valence, Espagne) en 2001,⁸⁵ les études magnétiques ont montré que le comportement de ce composé dépend fortement du nombre de molécules d'eau que le réseau

cristallin contient. Comme le montre la Figure I.20d, le changement d'état de spin de la forme hydratée s'étale sur un large domaine de températures (110 K), avec une hystérésis de largeur 20 K centrée autour de 260 K (on peut noter que la vitesse de balayage utilisée lors de l'étude magnétique n'est pas indiquée dans la littérature alors que la largeur de l'hystérèse thermique en dépend). Dans ce cas, le changement de spin est abrupt, on parle alors de transition de spin. Après le traitement thermique les caractéristiques changent notablement, la largeur du cycle d'hystérésis passe à 24 K et est décalée à 290 K. Ces propriétés magnétiques restent reproductibles après plusieurs cycles thermiques.⁸⁶

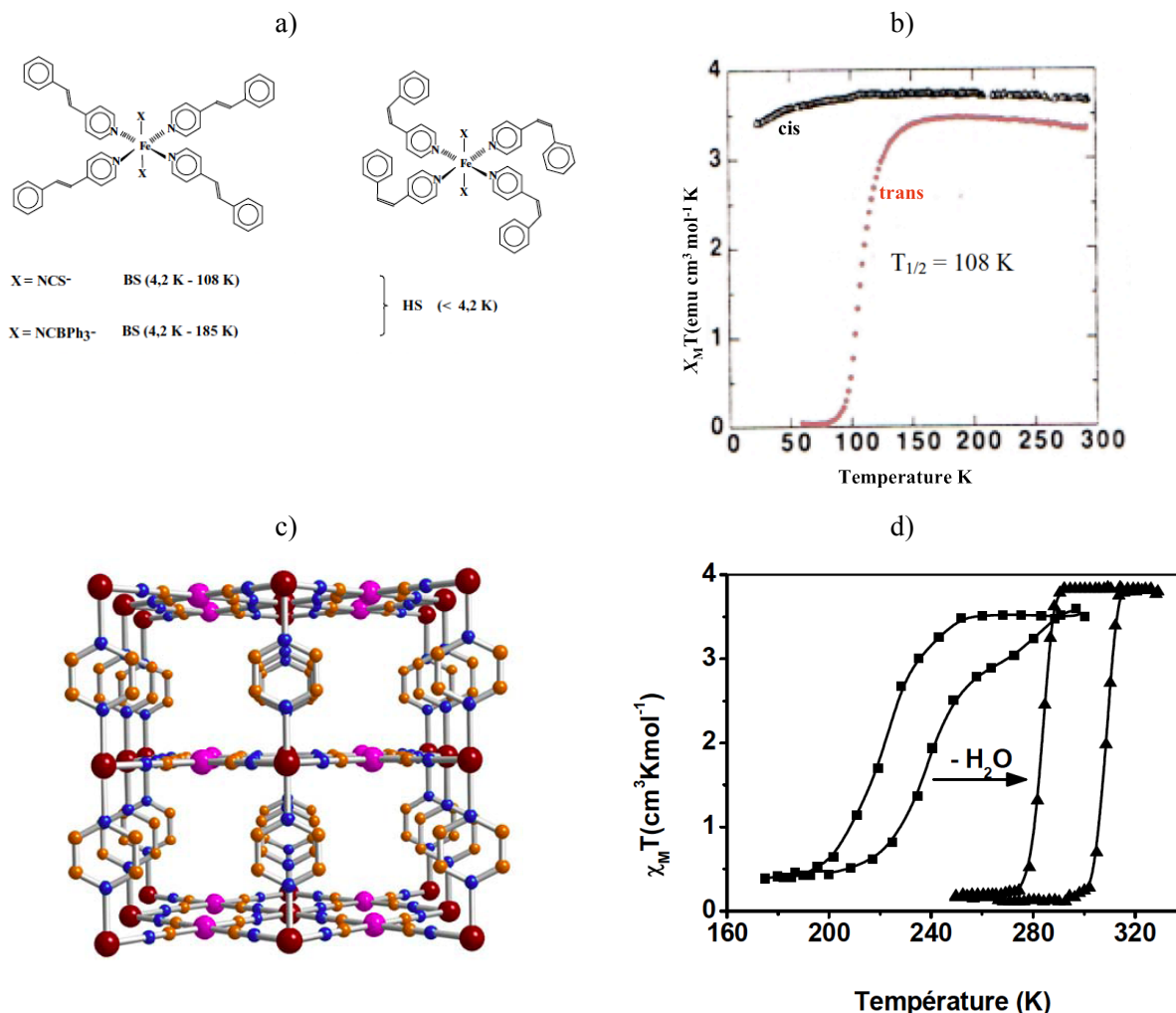


Figure I.20 : a) Schéma représentant la sphère de coordination autour de l'ion Fe^{II} dans les composés isomères *cis* et *trans* $[\text{Fe}(\text{styp})_4(\text{NCS})_2]$, où *styp* est le ligand 4-styrylpyridine ; b) représentation du comportement magnétique ($T_{1/2}$ - conversion) de la forme *cis* et *trans* du composé $[\text{Fe}(\text{styp})_4(\text{NCS})_2]$ ⁸⁴ ; c) représentation de la structure du complexe $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$, *pz* = pyrazine⁸⁵ ; d) évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $\{\text{Fe}(\text{pz})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ avant et après traitement thermique à 430 K.⁸⁶

Ainsi le phénomène de changement d'état de spin est très sensible au champ de ligand paramètre intrinsèque à la molécule mais aussi à des paramètres extrinsèques à la molécule (contre-anions, solvants). Il peut être graduel (conversion) ou abrupt (transition).

Il faut cependant noter que la plus grande majorité des complexes à conversion ou transition de spin sont à base de Fe^{II} , avec une grande variété de comportements rencontrés. Ainsi, des

hystérèses thermiques ont été mis en évidence pour l'ion Fe^{II} (Figure I.21a) à l'état solide avec le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ par W. A. Baker et H. M. Bobonich⁸⁷, ce complexe est devenu depuis, le composé modèle pour de nombreuses études consacrées au phénomène de conversion de spin⁸⁸ (Figure I.21b).

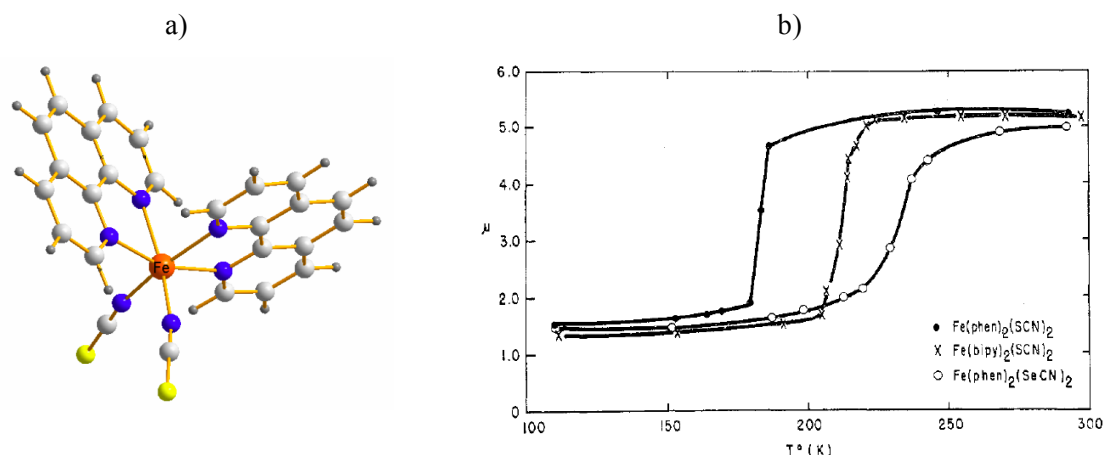


Figure I.21 : a) La structure du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$; b) Moment magnétique en fonction de la température pour les complexes incorporant les ligands thiocyanate et sélénocyanate.^{87,88}

De nombreux articles et revues ont été consacrés à la conversion et à la transition de spin sous différentes perturbations extérieures (température, pression, champ magnétique). D'ailleurs, un ouvrage de 900 pages sous la forme de trois volumes "Topics in Current Chemistry"⁸⁹ a été dédié entièrement aux composés à conversion (ou transition) de spin, ainsi qu'un chapitre dans "Molecular Magnetism" de O. Kahn en 1993,^{11a} et de nombreuses revues.⁹⁰ Enfin, les perturbations utilisées pour induire le phénomène se diversifient notamment avec la découverte des effets photo-induits, piezo-induits^{88k}. Les systèmes synthétisés présentant des transitions thermo-induites, certains étant le siège d'une hystérèse, ouvrent la voie à des applications potentielles, en particulier dans le domaine du stockage de l'information ou de l'affichage.^{89b,12a}

Dans la suite, nous allons discuter des aspects théoriques qui permettent de rendre compte des phénomènes de conversion ou de transition de spin.

I.4.2. Aspects théoriques

I.4.2.1. Influence du champ cristallin – aspect moléculaire

Certains ions de la première série des éléments de transition, de configuration électronique $3d^n$ ($4 < n < 7$) peuvent exister dans deux états électroniques stables, selon la force du champ cristallin, un état dit HS (pour haut spin) et un état BS (pour bas spin). Prenons l'exemple de l'ion Fe^{II} ($3d^6$).

Placées dans une symétrie octaédrique (générée par six ligands dans le cas le plus fréquent), les orbitales d de l'ion métallique subissent une levée de dégénérescence sous l'effet du champ cristallin provoqué par les forces électrostatiques créées par les ligands. Les cinq orbitales d sont réparties alors en deux niveaux d'énergie, l'un triplement dégénéré regroupant les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , de symétrie t_{2g} (niveau de plus basse énergie), l'autre doublement dégénéré regroupant les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , de

symétrie e_g (de plus haute énergie). L'écart énergétique Δ séparant ces deux niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin et est lié au paramètre de force du champ cristallin, $\Delta = 10D_q$, où $D_q \propto \frac{\mu}{r^6}$, μ étant le moment dipolaire et r la distance métal-ligand. L'énergie du champ cristallin dépendra alors de la symétrie et de la nature des ligands (Figure I.22). En plus de l'action du champ cristallin, l'énergie d'appariement des électrons notée Π doit être considérée pour connaître la configuration de plus faible énergie.

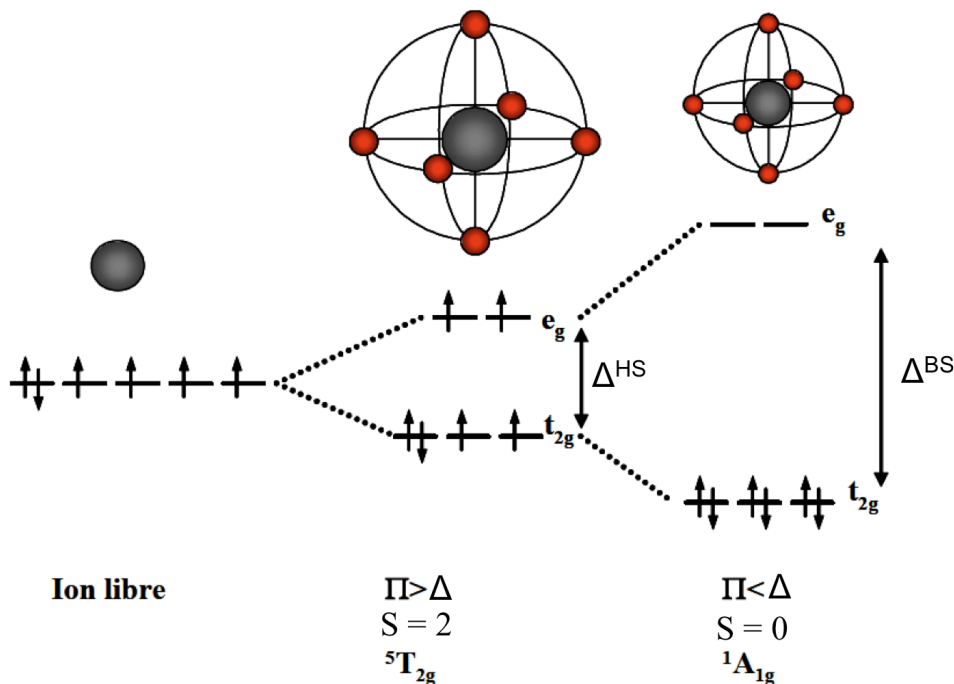


Figure I.22 : Levée de dégénérescence des orbitales d en présence d'un champ octaédrique créée par six ligands pour un ion d^6 avec les termes spectroscopiques associés à chaque configuration.

- Quand $\Pi > 10 D_q$ (*champ cristallin faible*) : les électrons d se répartissent sur les deux niveaux t_{2g} et e_g en respectant la règle de Hund (maximum de spins parallèles). Le spin total est $S = 2$ et la configuration électronique énergétiquement la plus favorable est celle de l'état HS paramagnétique ($t_{2g}^4 e_g^2$) avec un terme spectroscopique fondamental ${}^5T_{2g}$.

- Quand $\Pi < 10 D_q$ (*champ cristallin fort*) : les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} de plus basse énergie, en violant la règle de Hund et en suivant cette fois la règle de Pauli. Le spin total est $S = 0$ et le complexe est dans l'état BS diamagnétique (t_{2g}^6) avec un terme spectroscopique fondamental ${}^1A_{1g}$.

- Quand $\Pi \sim 10D_q$ les deux termes spectroscopiques ont la même énergie.

Le système peut exister dans les deux états (conversion de spin). D'un complexe à un autre, Π varie peu et dans le cas de l'ion Fe^{2+} vaut $\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$.^{89b} Par contre le champ cristallin Δ dépend fortement de l'environnement. Ainsi, pour savoir si un composé va présenter le phénomène de conversion de spin, il faut connaître Δ . Ceci est possible en étudiant les spectres optiques des composés et en les interprétant à l'aide de diagramme de Tanabe-Sugano^{91,89b} (Figure I.23).

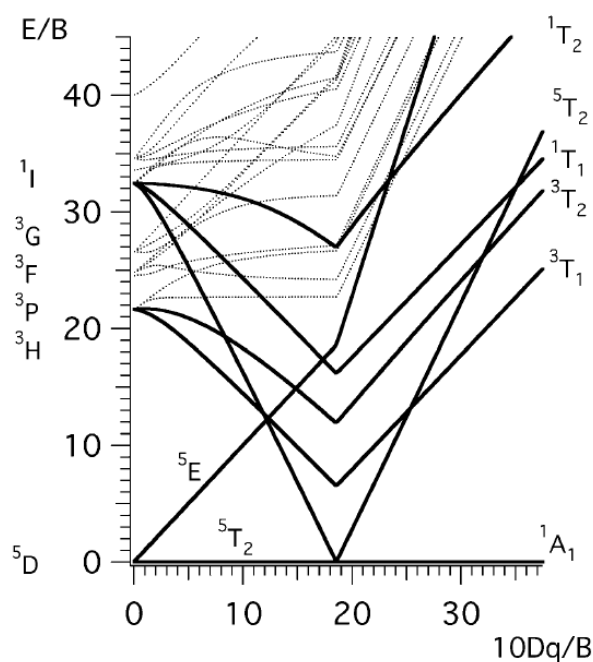


Figure I.23 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration d^6 en symétrie octaédrique, qui représente l'énergie de tous les termes spectroscopiques en unités B (paramètre de Racah de répulsion électron – électron en fonction de la force de champ de ligand $10 Dq$ (en unités B)).^{89b}

Par exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est l'exemple typique d'un état HS à toute température avec $\Delta = 10D_q = 10400 \text{ cm}^{-1}$. Le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est l'exemple typique d'un état BS à toute température dû au fort champ généré par les ligands cyanure ($\Delta = 10D_q = 33000 \text{ cm}^{-1}$). Le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$, où ptz est le propyltétrazole est un composé HS à température ambiante et BS à basse température. L'étude de ses spectres optiques à 295 K et 10 K ont permis de déterminer $\Delta_{\text{HS}} = 11800 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_{\text{BS}} = 19440 \text{ cm}^{-1}$.^{89b} De plus, Hauser a montré à l'aide de la théorie du champ de ligand que les composés tel que ($\Delta_{\text{HS}} \approx 11000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_{\text{BS}} = 19000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$) pouvaient présenter une conversion de spin.

Ces domaines de valeurs de Δ sont relativement étroits en énergie, ce qui explique que le plus souvent seul l'environnement composé de 6 atomes d'azote dans le cas de l'ion Fe^{II} permet d'observer le phénomène.

La conversion de l'état BS à l'état HS a des effets importants sur la sphère de coordination de l'ion Fe^{II} en affectant les distances de liaison Fe-ligand. Ces modifications structurales sont mises en évidence par diffraction des Rayons X sur monocristal et sont des signatures fortes de la conversion de spin. Par exemple, on observe au cours de la conversion $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ que les longueurs de liaison Fe^{II} – ligand diminuent et inversement lors de la conversion $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$. Cet effet a une origine double : il y a (i) d'une part un meilleur recouvrement dans l'état BS, des orbitales t_{2g} occupées du métal avec les orbitales π^* vides du ligand favorisant ainsi des interactions de type rétro-donation π ; (ii) d'autre part, un meilleur recouvrement des orbitales e_g vacantes du métal et les orbitales occupées du ligand, favorisant alors des interactions de type σ . De fait, pour un octaèdre FeN_6 , les longueurs de liaisons

métal-ligand sont typiquement de l'ordre de 1.88 – 2.05 Å pour un état BS et de 2.15 – 2.33 Å pour un état HS soit une variation de ~ 0.25 Å.⁹² La variation de la distance métal-ligand s'avère ainsi un bon moyen de caractérisation de l'état de spin du système, notamment par diffraction des rayons X mais aussi par spectroscopie vibrationnelle IR, etc. La conversion HS $\rightarrow$ BS s'accompagnant d'une contraction des longueurs de liaisons métal-ligand implique la contraction de la sphère de coordination de près de 25%.⁸⁹ D'autre part, ces changements intramoléculaires ont avoir des conséquence importantes sur le phénomène de conversion de spin si les molécules sont proches dans le réseau cristallin. Dans le cas d'interactions fortes entre molécules, le changement d'état de spin se fait de manière concertée entre les complexes, on parle alors de transition.

I.4.2.2. Conversion versus transition

Pour décrire brièvement le phénomène de changement de spin à l'état solide l'approche la plus souvent utilisée par les chimistes est le modèle de Bragg-Williams (c'est-à-dire de type solution solide) qui est équivalent à celle au modèle d'Ising (avec champ)⁹³ plus utilisée par les physiciens pour décrire les transitions de phases.

Dans un solide à conversion de spin, chaque molécule possède deux configurations électroniques possibles qui correspondent à deux géométries moléculaires : les états HS et BS.

Le phénomène de conversion (ou transition) de spin est en général suivi par l'analyse en température des propriétés magnétiques sous la forme $\chi T = f(T)$, χ étant la susceptibilité magnétique molaire et T la température. Ce produit χT peut s'écrire en fonction des produits χT de chaque état et de leur fraction molaire notée x , selon la relation $\chi T = x_{HS}(\chi T)_{HS} + x_{BS}(\chi T)_{BS}$, soit en posant $x_{HS} = x$, $\chi T = x(\chi T)_{HS} + (1-x)(\chi T)_{BS}$. Pour des états paramagnétiques HS et BS, les produits $(\chi T)_{HS}$ et $(\chi T)_{BS}$ sont indépendants de la température (loi de Curie). L'étude de $\chi T = f(T)$ revient donc à l'étude de $x = f(T)$. Nous allons décrire ci-dessous un modèle qui permet de décrire la variation de x en température, et de construire un diagramme de phase pour décrire le phénomène de conversion/transition de spin.

Grâce à la thermodynamique, chaque configuration est décrite par son enthalpie H et son entropie S . D'après la thermodynamique statistique, le terme d'entropie de chaque configuration moléculaire est associé à la dégénérescence notés g selon :

$$S_{HS} = k_B \ln g_{HS} ; S_{BS} = k_B \ln g_{BS} \quad \text{Equation 15}$$

L'enthalpie libre (G) pour chaque état pur est décrite par les expressions suivantes :

$$G_{HS} = H_{HS} - TS_{HS} = H_{HS} - k_B T \ln g_{HS} ; G_{BS} = H_{BS} - TS_{BS} = H_{BS} - k_B T \ln g_{BS} \quad \text{Equation 16}$$

Prenons un **modèle de solution idéale**, pour lequel des complexes à l'état HS et BS sont mélangés. N est le nombre total de molécules, $N_{HS} = x_{HS} N = x N$ le nombre de molécules dans l'état HS, et $N_{BS} = x_{BS} N = (1-x) N$ le nombre de molécules dans l'état BS. D'après la thermodynamique statistique, on peut écrire l'enthalpie libre du système selon :

$$G = N_{HS} G_{HS} + N_{BS} G_{BS} + G_m \quad \text{Equation 17}$$

où G_{HS} et G_{BS} sont les enthalpies libres des corps purs et G_m l'enthalpie libre de mélange donné par la relation : $G_m = -TS_m = +Nk_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$

Ainsi, l'enthalpie libre du système mélangé devient :

$$G = N_{HS} (H_{HS} - k_B T \ln g_{HS}) + N_{BS} (H_{BS} - k_B T \ln g_{BS}) + Nk_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad \text{Equation 18}$$

Cette relation permet d'écrire l'enthalpie libre par molécule notée g_N selon :

$$\begin{aligned} g_N &= \frac{G}{N} = x(H_{HS} - k_B T \ln g_{HS}) + (1-x)(H_{BS} - k_B T \ln g_{BS}) + k_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \\ &= x \left[\Delta H - k_B T \ln \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right] + k_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + G_{BS} \end{aligned} \quad \text{Equation 19}$$

En, introduisant la différence d'enthalpie entre les deux états $\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ et le rapport de dégénérescence $a = \ln g = \ln \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$ on obtient l'expression suivante :

$$g_N = \frac{G}{N} = x[\Delta H - k_B T a] + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + G_{BS} = g'_N(x) + G_{BS} \quad \text{Equation 20}$$

L'état d'équilibre du système s'obtient en annulant la dérivée de g_N (équation 20) par rapport à x à T et N constants, ou, ce qui revient au même, en annulant la dérivée de g'_N par rapport à x , car G_{BS} est une constante.

$$\text{A l'équilibre pour chaque température on a } \left(\frac{\partial g'_N}{\partial x} \right)_{T, N} = 0 \quad \text{Equation 21}$$

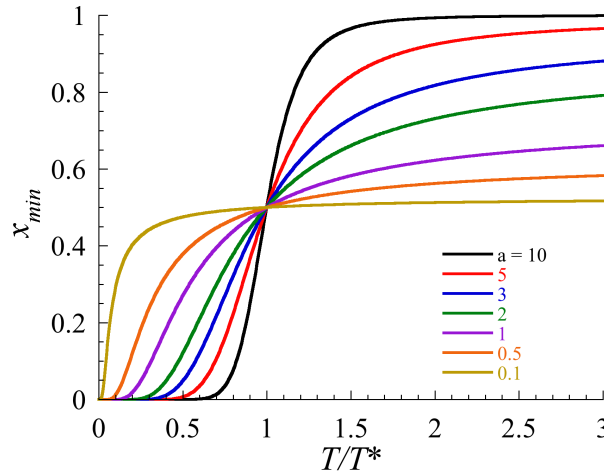
(voir démonstration en annexe I.7.3.1). Cette équation permet d'obtenir la relation (en annexe I.7.3.1 notée équation S I.9) :

$$\frac{T}{T^*} = \frac{a}{a + \ln \frac{1-x_{\min}}{x_{\min}}} \quad \text{Equation 22}$$

$$\text{dans laquelle on a posé } T^* = \frac{\Delta H}{k_B a} \quad \text{Equation 23}$$

L'équation 22 permet de tracer T/T^* en fonction de $x_{\min}$ pour différentes valeurs de a , et d'en déduire les courbes $x_{\min}$ en fonction de T/T^* qui sont représentées Figure I.24 pour différentes valeurs de a .

Nous constatons sur la Figure I.24 que quelque soit la valeur de a , $x_{\min}$ est toujours une fonction croissante de T/T^* . A très basse température, le système est à l'état BS et $x_{\min} = 0$. Puis, $x_{\min}$ augmente avec T/T^* et nous observons que toutes les courbes passent par un point commun tel que $T/T^* = 1$ et $x_{\min} = 0.5$. T^* est donc une température caractéristique du système à conversion de spin. En ce point, le système est composé de 50% de molécules HS et 50% de molécules BS. Notons que dans la littérature, T^* est souvent noté $T_{1/2}$ pour refléter la composition du système.


 Figure I.24 : Evolution à l'équilibre x_{min} en fonction de la température, pour différents valeurs de a .

A ce niveau de la discussion, il est important de revenir à un cas concret, par exemple le cas de l'ion Fe^{II} . En symétrie octaédrique, l'état HS correspond à un terme spectroscopique ${}^5\text{T}_{2g}$ pour lequel la dégénérescence de spin vaut 5 et la dégénérescence orbitale ($2L_{\text{HS}}+1$) vaut $(2 \cdot 1 + 1) = 3$. L'état BS correspond, quant à lui, à un terme spectroscopique ${}^1\text{A}_{1g}$ pour lequel la dégénérescence de spin vaut 1 et la dégénérescence orbitale 1. Ainsi $g_{\text{HS}} = 53$, $g_{\text{BS}} = 11$, soit $g = 15$, ce qui donne $a = \ln 15 = 2.71$. Sur la Figure I.24, en considérant que le cas le plus proche du cas expérimental est $a = 3$, on obtient à haute température $x_{min} \rightarrow 0.95$. Ceci signifie, que même à haute température, le système est encore un mélange constitué de molécules à l'état HS et de molécules à l'état BS. La conversion de spin est donc incomplète. Enfin, les expériences par des mesures de calorimétrie^{94,95} sur des composés de l'ion Fe^{II} permettent d'obtenir les termes entropiques, et donc de déterminer expérimentalement les valeurs de a qui sont comprises entre 4.2 et 9.6. Ceci montre qu'il existe dans les composés réels d'autres contributions à la dégénérescence que les seules contributions électroniques mentionnées ci-dessus, en particulier il faut prendre en compte les contributions vibrationnelles qui sont différentes dans les états HS et BS, liées à une géométrie différente dans les deux états.

Cependant, lorsque l'on travaille en phase solide, dans un réseau cristallin il existe des interactions intermoléculaires. Ces interactions intermoléculaires (le plus souvent d'origines élastiques) jouent un rôle important sur les propriétés macroscopiques du système chimique. Dans le **modèle de solution régulière** appelé Slitcher-Drickamer,⁹⁶ l'énergie du terme d'interaction est défini comme $Wx(1-x)$, où W est le paramètre d'interaction intermoléculaire. Si un terme d'interaction W est ajouté dans le modèle, l'équation (15) devient :

$$g_N = x(\Delta H - k_B T \ln g) + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + G_{BS} + Wx(1-x) = g'_N(x) + G_{BS} \quad \text{Equation 24}$$

Comme précédemment, l'état d'équilibre du système s'obtient en annulant la dérivée de g'_N par rapport à x . Les équations 21 et 23 permettent d'obtenir la relation :

$$\frac{T}{T^*} = \frac{a + \frac{W}{k_B T} (1 - 2x_{min})}{a + \ln \left(\frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)} \quad \text{Equation 25}$$

(équivalente à l'équation S I.11, voir la démonstration en annexe I.7.3.2).

Cette équation 25 permet de tracer T/T^* en fonction de x_{min} et d'en déduire les courbes x_{min} en fonction de T/T^* qui sont représentées Figure I.25 pour différentes valeurs de $W/k_B T^*$ dans lesquelles nous avons fixé le paramètre a à 4.

L'analyse des courbes obtenues montrent que lorsque $\frac{W}{k_B T^*} < 2$, x_{min} est toujours une fonction croissante de T/T^* avec une valeur unique de x_{min} pour chaque valeur de T/T^* . Au fur et à mesure que $\frac{W}{k_B T^*}$ augmente, les courbes deviennent de plus en plus raides et possèdent toujours le même point d'inflexion donné par $T/T^* = 1$ et $x_{min} = 0.5$. Il s'agit encore d'un phénomène de conversion spin. Quand $\frac{W}{k_B T^*} = 2$, on observe un saut vertical de x_{min} à $T/T^* = 1$. On a alors une transition du premier ordre avec une température de transition donnée par la relation $T_c = \frac{W}{2k_B}$. Quand $\frac{W}{k_B T^*} > 2$, on observe une courbe en « S ». A $T/T^* = 1$, en plus de la solution évoquée plus haut ($T/T^* = 1$ et $x_{min} = 0.5$), il existe deux autres solutions possibles pour x_{min} ($x_{min} = 0.07$ et $x_{min} = 0.93$) (Figure I.25b). Dans ce cas, on décrit une transition du premier ordre avec une hystérèse thermique. En effet, l'une des branches de la courbe correspond à des points instables dont le point $T/T^* = 1$ et $x_{min} = 0.5$ (branche bleue sur la Figure I.25b), et le système décrira au maximum l'hystérèse délimitée par les lignes pointillées de la Figure I.25b, ou tout cycle d'hystérèse à l'intérieur de celui-ci. Notons que l'existence d'une hystérèse plus ou moins large ne relève pas de la thermodynamique mais de critères cinétiques. Nous avons également étudié l'influence de a . De manière remarquable, toutes les courbes obtenues pour différentes valeurs de a passent par les mêmes points à $T = T^*$.

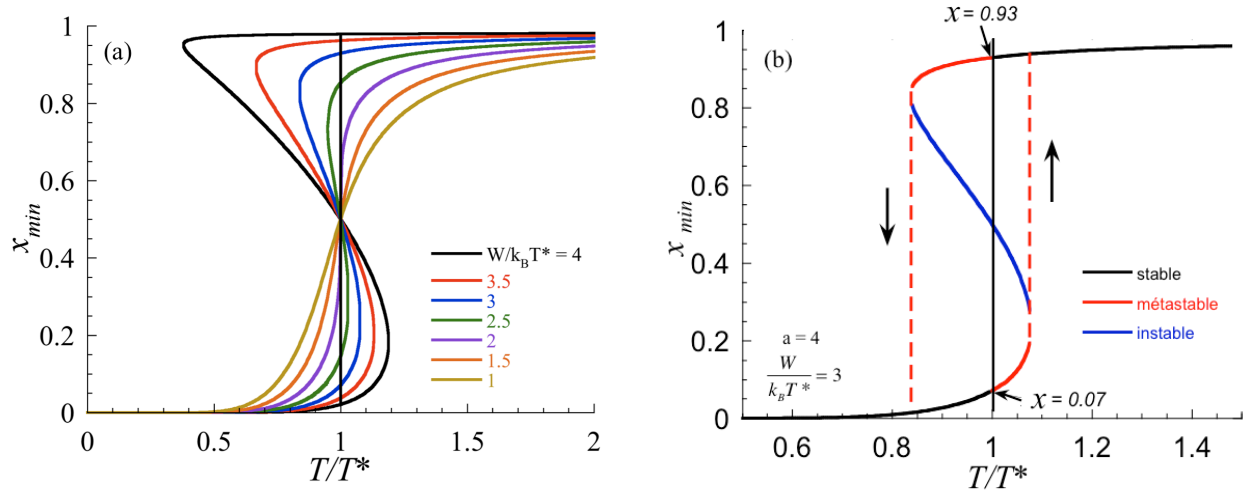


Figure I.25 : a) Evolution de la fraction molaire x_{min} en fonction de T/T^* avec $a = 4$, $W/k_B T^* = 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 3.5; 4$. b) Hystérèse thermique maximum dans le cas où $a = 4$ et $W/k_B T^* = 3$.

De cette analyse, nous pouvons construire un diagramme de phase qui permet de décrire le système à n'importe quelle température et pour n'importe quelle valeur de W .

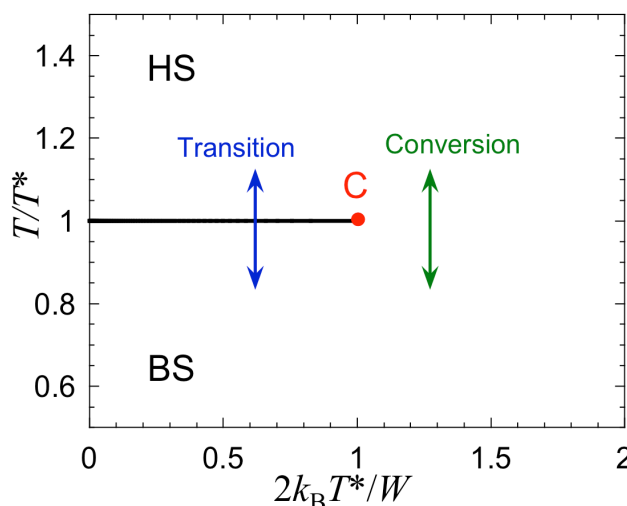


Figure I.26 : Diagramme de phase pour le modèle des solution régulières avec $W > 0$ dans le plan $\left(\frac{T}{T^*}, \frac{2k_B T^*}{W}\right)$.

Ce diagramme de phase, est constitué d'une ligne de transition de phase à $\frac{T}{T^*} = 1$ qui se termine par le point critique C (point noté en rouge Figure I.26) de coordonnées (1,1). A partir de ce diagramme de phase, on peut prédire si un système expérimental présentera une conversion ou une transition de spin. En effet, un système donné sera caractérisé par ses valeurs de T^* et de W . Si $\frac{2k_B T^*}{W} \leq 1$, le système coupe la ligne de transition (Figure I.26, représenté en flèche bleu) et on observera une transition de spin ($T^* < T_c$) entre deux phases, l'une majoritaire en molécules BS et l'autre majoritaire en molécules HS. Si $\frac{2k_B T^*}{W} > 1$, le système se situe au delà du point critique (Figure I.26, représenté en flèche verte), et on observera une conversion de spin ($T^* > T_c$, le système étant monophasique).

I.4.3. Les composés photomagnétiques

Comme nous le verrons plus tard, une des motivations de ce travail de thèse était de lier des SMM avec des composés photomagnétiques. Nous nous proposons ici de faire un tour d'horizon des composés de coordination photomagnétiques. Un matériau est dit photomagnétique s'il est possible de modifier son état magnétique par la lumière. Ce phénomène couvre tous les changements de propriétés magnétiques induites par l'application de la lumière. Un système est donc photomagnétique si la lumière modifie son spin, ou réarrange les spins de manière différente. Deux phénomènes sont bien connus aujourd'hui pour présenter des effets photomagnétiques: l'isomérisation de spin et de valence. La première résulte d'une **conversion de spin** impliquant un réarrangement intra-atomique des électrons sur différentes orbitales au sein d'un même ion de transition, alors que la deuxième implique un **transfert de charge** interatomique dans un même complexe (transfert métal-ligand) ou entre deux unités complexes (transfert métal-métal).

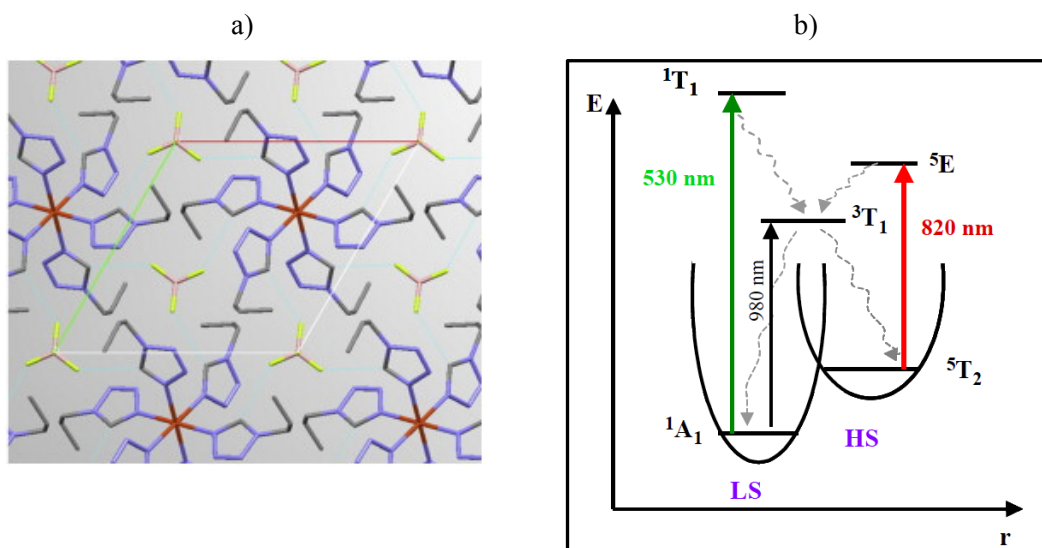
Il existe différentes familles de composés moléculaires, organiques ou inorganiques photomagnétiques. On peut citer quelques familles parmi les plus connues et les plus étudiées :⁹⁷

- Les composés à conversion de spin à base de Fe^{II} (vu précédemment),
- Les composés à transfert de charge métal-ligand ; ex : la famille des nitroprussiates,⁹⁸
- Les complexes de Co^{II} catécholates⁹⁹
- Les composés à transfert de charge métal-métal ; ex : les analogues des bleus de prusse¹⁰⁰
- Les complexes à ligands photo-isomérisables¹⁰¹
- Les « interrupteurs magnétiques » issus de la famille des diaryléthènes.¹⁰²

Voyons maintenant quelques résultats connus dans la littérature sur : la conversion de spin photo-induite et les transferts de charge photo-induits. En effet, ce sont ces deux phénomènes qui nous ont intéressés au cours de cette thèse.

I.4.3.1. Le phénomène à conversion de spin photo-induit

Le phénomène de **conversion de spin photoinduite** a été découvert en 1984 par l'équipe du Prof. P. Gülich (Université Johannes Gutenberg, Mainz, Germany) dans le complexe de l'ion Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ avec ptz = propyltétrazole (Figure I.27a).¹⁰³ Le phénomène observé a été baptisé effet LIESST pour Light-Induced Excited Spin State Trapping Effect. Il consiste à convertir par irradiation lumineuse le composé à basse température depuis un état bas spin ($S = 0$) à un état haut spin ($S = 2$). L'effet LIESST correspond au piégeage quantitatif du composé dans un état HS métastable par pompage optique à température cryogénique (typiquement au dessous de 50 K). Par exemple, une excitation lumineuse à 530 nm transforme l'état BS du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ en un état HS métastable dont la durée de vie à 20 K est supérieure à 11 jours.



Le mécanisme présumé de ce piégeage photo-induit est schématisé par le diagramme d'énergie de la Figure I.27b. Ce processus implique initialement le passage depuis l'état fondamental $^1\text{A}_1$ vers l'état excité $^1\text{T}_1$ qui possède une durée de vie courte ($< 1 \text{ ps}$)¹⁰⁴ et relaxe vers l'état HS

métastable 5T_2 . Si la température est assez basse, le système reste piégé dans cet état, puisque la barrière d'énergie associée au passage vers l'état 1A_1 est supérieure à l'énergie thermique du système, le processus de relaxation étant alors gouverné par effet tunnel. Quand la température augmente, le système peut franchir la barrière et donc relaxer vers l'état stable. Ce phénomène a pu être reproduit pour un grand nombre de complexes à conversion de spin de l'ion Fe^{II} .¹⁰⁵ Le phénomène inverse (*reverse LIESST*) a été mis en évidence par A. Hauser en 1986 sur le même matériau et correspond au basculement à basse température de l'état HS photo-induit vers l'état BS par irradiation dans le proche infra rouge (820 nm).¹⁰⁶ Le phénomène peut être suivi par exemple par des mesures optiques et des mesures magnétiques. Depuis, la physico-chimie de ces deux phénomènes a été largement étudiée, en particulier par A. Hauser.¹⁰⁷

Il est par contre beaucoup moins fréquent d'observer le phénomène à conversion de spin dans le cas de l'ion Fe^{III} .¹⁰⁸ Ainsi, le premier exemple rapporté dans la littérature est le complexe $[Fe^{III}(pap)_2]ClO_4 \cdot H_2O$, pap = 2-(phénylazo)pyridine (Figure I.28a). Les mesures de susceptibilité magnétique montrent Figure I.28b une transition de spin avec une boucle d'hystérésis thermique de 15 K, obtenue en mesurant un aller-retour en température (300-5 et 5-300 K) avec une vitesse de 2 K min^{-1} . Ainsi, pour prouver le phénomène photo-induit, les auteurs ont refroidi l'échantillon à 5 K, l'échantillon a ensuite été irradié avec une source de lumière (400-600 nm) ce qui provoque une augmentation du signal magnétique, et suggère le passage de l'état BS vers HS. Les nombreuses études consacrées à l'effet LIESST permettent de dégager les avantages et les inconvénients du processus photo-induit.⁸⁹ La conversion de spin photo-induite est un phénomène centré sur le métal qui possède un temps de commutation moléculaire inférieur à la nanoseconde.

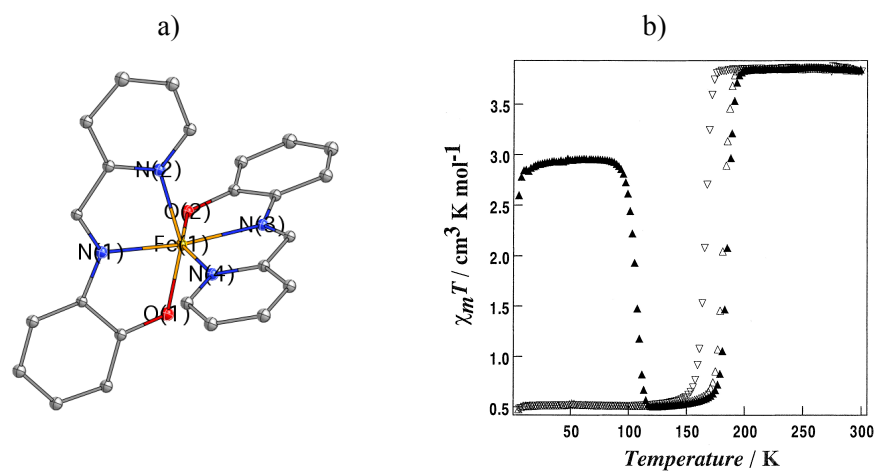


Figure I.28 : a) Structure de composé $[Fe^{III}(pap)_2]ClO_4 \cdot H_2O$, pap = 2-(phénylazo)pyridine, (les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant et perchlorate sont omis pour la clarté de la structure); b) Graphique de $\chi_M T$ en fonction de T. (▽) représente le refroidissement de l'échantillon de 300 à 5 K, (△) représente le retour en chauffant depuis 5 à 300 K avec une vitesse de 2 K min^{-1} , ensuite l'échantillon est refroidi à 5 K dans le noir, irradié puis mesuré en température (▲) jusqu'à 300 K.¹⁰⁸

A l'état solide, la vitesse de propagation est rapide et le processus est quantitatif en quelques minutes. Ce phénomène s'accompagne d'un fort effet photochrome couplé à un effet photomagnétique. Cependant, l'inconvénient majeur de ce processus est le domaine de température où il est observable par des techniques statiques, domaine restant aujourd'hui inférieur à 120 K.¹⁰⁹

I.4.3.2. Le phénomène à transfert de charge photo-induit

Le **phénomène de transfert de charge photo-induit** est connu depuis assez longtemps grâce aux travaux sur le transfert d'électron de R. Marcus, N. S. Hush, M. B. Robin et P. Day.¹¹⁰ Il a fallu attendre 1996 pour que ce processus électronique conduise à des propriétés photomagnétiques dans un matériau quand l'équipe japonaise du Prof. K. Hashimoto (Université de Tokyo, Japon) a montré que la lumière permettait de contrôler l'aimantation d'un réseau tridimensionnel, un analogue du bleu de Prusse de formule $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$,¹¹¹ (Figure I.29a).¹¹² La coprécipitation des précurseurs $K_3Fe(CN)_6$ et $CoCl_2$ en solution aqueuse forme un solide pourpre de ce composé. Le système avant irradiation est constitué à la fois des paires magnétiques $Co^{II}-NC-Fe^{III}$ et diamagnétiques $Co^{III}-NC-Fe^{II}$ et se comporte comme un aimant avec une température d'ordre $T_c = 16$ K. Le composé présente une bande d'intervalence dans son spectre optique lié à un transfert d'électron du site Fe^{II} vers le site Co^{III} . Les auteurs ont observé par irradiation dans la bande d'intervalence avec une lumière rouge, une augmentation de l'aimantation du matériau ainsi que la température de Curie, qui passe à 19 K.¹¹¹ Le retour à l'état initial est obtenu par une nouvelle irradiation dans le bleu ou un traitement thermique, ce qui démontre la réversibilité du phénomène (Figure I.29b).

Ce comportement s'explique par un transfert de charge au travers du pont cyanure pour les paires diamagnétiques $Fe^{II}-CN-Co^{III}$ (Fe^{II} : d^6 , BS, $S = 0$; Co^{III} : d^6 , BS, $S = 0$) conduisant à la formation des paires paramagnétiques $Fe^{III}-CN-Co^{II}$ (Fe^{III} : d^5 , BS, $S = 1/2$; Co^{II} : d^7 , HS, $S = 3/2$).¹⁰⁰

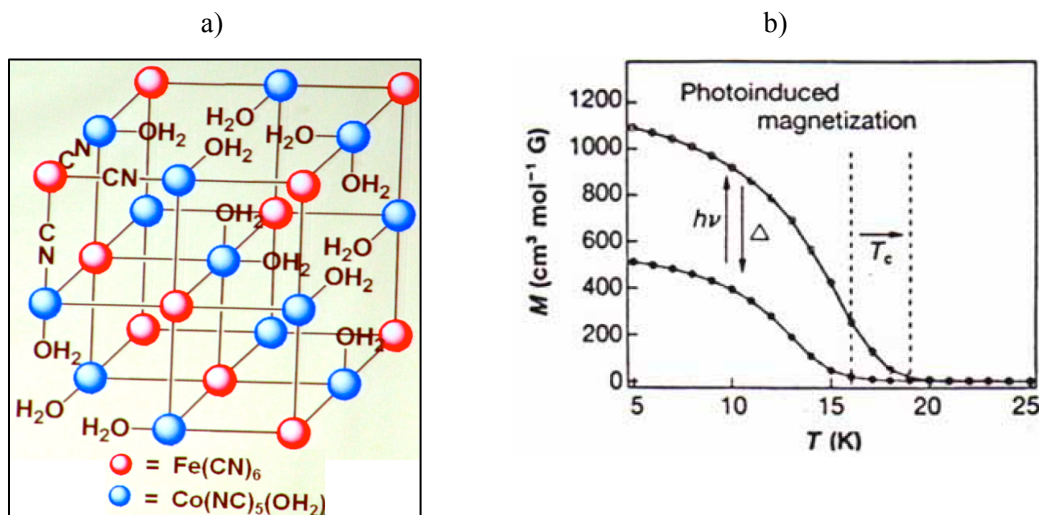


Figure I.29 : a) La structure de l'analogue bleu de Prusse FeCo ; b) Effet photomagnétique observé dans le composé $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ sous irradiation lumineuse et réversibilité par traitement thermique.¹¹¹

Cette découverte a motivé de nombreux chercheurs afin de créer et étudier de nouveaux systèmes photomagnétiques à transfert d'électron. Ainsi, en plus des réseaux Co-Fe précédemment cités,^{100b-e} les réseaux $Fe-Cr(CN)_6$ ¹¹³ et $Mn-Fe(CN)_6$ ¹¹⁴ se sont également révélés photomagnétiques par un processus de transfert de charge.

Plus récemment, le groupe du Prof. S. M. Holmes (Université de St. Louis, USA) a obtenu des analogues moléculaires du bleu de Prusse. En utilisant des ligands bloquants, des entités discrètes

comme des cubes et des carrés ont été étudiés et caractérisés.¹¹⁵ On peut citer en exemple le composé de formule moléculaire $[\{(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\}_2](\text{OTf})_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tp^* - tris(3,5-diméthyl)pyrazolyl borate ; OTf - trifluoromethanesulfonate) (Figure I.30a) qui présente des propriétés intéressantes.¹¹⁶

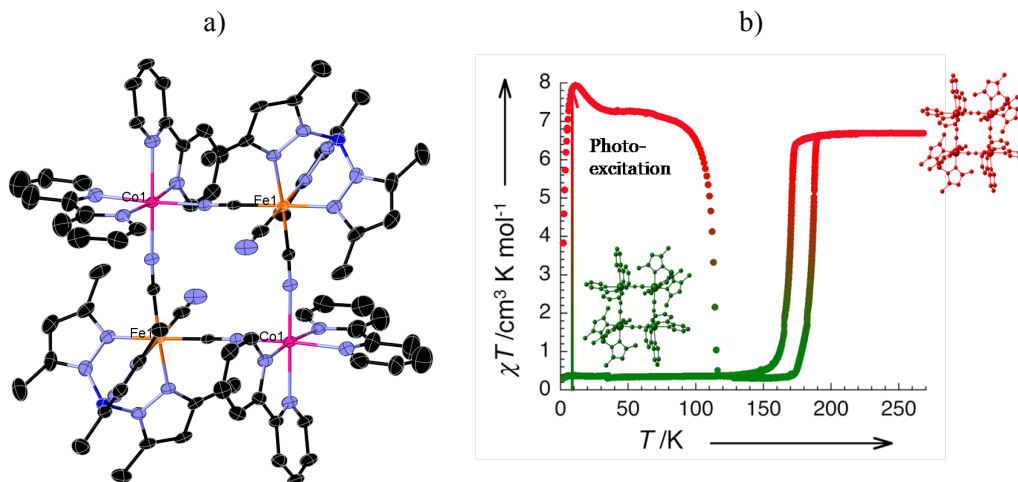


Figure I.30 : a) Vue ORTEP du composé $[\{(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\}_2](\text{OTf})_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 230 K (les atomes d'hydrogène et les molécules des solvants sont omis pour la clarté), Tp^* - tris(3,5-diméthyl)pyrazolyl borate ; OTf - trifluoromethanesulfonate ; b) Comportement magnétique et photomagnétique de ce composé.¹¹⁶

Comme le montre la Figure I.30b, le signal magnétique du système entre 270 K et 175 K est constant avec une valeur de $6.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ en accord avec la présence des ions $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ ($S = 1/2$) et $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ($S = 3/2$) (structure en rouge). Quand la température diminue (0.4 K min^{-1}), la susceptibilité diminue fortement autour de 168 K, et prend une valeur de χT de $0.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 120 K indiquant le passage vers l'état diamagnétique $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ (structure en vert). Comme attendu, le phénomène est thermiquement réversible en réchauffant le composé au-dessus de 186 K. Le phénomène de transfert d'électron thermo-induit s'accompagne par un changement de couleur : rouge à l'ambiante le composé passe en vert à basse température. Après irradiation avec une lumière blanche (3 mW cm^{-2}) à 10 K pendant plusieurs heures, la valeur de χT à 10 K, augmente à $7.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ indiquant la présence de la forme photo-induite $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ paramagnétique. Le système revient dans son état initial lorsqu'il est réchauffé à 120 K.

Une autre classe de composés photomagnétiques est également apparue en 2001, construits à partir de complexes octacyanométallate, rassemblant des réseaux infinis et des molécules discrètes.^{117,118} Par exemple, le complexe heptanucléaire $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN-Cu}^{\text{II}}\text{L})_6]^{8+}$ (L = tris(2-aminoéthyl)amine) est un système à transfert de charge (Figure I.31). Le composé est constitué d'un ion Mo^{IV} ($S = 0$) et de six cations de Cu^{II} ($S = 1/2$) à température ambiante.

La courbe verte montre que sans lumière le complexe reste dans le même état magnétique sur toute la gamme de température explorée avec une constante de Curie de $2.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ qui est en bon accord avec six atomes isolés de Cu^{II} ($S = 1/2$). À basse température (10 K), le composé a été irradié pendant 10 heures avec une lumière bleue ($\lambda = 406 - 415 \text{ nm}$).

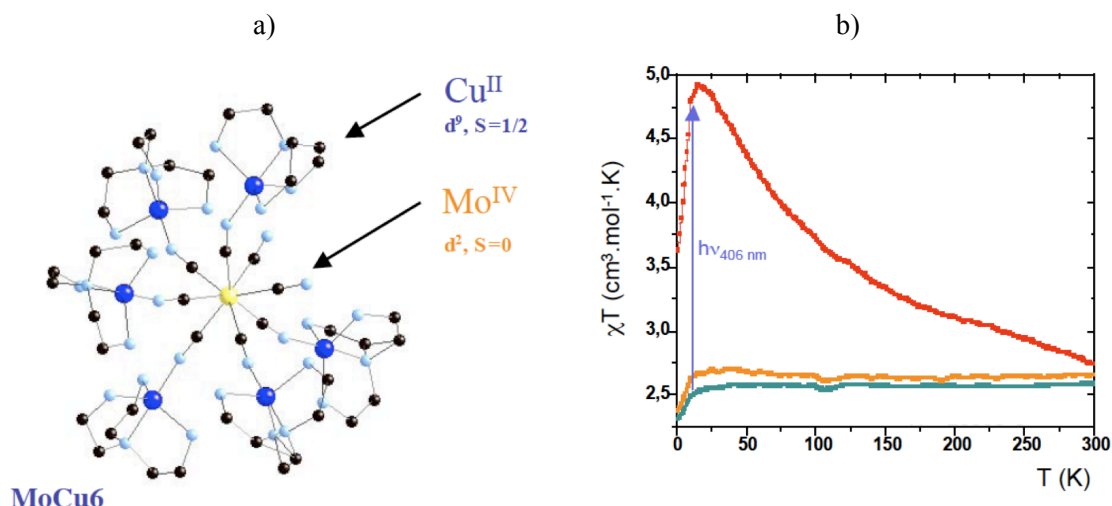
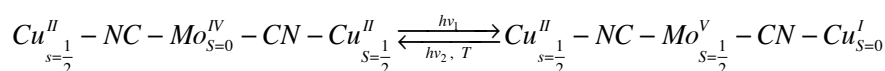


Figure I.31 : a) Représentation du composé $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}\text{L})_6]^{8+}$, L = tris(2-aminoéthyl)amine ; b) le comportement magnétique (avant irradiation courbe en vert) ; après irradiation à 10 K ($\lambda = 406 - 415$ nm) (courbe en rouge) ; la courbe en jaune représente le comportement magnétique après chauffage à 300 K.¹¹⁷

La susceptibilité magnétique montre une augmentation jusqu'à $4.81 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Les auteurs expliquent le processus de transfert de charge par le schéma suivant :^{117d}



dans lequel l'augmentation de magnétisme est interprété comme une interaction ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Mo^{V} . Le système revient dans son état initial lorsqu'il est réchauffé à 300 K. Cependant, ce mécanisme est remis en question aujourd'hui car, des études expérimentales et théoriques récentes montrent qu'un autre mécanisme impliquant la formation d'un ion $\text{Mo}^{\text{IV}} (S = 1)$ est possible.¹¹⁹

Cette famille contient également des matériaux présentant des réseaux construits à partir de complexes octacyanotungstate.¹¹⁸

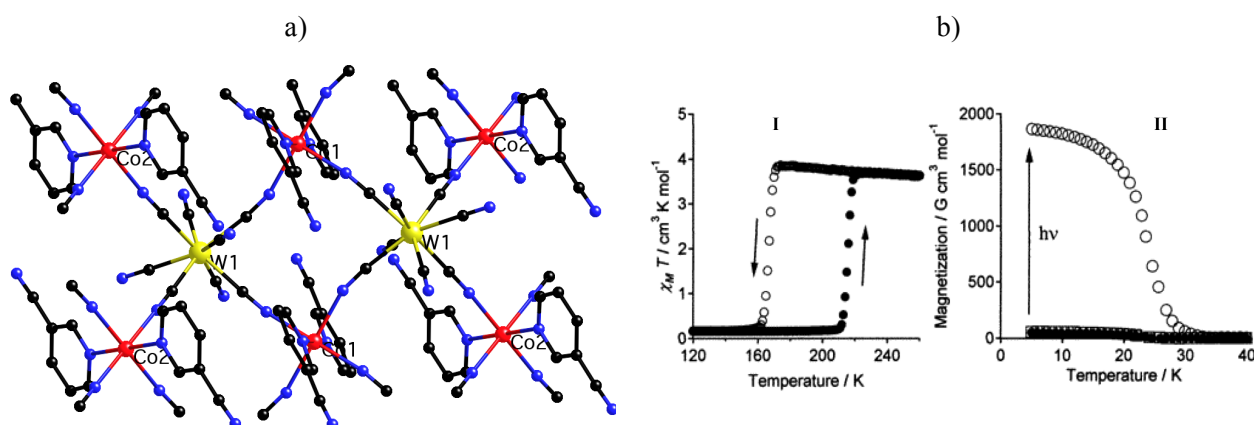


Figure I.32 : a) Représentation du composé $\text{Cs}[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-cyanopyridine})_2]\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (les atomes de Cs, d'hydrogène et les molécules d'eau sont omis pour la clarté), b) I : Comportement magnétique enregistré entre 120 et 250 K ; II : Comportement photomagnétique avant et après irradiation.¹¹⁸

Par exemple, le composé $\text{Cs}[\{\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-cyanopyridine})_2\}\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure I.32a) présente une transition de phase en fonction de la température de l'état $\text{W}^{\text{V}}(S = 1/2)\text{-CN-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(S =$

3/2) à l'état diamagnétique $W^{IV}(S = 0)-CN-Co^{III}_{BS}(S = 0)$ accompagné de l'ouverture d'un cycle d'hystérèse thermique de 49 K pour un balayage en température de 1 K min^{-1} (Figure I.32b I).^{118a} De plus, la phase BS ($W^{IV}-CN-Co^{III}$) présente une bande d'intervallence autour de 800 nm. L'irradiation à 5 K de l'échantillon à une longueur d'onde entre 600 et 750 nm montre une forte augmentation de l'aimantation (Figure I.32b II) caractéristique du passage à l'état $W^V-CN-Co^{II}_{HS}$. Le système revient dans son état initial à 120 K.

Pour finir ce tour d'horizon des composés de coordination photomagnétiques, citons les composés à base de Co et de ligand anionique de type catéchol qui sont photomagnétiques par un mécanisme de transfert d'électron ligand-métal. Le composé $[Co^{II}_{HS}(3,5-dbsq)_2(tmeda)]$, 3,5-dbsq = 3,5-di-tert-butyl-1,2-catécholate et tmeda = 3,5-di-tert-butyl-1,2-semiquinonate a été préparé dans l'équipe de Prof. O. Sato (Université de Kyushu, Japon).¹²⁰ Dans ces molécules, un transfert d'électron intramoléculaire convertit la paire $Co^{II}(d^7, HS, S = 3/2)-L^{\bullet}(S_{rad} = 1/2)$ en paire $Co^{III}(d^6, BS, S = 0)-L(S = 0)$ comme le montre la Figure I.33. Cette interconversion peut être induite thermiquement (entre 170 et 240 K) et est réversible. Le passage d'un état BS vers l'état excité HS peut également être induit par irradiation à 5 K avec une lumière verte ($\lambda = 532\text{ nm}$). Cependant, le rendement de photoconversion est faible.

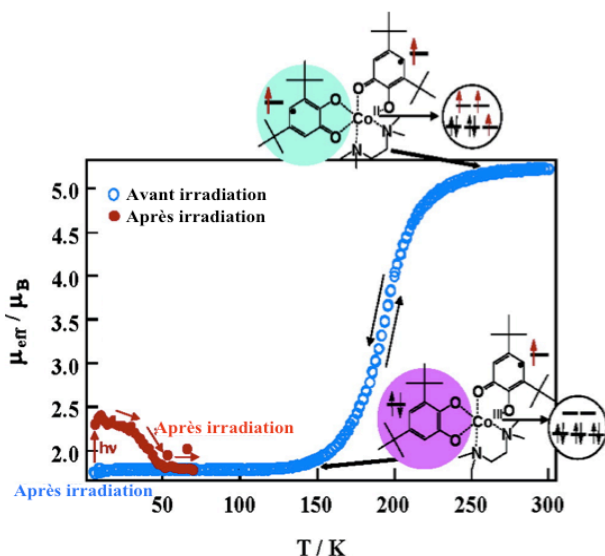


Figure I.33 : Représentation du processus de transfert d'électron intramoléculaire possible pour un complexe du $[Co^{II}_{HS}(3,5-dbsq)_2(tmeda)]$, (3,5-dbsq = 3,5-di-tert-butyl-1,2-catécholate ; tmeda = 3,5-di-tert-butyl-1,2-semiquinonate) par tautométrie de valence.¹²⁰

Dans la littérature, on trouve aussi plusieurs résultats sur des précurseurs moléculaires contenant un groupement nitrosyle,¹²¹ le plus étudié étant le nitroprussiate de sodium $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$.⁹⁷ Sans entrer dans les détails, l'irradiation lumineuse de ce composé à une longueur d'onde comprise entre 400 et 530 nm à basse température met en évidence un état métastable grâce au transfert d'électron métal ligand, entre une orbitale d du Fe et une orbitale π^* du groupement nitrosyle NO^+ (voir chapitre II pour plus de détails sur ce comportement).

En résumé, l'ensemble de tous ces résultats permet de dégager les avantages et les inconvénients des processus de transfert de charge. Le transfert de charge photo-induit est un

phénomène électronique entre deux sites atomiques, très rapide à cette échelle, de l'ordre de la nanoseconde. A l'état solide, la vitesse de propagation de site à site est beaucoup plus lente : plusieurs heures d'irradiation sont nécessaires pour obtenir un transfert d'électron quantitatif dans un matériau. Cependant, comparé au processus photo-induit de conversion de spin, les états photo-induits de transfert de charge sont stables sur un plus large domaine de température pouvant aller jusqu'à la température ambiante¹¹⁷ comme par exemple les composés à base de $\text{Mo}(\text{CN})_8$.

I.5. Réseaux de SMMs

Dans la partie précédente, nous avons présenté des systèmes moléculaires aux propriétés remarquables : SMM, SCM, complexes à transition de spin complexes à transfert d'électron, ... Un des défis actuels est de contrôler l'aimantation de tels objets dans le solide. En particulier, l'organisation de SMM est devenue une priorité scientifique pour de nombreuses équipes. Un résultat particulièrement attrayant est la mise en évidence du rôle des interactions magnétiques entre SMM sur leurs propriétés. En 2002, les équipes du Prof. G. Christou (Université de Floride, USA) et du prof W. Wernsdorfer à Grenoble ont montré que les propriétés de molécules-aimants pouvaient être modulées et optimisées par de faibles interactions magnétiques et que de nouveaux comportements magnétiques pouvaient être envisagés.^{23,122}

Dans cette approche, les matériaux obtenus par notre équipe ont montré qu'il est possible d'obtenir des SCMs à partir d'unités SMMs. Ainsi, une chaîne-aimant (SCM) avec des couplages ferromagnétiques a été synthétisée pour la première fois en 2005, à partir des SMMs dimères $[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ ($5\text{-MeO-salen}^{2-} = N,N'$ -bis(5-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine), dans laquelle les complexes paramagnétiques $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ jouent le rôle de pont dans la chaîne (Figure I.34).^{46b}

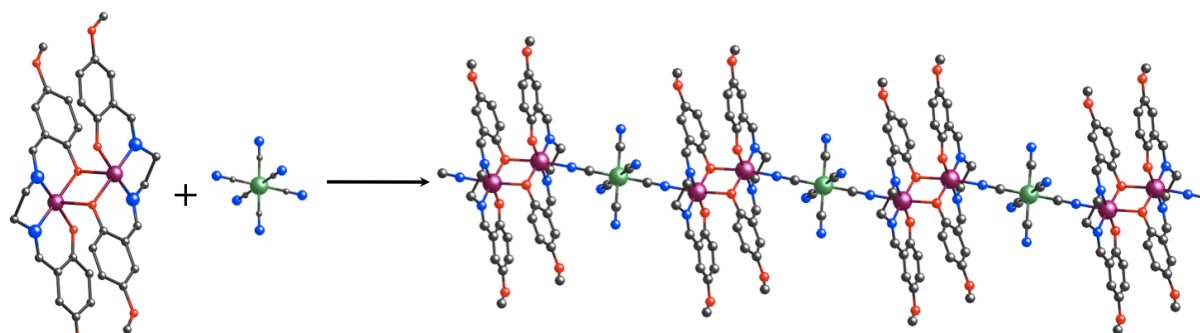


Figure I.34 : Structure de la chaîne-aimant ``ferromagnétique'' $[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-salen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]^+$ obtenue à partir des précurseurs $[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.^{46b}

En restant sur le même type de SMMs $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{BS})_2]^{2+}$, L. Lecren a pu obtenir pendant sa thèse des systèmes organisés sous forme de chaînes supramoléculaires de SMMs $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{salpn}^{2-} = N,N'$ -bis(salicylidène)1,3-propylènediamine).^{45b} Ces complexes sont en interaction par liaisons hydrogène (distance courte entre dimère de 5.177Å) impliquant les molécules d'eau de coordination (Figure I.35a).

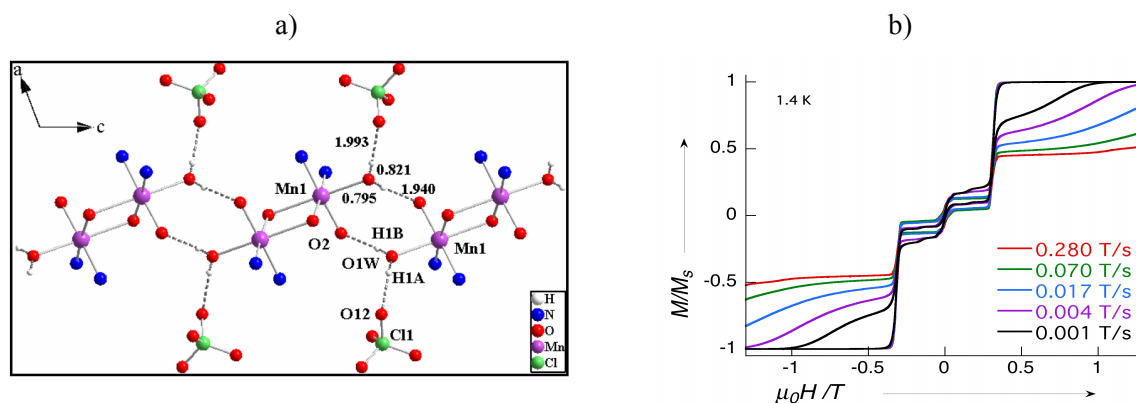


Figure I.35 : a) Structure de la chaîne $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$; b) Hystérésis de l'aimantation en fonction du champ à 0.04 K à différentes vitesses.^{45b}

En effet, l'organisation unidimensionnelle des dimères en interaction dans la structure influence notablement les propriétés magnétiques, en particulier à basse température avec l'apparition du phénomène d'« échange bias quantum tunnelling » (Figure I.35b). En utilisant d'autres molécules-aimants en particulier celles qui ont la possibilité d'être connectées de façon unidimensionnelle (avec deux sites de coordination vacants), il est possible de synthétiser de façon contrôlée des chaînes de SMMs. Ainsi, la molécule-aimant $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ (Hhmp est le ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine), qui est un complexe tétranucléaire de spin $S = 9$, a pu être utilisée pour obtenir de nouvelles chaînes de SMM avec des couplages antiferromagnétiques avec différents liens diamagnétiques : acétate, chloroacétate ou azoture (Figure I.36).^{46c,f}

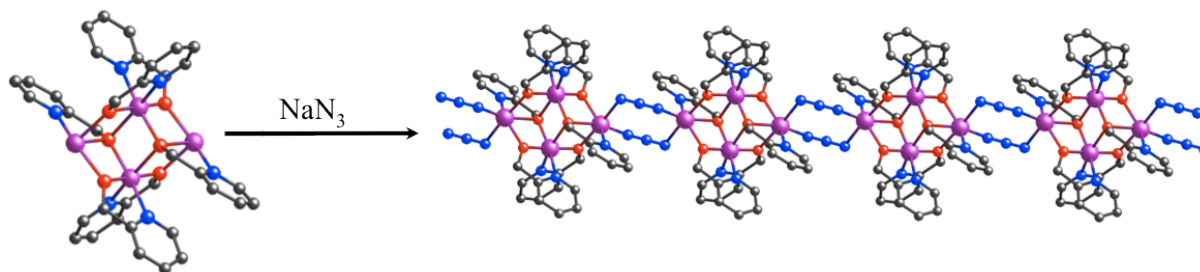


Figure I.36 : Représentation du complexe $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, des chaînes $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$. Dans les deux cas les molécules de perchlorate et de solvants ont été omises pour la clarté.^{46,f}

Un autre résultat, également obtenu dans notre équipe montre qu'il est possible d'organiser des molécules-aimants de type $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{BS})_2]^{2+}$ dans des réseaux de coordination bidimensionnels (Figure I.37). La réaction entre le cation $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($\text{saltmen}^{2-} = N,N'$ -bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine) et l'anion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ produit le complexe bidimensionnel $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4\text{Cr}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la structure cristalline est constituée d'unités pentanucléaires $[\text{CrMn}_4]$ assemblées en couches par le biais de ponts Mn-Mn à travers les fonctions phénolate du ligand saltmen.¹²³

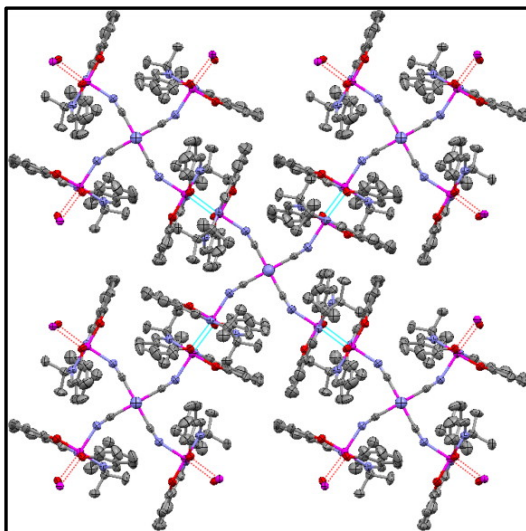


Figure I.37 : Vue le long de l'axe c du composé bidimensionnel $[\{Mn(saltmen)\}_4Cr(CN)_6]ClO_4 \cdot 3H_2O$. Les molécules de perchlorate et de l'eau sont omises pour la clarté (couleur des atomes : Mn violet ; N bleu ; C gris ; O rouge).¹²³

Les études magnétiques montrent que les couches présentent un arrangement ferrimagnétique des spins, les couplages à travers les ponts cyanido ($Cr^{III}-CN-Mn^{III}$) et phénolate ($Mn^{III}-O_2-Mn^{III}$) étant respectivement antiferromagnétique ($J/k_B = -7$ K) et faiblement ferromagnétique. Ce composé présente un ordre ferrimagnétique à caractère vitreux aux alentours de 5 K.

On notera aussi les premiers réseaux de coordination bi- et tridimensionnels de molécules-aimants de type $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$ qui montrent qu'un ordre magnétique est obtenu avec de petites interactions magnétiques entre SMMs.^{45b,46d} Par exemple avec une interaction de 50 mK, il est possible d'obtenir une température critique (T_C) d'environ 5 K.^{46d} Ce résultat n'a en fait rien d'étonnant considérant que le spin de ces molécules-aimants est élevé et que T_C dépend des porteurs de spin.

I.6. Motivations du travail

Ainsi, nous avons vu que le comportement « molécule-aimant » pouvait être modulé par des interactions magnétiques faibles, ce qui laisse penser que des molécules-aimants à propriétés optimisées pourront être utilisées dans l'avenir comme des dispositifs pour le stockage d'information. Dans cette démarche, l'idée d'organiser des molécules-aimants en les utilisant comme précurseurs pour créer des matériaux à propriétés magnétiques ciblées a été largement étudiée depuis quelques années dans notre équipe. On espère ainsi qu'en les connectant via différents types de liens (dia-, para-magnétiques, radicaux organiques), on pourra contrôler le temps de relaxation du système final grâce aux interactions entre molécules-aimants et donc augmenter la plage de température où est observée le comportement d'aimant.

Les résultats obtenus dans notre équipe ouvrent une voie attrayante puisqu'on peut dans ce cadre envisager de moduler les interactions magnétiques entre molécules-aimants et même pouvoir contrôler ces couplages par un stimulus extérieur comme la lumière. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi d'utiliser des connecteurs photocommutables pour ainsi photocontrôler la bistabilité magnétique.

En effet, on pourrait basculer sous irradiation d'un système où les interactions entre molécules-aimants sont très faibles voire négligeables à travers le lien dans son état diamagnétique vers un système où les interactions entre molécules-aimants sont plus fortes via un lien devenu magnétique sous l'effet d'une irradiation lumineuse. On peut ainsi espérer obtenir de nouveaux systèmes comme par exemple des chaînes avec un comportement de molécule-aimant (SMM) ou bien une chaîne-aimant (SCM) après photoirradiation (Figure I.38).

Les *motivations* de ce travail de cette thèse sont donc :

- Explorer, synthétiser et organiser les molécules-aimants par des liens photocommutables afin d'obtenir de nouveaux matériaux magnétiques et photomagnétiques.
- Caractériser les nouveaux systèmes d'un point de vue structural, interpréter et expliquer les comportements magnétiques et photomagnétiques obtenus.

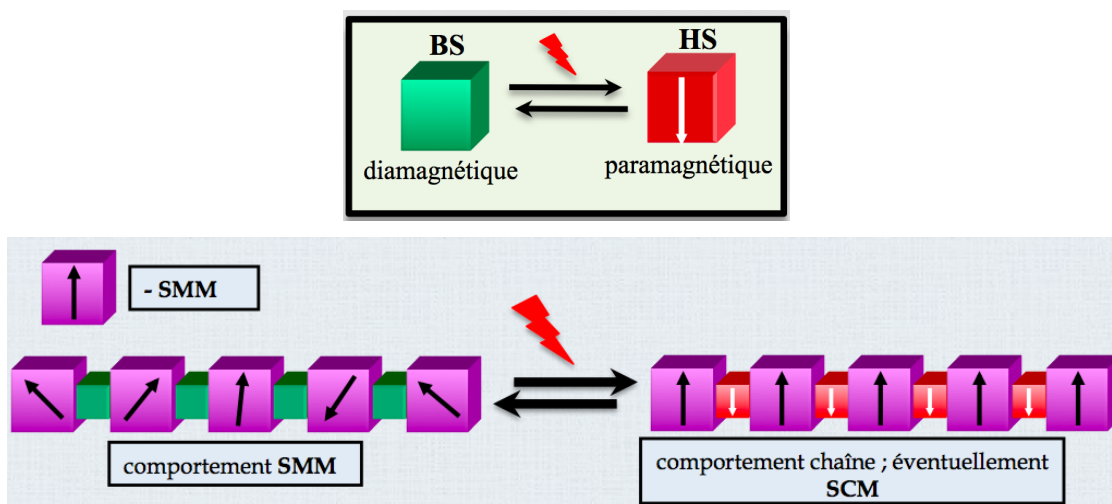


Figure I.38 : Schéma d'illustration d'un système photomagnétique.

Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, nous explorerons d'abord dans le second chapitre les deux types de précurseurs moléculaires retenus pour ce travail : molécules-aimants et liens photomagnétiques en détaillant les voies de synthèse, les descriptions structurales, ainsi que leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques. Ensuite au cours des chapitres 3 et 4, nous présenterons les nouveaux systèmes obtenus pendant ce travail de thèse.

I.7. Annexes

I.7.1. La susceptibilité magnétique

Si l'on place un échantillon dans un champ magnétique homogène $\vec{H}$, il acquiert une aimantation $\vec{M}$ dépendant du champ magnétique et de la température. L'aimantation est reliée au champ magnétique par la relation suivante qui définit la susceptibilité magnétique :

$$\chi_u = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad \text{Equation S1}$$

où χ_u , la susceptibilité magnétique est de manière générale un tenseur d'ordre 2, $\vec{H}$ et $\vec{M}$ étant des vecteurs.

Si le champ est assez faible, alors χ devient indépendant de H et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi_u = \frac{M}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N_A \quad \text{Equation S2}$$

où $\bar{m}$ est le moment magnétique moyen par molécule et N_A le nombre d'Avogadro. Nous utiliserons la susceptibilité molaire définie par :

$$\chi = \frac{M_m}{m} \chi_u \quad \text{Equation S3}$$

où m et M_m sont respectivement la masse et la masse molaire de l'échantillon.

Bien que le système légal d'unités soit le système SI, le système utilisé dans le domaine du magnétisme est le système cgs-emu dans lequel le champ magnétique $\vec{H}$ est exprimé en Oersted (Oe) et le champ d'induction magnétique $\vec{B}$ en Gauss (G). Dans le vide, ces deux valeurs sont liées par l'équation :

$$\vec{B} \simeq \mu_0 \vec{H} \quad \text{Equation S4}$$

Dans le système cgs-emu, la perméabilité μ_0 vaut 1 et H peut donc aussi s'exprimer en Oersted, en Tesla ou en Gauss. L'unité cgs-emu de la susceptibilité magnétique molaire χ_0 est le $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ et celle de l'aimantation est le $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{G}^{-1}$. M et H sont indiqués en J/T/mol (Am^2/mol) et A m^{-1} respectivement et χ sans unité dans le système SI.

Dans les systèmes simples, la susceptibilité magnétique correspond à la somme de deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

$$\chi = \chi^{dia} + \chi^{para} \quad \text{Equation S5}$$

I.7.2. Les mesures de susceptibilité magnétique

Il y a deux modes de mesures de la susceptibilité magnétique :

- Mesures *dc* (direct current)

➤ Mesures *ac* (alternating current)

Le moment induit d'un échantillon placé dans un champ alternatif est dépendant du temps ainsi les mesures *ac* rapportent des informations sur la dynamique de l'aimantation qui n'est pas obtenue en mesures *dc* où le moment d'échantillon est constant pendant le temps de mesure.

I.7.2.1. Susceptibilité *dc*

Les mesures magnétiques *dc* déterminent la valeur d'équilibre de l'aimantation dans un échantillon. L'échantillon est aimanté par un champ magnétique constant et le moment magnétique de l'échantillon est mesuré, produisant une courbe $M = f(H)$ d'aimantation *dc*. Le moment est mesuré par des techniques de force, de couple ou d'induction, le dernier étant le plus commun dans les instruments modernes. Les mesures d'induction sont effectuées en déplaçant l'échantillon dans une bobine. Dans un magnétomètre à induction usuel, on mesure la tension induite par le moment magnétique de l'échantillon mobile au sein d'une bobine de cuivre. Une technique beaucoup plus sensible emploie un ensemble de bobines supraconductrices et une détection SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

I.7.2.2. Susceptibilité *ac*

Dans le cas des mesures magnétiques *ac*, un champ magnétique alternatif de fréquence ν ($\omega = 2\pi\nu$) et d'amplitude H $H_{ac}(\omega) = H(i\omega t)$ est superposé au champ *dc*, causant un moment dépendant du temps dans l'échantillon : $M_{ac}(\omega) = M(\omega)\exp(i(\omega t + \varphi(\omega)))$. Ainsi, la susceptibilité *ac* est définie par : $\chi_{ac} = \frac{dM}{dH}$ donc $\chi_{ac} = \frac{M}{H} \cdot \exp(i\varphi(\omega))$.

En résultat, on peut définir la composante réelle et imaginaire de la susceptibilité *ac* :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \text{ avec } \chi'(\omega) = \chi_0(\omega)\cos(\varphi(\omega)) \text{ et } \chi''(\omega) = \chi_0(\omega)\sin(\varphi(\omega)).$$

I.7.3. Complément sur la conversion et transition de spin

I.7.3.1. Expression analytique $x_{\min} = f(T/T^*)$ dans le cas sans interactions (conversion de spin)

Afin de schématiser le phénomène de conversion de spin, écrivons la dérivée de l'équation 20 (I.4.2.2)

$$g'_N = \frac{G}{N} = x(\Delta H - k_B T a) + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad \text{Equation 20}$$

par rapport à x .

$$\text{Ainsi : } \frac{\partial g'_N}{\partial x} = \Delta H - k_B T a + k_B T \ln \frac{x}{1-x} \quad \text{Equation S6}$$

A l'équilibre la dérivée de g'_N (équation 20) par rapport à x , à T et N fixés est nulle : $\left(\frac{\partial g'_N}{\partial x}\right)_{T, N} = 0$.

On a donc :

$$\frac{\partial g'_N}{\partial x} = \Delta H - k_B T a + k_B T \ln \frac{x_{\min}}{1 - x_{\min}} = 0; \quad \Delta H - k_B T a + k_B T \ln \frac{x_{\min}}{1 - x_{\min}};$$

$$\ln \frac{x_{\min}}{1 - x_{\min}} = \frac{k_B T a - \Delta H}{k_B T}; \Rightarrow \frac{x_{\min}}{1 - x_{\min}} = e^{\frac{\Delta H}{k_B T} - a}$$

$$x_{\min} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta H}{k_B T} - a}} \quad \text{Equation S7}$$

On définit la température $T = T^*$ pour laquelle $x_{HS} = x_{BS} = x^* = 0.5$ et donc $\ln \frac{x^*}{1 - x^*} = 0$. Alors,

$$\Delta H - k_B T^* a = 0, \text{ et donc } a = \frac{\Delta H}{k_B T^*}.$$

$$\text{Ainsi on obtient : } x_{\min} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta H}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)}} \quad \text{Equation S8}$$

Nous obtenons finalement l'expression :

$$\frac{T}{T^*} = \frac{a}{a + \ln \frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}}} \quad \text{Equation S9}$$

qui permet de tracer $\frac{T}{T^*} = f(x_{\min})$ (Figure I.24) et d'en déduire la fonction réciproque

$$x_{\min} = f^{-1}\left(\frac{T}{T^*}\right).$$

I.7.3.2. Expression analytique de la $x_{\min} = f(T/T^*)$ dans le cas avec interactions (transition de spin)

Introduisons maintenant des interactions entre complexes :

A l'équilibre, la dérivée de g'_N (équation 24) par rapport à x , à T et N fixés est nulle $\left(\frac{\partial g'_N}{\partial x}\right)_{T, N} = 0$

$$g'_N = x[\Delta H - k_B T a] + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] + W x(1 - x) \quad \text{Equation 24}$$

$$\left(\frac{\partial g'_N}{\partial x}\right) = \Delta H - k_B T a + k_B T \ln \frac{x}{1 - x} + W(1 - x) + W x(-1);$$

$$\Delta H - k_B T a + k_B T \ln \frac{x_{\min}}{1 - x_{\min}} + W(1 - 2x_{\min}) = 0$$

$$\text{soit : } k_B T = \frac{\Delta H + W(1 - 2x_{\min})}{\ln \frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}} + a} \quad \text{Equation S10}$$

En utilisant les variables a et T^* on obtient :

$$\frac{T}{T^*} = \frac{a + \frac{W}{k_B T}(1 - 2x_{\min})}{a + \ln \left(\frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}} \right)} \quad \text{Equation S11}$$

Cette équation permet de tracer $\frac{T}{T^*} = f(x_{\min})$ en fixant le paramètre a , pour différentes valeurs de $\frac{W}{k_B T^*}$ et déduire la fonction réciproque $x_{\min} = f^{-1} \left(\frac{T}{T^*} \right)$ (Figure I.25).

I.7.4. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété commune à toutes les substances. Due aux déformations des orbitales atomiques sous l'influence d'un champ magnétique, la contribution χ^{dia} a une valeur faible et négative. Généralement estimée par la systématique de Pascal¹²⁴, la susceptibilité diamagnétique est toujours de même ordre de grandeur : $\chi^{dia} = -\frac{M_w}{2} 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{g}$; M_w – masse molaire.

I.7.5. Paramagnétisme

Pour les composés possédant un moment magnétique, il existe une contribution positive dépendante de la température (généralement inversement proportionnelle à la température) ; c'est le paramagnétisme. Plaçons un échantillon composé d'un ensemble de molécules identiques portant chacune un moment magnétique μ libre isotrope, dans un champ magnétique. Tous ces moments vont s'aligner selon le sens du champ, ce phénomène sera limité par l'agitation thermique qui aura pour effet de les redistribuer uniformément. Dans le cas d'un champ faible H , Langevin a démontré la relation suivante quand le moment magnétique moyen par molécule $\bar{m}$ est plus petit que μ :¹²⁵

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3k_B T} \quad \text{Equation S12}$$

k_B étant la constante de Boltzmann. En combinant cette équation avec l'équation S2, nous pouvons en déduire la loi de Curie :

$$\chi = \frac{\mu^2 N_A}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{Equation S13}$$

La susceptibilité magnétique molaire est donc inversement proportionnelle à la température. Les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent facilement en représentant le produit χT en fonction de T qui doit être constant. Ces composés sont constitués de sites paramagnétiques isolés (sans interaction) possédant un spin S avec un facteur de Landé g , tel que :

$$C = \frac{N_A S(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} \quad \text{Equation S14}$$

où C est la constante de Curie intrinsèque au matériau considéré.

Si dans le système cristallin, des faibles interactions sont présentes entre spins voisins alors on peut considérer ces interactions comme une perturbation dans l'équation S12. Ainsi, la dépendance de cette interaction peut être décrite en remplaçant le paramètre T par le terme $(T - \theta)$ dans la relation S13 donnant ainsi la loi de **Curie-Weiss** :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Equation S15}$$

où θ est la constante de Weiss intrinsèque au composé dont l'unité est le Kelvin. Une représentation graphique de la dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité pour un composé qui obéit à la loi de Curie-Weiss doit donner une droite. La pente de cette droite permet d'obtenir la constante de Curie de laquelle on tire le facteur g . L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la valeur et le signe de la constante de Weiss. Si θ est positif, les interactions entre spins sont ferromagnétiques (F), alors qu'une valeur négative de θ implique des interactions antiferromagnétiques (AF) entre spins. Quand ces interactions magnétiques deviennent assez fortes devant le domaine de températures exploré, des ordres magnétiques à longues distances apparaissent avec des comportements :

- ferromagnétique
- antiferromagnétique
- ferrimagnétique
- antiferromagnétique canté (AFc) (ce dernier comportement est aussi appelé « ferromagnétique faible »).¹²⁶

I.7.6. Ferromagnétisme

Les corps ferromagnétiques se comportent comme des systèmes paramagnétiques au-dessus de la température d'ordre T_c aussi appelée température de transition ou de Curie.

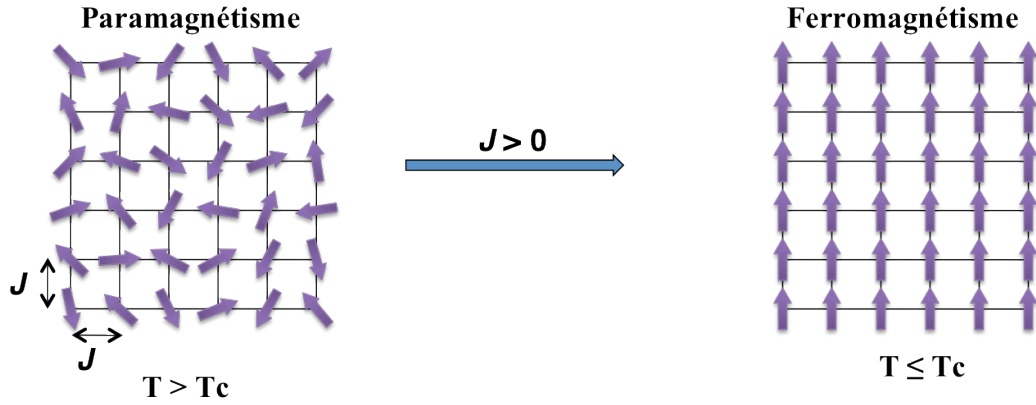


Figure SI.1 : Représentation schématique de l'orientation des spins d'un matériau lors du passage d'un état paramagnétique vers un état ferromagnétique.

Dans un composé ferromagnétique en dessous de $T_c = 2|zJ|S(S+1)/3k_B$, les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux (Figure SI.1). Un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques implique que l'interaction J est positive avec l'Hamiltonien suivant :

$$H = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j . \quad \text{Equation SI.6}$$

I.7.7. Antiferromagnétisme et métamagnétisme

L'antiferromagnétisme, comme le ferromagnétisme, est aussi une conséquence d'interactions au sein du matériau menant à un ordre tridimensionnel. Dans un milieu antiferromagnétique, les interactions magnétiques tendent à aligner les moments antiparallèles les uns par rapport aux autres et donc il n'y a pas d'aimantation spontanée (Figure SI.2).

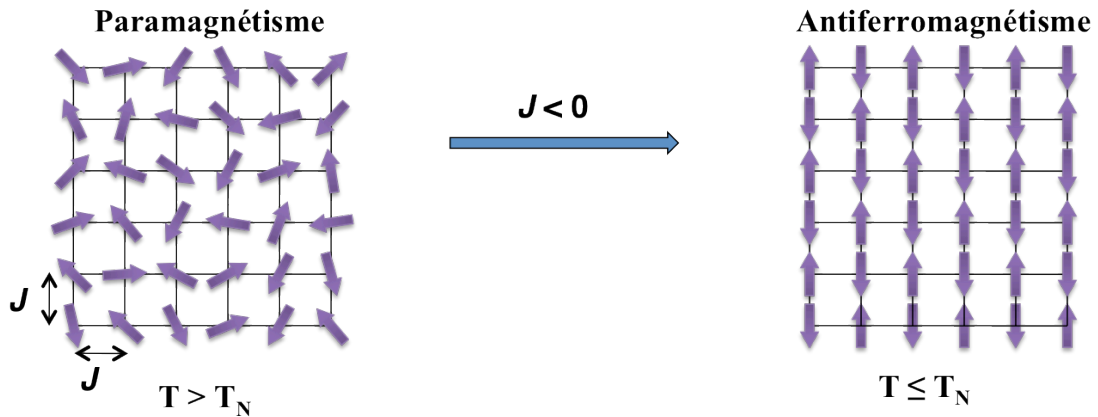


Figure SI.2 : Représentation schématique de l'orientation des spins d'un matériau lors du passage d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique.

Au dessus la température critique T_N dite température de Néel (analogue à la température de Curie T_c pour les matériaux ferromagnétiques) et définie par $T_N = 2|zJ|S(S+1)/3k_B$, l'énergie thermique apporte suffisamment d'énergie pour rompre l'ordre magnétique macroscopique du matériau. Dans ce cas, une valeur négative de l'interaction J implique un couplage antiferromagnétique entre spins. La Figure SI.3a montre le diagramme de phases (champ magnétique en fonction de la température) typique pour un composé antiferromagnétique possédant une faible

anisotropie. Le champ est appliqué parallèlement à la direction d'alignement des moments magnétiques. À un certain champ critique noté H_{SF} , l'action du champ magnétique provoque un « renversement » des moments magnétiques dans la direction perpendiculaire au champ. Cette nouvelle phase est appelée phase « Spin-Flop » (SF). Le passage des phases AF (état fondamentale) à SF est une transition du premier ordre. Une augmentation supplémentaire du champ magnétique implique que le matériau passe dans une phase paramagnétique. Le passage des phases SF à P est une transition du second ordre.¹²⁷ Dans un composé antiferromagnétique pour lequel l'anisotropie axiale est forte, il n'existe pas de phase SF (Figure SI.3b).

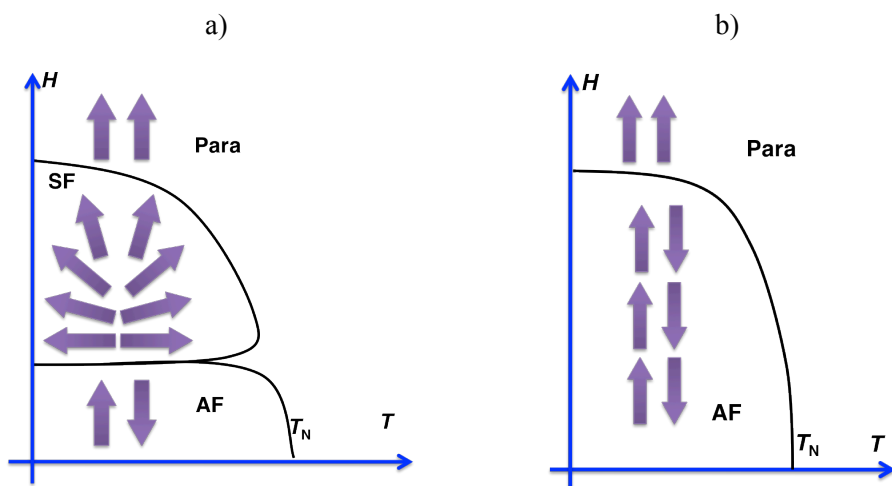


Figure SI.3 : Diagrammes de phase typiques pour des matériaux antiferromagnétiques. a) Pour un composé possédant une faible anisotropie. b) Pour un composé très anisotrope, le comportement est dit métamagnétique.

En effet, le retournement des spins qui sont dans le sens opposé au champ se fait brutalement. Il existe dans le diagramme de phase de tels composés un champ critique H_c , qui détermine généralement le passage entre les phases antiferromagnétique et paramagnétique (Figure SI.3b).

I.7.8. Références bibliographiques

- [1]. A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [2]. a) T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1938**, 13, 252 ; b) R. D Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 139 ; c) A. E. Martell, D. T. Sawyer, "Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals" Plenum Press, New York and London, **1988**.
- [3]. a) J. Loscalzo, J. A. Vita, "Nitric Oxide and The Cardiovascular System", Humana Press, **2000** ; b) P. G. Wang, T. B. Cai, N. Taniguchi, 'Nitric Oxide Donors For Pharmaceutical and Biological Applications' Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [4]. a) B. Armitage, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1171 ; b) G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 746 ; c) E. D. A. Stemp, M. R. Arkin, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2921 ; d) L. Fin, P. Yang, *J. Inorg. Biochem.*, **1997**, 68, 79 ; e) D. C. Ananias, E. C. Long, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2469 ; f) H. R. Neenhold, T. M. Rana, *Biochemistry*, **1995**, 34, 6303 ; g) V. W. –W. Yam, K. K. –W. Lo, K. –K. Cheung, R. Y. –C. Kong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2067.
- [5]. K. Hofman, F. A. Kuspert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1897**, 15, 204.
- [6]. a) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11600 ; b) B.F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature*, **1994**, 369, 727.
- [7]. a) J. L. Frisch, *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum*, **1710**, 1, 377 ; b) J. Woodward, *Philos. Trans.*, **1724**, 33, 15 ; c) J. Brown, *Philos. Trans.*, **1724**, 33, 17.
- [8]. a) T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. Hélyary, F. L'Hermite, R. Ouahès, J. Vaissermann, M. Verdaguer, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 273, 141 ; b) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213 ; c) T. Mallah, S. Thiébaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554 ; d) E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, C. Cartier dit Moulin, P. Sainctavit, F. Baudelet, E. Dartyge, P. Veille, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11347 ; e) S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593 ; f) T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8250.
- [9]. P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4909.
- [10]. E. Coronado, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3293.
- [11]. a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**, Wiley-VCH ; New-York ; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 385 ; c) A. Cornia, A. F. Costantino, L. Zoppi, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Mannini, R. Sessoli, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 133 ; d) J.-N., Rebilly, T. Mallah, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 103 ; e) G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 1.
- [12]. a) O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44 ; b) M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6496 ; c) M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, S. Carretta, P. Santini, V. Corradini, R. Schuecker, C. Muryn, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, **2006**, 2810 ; d) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789 ; e) L. Krusin – Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac, D. Weller, *Nature*, **2001**, 410, 444.
- [13]. a) J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8486 ; b) A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, J. R. Heath, *Science*, **2004**, 306, 2055.
- [14]. a) D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Nature*, **2000**, 408, 67 ; b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3348 ; c) F. Chen, J. He, C. Nuckolls, T. Roberts, J. E. Klare, S. Lindsay, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 503.
- [15]. a) T. Lis, *Acta. Cryst.* **1980**, B 36, 2042 ; b) K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 77 ; c) A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1721 ; d) D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, *Molec. Eng.*, **1993**, 3, 157 ; e) D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature*, **1991**, 354, 463 ; f) R. E. P. Winpenny, "Perspectives in Supramolecular Chemistry" : *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, **1999**, Ed. J.-P. Sauvage, Volume 5, John Wiley & Sons.
- [16]. a) P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8537 ; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5873 ; c) L. Thomas, F. Lioni, R. Balou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 145 ; d) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.
- [17]. E. K. Brechin, *Chem. Commun*, **2005**, 5141.

- [18]. H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801.
- [19]. a) R. Inglis, L. F. Jones, G. Karotsis, A. Collins, S. Parsons, S. P. Perlepès, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2008**, 5924 ; b) R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepès, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, **2009**, 3403 ; c) R. Inglis, A. D. Katsenis, A. Collins, F. White, C. J. Milios, G. S. Papaefsthiou, E. K. Brechin, *CrystEngComm.*, **2010**, 12, 2064
- [20]. a) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, M. W. Wemple, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 839 ; b) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L.-C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4991 ; c) S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, E. A. Schmitt, J. K. Mccusker, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 305 ; d) O. Roubeau, R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4325 ; e) E.-C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1857 ; f) M. W. Wemple, D. M. Adams, C. J. Adams, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7275 ; g) N. Aliaga-Alcalde, R. S. Edwards, S. O. Hill, W. Wernsdorfer, K. Folting, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12503 ; h) D. Li, H. Wang, S. Wang, Y. Pan, C. Li, J. Dou, Y. Song, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3688.
- [21]. a) C. J. Milios, A. Vinslava, A. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepès, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5272. b) C. J. Milios, R. Inglis, R. Bagai, W. Wernsdorfer, A. Collins, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepès, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2007**, 3476.
- [22]. a) T. C. Stamatatos, K. M. Poole, D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6593. b) T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, K. M. Poole, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9831. c) T. Taguchi, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 199.
- [23]. W. Wernsdorfer, N. Aliaga – Alcade, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, **2002**, 416, 406.
- [24]. D. Procissi, B. J. Suh, A. Lascialfari, F. Borsa, A. Caneschi, A. Cornia, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 7173.
- [25]. T. C. Stamatatos, K. M. Poole, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5006.
- [26]. E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9710.
- [27]. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 30, 4926.
- [28]. J. T. Brockman, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9160.
- [29]. a) M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4766 ; b) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2095.
- [30]. T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, A. J. Tasiopoulos, E. E. Moushi, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perpeles, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10081.
- [31]. M. Soler, E. Rumberger, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1365.
- [32]. A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2117.
- [33]. A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5302.
- [34]. a) K. L. Taft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9629 ; b) K. L. Taft, C. D. Delf, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 823.
- [35]. H. J. Eppley, H. L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 301.
- [36]. E. C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1727.
- [37]. C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3725.
- [38]. M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2156.
- [39]. A. R. Schake, H.-L. Tsai, R. J. Webb, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6020.
- [40]. J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7656.
- [41]. C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3912.

- [42]. M. Murugesu, A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron*, **2006**, 25, 613.
- [43]. V. M. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolomé, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9248.
- [44]. M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez – García, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2842 ; b) D. Ruiz-Molina, M. Mas – Torrent, J. Gómez, A. I. Balana, N. Domingo, J. Tejada, M. T. Martínez, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 42 ; c) A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1645 ; d) J. S. Steckel, N. S. Persky, C. R. Martinez, C. L. Barnes, E. A. Fry, J. Kulkarni, J. D. Burgess, R. B. Pacheco, S. L. Stoll, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 399 ; e) K. Kim, J. Means, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 3872 ; f) A. Naitabdi, J.-P. Bucher, P. Gerbier, P. Rabu, M. Drillon, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1612 ; g) E. Coronado, A. Forment – Aliaga, F. M. Romero, V. Corradini, R. Biagi, V. de Renzi, A. Gambardella, U. del Pennino, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7693 ; h) L. Bogani, L. Cavigli, M. Gurioli, R. L. Novak, M. Mannini, A. Caneschi, F. Pineider, R. Sessoli, M. Clemente – León, E. Coronado, A. Cornia, D. Gatteschi, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3906 ; i) J. Gómez-Segura, J. Veciana, D. Ruiz – Molina, *Chem. Commun.*, **2007**, 3699 ; j) D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3408 ; k) M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, Ph. Saintavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli, *Nature*, **2010**, 468, 417.
- [45]. a) T. Coradin, J. Larionova, A. A. Smith, G. Rogez, R. Clérac, C. Guérin, G. Blondin, R. E. P. Winpenny, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 896 ; b) L. Lecren, *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, **2006**.
- [46]. a) H. Miyasaka, K. Nakata, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 707 ; b) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090 ; c) L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353 ; d) H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3770 ; e) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5045 ; f) L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 755.
- [47]. H. Oshio, M. Nakano, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5178.
- [48]. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, **2006**, Oxford University Press ; New York.
- [49]. L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11311.
- [50]. A. Ako, V. Mereacre, I. Hewitt, R. Clérac, L. Lecren, C. Anson, A. Powell, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2579.
- [51]. B. Barbara, W. Wernsdorfer, L. C. Sampaio, J. G. Park, C. Paulsen, M. A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, L. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 140, 1825.
- [52]. J. F. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J.R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 5858.
- [53]. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.
- [54]. R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **1963**, 4, 294.
- [55]. R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837.
- [56]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203 ; b) H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5486 ; c) H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1592 ; d) H. Miyasaka, R. Clérac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1725 ; e) H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2622 ; f) H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Yamashita, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 2422 ; g) H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3420.
- [57]. a) C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 132408 ; b) W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. Coulon, L. Lecren, H. Miyasaka, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 237203 ; c) C. Coulon, R. Clérac, W. Wernsdorfer, T. Colin, A. Saitoh, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 214422.
- [58]. T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 807.
- [59]. a) R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1483 ; b) L. M. Toma, R.

- Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, *Chem. Commun.*, **2003**, 1850 ; c) L. M. Toma, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, R. Carrasco, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2004**, 2836 ; d) L. M. Toma, R. Lescouëzec, S. Uriel, R. Llugar, C. Ruiz-Pérez, J. Vaissermann, F. Lloret, M. Julve, M. Verdaguer, *Dalton Trans.*, **2007**, 1850 ; e) S. Wang, J. -L. Zuo, S. Gao, Y. Song, H.-C. Zhou, Y.-Z. Zhang, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8900 ; f) S. W. Choi, H. Y. Kwak, J. H. Yoon, H. C. Kim, E. J. Koh, C. S. Hong, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10214 ; g) D. Visinescu, L. M. Toma, F. Lloret, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2008**, 4103 ; h) V. Costa, R. Lescouëzec, J. Vaissermann, P. Herson, Y. Journaux, M. H. Araujo, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3912 ; i) J.-F. Guo, X.-T. Wang, B.-W. Wang, G.-C. Xu, S. Gao, L. Szeto, W.-T. Wong, W.-Y. Wong, T.-C. Lau, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3524 ; j) T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3980.
- [60]. a) T.-F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.-Z. Zhang, H.-L. Sun, G. Su, Y.-J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13976 ; b) X.-T. Liu, X.-Y. Wang, W.-X. Zhang, P. Cui, S. Gao, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2852 ; c) H. -B. Xu, B.-W. Wang, F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7388 ; d) H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1757.
- [61]. a) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1597 ; b) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. A. Novak, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2054 ; c) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14987.
- [62]. a) Y.-Z. Zheng, M.-L. Tong, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6310 ; b) Y.-Z. Zheng, W. Xue, M.-L. Tong, X.-M. Chen, S.-L. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11202 ; c) Y. -L. Bai, J. Tao, W. Wernsdorfer, O. Sato, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16428 ; d) X.-J. Li, X.-Y. Wang, S. Gao, R. Cao, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1508 ; e) S. Hu, L. Yun, Y.-Z. Zheng, Y.-H. Lan, A. K. Powell, M.-L. Tong, *Dalton Trans.*, **2009**, 1897.
- [63]. a) Z.-M. Sun, A. V. Prosvirin, H. -H. Zhao, J. -G. Mao, K. R. Dunbar, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 10B305 ; b) A. V. Palii, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, O. S. Reu, Z.-M. Sun, A. V. Prosvirin, H.-H. Zhao, J.-G. Mao, K. R. Dunbar, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 14003 ; c) A. V. Palii, O. S. Reu, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, Z.-M. Sun, A. V. Prosvirin, H.-H. Zhao, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14729 ; d) K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova, A. Van der Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1619.
- [64]. a) H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7028 ; b) L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5817 ; c) K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7947 ; d) K. Bernot, J. Luzon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 134419.
- [65]. H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1081.
- [66]. C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163.
- [67]. B. Barbara, *J. Phys.*, **1973**, 34, 1039.
- [68]. a) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1931**, 13, 809 ; b) L. Cambi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 2591.
- [69]. a) A. H. Ewald, I. Ross, A. H. White, R. L. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, **1964**, 280, 235 ; b) A. H. White, R. L. Martin, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman, *Austral. J. Chem.*, **1964**, 17, 294 ; c) R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 2688.
- [70]. J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A.*, **1956**, 235, 23.
- [71]. C. G. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 538.
- [72]. R. C. Stouffer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732.
- [73]. a) K. Reeder, E. Dose, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1071 ; b) M. Haddad, W. Federer, M. Lunch, D. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 131 ; c) S. Schenker, A. Hauser, R. Dyson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4676.
- [74]. a) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 589 ; c) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5457.
- [75]. a) P. Gülich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3704 ; b) W. Eberspach, N. E. Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 915 ; c) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3977.
- [76]. D. Halepoto, D. Holt, L. Larkworthy, G. Leigh, D. Povey, W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, 1322.

- [77]. a) J. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7833 ; b) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669.
- [78]. a) P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241 ; b) L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503.
- [79]. M. H. Chisholm, E. M. Kober, D. J. Ironmonger, P. Thornton, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1869.
- [80]. J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062.
- [81]. M. L. Boillot, C. Roux, J. P. Audièrre, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3975.
- [82]. Y. Qi, E. W. Muller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 101, 503.
- [83]. J. Lejay, A. G. M. Jansen, P. Wyder, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 8196.
- [84]. C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273.
- [85]. V. Niel, J.-M. Martinez-Agudo, M.-C. Muñoz, A.-B. Gaspar, J.-A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838.
- [86]. A. Galet, Thèse de doctorat de l'Université de Valencia, **2006**.
- [87]. W. A. Baker Jr., H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [88]. a) E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48 ; b) B. Gallois, J.-A. Réal, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1152 ; c) T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Réal, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305 ; d) M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 194 ; e) C. Cartier dit Moulin, P. Rudolf, A. M. Flank, C. T. Chen, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6196 ; f) V. Legrand, S. Pillet, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 1076 ; g) C. Baldé, C. Desplanches, A. Wattiaux, P. Guionneau, P. Gütllich, J.-F. Létard, *Dalton Trans.*, **2008**, 2702 ; h) G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 11647 ; i) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1972**, 33, 575 ; j) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555 ; k) N. Nègre, C. Conséjo, M. Goiran, A. Bousseksou, F. Varret, J.-P. Tuchagues, R. Barbaste, S. Askénazy, J. G. Haasnoot, *Physica B*, **2001**, 294, 91 ; l) A. Bousseksou, G. Molnár, J. -P. Tuchagues, N. Menéndez, É. Codjovi, F. Varret, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 329 ; m) G. Baranović, D. Babić, *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**, 60, 1013.
- [89]. Topics in Current Chemistry : ``Spin Crossover in Transition Metal Compounds'', **2004**, Eds. P. Gütllich, H. A. Goodwin : a) J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, Towards spin crossover applications, III, 221 ; b) A. Hauser, ``Ligand Field Theoretical Considerations'', I, 233, 49 ; c) W. Linert, M. Grunert, A. B. Koudriavtsev, ``Isokinetic and Isoequilibrium Relationships in Spin Crossover Systems'', III, 104 ; d) J. -P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey, F. Varret, ``The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon'', III, 85 ; e) P. Guionneau, **2004**, 324, 97.
- [90]. O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 718.
- [91]. S. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japn*, **1954**, 9, 766.
- [92]. a) P. Guionneau, HDR, Université Bordeaux 1, **2006** ; b) V. Legrand, Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, **2005** ; c) V. Legrand, C. Carbonera, S. Pillet, M. Souhassou, J. F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2005**, 21, 73.
- [93]. C. Coulon, S. Moreau, ``Physique Statique et Thermodynamique'', 2^e Cycle, Dunod, Paris, **2002**.
- [94]. R. Boca, Elsevier, ``Theoretical Foundations of Molecular Magnetism in Current Methods in Inorganic Chemistry'', Vol 1, **1999**.
- [95]. E. Köing, ``Nature and dynamics of the spin-state interconversion in métal complexes'' in *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1991**, 76, 51.
- [96]. C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.
- [97]. P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219, 839.
- [98]. a) Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18289 ; b) Z. Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1092 ; c) J. Tritt-Goc, N. Pislewski, S. K. Hoffmann, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 471.
- [99]. a) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8221 ; b) D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1481 ; c) D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11515 ; d) D. M. Adams, L. Noodleman, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3966 ; e) R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4951 ; f) F. Varret, K. Boukheddadan, E. Codjovi, C. Enachescu, J. Linarès, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 199 ; g) O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **2001**, 874 ; h) O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima, *Phase Transitions.*, **2002**, 75, 779 ; i) O. Sato, *J. Photo. Chem. Rev.*, **2004**, 5, 203.

- [100]. a) M. Verdaguer, *Science*, **1996**, 272, 698 ; b) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704 ; c) A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648 ; d) N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 678 ; e) O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405.
- [101]. a) J. S. Kolb, M. D. Thomson, M. Novosel, K. Sénéchal-David, E. Rivière, M. L. Boillot, H. Roskos, *C. R. Chimie*, **2007**, 10, 125 ; b) M. L. Boillot, C. Roux, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 261 ; c) J. C. Zarembowitch, C. Roux, *Brevet Français 9205928*, **1992**.
- [102]. a) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7195 ; b) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9896 ; c) K. Matsuda, M. Matsuo, S. Mizoguti, K. Higashiguchi, M. Irie, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11218 ; d) K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 482 ; e) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1789 ; f) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature*, **2002**, 420, 759.
- [103]. a) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1 ; b) S. Decurtins, P. Gütllich, A. P. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174.
- [104]. C. Brady, J.-J. McGarvey, J.-K. McCusker, H. Toftlund, D.-N. Hendrickson, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 1.
- [105]. A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 17.
- [106]. a) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543 ; b) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 111, 275.
- [107]. a) A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2741. ; b) P. Gütllich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 97, 1 ; b) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gütllich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1427 ; c) R. Hinek, P. Gütllich, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 567.
- [108]. S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7126.
- [109]. J. Sánchez-Costa, C. Balde, C. Carbonera, D. Denux, A. Wattiaux, C. Desplanches, J.-P. Ader, P. Gütllich, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4114.
- [110]. a) R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155 ; b) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, 8, 391 ; c) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem.*, **1968**, 10, 247.
- [111]. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 271, 49.
- [112]. M. Verdaguer, G. Girolami, *Magnetism : Molecules to Materials V*, Eds. J. S. Miller, M. Drillon, Wiley, VCH, **2005**, Weinheim, Germany.
- [113]. S.-I. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. ElectroAnal. Chem.*, **1999**, 473, 245.
- [114]. H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. D. L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 423.
- [115]. D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris, S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 252.
- [116]. Y. Zhang, D. Li, R. Clérac, M. Kalisz, C. Mathonière, S. M. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3752.
- [117]. a) G. Rombaut, C. Mathonière, P. Guionneau, S. Golhen, L. Ouahab, M. Verelst, P. Lecante, *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, 326, 27 ; b) G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1151 ; c) S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 270 ; d) J.-M. Hererra, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5468 ; e) C. Mathonière, R. Podgajny, P. Guionneau, C. Labrugere, B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 442.
- [118]. a) Y. Arimoto, S. -I. Ohkoshi, Z. -J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9240 ; b) S. -I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320.
- [119]. a) M.-A. Carvajal, M. Reguero, C. de Graaf, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5737 ; b) M.-A. Arrio, J. Long, C. C. dit Moulin, A. Bashschmidt, V. Marvaud, A. Rogalev, C. Mathonière, F. Wilhelm, P. Saintavit, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 593.
- [120]. a) O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, K. Seki, A. Fujishima, *J. Photochemistry Photo. Chem.*, **2002**, 149, 111 ; b) O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao, S. Hayami, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 361.
- [121]. a) T. Woiike, H. Zöllner, W. Krasser, S. Haussühl, *Solid State Commun*, **1990**, 149, 73 ; b) P. Coppens, D. V. Fomitchev, M. D. Carducci, K. Culp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 865 ; c) J. A. Güida, O. E. Piro, P. J. Aymonino, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4113.

- [122]. R. Tiron, W. Wernsdorfer, D. Foguet-Albiol, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Phys. Rev. Lett*, **2003**, 91, 227203; c) R. Tiron, W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 140407.
- [123]. X. Liu, O. Roubeau, R. Clérac, *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 1182.
- [124] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Edu.*, **2008**, 85, 532.
- [125]. a) A. Herpin, ``*Théorie du magnétisme*'', Eds. CEA, **1968**, 34 ; b) C. Kittel, ``*Physique de l'état solide*'', 7ème Ed., Eds Dunod, Paris, **1998**, 379.
- [126]. R. L. Carlin, ``*Magnetochemistry*'', Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, **1986**.
- [127]. a) P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, ``*Principles of condensed matter physics*'', Cambridge University Press, London, **1998**, 172 ; b) C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.

Chapitre II

Synthèses et propriétés des précurseurs moléculaires possédant les propriétés de molécule-aimant et de conversion de spin

II.1. Introduction

Pendant cette thèse, nous sommes intéressés à faire des nouveaux systèmes aux propriétés magnétiques originales, dans le cadre d'une synthèse rationnelle. Dans un contexte de synthèse rationnelle, un édifice moléculaire consiste d'un point de vue géométrique ou architectural à un assemblage plus ou moins étendu dans l'espace de **précurseurs moléculaires**, parfois appelés « **briques** », ou de manière plus imagée, ces briques peuvent être considérées comme des pièces d'un jeu de « lego ». Il existe à priori une quantité et une variété infinie de complexes ainsi construits, conséquence de la multitude de briques envisageables et de leurs possibles associations. En chimie de coordination, le précurseur possède : un cation métallique éventuellement porteur de spin entouré de ligands neutres ou ioniques pouvant être pontants, labiles, bloquants ou eux-mêmes porteurs de spins. La présence de contre-ions assure si nécessaire la neutralité du système formé après coordination. La stabilité de l'ensemble repose sur les liens entre les différents éléments constitutifs. Les liaisons créées sont extrêmement variées : fortes (de type covalente ; iono-covalente) ou faibles (liaison hydrogène, liaison $\pi \dots \pi$ ou liaison de Van der Waals). Dans la plupart des cas, les deux types des liaisons coexistent dans un même système.

Le contrôle de la synthèse de composés possédant des propriétés physiques originales (en l'occurrence magnétiques) dépend évidemment du choix des briques, et de leurs caractéristiques : géométrie, charge, nature des ligands et cations métalliques spin, coordinence usuelle..., ces facteurs étant intimement liés.

Nous essaierons de montrer ci-dessous que le choix raisonné des précurseurs moléculaires (briques SMMs et liens) qui seront les unités de base dans notre jeu de « lego », permet de contrôler la dimensionnalité et les propriétés physiques des assemblages ainsi construits. Dans notre équipe, nous avons déjà utilisé des liens pontants diamagnétiques (azoture, carboxylate...¹) - induisant des interactions le plus suivent antiferromagnétiques entre les SMM) mais aussi des liens pontants paramagnétiques inorganiques ($[M(\text{pao})_2(L)]$, pao = pyridine-2-aldoximate ;^{2a,b,c} $[M(\text{pic})_2(L)]$ pic = picolinate, L = ligand monodentate ;^{2d} $[M(\text{CN})_6]^{3-}$;...) ³ ou organiques (radical organique de type DCNQI : dicyanoquinonediimine...) ⁴ qui induisent systématiquement des interactions effectives ferromagnétiques entre SMMs. En effet, lorsque des liens magnétiques utilisés ont un spin différent de celui de la molécule-aimant, le signe de l'interaction magnétique, entre SMM et le lien, importe peu. Dans ce cas, on obtient toujours un arrangement ferromagnétique des spins des molécules-aimants indépendamment de l'interaction réelle (ferro- ou antiferromagnétique) entre le lien et la molécule-aimant. Le choix du lien utilisé pour connecter les molécules-aimants dans cette approche est l'étape clé de la synthèse de nouveaux matériaux ayant des propriétés ciblées.

Parmi le vaste choix de liens possibles pour connecter des molécules-aimants, une idée originale est d'utiliser des connecteurs moléculaires apportant une fonction supplémentaire au matériau, comme la photocommutation. On peut ainsi choisir un lien qui pourrait changer d'état magnétique (dia- $\Leftrightarrow$ para-magnétique) sous l'effet d'une perturbation extérieure (température, pression, irradiation lumineuse, ...). Ainsi, il serait possible de contrôler les interactions entre molécules-aimants qui seraient très faibles voire négligeables à travers le lien dans son état diamagnétique, puis fortes via un lien devenu magnétique sous l'effet de la perturbation. On imagine alors pouvoir convertir à volonté un comportement de molécule-aimant avec peu ou pas de couplage en un comportement de molécule-aimant « améliorée », de chaîne-aimant ou d'aimant à haute température lorsque le lien est paramagnétique (Figure II.1).

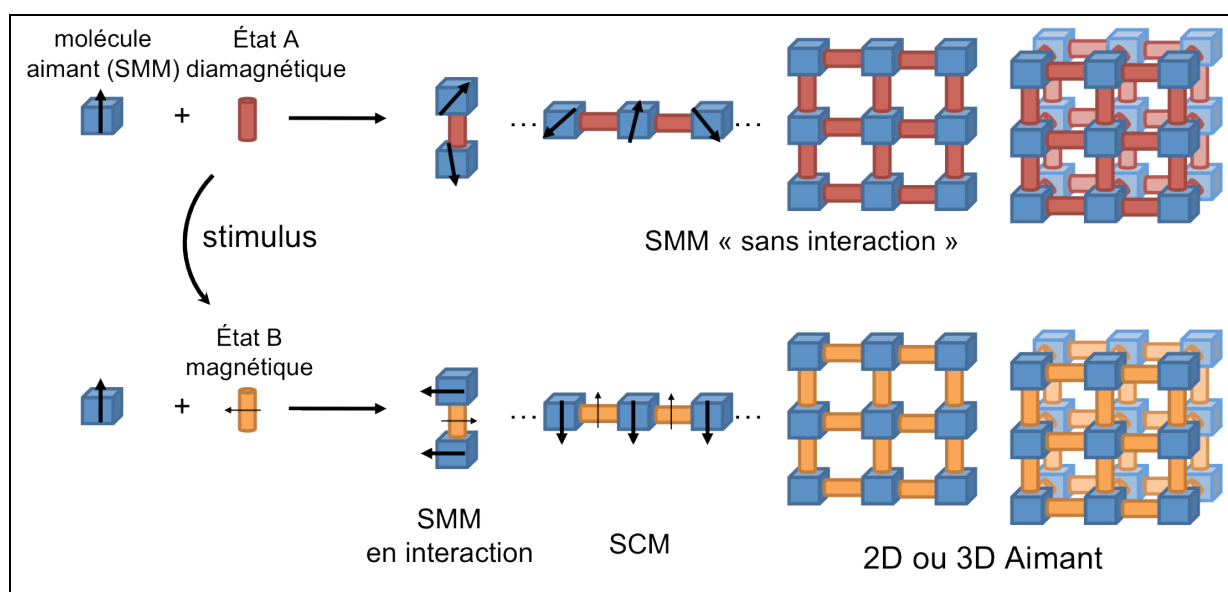


Figure II.1 : Schéma de principe illustrant les couplages possibles entre des SMMs via des liens paramagnétiques commutables.

De tels systèmes permettraient par exemple de **photocontrôler la bistabilité magnétique** de ces objets. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les systèmes que nous avons sélectionnés dans ce but, en commençant par les SMMs pour terminer par les liens photocommutables.

II.2. Précurseurs moléculaires à base de Mn^{III} envisagés

Depuis la découverte au début des années 90 du comportement de SMM dans la famille bien connue des $[Mn_{12}]^5$ (chapitre I), l'espoir de stocker un bit d'information à l'échelle d'une molécule a provoqué un énorme intérêt dans ce domaine de recherche. La littérature recense de nombreuses SMMs dont l'étude des phénomènes physiques permet une relativement bonne compréhension des propriétés magnétiques de ces systèmes.

La famille des SMMs est relativement vaste et le choix du bon complexe pour construire des réseaux est important pour éviter les problèmes de co-cristallisation, voire de décomposition des

composés de départ. Pour se donner un premier critère de sélection, il est raisonnable d'examiner le groupe des polyoxo-manganates, étant donné que la synthèse de ce type de composés est bien maîtrisée dans le groupe de recherche où cette thèse est effectuée. D'autre part, plus le complexe est compact, plus il est robuste. En effet les entités de trop haute nucléarité auront tendance à se décomposer plus facilement, donc il est judicieux de se concentrer sur les motifs métalliques de petite taille.

Deux autres paramètres sont également à prendre en considération pour le choix de précurseur :

- les caractéristiques propres de la brique (spin, anisotropie),
- la présence de positions labiles (facilement substituables) nécessaires pour se lier à une seconde entité.

Depuis quelques années, l'équipe du CRPP se focalise sur l'étude de quatre molécules-aimants (Figure II.2) :

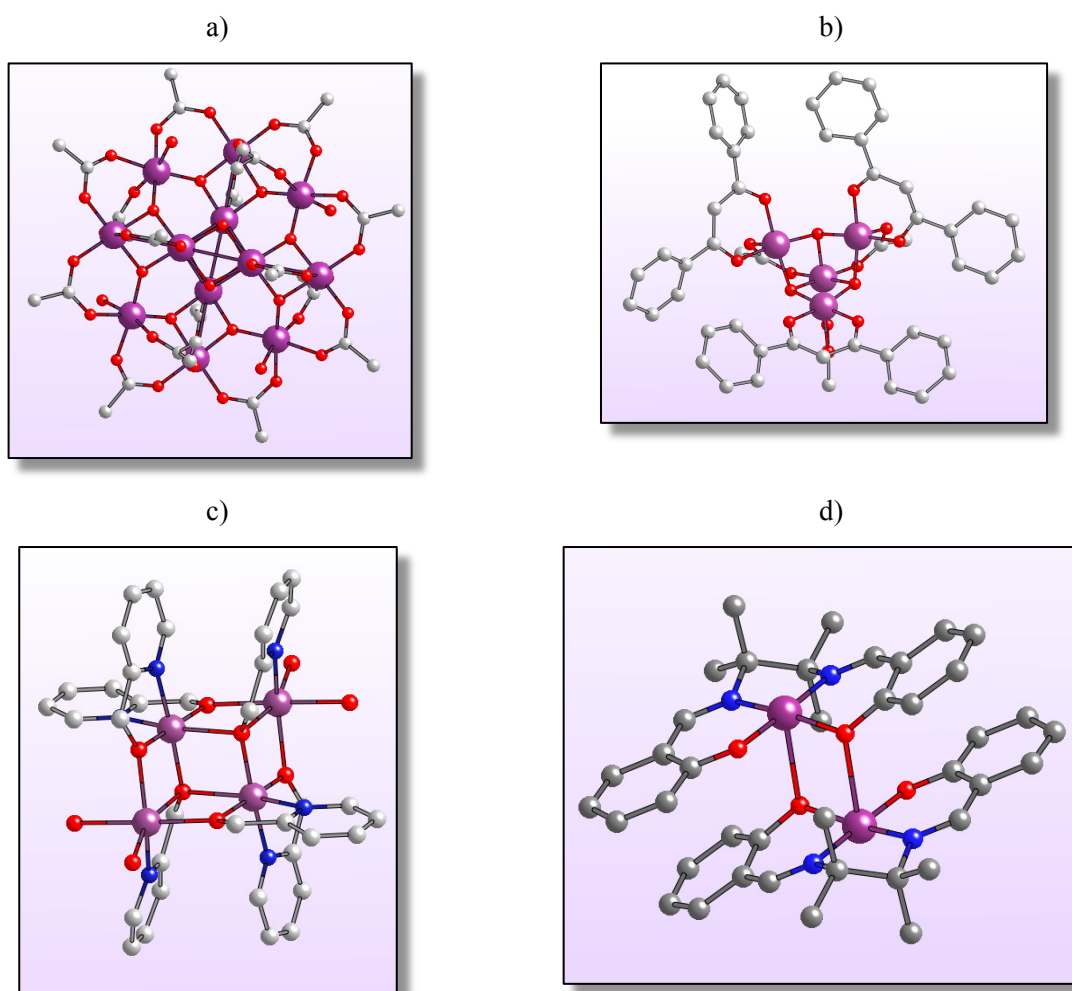


Figure II.2 : Structures des quatre SMMs utilisées dans l'équipe M³ du CRPP pour élaborer des réseaux : ● - Mn ; ● - O ; ● - N ; ● - C .

a) $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ est un complexe comportant 8 Mn^{III} et 4 Mn^{IV} liés par les ponts acétate avec un état de spin fondamental $S_T = 10$.^{6,5}

b) la famille $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{X})(\text{dbm})_3]$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \dots$) comporte des motifs de type cubane avec 3 ions Mn^{III} et 1 Mn^{IV} connectés entre eux par le ligand dibenzoylméthane (dbm) formant le cœur robuste de forme cubique $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}$ avec un spin de l'état fondamental $S_T = 9/2$ et où le groupement X peut être facilement substitué.⁷

c) le complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ de spin $S_T = 9$ est composé de 2 Mn^{II} et 2 Mn^{III} liés par le ligand hmp⁻ (Hhmp = 2-(hydroxyméthyl)pyridine),²

d) le dimère $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ est quant à lui constitué de deux centres Mn^{III} entourés par deux ligands, de type base de Schiff (noté BS) (BS = saltmen²⁻ dans la Figure II.2) avec $S_T = 4$.⁸

Ces quatre composés présentent à basse température un comportement de SMM.

Depuis 2001, l'équipe M³ du CRPP s'intéresse à l'organisation contrôlée des SMMs $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ dans des réseaux ou systèmes unidimensionnels. Ceci a conduit à des résultats intéressants présentés au chapitre I.^{2,3}

Ces SMMs répondent bien au cahier des charges que nous nous sommes fixé. D'une part ces complexes paramagnétiques sont caractérisés par des *propriétés uniques (anisotropie et spin élevé)*, qui génèrent le phénomène de relaxation lente de l'aimantation et d'autre part, chacun de ces composés ont des sites de coordination accessibles sur les atomes de manganèse, sur lesquels nous pouvons envisager de connecter différents liens.

Nous avons donc fait dans un premier temps des essais avec ces différentes molécules-aimants, mais des résultats prometteurs n'ont été obtenus que pour les SMM de type $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$. Nous allons donc décrire ces systèmes (Figure II.2d) plus en détail dans la suite de ce chapitre.

II.3. Les composés $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{BS})_2]^{2+}$

Une des plus petite molécule-aimant connue est le complexe dinucléaire de manganèse (III) avec un ligand de type base de Schiff (ce nom fait référence au chimiste allemand Hugo Schiff 1834 - 1915 qui les a découverts)⁹ sont des ligands tétradentates en plan équatorial des ions Mn^{III} .⁸ Dans cette famille de dimères de manganèse $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{BS})_2]^{2+}$ bien connue dans la littérature, il existe des complexes ayant des propriétés de SMM.¹⁰ Ce type de SMM est parfaitement adapté pour être organisé au sein de réseaux de coordination puisque ce complexe peut être considéré comme un précurseur moléculaire de coordination de type accepteur avec deux sites labiles sur l'ion Mn^{III} . Ce complexe de $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{BS})_2]^{2+}$ possède de plus une anisotropie axiale avec un état fondamental $S_T = 4$.

II.3.1. Deux nucléarités possibles pour le système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{BS}$

Il est connu dans la littérature^{2c} que le système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{BS}$, cristallise à l'état solide soit sous forme de complexe mononucléaire $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]$ soit sous forme d'un complexe dinucléaire $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{BS})_2]^{2+}$. Seule la forme dinucléaire se comporte à l'état solide comme une SMM, mais la forme mononucléaire possède une anisotropie intrinsèque qui peut aussi être intéressante. L'ion Mn^{III} est

dans les deux cas hexacoordiné comme l'illustre la Figure II.3 par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène provenant du ligand base de Schiff, les positions axiales pouvant quant à elles être occupées par des molécules d'eau ou par d'autres groupements coordinants.

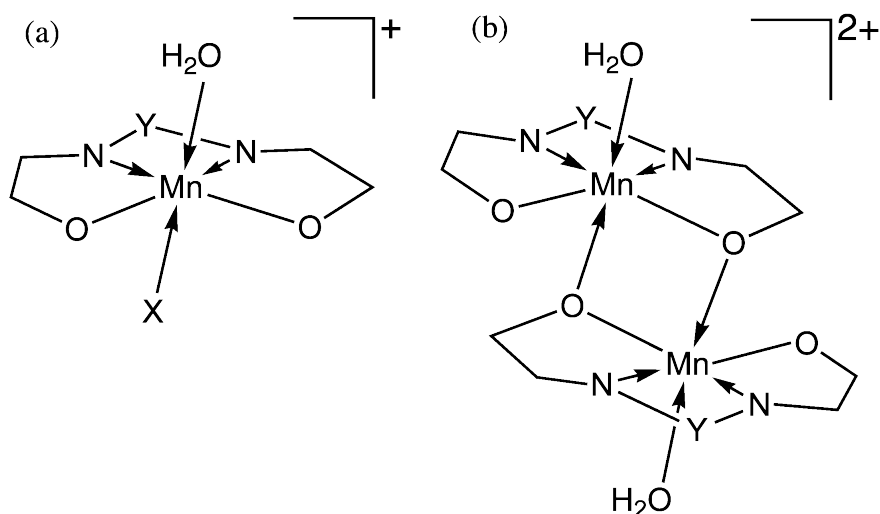


Figure II.3 : Représentation schématique de a) la forme mononucléaire du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^+$ ($x = \text{CH}_3\text{OH}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$); b) la forme dinucléaire du complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (Y – différentes diamine).^{8a}

Il est très difficile de contrôler les équilibres existant en solution entre les formes mononucléaire et dinucléaire. En effet une combinaison complexe de paramètres joue sur ces équilibres, comme le ligand de type base de Schiff (caractère donneur du ligand, effet stérique), le solvant utilisé, la température, la concentration^{8a}

II.3.2 Origine de l'anisotropie de l'ion Mn^{III} dans les complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{BS})_2]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$

L'anisotropie des complexes vient principalement de l'ion Mn^{III} . Dans le cas de l'ion libre Mn^{III} (haut spin) $S = 2$, les énergies des orbitales d sont dégénérées. Si cet ion est placé dans un champ de ligand octaédrique, les 5 niveaux d'énergie se séparent en deux niveaux qui génèrent un terme spectroscopique ${}^5\text{T}_{2g}$ et trois niveaux qui génèrent un terme spectroscopique ${}^5\text{E}_g$. Dans cet environnement, l'énergie du terme ${}^5\text{T}_{2g}$ est supérieure à celle de l'énergie du terme ${}^5\text{E}_g$. L'ion Mn^{III} est aussi caractérisé par un fort effet Jahn-Teller.ⁱ Sous cet effet, une déformation de l'octaèdre se produit

ⁱ L'effet Jahn-Teller peut être décrit par la phrase suivante : "Pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable." Ainsi une structure polyatomique, dont les noyaux atomiques ne sont pas tous alignés sur une même droite, va évoluer vers une configuration stable dans laquelle l'état électronique ne sera plus dégénéré. Pour cela, une déformation se produit, entraînant une augmentation de l'énergie élastique et une variation du champ cristallin. Ainsi la déformation structurale tend à abaisser la symétrie locale de chaque atome afin de minimiser l'énergie du système. D'une manière générale, cette déformation se fait par l'intermédiaire d'une variation anisotrope des différentes liaisons.

conduisant à la géométrie tétragonale (D_{4h}) et une levée de dégénérescence des termes a lieu de la façon suivante : ${}^5E_g \rightarrow {}^5A_{1g} + {}^5B_{1g}$ et $T_{2g} \rightarrow {}^5B_{2g} + {}^5E_g$ (Figure II.4). Si le complexe a un axe allongé, le terme fondamental est ${}^5B_{1g}$. Au contraire, si l'axe est comprimé alors ${}^5A_{1g}$ devient le terme fondamental. La dégénérescence du spin de l'état fondamental est aussi levée par le phénomène de couplage spin-orbite au second ordre donnant lieu à ce que l'on appelle l'éclatement en champ nul (ou Zero-Field Splitting ZFS) (Figure II.4). L'effet ZFS sur le terme fondamental (${}^5B_{1g}$ ou ${}^5A_{1g}$) place les niveaux $m_s = \pm 2 \pm 1$ ou 0, à des énergies différentes, avec un écart d'énergie égal à $4D$ (soit égal à $|D|S^2$ avec $S = 2$) entre l'état fondamental et l'état excité (le plus élevé). Ainsi, si le terme fondamental est l'état ${}^5B_{1g}$, le terme D est négatif ; inversement si le niveau ${}^5A_{1g}$ est le terme fondamental alors D est positif avec l'Hamiltonien : $H = DS^2$.¹¹ Gerritsen et Sabinsky ont montré expérimentalement en 1963 que l'anisotropie de l'ion Mn^{III} dépend considérablement de la distorsion Jahn-Teller, conduisant dans la plupart des cas à un octaèdre allongé. En effet, la famille de complexes de type $[Mn^{III}(BS)]^+$ possèdent en général des ions Mn^{III} dans un environnement octaédrique allongé et ont donc un paramètre D négatif (anisotropie axiale).¹² Ainsi l'axe d'anisotropie correspond à l'axe d'élongation de l'octaèdre et est donc facile à identifier dans les structures.

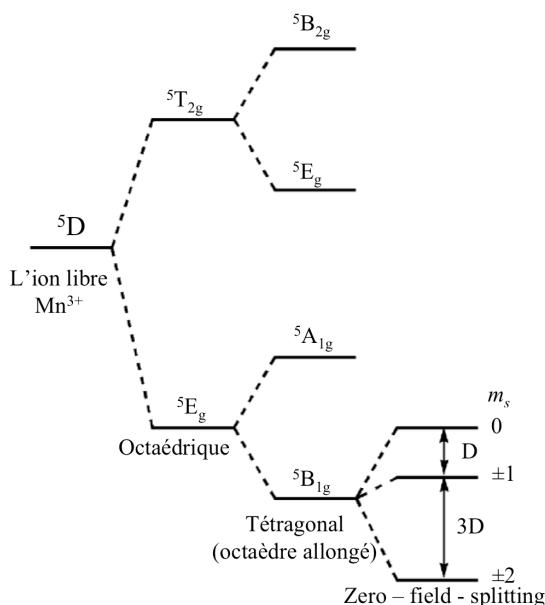


Figure II.4 : Levée de dégénérescence des termes spectroscopiques pour l'ion de Mn^{III} .^{8c}

II.3.3. Contrôle de l'anisotropie dans les réseaux construits à partir de $[Mn^{III}(BS)]^+$

Tel que mentionné dans le chapitre I, l'anisotropie est un élément clé pour obtenir une *relaxation lente* de l'aimantation dans les systèmes SMMs et SCMs. Un défi pour les chimistes est donc de pouvoir contrôler l'orientation des axes d'anisotropie dans les structures assemblées. Par conséquent, le fait de pouvoir contrôler la sphère de coordination des briques précurseurs est très

important pour produire une anisotropie significative dans les complexes ou chaînes assemblés. Par exemple, considérons un système SCM (réseau 1D). L'axe Jahn-Teller de l'unité $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ correspond à l'axe facile de l'aimantation, c'est-à-dire l'orientation préférentielle du spin de l'ion Mn^{III} . Lorsque les complexes de Mn^{III} sont organisés dans une chaîne linéaire avec des spins isotropes, il est important que les axes Jahn-Teller des complexes soient tous parallèles entre eux. Le choix du lien et en particulier de sa géométrie et donc primordiale.

Dans les arrangements 1 : 1 (Figure II.5a) ou 2 : 1 (Figure II.5b), les axes Jahn-Teller sont arrangés dans la direction axiale perpendiculaire au plan $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ correspondant à des sites accessibles pour le métalloligand (qui joue le rôle de lien dans l'organisation des complexes de Mn^{III}). Dans le cas de la chaîne 2 : 1, les ligands de type base de Schiff s'empilent "tête bêche" pour former des liaisons Mn-O (conduisant à la formation de dimères $\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Mn}^{\text{III}}$). Les positions axiales du site de Mn^{III} sont coordonnées par le complexe donneur M comme dans la chaîne 1 : 1.

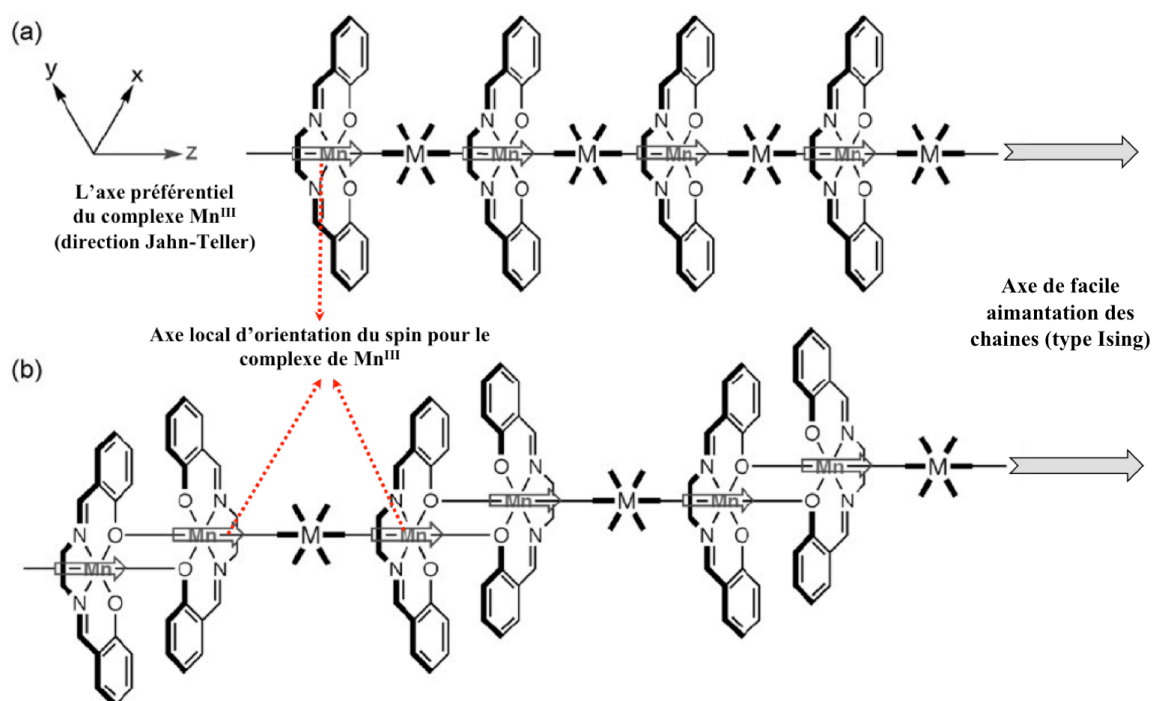


Figure II.5 : Schéma représentant les deux types d'organisation possibles des unités $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})\}$ dans un arrangement unidimensionnel : pour des complexes de Mn^{III} sous forme de a) composés mononucléaires, ou b) dinucléaires liés entre eux par des liens notés M. Dans les deux cas, les axes Jahn-Teller des ions Mn^{III} sont alignés le long de la chaîne, induisant un axe facile d'aimantation unique (axe de type Ising)²

Dans ces travaux, H. Miyasaka² a mentionné que les complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]$ présentent en solution un équilibre entre les unités mononucléaires et dinucléaires. Cependant, les facteurs favorisant une forme par rapport à l'autre dans le matériau final restent mal compris. Pour stabiliser la forme dinucléaire (plus intéressante d'un point de vue magnétique pour les raisons évoquées ci-dessus), il faut raisonnablement penser à l'importance de quelques paramètres : i) les charges de complexe donneur et de complexe accepteur de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]$; ii) la méthode synthèse et de cristallisation utilisées ; iii) au choix du ligand de type base de Schiff.

Ainsi, le précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]$ forme des unités dinucléaires dans la plupart des réseaux² ou chaînes connues,^{3b,13} (un exemple est donné en Figure II.6a), mais il existe des exemples de systèmes à base d'unités mononucléaires (un exemple est donné en Figure II.6b).^{2a,14}

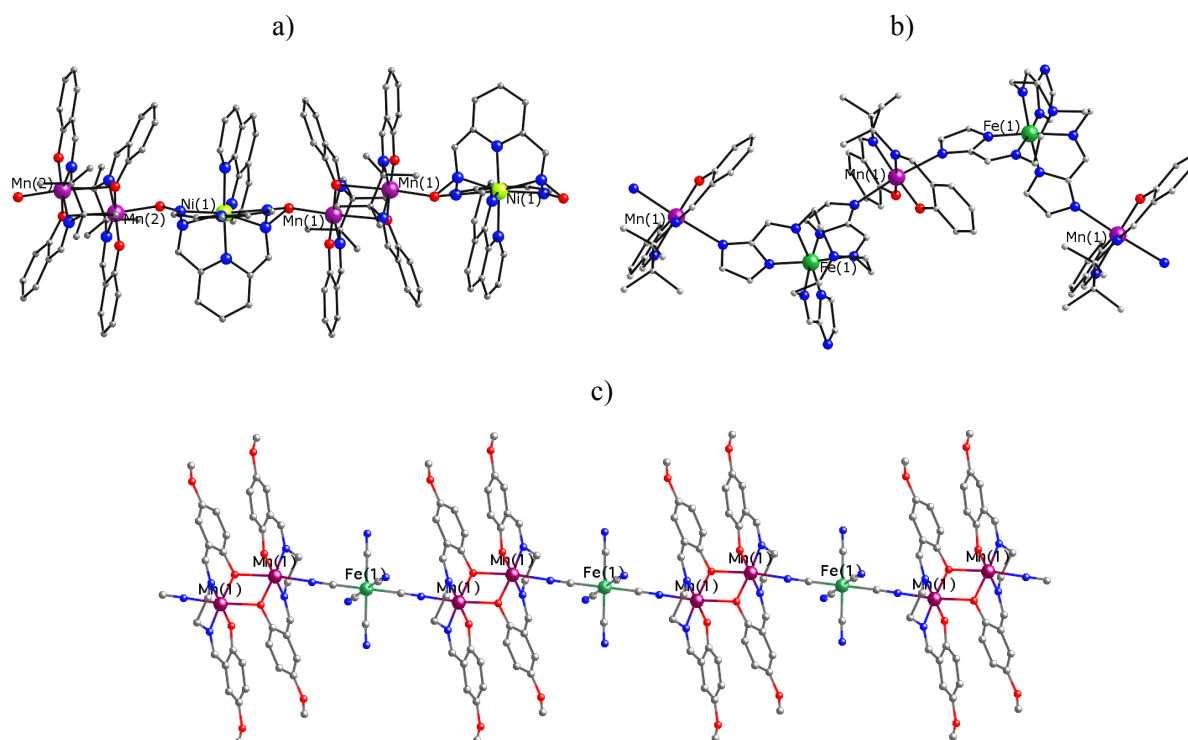


Figure II.6 : a) La chaîne $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pao})_2(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2$ (pao^- = pyridine-2-aldoximate ; phen = 1,10-phenanthroline)^{2c}; b) La chaîne $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{tren}(2\text{-fim})_3\}](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{MeCN}$ (saltmen^{2-} = N,N' -bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine et $\text{tren}(2\text{-fim})_3$ = tris{2-[(imidazole-2-yl)méthylidèneamino]éthyl}amine)^{14d}; c) La chaîne $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (5-MeOsalen^{2-} = N,N' -bis(5-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine).^{3a}

Dans les exemples représentés sur les Figures 6a, et 6b les axes des Mn^{III} ne sont pas alignés, contrairement à la chaîne $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ représentée sur la Figure II.6c. Cela montre que le choix du lien est primordial dans notre étude.

II.3.4. Les complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ utilisés dans cette thèse

Ce paragraphe récapitule la synthèse, les caractéristiques structurales et les propriétés magnétiques de sept composés à base d'unités $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})\}$ (à partir des ligands BS jusqu'à complexe) que nous avons choisis comme précurseur moléculaire au cours de la thèse.

Tableau II.1: Liste des composés de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]$

Formule	Code	Référence
$[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	a	cette thèse
$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	b	8a
$[\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$	c	8b
$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$	d	10
$[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]$	e	8b
$[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$	f	16
$[\text{Mn}_2(\text{salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	g	15

Les ligands BS tétradentates envisagées, ont deux doublets électroniques libres portés par chacun des deux atomes d'azote ce qui leur confère un caractère nucléophile très fort, permettant de coordiner facilement les centres métalliques accepteurs de faible densité électronique. Les BS (comme exemple du H₂salen donné en Figure II.7) sont obtenues par addition d'un équivalent d'une diamine primaire sur deux équivalents d'aldéhyde. La condensation est réalisée suite à une attaque nucléophile de l'amine sur la fonction carbonyle du salicylaldéhyde suivie par la transposition d'un hydrogène à partir de l'azote. Cet intermédiaire libère par la suite une molécule d'eau. La synthèse et le bilan de la réaction sont détaillés dans la partie expérimentale (II.7.1.1).

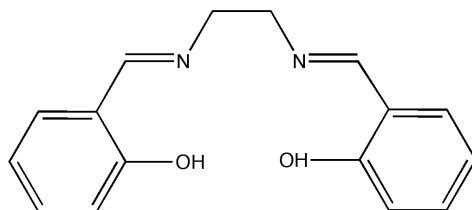


Figure II.7 : Représentation schématique du ligand Base de Schiff (exemple: H₂salen)

La diversité des BS (annexes, Figures S2 et S3) utilisées au cours de ce travail de thèse repose sur la nature du pont diamine et la nature des substituants présents en position 5 du ligand salicylaldéhyde.

II.3.5. Synthèse générale et données cristallographiques des précurseurs à base de Mn^{III} et de ligand de type base de Schiff

Toutes les synthèses effectuées sont identiques à celle du complexe dinucléaire de Mn^{III} avec le ligand saltmen décrit dans la littérature.^{8a} La source commerciale de Mn^{III} choisie est le composé Mn(O₂CCH₃)₃·2H₂O. Ce produit est intéressant pour deux raisons : non seulement il apporte les ions manganèse, mais il rend également le milieu assez basique (par la présence des ions acétate) ce qui est utile pour déprotonner les fonctions phénol du ligand et ainsi faciliter la réaction. La réaction a lieu dans du méthanol à 50°C dans des conditions stœchiométriques 1 :1 entre le précurseur métallique et le ligand BS. Des contre-ions perchlorate (ou perrhénate) sont ajoutés au milieu réactionnel sous la forme de NaClO₄ ou NaReO₄ (un équivalent est nécessaire pour neutraliser le complexe formé) et finalement un excès d'eau est ajouté pour favoriser la cristallisation des complexes. Les ions ClO₄⁻ /ReO₄⁻ semblent favoriser la formation du complexe dinucléaire cationique en solution et facilitent la cristallisation du composé final dans le mélange méthanol / eau. Le rendement d'une telle synthèse par rapport à la quantité de manganèse initiale est de l'ordre de 75%. Les détails sont donnés en annexe de ce chapitre (II.7.1.2).

Les principales données cristallographiques importantes des composés **a** – **g** sont présentées dans le Tableau II.2 tandis que l'ensemble des caractérisations physico-chimiques (IR (Tableau SII.1), AE) est regroupé dans la partie annexe de ce chapitre (II.7.1.2).

Tableau II.2 : Données cristallographiques des précurseurs $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+(\mathbf{a}-\mathbf{g})$

	a	b	c	d	e	f	g
Formule brute	$\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Cl}_2\text{Mn}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{Mn}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_9\text{MnRe}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Mn}_2\text{Re}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Mn}_2\text{Re}_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{ClBr}_2\text{Mn}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{Mn}_2$
M (g.mol ⁻¹)	1105,69	989,62	1109,71	1255,10	643,54	643,53	877,40
T (K)	100	296	298	100	293	298	298
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/a$	$P2_1/c$	Pbca	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
a (Å)	7.322(13)	20.830(1)	7.3844(15)	16.765(2)	10.472(2)	7.782(5)	7.080(4)
b (Å)	16.417(3)	13.596(2)	16.480(3)	14.416(3)	26.254(5)	13.825(8)	19.013(2)
c (Å)	20.421(4)	7.526(3)	19.714(4)	17.179(4)	16.009(3)	20.835(2)	13.382(1)
α (°)	-	-	-	-	-	-	-
β (°)	107.00	89.81(8)	92.74(3)	-	96.75(3)	-	97.00(3)
γ (°)	-	-	-	-	-	-	-
V (Å ³)	2347.5(7)	2131.3(3)	2396.4(8)	4150.61(1)	4370.9	2241.6(17)	1788.0(10)
z	2	2	2	4	4	4	2
$\mu_{\text{Mok}}(\text{mm}^{-1})$	0.732	7.90	0.718	6.478	6.155	2.540	9.053
Densité (g.cm ⁻³)	1.564	1.542	1.538	2.008	1.956	1.670	1.630
R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0694	0.048	0.039	0.036	0.040	0.052	0.076
wR ₂ (all data)	0.2421	0.138	0.094	0.0940	0.139	0.156	0.083

$$R_1 = \sum [F_o] / \sum [F_c] ; wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

II.3.6. Structures des briques Mn^{III} /BS

Pour les sept complexes obtenus on peut distinguer trois familles différentes, les complexes (**a**, **b**, **d** et **g**) binucléaires « classiques », un complexe binucléaire (**e**) où les ions Mn^{III} sont liés par l'anion ReO_4 et enfin les composés mononucléaires (**c**, **f**) (Figure II.8). Dans tous ces composés, l'ion Mn^{III} est hexacoordiné.

Décrivons d'abord les quatre composés (**a**, **b**, **d** et **g**) qui cristallisent sous forme de complexe dinucléaire $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$.

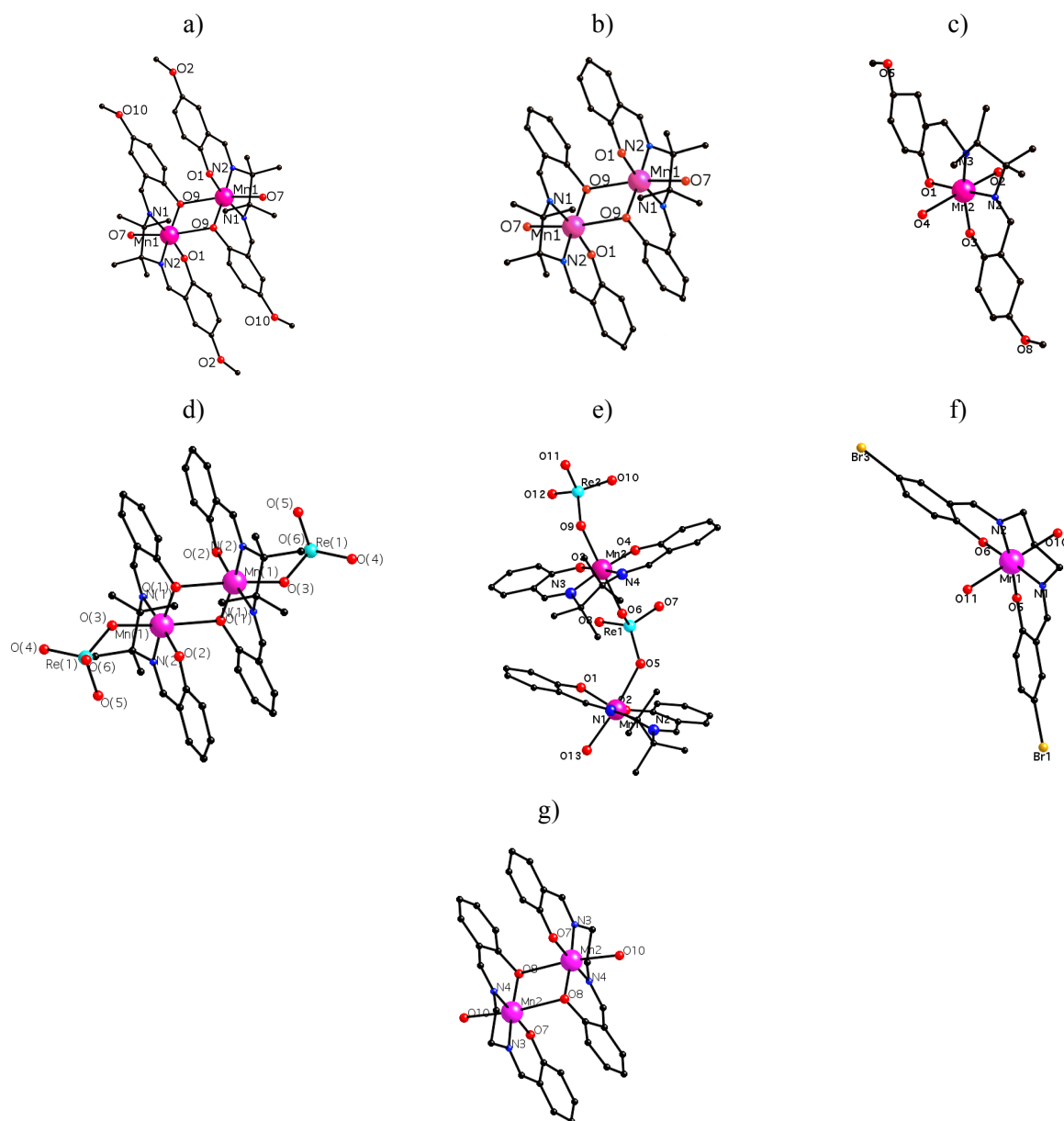


Figure II.8 : Structures des complexes : **a**) $[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$; **b**) $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$; **c**) $[\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$; **d**) $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$; **e**) $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]$; **f**) $[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$; **g**) $[\text{Mn}_2(\text{salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de contre-ions sont omis par souci de clarté.

Une description structurale détaillée est donnée pour le dimère $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2](\mathbf{d})^{10a}$, et est aussi valable pour les complexes **a**, **b** et **g**.^{8,15}

La structure du composé (**d**) est constituée de deux unités $[\text{Mn}(\text{BS})]^+$ où deux ligands tétradentate saltmen entourent chaque ion Mn^{III} . Les deux ions manganèse sont liés entre eux par des ponts phenoxo Mn-O(phenoxo) pour former un composé dinucléaire. Les sphères de coordination sont ensuite complétées par des contre-anions perrhéate (ReO_4^-) dans le cas du composé choisi $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$ (Figure II.8d). La synthèse de ce complexe a permis d'isoler une deuxième espèce en solution qui cristallise dans une structure dans laquelle un ion ReO_4^- lie les deux unités mononucléaires de Mn^{III} conduisant à un composé dinucléaire exotique, $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]$ **e** avec les positions axiales terminales bloquées par des ions ReO_4^- (Figure II.8e). Les unités dinucléaires de Mn^{III} forment via des contacts $\text{O}2(\text{phenoxo})\dots\text{O}13(\text{H}_2\text{O})$ égales à 2.730(5) Å des dimères dans le réseau cristallin (II.7.1.5, Figure SII.13b). Ce complexe a déjà été caractérisé par C. Kachi^{8b} dans ses travaux de thèse à l'Université de Tokyo. Cette forme dinucléaire « non-classique » n'a été isolée jusqu'à présent qu'en présence du ligand saltmen et de l'ion ReO_4^- . Les facteurs jouant sur la formation de ce composé **e** par rapport au dimère **d** majoritaire (Figure II.8) ne sont pas encore clairement identifiés.^{8b}

L'analyse des longueurs de liaisons (Tableau II.3) montre que la sphère de coordination autour des ions Mn^{III} dans tous ces composés est déformée, ce qui est typique de l'effet Jahn-Teller des ions Mn^{III} . Les structures des composés **a**, **b**, et **g** sont assez proches de la structure **d**, avec un ligand type salen autour de Mn^{III} , et la formation de dimères à travers le pont phenoxo Mn-O, avec en positions axiales terminales des molécules d'eau. Grâce à ces molécules d'eau, les dimères **a**, **b** et **g** s'organisent à travers des distances intermoléculaires $\text{O}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O}(\text{phenoxo})$ courtes, égales à 2.792(0) Å, 2.689(2) Å et 2.805(0) Å dans **a**, **b** et **g**, respectivement.

Tableau II.3 : Sélection des distances et d'angles de liaisons caractéristiques pour les composés dinucléaires **a**, **b**, **d**, **g**, **e** et mononucléaires **c**, **f**.^{8,10,15,16} Les atomes d'oxygène notés O* correspondent aux positions axiales.

	Code	Mn – O _{eq} (Å)	Mn – N _{eq} (Å)	Mn – O* _{ax} (Å)	O _(phenoxo) ...O _(eau) (Å)	O – Mn – O* (°)	Mn – O – Mn (°)	Mn...Mn (Å)
dinucléaire	a	1.905(9)	1.986(2)	2.438(2)	2.792(0)	78.22(8)	101.77(2)	3.387
	b	1.896(3)	1.983(2)	2.662(3)	2.689(2)	79.41(1)	100.63(1)	3.541
	d	1.908(5)	2.097(4)	2.477(1)		81.99(7)	98.00(3)	3.330
	g	1.860(5)	1.973(5)	2.527(4)	2.805(0)	80.48(1)	99.51(8)	3.379
	e	1.876(3)	1.979(1)	2.234(5)	2.730(5)	170.99(5)		
mononucléaire								
	c	1.894(3)	1.918(3)	2.431(5)	2.880(4)	O _{ax} – Mn – O _{ax} (°) 173.12(2)		
	f	1.868(4)	2.035(1)	2.227(6)	2.970(1)	174.19(3)		

Le composé $[\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ (**c**) a été synthétisé pour la première fois dans cette thèse. L'analyse structurale montre que ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $\text{P}2_1/\text{c}$, sous la forme de mononucléaire (Figure II.8c). L'ion Mn^{III} est entouré par le ligand 5-MeO-saltmen et les positions axiales sont bloquées par les molécules d'eau. La sphère

externe est complétée par le contre-ion ReO_4^- . Le composé **c** cristallise sous la forme d'un complexe mononucléaire mais grâce aux distances intermoléculaires $\text{O1(phenoxo)}\dots\text{O4(H}_2\text{O)}$ égales à 2.884(0) Å les unités s'organisent sous forme de dimères (II.7.1.5, Figure SII.11b).

Le complexe $[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$ **f** (Figure II.8f) a été synthétisé pour la première fois par M. Bermejo et al.¹⁶ Il possède (Figure II.8) un ligand salpn fonctionnalisé en positions cinq par un brome. L'angle entre les atomes de Br et le centre métallique Mn^{III} est de 136.8° , ce qui donne une forme coudée au monomère, ce qui est peut-être défavorable pour la formation des dimères $\text{Mn}^{\text{III}}\dots\text{Mn}^{\text{III}}$. Mais dans le réseau cristallin ce complexe forme à travers des distances intermoléculaires $\text{O10(phenoxo)}\dots\text{O6(H}_2\text{O)} = 2.970(1)$ Å une chaîne (II.7.1.5, Figure SII.15b).

Dans tous ces systèmes, la présence de contre-anions ClO_4^- et ReO_4^- jouent un rôle crucial dans leur cristallisation et permet aussi dans quelques exemples de favoriser des formes différentes à l'état solide. Par exemple si nous comparons les composés **a** et **c** qui ont le même ligand 5-MeO-saltmen autour de l'ion Mn^{III} , les anions ReO_4^- favorisent la forme mononucléaire dans le composé **a** tandis que dans le composé **c** la forme dinucléaire est obtenue (avec des anions ClO_4^-).

En résumé dans les sept précurseurs présentés la sphère de coordination autour des ions Mn^{III} hexacoordinés est déformée, ce qui est typique de l'effet Jahn-Teller des ions Mn^{III} . A travers les ponts phenoxo Mn-O les composés **a**, **b**, **d** et **g** forment des composés dinucléaires classiques. Pour le composé **e** l'ion ReO_4^- favorise une nouvelle forme de complexe dinucléaire « non-classique », tandis que pour les composés **c** et **f**, les molécules d'eau en positions axiales bloquent l'ion Mn^{III} , conduisant à une forme mononucléaire. Tous les précurseurs sauf **d** grâce aux molécules d'eau terminales forment dans l'empilement par les biais des distances intermoléculaires ($\text{Mn-O(H}_2\text{O)}\dots\text{O(phenoxo)-Mn}$) courtes, soit des réseaux (**a**, **b** et **g**), des dimères (**c** et **e**) ou bien des chaînes (composé **f**).

II.3.7. Propriétés magnétiques

Les complexes décrits précédemment présentent un effet Jahn-Teller important avec des liaisons équatoriales allongées. On s'attend donc à ce qu'ils possèdent une forte anisotropie uni-axiale avec $D < 0$. Les études des propriétés magnétiques des composés dimères **a**, **b**, **d** et **g** ont été déjà publiés alors que les précurseurs **c**, **f**, et **e** ont été étudiés au cours de cette thèse.

Les composés **a**, **b**, **d** et **g** sont tous constitués d'unités $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{BS})_2]^{2+}$ similaires. Les propriétés magnétiques de ces composés ont été interprétées par l'effet combiné des interactions entre ions Mn^{III} dans le dimère et de l'anisotropie des ions Mn^{III} . Ainsi pour modéliser les propriétés magnétiques de ces composés, l'Hamiltonian : $H = -2JS_{\text{Mn}_1} \cdot S_{\text{Mn}_2} + D_{\text{Mn}}(S_{z,\text{Mn}_1}^2 + S_{z,\text{Mn}_2}^2)$ a été utilisé.^{8,10,15} Les valeurs de J/k_B et D_{Mn}/k_B trouvées dans la littérature sont donnés dans le Tableau II.4. Ainsi, toutes les valeurs de J/k_B sont comprises entre + 2.12 à + 9.06 K et confirment l'interaction ferromagnétique dans ces dimères à travers les ponts phenoxo. Les valeurs de D_{Mn}/k_B sont comprises entre - 3.6 et - 4.8 K et confirment l'anisotropie importante des ions Mn^{III} dans ce type d'environnement. Les composés **a**

et **b** présentent également des interactions entre dimères antiferromagnétiques modélisées dans un modèle champ moyen ($zJ'/k_B = -0.34$ K et -0.79 K pour **a** et **b**, respectivement). Notons également que les composés **a** et **b** présentent un ordre antiferromagnétique à 2.4 K pour (**a**) et 5 K pour (**b**). On remarque que le composé (**d**) est le seul à se comporter comme une SMM avec de la relaxation lente de l'aimantation à basse température.¹⁰ Enfin les paramètres issus des modèles magnétiques pour le composé (**g**) sont un peu différents des composés **a**, **b**, **d**. Il n'est pas à exclure que la prise en compte des interactions entre dimères pourrait modifier ces paramètres et les rendre plus proches des trois autres composés.¹⁵

Une description détaillée des comportements magnétiques des composés **c**, **e** et **f** est donnée en annexes II.7.1.5.

A haute température, le comportement magnétique de ces monomères **c**, **e** et **f** est proche, étant donné la similitude des unités monomères $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ constitutives de ces complexes.^{8c} Dans les trois cas on observe une décroissance du produit χT quand la température T diminue, ce qui suggère l'existence d'interactions antiferromagnétiques en plus de l'anisotropie.

La Figure SII.10 présente la courbe du produit de susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température $\chi T = f(T)$ pour le composé $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ (**c**).

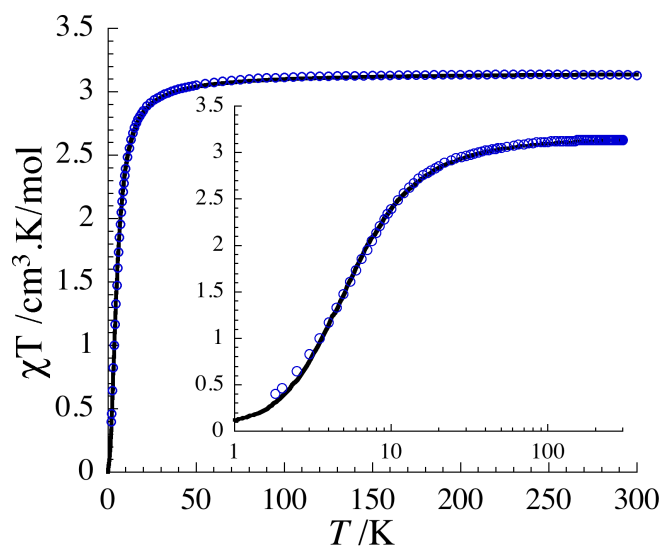


Figure II.9 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **c** (en encart : représentation en échelle semi-logarithmique). Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec un Hamiltonian (équation 3, voir annexe II.7.1.5) qui tient compte des interactions intra-dimère et de l'anisotropie de l'ion Mn^{III} spin $S = 2$.

Le produit χT décroît lentement quand la température diminue de $3.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 1.75 K. La valeur du produit χT à haute température ($\chi T = 3.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est en bon accord avec la constante de Curie C calculée ($C = 3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ avec $g = 2$) pour un ion Mn^{III} (d^4 , haut spin, $S = 2$). La décroissance du produit χT à basse température peut être due à deux phénomènes : l'anisotropie des ions Mn^{III} et/ou aux interactions inter-complexes. Comme indiqué en annexe II.7.1.5 le comportement magnétique du composé $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ (**c**), ne

peut pas être traité comme un composé mononucléaire isolé (Figure SII.10). Il existe des interactions entre les unités mononucléaires de Mn^{III} via des contacts intermoléculaires $\text{O4}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O1}(\text{phenoxo}) = 2.884(0) \text{ \AA}$ (Figure SII.11b) dans le réseau cristallin. Afin d'obtenir un bon paramétrage des données expérimentales, nous avons modélisé la susceptibilité magnétique en considérant un dimère en plus de l'anisotropie magnétique en champ nul (II.7.1.5, équation 3), modèle similaire à celui utilisé pour le composé **b**.^{8a} Les meilleurs résultats obtenus pour le composé **c** sont : $D_{\text{Mn}}/k_{\text{B}} = -5.0(5) \text{ K}$ et $J/k_{\text{B}} = -0.42(1) \text{ K}$ (Figure II.9, en encart est la représentation en échelle semi-logarithmique de $\chi T = f(T)$).

On remarque que par rapport aux dimères classiques (**a**, **b**, **d** et **g**) ferromagnétiques, dans le composé **c** les interactions sont antiferromagnétiques entre les ions Mn^{III} à travers des contacts intermoléculaires $\text{O4}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O1}(\text{phenoxo})$, et sont loin d'être négligeables.

Ensuite, la Figure II.10 présente la courbe du produit de susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi T = f(T)$ (en encart est la représentation en échelle semi-logarithmique) pour le composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)(\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O}))]$ (**e**).

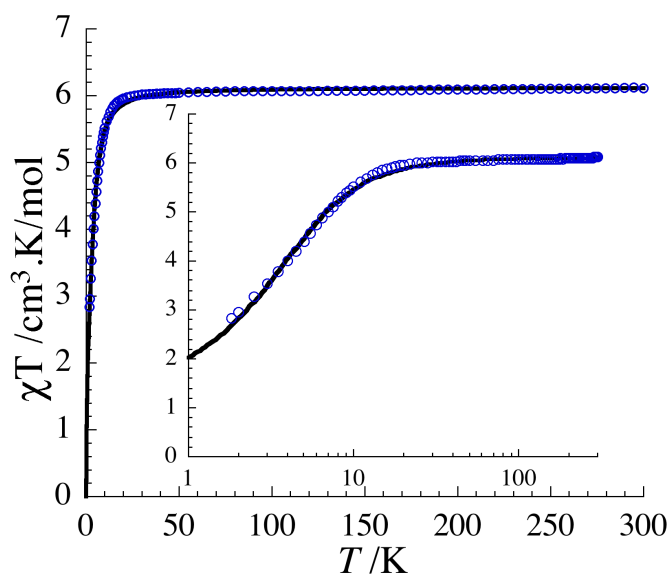


Figure II.10 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **e** (en encart : représentation en échelle semi-logarithmique). Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu numériquement à partir d'un modèle (équation 4, voir annexe II.7.1.5).

Comme observé pour le composé **c** le produit χT décroît lentement quand la température diminue de $\chi T = 6.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (normalisé pour 2 atomes Mn^{III}) à 300 K jusqu'à $2.81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 1.75 K. La valeur du produit χT à haute température ($\chi T = 6.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est en bon accord avec la constante de Curie C calculée ($C = 6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ avec $g = 2$) pour deux ions Mn^{III} (d^4 , haut spin, $S = 2$). Pour le composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]$ (**e**), nous avons dans un premier temps négligé les interactions à travers les ponts perrhéate, ce qui conduit à un mauvais paramétrage des données (Figure SII.13a). Il existe donc des interactions entre les sites de Mn^{III} via le

lien ReO_4^- (que nous noterons J') et également des interactions comme déjà observé dans le composé **c** via les contacts $\text{O13(H}_2\text{O)}\dots\text{O1(phenoxo)} = 2.730(5) \text{ \AA}$ entre les ions Mn^{III} (que nous noterons J) (Figure SII.13b).

Ainsi, en utilisant un modèle (II.7.1.5, équation 4) tétramère (Figure II.10) le jeu des valeurs obtenues qui reproduisent relativement bien la courbe $\chi T = f(T)$ est le suivant : $D_{\text{Mn}}/k_B = \sim -4.8(2) \text{ K}$, $J/k_B = \sim -0.4(1) \text{ K}$ et $J'/k_B = \sim \pm 0.05(5) \text{ K}$. La valeur de $J/k_B = \sim -0.4 \text{ K}$ correspond aux interactions antiferromagnétiques entre les ions Mn^{III} via les contacts intermoléculaires $\text{O13(H}_2\text{O)}\dots\text{O1(phenoxo)}$, comme déjà observé pour le composé **c**. D'après la structure cristalline (Figure II.8e) nous avons vu que l'anion ReO_4^- joue le rôle de lien entre les ions Mn^{III} , mais cette liaison est caractérisée par une très faible interaction magnétique $J'/k_B = \sim \pm 0.05(5) \text{ K}$. La nature de cette interaction (anti- ou ferromagnétique) est indéterminée, mais elle ne peut pas être négligée pour reproduire les données expérimentales.

Enfin, les données magnétiques $\chi T = f(T)$ du composé $[\text{Mn(5-Br-salpn)(H}_2\text{O)}_2](\text{ClO}_4)$ (**f**) sont données en Figure II.11. La Figure II.11 présente la courbe du produit de susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température $\chi T = f(T)$ (en écart est la représentation en échelle semi-logarithmique) pour le composé $[\text{Mn(5-Br-salpn)(H}_2\text{O)}_2](\text{ClO}_4)$ (**f**). Comme observé pour le composé **c** le produit χT décroît lentement quand la température diminue de $3.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $0.67 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2.63 K .

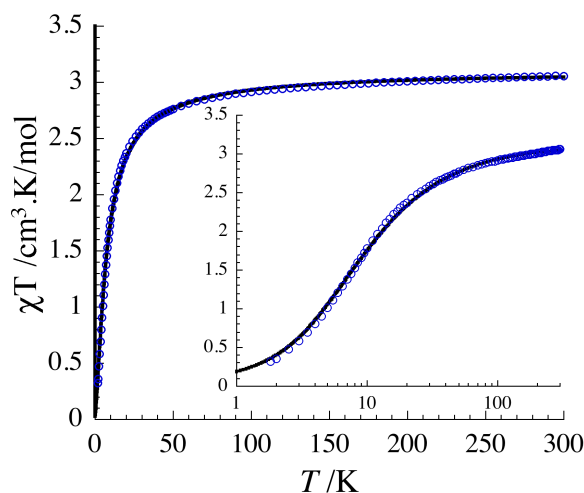


Figure II.11 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **f** (en encart : représentation en échelle semi-logarithmique). Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu en modélisant les données par le modèle d'Heisenberg classique pour deux spins $S = 2$ (équation 5, voir annexe II.7.1.5).

La valeur du produit χT à haute température ($\chi T = 3.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est en bon accord avec la constante de Curie C calculée ($C = 3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ avec $g = 2$) pour un ion Mn^{III} . Cette décroissance du produit χT à basse température déjà observée pour les composés **c** et **e** est probablement due à deux phénomènes : l'anisotropie des ions Mn^{III} et/ou aux interactions inter-complexes antiferromagnétiques dans le réseau cristallin. Nous avons dans un premier temps simulé les données

expérimentales comme pour le composé **c**, à partir du modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie, mais la valeur de D est beaucoup trop grande (Figure SII.15a) pour un composé de Mn^{III} .^{8,10} Ensuite pour estimer la valeurs des interactions entre les unités monomères dans ce composé nous avons tenu compte de l'existence d'interactions antiferromagnétiques le long d'une chaîne. L'explication vient de l'analyse structurale, qui montre une chaîne via des contacts intermoléculaires $O10(H_2O)...O6(phenoxo) = 2.970(1) \text{ \AA}$ (Figure SII.15b) entre les unités mononucléaires de Mn^{III} . On remarque que cette distance est plus longue que dans le composé **c** ($O4(H_2O)...O1(phenoxo) = 2.884(0) \text{ \AA}$). Par conséquent, nous avons utilisé un modèle d'Heisenberg isotrope (II.7.1.5, équation 5) pour des chaînes de spin classique (voir dans l'annexe II.7.1.5). Ainsi le meilleur paramétrage des données conduit à la valeur des interactions antiferromagnétiques $J/k_B = -0.728(0) \text{ K}$ pour un $g = 2.03(5)$ (Figure II.11).

Le Tableau II.4 récapitule les données magnétiques des précurseurs **a - g**.

Tableau II.4 : Récapitulatif des différentes valeurs magnétiques caractéristiques des composés **a - g**.

Composé	g	$D_{Mn}/k_B \text{ (K)}$	$J/k_B(Mn-O-Mn) \text{ (K)}$	$J'/k_B(Mn-O...O-Mn) \text{ (K)}$	$J''/k_B \text{ (K)}$	$zJ'/k_B \text{ (K)}$	SMM	ref
a - dimère	2.0	- 4.77	2.12			- 0.34	non	8b
b - dimère	1.93	- 3.60	2.57			- 0.79	non	8a
c - monomère	2.05	- 5.0(0)		- 0.42(1)			non	cette thèse
d - dimère	2	- 4.0(2)	2.65				oui	10
e - dimère	2.02(2)	$\sim - 4.8(2)$		$\sim - 0.4(1)$	$\sim \pm 0.05(5) \text{ K}$		non	cette thèse
f - monomère	2.03			- 0.728(0)			non	cette thèse
g - dimère	2	- 2.44	9.06				non	15

Le comportement magnétique des trois monomères **c**, **e** et **f** ont été modélisés avec des interactions entre ions Mn^{III} à travers des contacts intermoléculaires $O(H_2O)...O(phenoxo)$. Ces interactions antiferromagnétiques se sont révélées assez fortes (J'/k_B entre - 0.4 K et - 0.73 K).

On notera que l'intérêt d'utiliser les complexes de cette famille dans notre projet ne se limite pas aux complexes dinucléaires. En effet, même si les précurseurs monomères ne présentent pas de comportement SMM, leur interaction avec d'autres liens peut donner naissance à des systèmes nouveaux avec des comportements de SMM ou SCM, car ils ont une forte anisotropie. Citons, par exemple le composé trinuéculaire SMM $[Mn_2(5-MeO-salen)_2Fe(CN)_6]^-$ obtenu par M. Ferbinteanu et al.³ à base d'unités monomères $[Mn(5-MeO-salen)(H_2O)]^+$ en interaction avec le complexe $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Ce composé possède un état fondamental avec un spin $S_T = 9/2$ et se comporte comme une SMM ($S_T = 9/2$, $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-7} \text{ s}$ et $\Delta_{eff}/k_B = 14 \text{ K}$).

Maintenant que nous avons choisi nos briques de « legos » SMMs, intéressons nous aux liens photocommutables. Nous allons d'abord établir le cahier des charges que doivent remplir ces liens.

II.4. Les liens photosensibles : le cahier de charge d'un lien photosensible

Afin de connecter des molécules-aimants, les liens photosensibles envisagés doivent remplir le cahier des charges suivant :

- pouvoir lier deux molécules-aimants entre elles,
- exister sous deux états magnétiques différents,
- basculer d'un état à un autre par un stimulus externe (dans notre cas une irradiation lumineuse).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur deux types de liens photo-actifs basés sur les phénomènes de transfert d'électron et de conversion de spin.

II.4.1. Le pentacyanonitrosyleferrate (II) de sodium : précurseur à transfert de charge

II.4.2. Rappels bibliographiques

En 1977, A. Hauser et al. ont observé que le complexe pentacyanonitrosyleferrate de sodium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (appelé aussi nitroprussiate de sodium) était photoactif et basculait avec une lumière bleue-verte de son état stable vers un état métastable de durée de vie relativement longue.¹⁷ Cette découverte marque le début d'une grande activité de recherche sur ce composé, avec en particulier l'étude des structures moléculaires et électroniques, des propriétés thermodynamiques et cinétiques des états métastables¹⁸ mais aussi l'étude des applications potentielles en biologie et médecine¹⁹ et enfin le stockage d'information.²⁰

Lorsque ce composé est irradié avec une lumière de longueur d'onde comprise entre 400 et 530 nm à basse température, un transfert d'électron métal-ligand se produit entre une orbitale d de l'ion Fe^{II} et une orbitale π^* du groupement nitrosyle NO^+ . Ceci conduit à un transfert de charge avec oxydation de l'ion Fe^{2+} en Fe^{3+} et réduction de NO^+ en $\text{NO}^\bullet$ avec une durée de vie de l'état excité $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{NO}^\bullet$ à 80 K d'environ 20 à 80 μs .¹⁸ Cet état induit par transfert de charge à courte durée de vie relaxe ensuite vers deux états métastables SI et SII.^{18h} La durée de vie suffisamment longue de ces états comparée à celle de l'état $\text{Fe}^{3+}-\text{NO}^\bullet$ permet leurs études à basse température par diffraction de rayon X (Figure II.12). A 300 K, la durée de vie τ de ces états métastables a été estimée à 1.8 s et 0.024 s pour les états SI et SII, respectivement. Enfin, le retour à l'état initial est réalisé par chauffage au dessus de 190 K ou par une autre irradiation lumineuse comprise entre 600 et 800 nm.²¹

Les structures cristallines de ces 2 états on montré que l'ion Fe est au degré d'oxydation +II et le ligand NO adopte une géométrie particulière avec le retournement du groupe NO pour l'état SI et une coordination de type η pour l'état SII (Figure II.12). Ainsi, il est facile de concevoir que la formation de ces états SI et SII sera sensible à l'encombrement stérique autour de l'ion Fe et plus particulièrement autour du groupe NO.

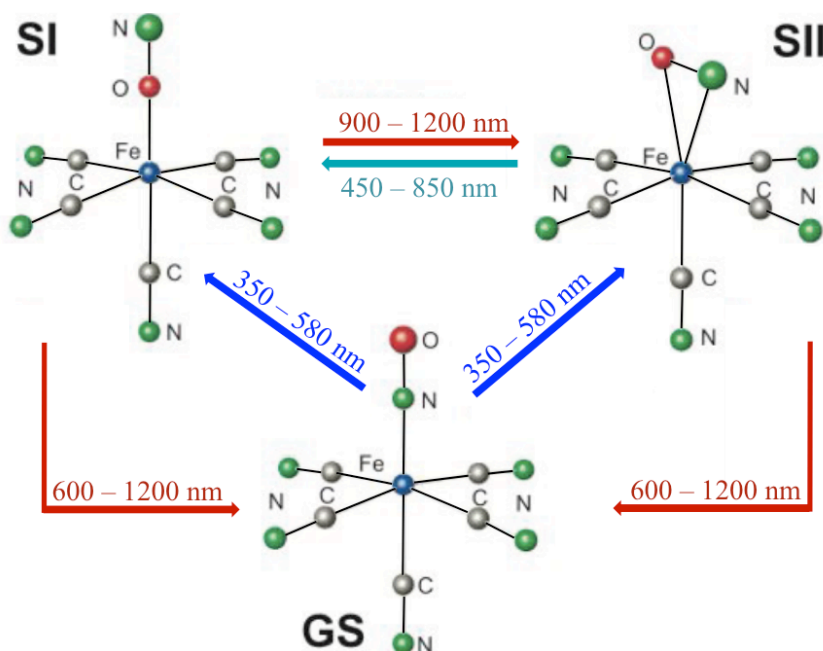


Figure II.12 : Structures par diffraction des RX des états observés de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et des transformations photo-induites entre les états GS (Ground State), SI et SII. ²¹

Ce composé présente donc des propriétés photo-induites liées à un transfert de charge et possède des ligands cyanure accessibles pouvant se coordonner à d'autres centres métalliques. Une question se pose alors : peut-on utiliser cette brique moléculaire pour construire des matériaux photomagnétiques ? En fait, cela a déjà été envisagé par plusieurs groupes.²²

Dans la partie suivante, nous présenterons brièvement les matériaux connus construits à partir de cette molécule ainsi que leurs propriétés.

II.4.3. Les matériaux contenant l'unité $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ connus dans la littérature

L'unité $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a déjà été utilisée comme précurseur moléculaire pour la synthèse de nombreux édifices polynucléaires dans lesquels les cyanures jouent le rôle de pont entre les centres métalliques.

L'équipe du Prof. K. Hashimoto (Université de Tokyo, Japon) a notamment utilisé l'anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ pour synthétiser des systèmes étendus présentant un effet photomagnétique.²² La réaction entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ et des ions Ni^{II} conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ de structure cubique à faces centrées. Dans ce composé, les ions Ni^{II} se lient aux azotes des groupements cyanure formant des ponts $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$. Les mesures magnétiques avant irradiation montrent que le composé est paramagnétique. Les auteurs ont mesuré à 5 K une augmentation de l'aimantation après irradiation ($\lambda = 475 \text{ nm}$) qu'ils ont interprété comme le résultat d'un transfert de charge vers des unités $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{NO}^\bullet$. Lorsque l'échantillon est réchauffé à une température supérieure à 200 K, une relaxation se produit vers l'état initial $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{NO}^+$ montrant que

l'effet photomagnétique est réversible (Figure II.13).²² Pour interpréter cet effet photo-induit les auteurs proposent le mécanisme suivant : la paire Fe^{II} (bas spin, $S = 0$) – NO ($S = 0$) est transformé en paire Fe^{III} (bas spin $S = \frac{1}{2}$) – $\text{NO}^\bullet$ ($S = \frac{1}{2}$) en interaction antiferromagnétique.²²

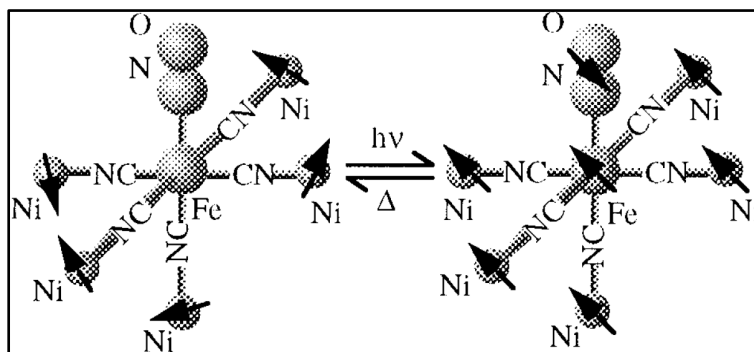


Figure II.13 : Représentation schématique du mécanisme de transfert de charge dans le composé $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ (avant et après irradiation).²²

Cependant, l'efficacité de l'irradiation lumineuse reste très faible puisqu'il n'y a que 1.9 % des centres métalliques Fe^{II} qui sont convertis en Fe^{III} lors de l'irradiation.

D'autres complexes semblables de formule $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ avec ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Co}$) ont été décrits dans la littérature.²³ Récemment, F. Bellouard et al. ont obtenu des complexes bimétalliques $[\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_6)][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_6 = 1,3\text{-(3-(2-pyridil)pyrazol-1-yl)propane}$) et $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 = 1,2\text{-diaminocyclohexane}$),²⁴ et ont détecté par analyse calorimétrique l'apparition de l'état métastable SI sur l'anion de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. En 2003, l'assemblage des unités $[\text{Fe}(\text{salen})]^+$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a permis d'obtenir un réseau bidimensionnel de formule $[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ dans lequel les propriétés magnétiques supposent l'existence de faibles interactions antiferromagnétiques entre Fe^{III} ($S = 5/2$) à travers le pont diamagnétique $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.²⁵ Cependant, aucune de ces études mentionne un éventuel effet photomagnétique.

Pour conclure sur ce précurseur, les résultats de la littérature mettent en valeur le potentiel de cette brique à transfert de charge pour construire des réseaux variés. D'autre part, il faut remarquer qu'au début de cette thèse aucun système n'avait été obtenu en combinant des SMMs et $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Notre stratégie de synthèse a donc reposé sur la combinaison de l'anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ avec des SMMs de type $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$. Notons que récemment des systèmes obtenus à base d'entités $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ et $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été décrits dans la littérature.^{26,27} Cependant aucun ne présente un comportement de SMM ou de propriétés photomagnétiques.

II.4.4. Réflectivité optique du complexe $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Pour compléter la caractérisation du composé $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, nous avons sondé son comportement en réflectivité optique. En effet, comme nous le verrons plus loin, cette technique sera

utilisée de façon systématique pour tous les composés que nous avons obtenus. Le spectre de réflectivité absolue de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ en fonction de la longueur d'onde n'évolue quasiment pas lorsque le composé est refroidi et soumis à une lumière blanche de faible intensité (0.05 mW/cm^2) comme le montre la Figure II.14a.

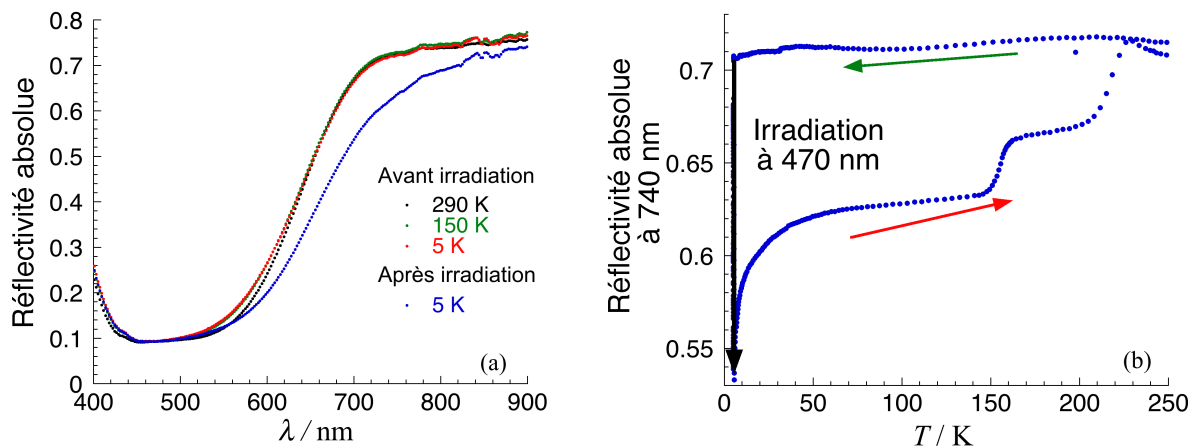


Figure II.14 : a) Réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde du précurseur $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ à différentes températures avec une puissance de la source lumineuse blanche de 0.05 mW cm^{-2} . Les courbes rouge et bleue représentent le comportement à 5 K avant et après irradiation à 470 nm (6 mW cm^{-2}) ; b) Dépendance de la réflectivité absolue à 740 nm en fonction de la température du précurseur $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La flèche verte indique la descente en température avant irradiation bleue; la flèche noire montre l'irradiation à 470 nm (6 mW cm^{-2}) et la flèche rouge indique l'augmentation en température après irradiation bleue. La vitesse de refroidissement et de chauffage est de 6 K min^{-1} .

Seule une très faible variation spectrale vers 560 nm est observée. Le composé semble être resté dans son état fondamental. Pour générer les états métastables, nous avons utilisé une lumière bleue (470 nm, 0.05 mW cm^{-2} à 5 K pendant 10 min) pour irradier le composé. La Figure II.14a montre les spectres à 5 K avant et après irradiation bleue (trait rouge et bleu, respectivement) et une variation significative du spectre entre 600 et 900 nm est clairement observée. Ce comportement est similaire à celui obtenu par les Prof. P. Gülich (Université Johannes Gutenberg, Mainz, Allemagne) et Th. Woike (Université de Cologne, Allemagne)^{28,18b} par mesure optique en mode transmission sur un monocristal. Après irradiation, l'échantillon est réchauffé à une vitesse de 6 K min^{-1} . Le spectre est alors modifié lors de la remontée en température pour retrouver le spectre de départ (avant l'irradiation bleue) vers 220 K.

Pour bien visualiser le comportement thermique, on peut suivre à une longueur d'onde choisie (ici 740 nm) la réflectivité notée R_{740} en fonction de la température (Figure II.14b). Avant irradiation, R_{740} est à peu près constante lorsque la température décroît. Au cours de l'irradiation avec une lumière bleue à 470 nm, R_{740} décroît rapidement de 0.72 à 0.53. Lorsque l'irradiation bleue est arrêtée, R_{740} commence à augmenter avec la température et nous observons trois variations importantes : la première en dessous de 50 K, la deuxième vers 155 K et enfin la troisième vers 220 K.¹⁸ Ces variations peuvent être associées à trois types de relaxation.^{18b,29} La première relaxation située en dessous de 50 K est attribuée à la relaxation de l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}^\bullet$ vers deux états diamagnétiques, les états SI et SII aux géométries différentes, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-ON}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-(}\eta^2\text{-NO)}$, respectivement (Figure II.12). La

deuxième relaxation à 155 K correspond au retour de l'état $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-ON}$ (SI) vers l'état initial (ou fondamental) $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^+$ et enfin vers 220 K, on observe une troisième relaxation de l'état $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-(}\eta^2\text{-NO)}$ vers l'état fondamental $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^+$. Le mécanisme que nous proposons est en bon accord avec les études réalisées par P. Gütlich et al.^{18b}

En conclusion, nous voyons que la technique de réflectivité optique utilisée permet d'étudier le comportement thermo- et photo-chrome du précurseur $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Par conséquent, nous sonderons les propriétés thermo- et photo-chromes de nos nouveaux composés par cette technique.

II.5. $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$: des précurseurs à conversion de spin photomagnétiques

Le deuxième type de liens photo-actifs que nous souhaitons utiliser sont des composés à conversion de spin (en anglais spin crossover) qui présentent la particularité de pouvoir exister sous deux états : l'un dit haut spin (HS) et l'autre dit bas spin (BS).

En accord avec notre cahier de charge, nous avons choisi deux précurseurs moléculaires présentant une conversion de spin thermo et photo-induite. Ces complexes de type $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]^{30}$ (LN_5 = 2,13-diméthyl-3,6,9,-12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène) et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ (LN_3O_2 : 3,12,18-triaaza-6,9-dioxabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),14,16-triène) comportent un ligand macrocyclique définissant le plan équatorial et des ligands cyanure en positions *trans*,³¹ qui sont potentiellement pontants.

II.5.1. Le précurseur moléculaire $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les premières études réalisées sur le complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ datent de 1986 et ont été réalisées par S. Nelson et al.^{30a}

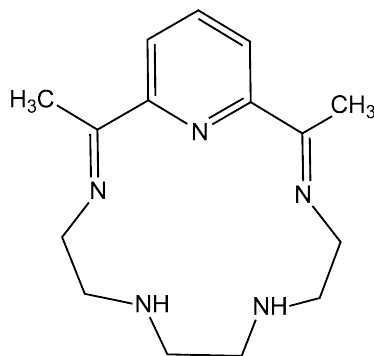


Figure II.15 : Représentation du ligand LN_5 (2,13-diméthyl-3,6,9,-12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène).

La synthèse et les premières caractérisations magnétiques d'un composé répondant à la formule $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (LN_5 étant un ligand macrocyclique de type base de Schiff obtenu par condensation de deux équivalents de 2,6-diacétylpyridine avec le ligand 3,6-diazaoctane-1,8-diamine, (Figure II.15)) sont bien décrites dans la littérature.^{30a} Concernant la structure moléculaire du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, S. Nelson et al. ont rapporté la formation de deux formes à l'état solide avec un nombre différent de molécules d'eau : $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Une recristallisation dans l'éthanol de la première forme appelée « monohydrate » $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ conduit à la seconde appelée « hemihydrate ». S. Nelson a prouvé l'existence de ces deux formes par analyse élémentaire, analyse infra-rouge et analyse thermogravimétrique. Il a également expliqué que la forme $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ reste stable de 120 à 200°C, température à partir de laquelle la partie organique commence à se dégrader.

Dans le cas du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, les auteurs ont observé une perte massique vers 120°C correspondant au départ de la molécule d'eau. Ils ont aussi remarqué que ces complexes sont solubles dans l'eau et dans tous les solvants fortement polaires mais surtout qu'ils restent stables en l'absence de dioxygène sur une longue période de temps. En revanche en présence d'oxygène, un changement de couleur de la solution de violet à marron indique l'oxydation de l'ion Fe^{II} en Fe^{III} . Dans ce même travail, ils ont conclu à partir du spectre infra-rouge, en particulier grâce à l'étude de la bande du groupement imine $\text{C}=\text{N}$ du ligand macrocyclique à 1620 cm^{-1} (valeur faible comparée à d'autres complexes avec le même ligand) que le centre métallique Fe^{II} était hexacoordiné avec un polyèdre de coordination de type octaédrique, stabilisant un état BS ($S = 0$) à température ambiante. Cette hypothèse a été confirmée par analyse spectroscopique Mössbauer.³⁰

Des études complémentaires sur ce composé ont été réalisées pendant le travail de thèse de J. Sánchez-Costa dans le groupe du Dr. J.-F. Létard (ICMCB, Université de Bordeaux 1).³² Il ont réobtenu la forme hydratée du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en suivant le protocole de synthèse de S. Nelson et al. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques (Figure II.16) du composé hydraté ont été étudiées au cours de ces travaux de thèse.^{32b} Les résultats montrent qu'en absence d'irradiation le complexe reste bas spin de 300 K à 2 K. Lors de l'irradiation lumineuse (500-900 nm) à 10 K, une augmentation du signal magnétique est observée, indiquant que le complexe passe de l'état BS à l'état HS. Ce phénomène est réversible puisqu'une diminution du produit χT est observée lors du retour en température sans lumière avec une relaxation autour de 110 K à 0.3 K/min, vers l'état initial BS.³² En dessous de 50 K, le temps de vie de l'état HS est extrêmement long ce qui permet d'envisager un stockage d'information par voie « photochimique ».

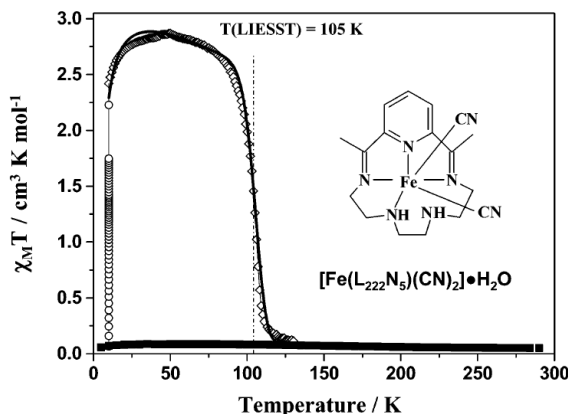


Figure II.16 : Représentation du comportement magnétique $\chi T = f(T)$ (■) et photomagnétique sous irradiation à 10 K pendant une heure (○) du complexe hydraté $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ suivi de la remontée en température enregistrée à une vitesse de balayage de 0.3 K min^{-1} , à 1 T.^{30b, 32}

Remarque : Tous les résultats rapportés jusqu'à ce jour ont été obtenus sur ce composé à l'état de *poudre* même si la synthèse du complexe est bien maîtrisée d'après les travaux de S. Nelson, aucune structure cristallographique n'a jamais pu être obtenue. Nous avons donc cherché à obtenir des monocristaux de ce complexe afin d'étudier les propriétés magnétiques et photomagnétiques sur monocristaux.

II.5.1.1. Synthèses et études cristallographiques de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

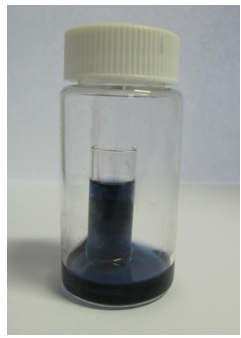
Toutes les synthèses ont été faites dans une boîte à gants et tous les solvants utilisés ont été d'abord dégazés avant d'être introduits en boîte à gants car le composé est sensible à l'air. Nous avons suivi le protocole proposé par S. Nelson (voir partie expérimentale en annexe II.7.1.3) pour isoler, dans un premier temps, le complexe sous la forme d'une poudre polycristalline. Le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est donc synthétisé en deux étapes par formation du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ suivi de l'ajout *in situ* d'un excès de NaCN pour obtenir le complexe final (voir en annexe II.7.1.3, Figure SII.5).

Pour les cristallisations, plusieurs essais de solubilisation ont été faits dans l'eau, le méthanol, l'éthanol où le composé est très soluble, et le diméthylformamide où il est très peu soluble. Différentes méthodes de cristallisation ont aussi été utilisées comme la diffusion lente liquide-liquide dans un tube (avec des diamètres compris entre 0.08 mm et 2 cm), l'évaporation lente ou la diffusion lente vapeur-liquide. Cette dernière méthode a été la plus efficace.

Nous avons obtenu des cristaux par diffusion d'éther, de tétrahydrofurane et de dichlorométhane sur des solutions de méthanol, éthanol et de diméthylformamide de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (voir Tableau II.5). On notera que les cristaux obtenus depuis une solution de méthanol sont différents en forme et en qualité cristalline de ceux obtenus avec le DMF.

Tableau II.5 : Résultats des tests de solvants dans lesquels le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a cristallisé. A droite, une photographie illustrant la méthode de diffusion lente vapeur-liquide.

solution \ vapeur	Ether	Tétrahydrofurane	Dichlorométhane
Méthanol	cristaux	cristaux	cristaux
Ethanol	cristaux	cristaux	-
DMF	cristaux	-	-



Malheureusement, le rendement en cristaux dans le milieu DMF-éther est très faible ne permettant qu'une seule étude cristallographique. Les cristaux obtenus dans le milieu méthanol-éther ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, mesures magnétiques et photomagnétiques.

Dans la suite, nous allons décrire les différentes phases obtenues ainsi que leurs caractérisations magnétiques, optiques et photomagnétiques. Les principales données cristallographiques des différentes phases obtenues sont présentées dans le Tableau II.6, et sont décrites plus en détail dans les paragraphes suivants.

Tableau II.6 : Données cristallographiques des composés $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Composé	$[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ (phase I)	$[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (phase II)	$[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	
Formule	$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_{14}\text{O}_{2.25}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{FeN}_7\text{O}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{N}_{14}\text{O}$	
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	798.54	399.29	780.56	
Couleur	violet foncé	violet foncé	violet foncé	
Taille des cristaux (mm)	$0.15 \times 0.08 \times 0.030$	$0.15 \times 0.08 \times 0.030$	$0.10 \times 0.08 \times 0.08$	
Forme	prisme	prisme	cubique	
Température (K)	150(2)	150(2)	150(2)	270(2)
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique	triclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P-1	P-1
a (Å)	10.809(1)	7.643(1)	7.606(3)	7.617(0)
b (Å)	23.098(1)	23.561(5)	8.396(3)	8.423(0)
c (Å)	15.5077(9)	10.414(3)	14.275(6)	14.324(1)
α (°)	90	90	96.93(2)	96.946(2)
β (°)	94.39(1)	102.90(1)	91.11(2)	90.884(3)
γ (°)	90	90	92.13(3)	91.546(3)
V (Å ³)	3860.4(5)	1828.0(7)	904.1(6)	911.8(4)
Z	1	4	1	1
Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.374	1.451	1.434	1.422
μ (mm^{-1})	0.803	0.847	0.853	0.845
Nr. totale de réflexions	7240	4124	3932	3865
GOF	1.033	1.020	0.999	1.038
R_1	0.0701	0.0716	0.0504	0.0404
wR_2	0.2096	0.1413	0.1073	0.1070

$$R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0| ; wR_2 = \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]^{1/2} ; \text{GOF} - \text{goodness-of-fit on } F^2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$$

II.5.1.2. La forme « hydratée » $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dans une solution de méthanol, les cristaux apparaissant au bout d'une semaine par diffusion d'éther et se présentent sous la forme de prismes violet foncés (Figure II.17). Le spectre IR (Figure SII.6) et l'analyse élémentaire (Tableau SII.2) sont donnés dans la partie expérimentale (II.7.1.3).

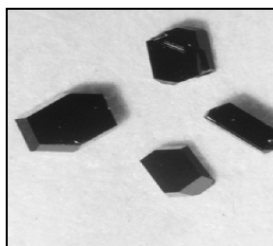


Figure II.17 : Photographie des cristaux $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le cristal mesuré aux rayons X est de taille $0.15 \times 0.08 \times 0.03$ mm.

Remarque : Il faut mentionner que les cristaux doivent être filtrés rapidement de la solution mère car ils se dégradent dans le temps (perte de la cristallinité) en solution et qu'ils sont sensibles à l'air lorsqu'ils sont humides. Aussi la filtration est faite en conditions anaérobiques. En revanche, les cristaux une fois filtrés et secs sont stables à l'air.

Pour la première fois la structure moléculaire du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Tableau II.6, Figure II.20) a été obtenue lors de l'enregistrement de la structure à 150 K sur un monocristal obtenu dans le méthanol.

Nous avons remarqué que les cristaux évoluaient au cours de la collecte. En fait, les derniers clichés de diffraction mesurés après environ huit heures de collecte ne correspondent plus à la maille initiale. Un second enregistrement a donc été fait sur le même cristal après la première collecte. Grâce à cette étude cristallographique sur le même cristal, nous avons obtenu deux structures : l'une $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ appelée *Phase I* et la deuxième $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – appelée *Phase II*.

Dans la *Phase I*, le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec dans l'unité asymétrique 2 complexes de Fe (Figure II.18). Les ions Fe^{2+} (notés Fe1 et Fe1B) se trouvent au centre d'un octaèdre fortement distordu. Le plan équatorial de cet octaèdre est constitué de quatre atomes d'azote du ligand macrocyclique et les longueurs de liaisons Fe-N sont comprises entre 1.836(4) - 2.104(4) Å ce qui est typique d'un ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$. Le cinquième atome d'azote (N7 et N7B) du ligand LN_5 ne se coordine pas à l'ion Fe^{II} ($\text{Fe1} \dots \text{N7} = 3.494(3)$ Å et $\text{Fe1B} \dots \text{N7B} = 3.484(2)$ Å). L'ion Fe^{II} a donc une coordination de six avec deux ligands cyanure axiaux (distances Fe – C comprises entre 1.9492 et 1.959(5) Å avec un angle C2-Fe1-C1 de 171.2(2)° et C2B-Fe1B-C1B de 171.6(2)° pour compléter la sphère de coordination (Figure II.18). Les longueurs de liaisons et les angles les plus représentatifs de ce composé sont récapitulés dans le Tableau II.7.

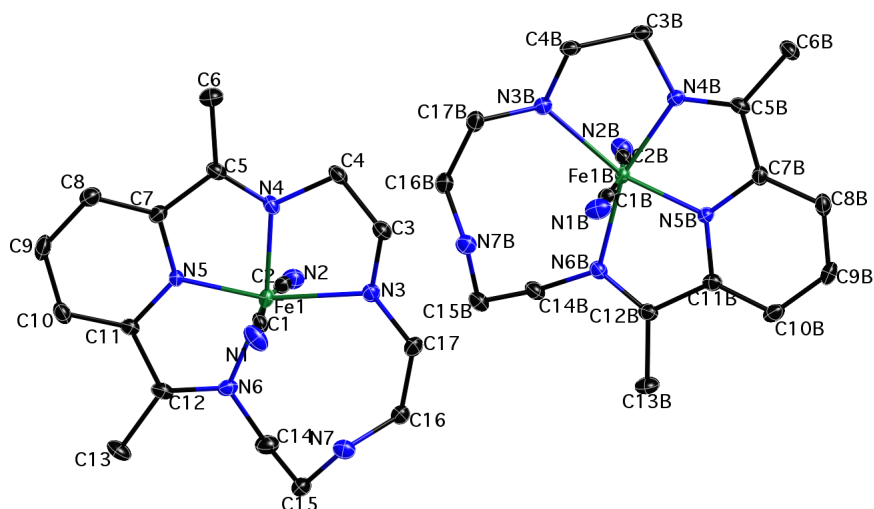


Figure II.18 : Vue de type ORTEP de l'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ (*Phase I*) à 150 K avec l'ion Fe^{II} hexacoordiné (BS). La molécule d'eau et les atomes de hydrogène, sont omis par souci de clarté. Les atomes de Fe, C et N sont indiqués en vert, noir et bleu, respectivement. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés avec une probabilité de 30 %.

Tableau II.7 : Récapitulatif des longueurs de liaisons et angles sélectionnés pour les composés $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mesurés à 150 K.

$[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ (<i>Phase I</i>)				$[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (<i>Phase II</i>)	
Fe1-N3 /Å	2.104(4)	Fe1B-N3B /Å	2.101(4)	Fe1-N3 /Å	2.097(3)
Fe1-N4 /Å	1.892(4)	Fe1B-N4B /Å	1.903(4)	Fe1-N4 /Å	1.901(1)
Fe1-N5 /Å	1.838(4)	Fe1B-N5B /Å	1.836(4)	Fe1-N5 /Å	1.839(4)
Fe1-N6 /Å	2.013(4)	Fe1B-N6 /Å	2.020(4)	Fe1-N6 /Å	2.020(4)
Fe1...N7 /Å	3.494(3)	Fe1B...N7B /Å	3.484(2)	Fe1...N7 /Å	3.506(2)
Fe1-C1 /Å	1.949(5)	Fe1B-C1B /Å	1.959(5)	Fe1-C1 /Å	1.948(5)
Fe1-C2 /Å	1.945(5)	Fe1B-C2B /Å	1.942(5)	Fe1-C2 /Å	1.964(8)
C1-Fe1-C2 /°	171.2(2)	C1B-Fe1B-C2B /°	171.6(2)	C1-Fe1-C2 /°	171.52(19)

Si les atomes du complexe sont bien positionnés, il n'en est pas de même pour les molécules de solvant autour du complexe. En effet, on observe de la densité électronique assez délocalisée entre les molécules (Figure II.19). On peut modéliser cette densité électronique avec des atomes d'oxygène venant de molécules d'eau. Ainsi, l'empilement cristallin (Figure II.19) fait apparaître deux types de chaînes de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, l'une formée par les complexes à base de Fe1 et l'autre par les complexes à base de Fe1B. Des atomes d'oxygène désordonnés sont placés entre les ligands cyanure en position axiale des sphères de coordination des ions Fe. On observe trois types de site : un site très désordonné noté O3 avec trois positions partielles et deux autres notés O1 et O2 moins désordonnés avec seulement deux positions partielles, ainsi les distances entre les positions partielles des oxygènes varient de 1.985 Å à 1.267 Å. Malgré ce désordre et pour comparer les différentes phases entre elles, nous avons regardé en détail les distances N...O qui varient entre 2.885 Å et 4.101 Å, avec des angles N...O...N de 149° et 154° (Figure II.19). L'analyse globale des taux d'occupation de ces oxygènes donne 2.25 molécules H_2O pour 2 sites Fe dans la *Phase I*. Cette *Phase I* évolue en cours de mesures, ce qui explique la difficulté à placer les molécules d'eau et rend impossible la localisation des hydrogènes. La transformation de la *Phase I* vers la *Phase II* est irréversible et reproductible.

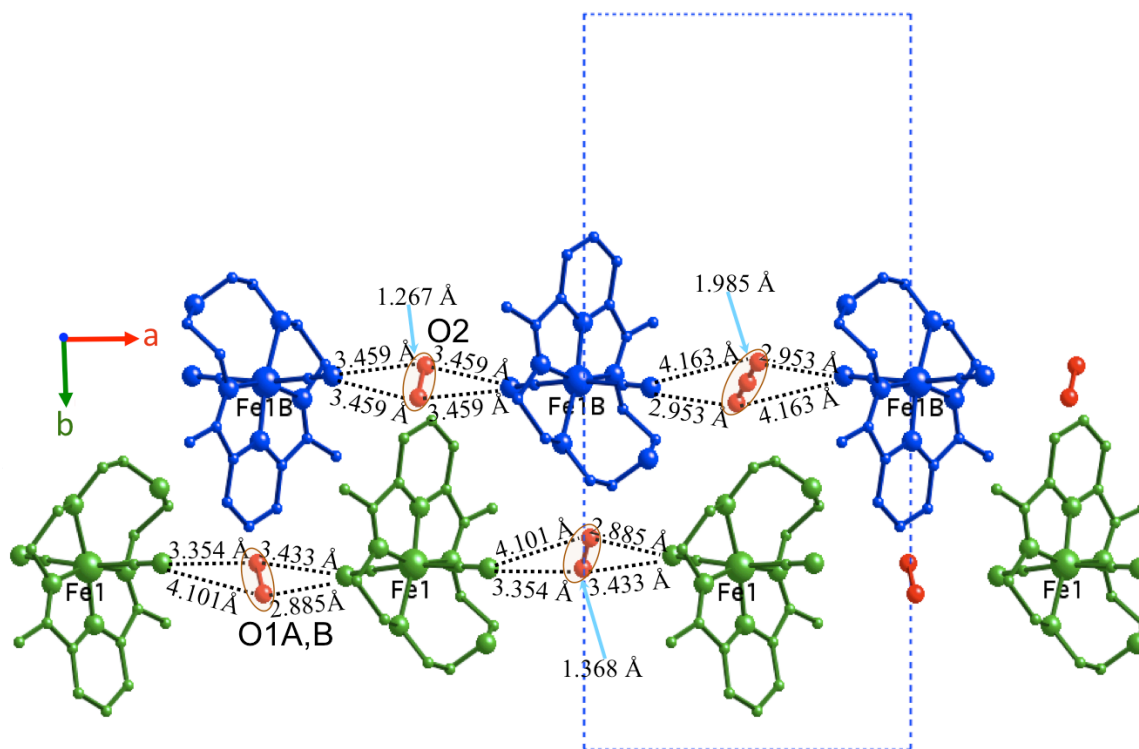


Figure II.19 : Empilement par colonne des molécules dans le réseau de la *Phase I* $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (a,b). Les deux types de chaînes sont représentés en couleur verte et bleue respectivement. Les pointillés représentent l'interaction N...H(O) dans la *Phase I* du complexe. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

Nous avons observé que les paramètres de maille c et a sont inversés et l'un d'entre eux est doublé (Tableau II.6). Ceci suggère que les empilements des complexes est différents dans le composé (voir les Figures II.19 et II.21).

Dans cette *Phase II*, l'unité asymétrique est constituée d'un seul site de Fe^{II} (Figure II.20). Les ions Fe^{2+} se trouvent au centre d'un octaèdre fortement distordu très proche de celui du composé *Phase I*.

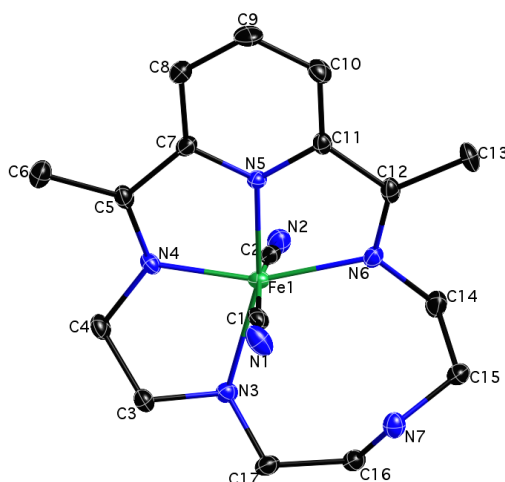


Figure II.20 : Vue de type ORTEP de l'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Phase II*) à 150 K avec l'ion Fe^{II} hexacoordiné (BS). La molécule d'eau et les atomes de hydrogène sont omis par souci de clarté. Les atomes de Fe, C et N sont indiqués en vert, noir et bleu, respectivement. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30 %.

Le plan équatorial de cet octaèdre est constitué du ligand macrocyclique et les longueurs de liaisons Fe-N varient de 1.839(4) à 2.097(3) Å ce qui est typique d'ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$. L'ion Fe^{II} est hexacoordiné avec le cinquième atome d'azote N7 du ligand LN_5 non-coordiné ($\text{Fe}\dots\text{N7} = 3.506(2)$ Å). En position axiales les deux ligands cyanure avec des distances Fe – C égales à 1.948(5) et 1.964(5) Å forment un angle avec l'ion métallique de C2-Fe-C1 de 171.52(19)° (Figure II.20). Les longueurs de liaisons et les angles les plus représentatifs de ce composé sont récapitulés dans le Tableau II.7.

Dans le réseau cristallin de la *Phase II* (Figure II.21) les unités s'empilent dans un seul type de chaîne dans le plan *b,c*. La *Phase II* est donc plus symétrique que la *Phase I*. Les molécules d'eau se positionnent encore entre les ligands cyanures en positions axiales de la sphère de coordination des ions Fe. Dans cette phase, il n'y a plus qu'un seul type de site d'oxygène avec seulement 2 positions occupées chacune à 50 % (Figure II.21). Nous observons que les distances N...O dans la *Phase II* ont des valeurs de 2.838 Å à 2.965 Å et un angle (N...O...N) qui vaut 134.21° à 137.06° tandis que les deux positions des oxygènes O...O sont séparées par 2.128 Å. L'atome d'oxygène est affecté d'un désordre de position avec un taux d'occupation de 0.5.

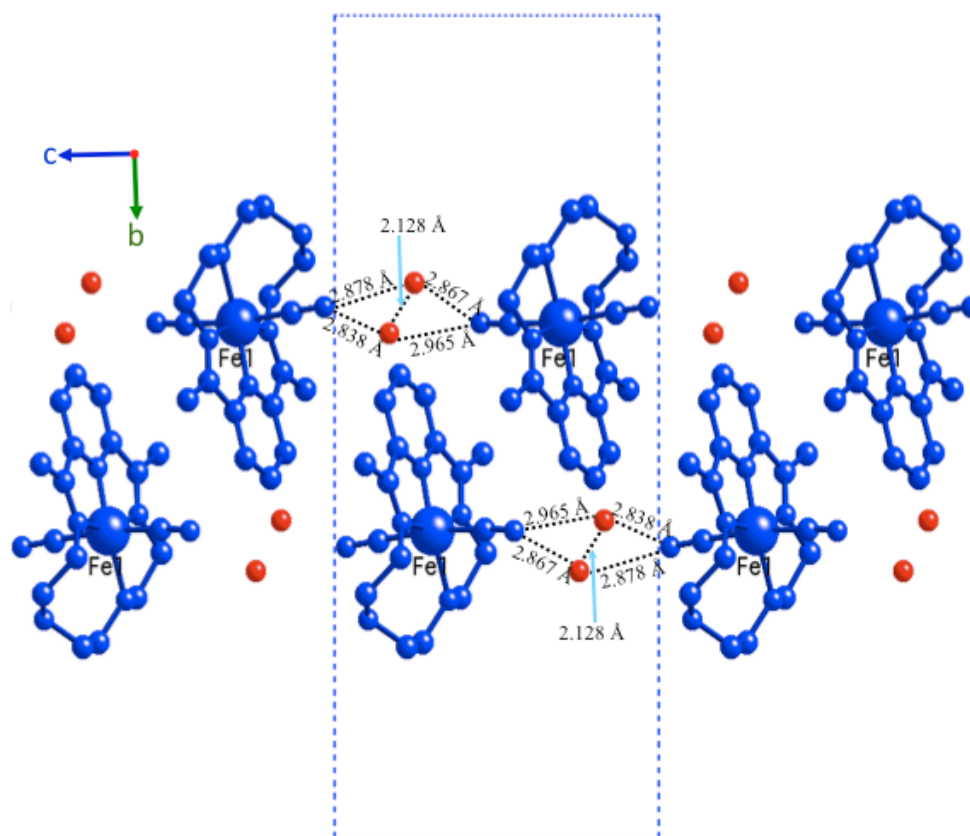


Figure II.21 : Empilement par colonne des molécules dans le réseau de la *Phase II* $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (*b,c*). Les pointillés représentent la vue de l'interaction N...H(O) dans la *Phase II* du complexe. Les chaînes identiques sont représentées avec la même couleur bleue. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

Il faut noter, que le même cristal a été conservé à température ambiante dans de la paratone-N pendant une semaine pour vérifier qu'aucune autre évolution de phase n'a lieu. La maille

cristallographique a donc été vérifiée au bout d'une semaine à différentes températures (150, 250 et 298 K) et correspond à la *Phase II*. Les structures n'ont pas pu être affinées puisque le cristal a perdu en cristallinité dans le temps.

Toutes les études physico-chimiques ont été réalisées sur la *Phase II* qui est la phase thermodynamique stable à l'air, et qui correspond à la phase d'un échantillon polycristallin de ce composé. Pour le prouver une étude rayons X sur poudre a été réalisée à 150 K et donne le diffractogramme tracé en noir (Figure II.22). Le diffractogramme calculé (courbe bleue) à partir de la structure cristalline de la *Phase II* est également représenté sur la Figure II.22. Nous observons que le diffractogramme enregistré sur l'échantillon polycristallin à 150 K est similaire au diffractogramme simulé à partir de la structure cristalline de la *Phase II*.

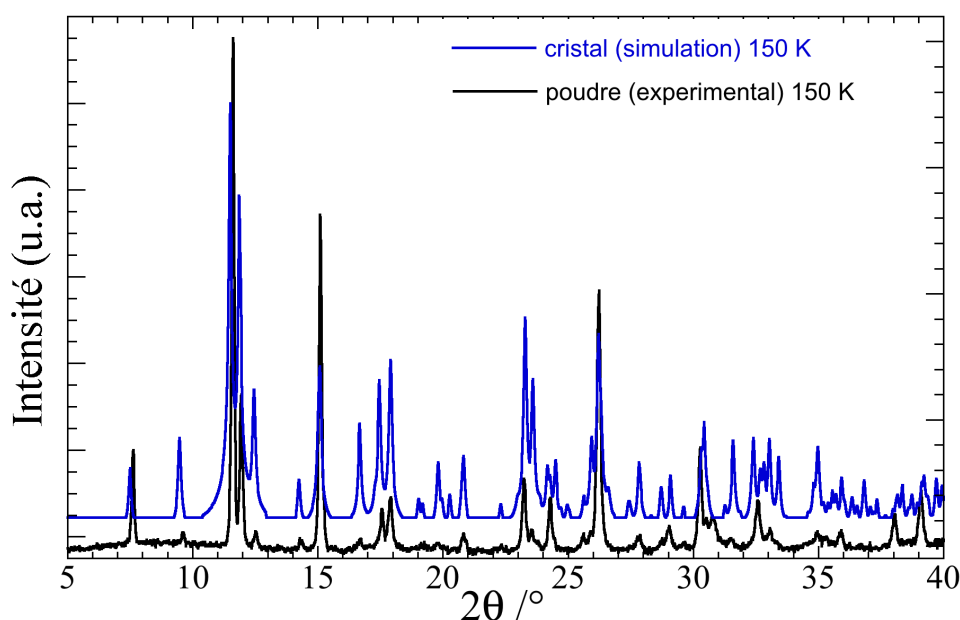


Figure II.22 : Comparaison des diffractogrammes rayons X du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, simulé à partir de l'étude sur monocristal *phase II* enregistrée à 150 K (trait bleu), et obtenu expérimentalement à partir d'un échantillon polycristallin enregistré à 150 K (trait noir).

Pour s'assurer que le composé sous forme polycristalline n'évolue pas en température, nous avons réalisé une étude de diffraction des rayons X sur poudre en température de 110 K jusqu'à 370 K. Sur la Figure II.23 sont représentés les diffractogrammes enregistrés à différentes températures. Aucun changement n'est observé. Donc la structure du composé ne présente pas de changement sur toute cette gamme de température.

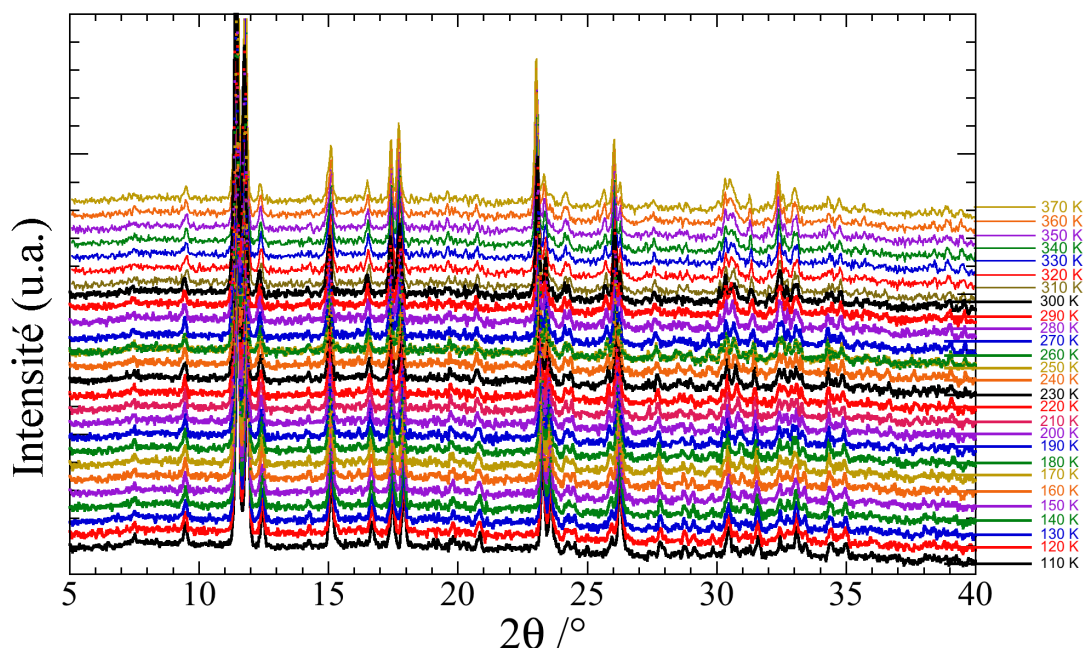


Figure II.23 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous forme polycristalline depuis 110 K à 370 K.

Une analyse thermogravimétrique a également été réalisée sur un échantillon de cristaux (*Phase II*) entre 25 et 500°C avec une vitesse de 5°C/min (Figure II.24). Une première perte de masse se produit entre 110 et 140°C, puis une seconde est observée à partir de 270°C. La perte de masse entre 110 et 140°C est estimée à 4.61 % et correspond au départ d'une molécule d'eau.³² Au-delà de 270°C, nous pouvons observer une nouvelle perte de masse très importante, qui correspond à la dégradation du composé.

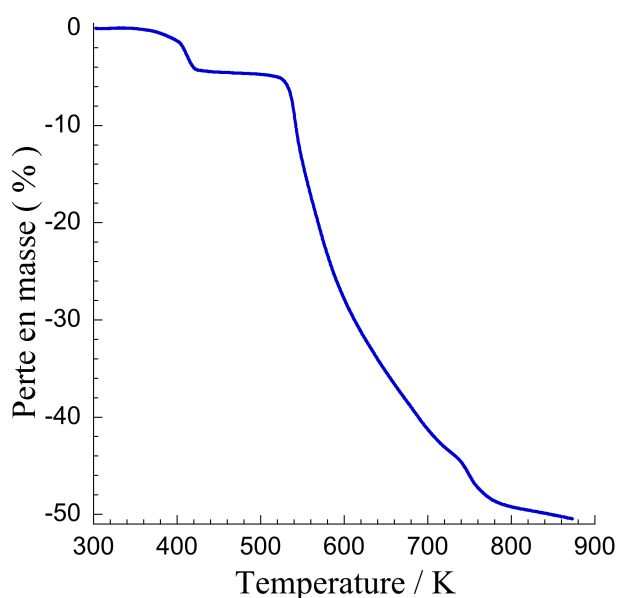


Figure II.24 : Analyse thermogravimétrique du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous forme de cristaux (*Phase II*), 5°C/min.

Donc toutes ces techniques de caractérisation montrent que la *Phase II* du composé est la phase stable (d'un point de vue thermodynamique) lorsque les cristaux sont isolés en boîte à gant et

laissés ensuite à l'air. Aussi toutes les mesures magnétiques et photomagnétiques ont été réalisées sur cette Phase II.

II.5.1.3. La forme « demihydratée » $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Le complexe cristallise par diffusion lente d'éther dans la solution mère de diméthylformamide. Les cristaux apparaissent au bout d'un jour sous la forme de petits cubes de très bonne qualité (taille $0.10 \times 0.08 \times 0.08$ mm) en comparaison avec les cristaux obtenus dans le milieu méthanol-éther. Le rendement assez faible de cette phase n'a permis de faire qu'une seule étude cristallographique. Le spectre IR de cette phase est présenté dans la partie expérimentale (II.7.1.3, Figure SII.7).

Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P-1$. Selon la structure mesurée à 150 et 270 K, le métal est hexacoordiné et le polyèdre de coordination FeN_5C_2 est de type octaédrique distordu (Figure II.25). L'ion métallique est entouré par cinq atomes d'azote dans le plan comme dans les deux autres formes décrites précédemment avec des longueurs de liaisons Fe1-N comprises entre 1.839(4) et 2.097(3) Å ce qu'est typique d'un ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$. L'atome N7 est encore non coordonné et la distance $\text{Fe1} \dots \text{N7}$ est de 3.445(1) Å. Les deux positions axiales sont occupées par les ligands cyanure. Les distances Fe-C1 et Fe-C2 sont de 1.948(5) et 1.964(5) Å, respectivement et l'angle C1-Fe1-C2 est égal à $171.52(19)^\circ$ (Tableau II.8).

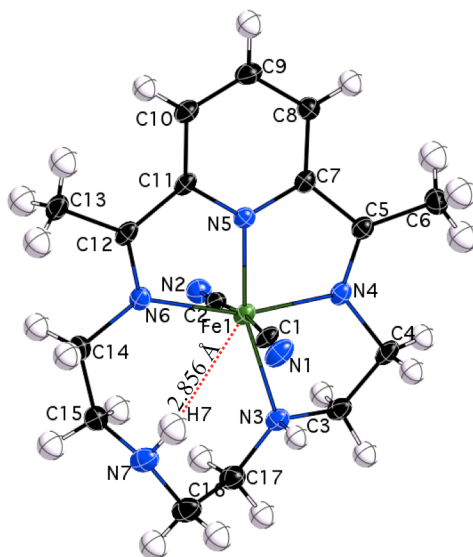


Figure II.25 : Vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. La structure a été enregistrée à 270K. Les atomes de fer, azote, carbone et hydrogène sont représentés en vert, bleu, gris et blanc respectivement. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés avec une probabilité de 30 %.

La structure obtenue étant de très bonne qualité, les atomes d'hydrogène ont été localisés grâce à la structure mesurée à 270 K. Ainsi nous avons observé que la distance entre l'ion Fe^{II} et l'hydrogène H7 vaut 2.835(6) Å, ce qui suppose l'existence d'une interaction assez forte entre ces

deux atomes. Cette interaction peut jouer un rôle important dans le phénomène de conversion de spin du composé (voir plus loin). Les longueurs de liaisons et les angles les plus représentatifs de ce composé sont récapitulés dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 : Récapitulatif des longueurs de liaisons et angles sélectionnés pour le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ mesurés à 270 K.

$[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	
Fe1-N3 /Å	2.097(3)
Fe1-N4 /Å	1.901(4)
Fe1-N5 /Å	1.839(4)
Fe1-N6 /Å	2.020(4)
Fe1...N7 /Å	3.445(1)
Fe1-C1 /Å	1.948(5)
Fe1-C2 /Å	1.964(5)
Fe1...H7 /Å	2.835(6)
C1-Fe1-C2 /°	171.52(19)

Il faut préciser que dans ce cas les cristaux sont stables et n'évoluent pas en fonction du temps. De plus l'arrangement cristallin diffère par rapport aux *Phase I* et *Phase II*. Le plan b,c représenté sur la Figure II.26 montre la formation de paires avec deux complexes et une molécule d'eau. En fait la molécule d'eau occupe deux sites avec un taux d'occupation respectif de 0.5, ce qui fait $\frac{1}{2}$ molécule d'eau par site de Fe.

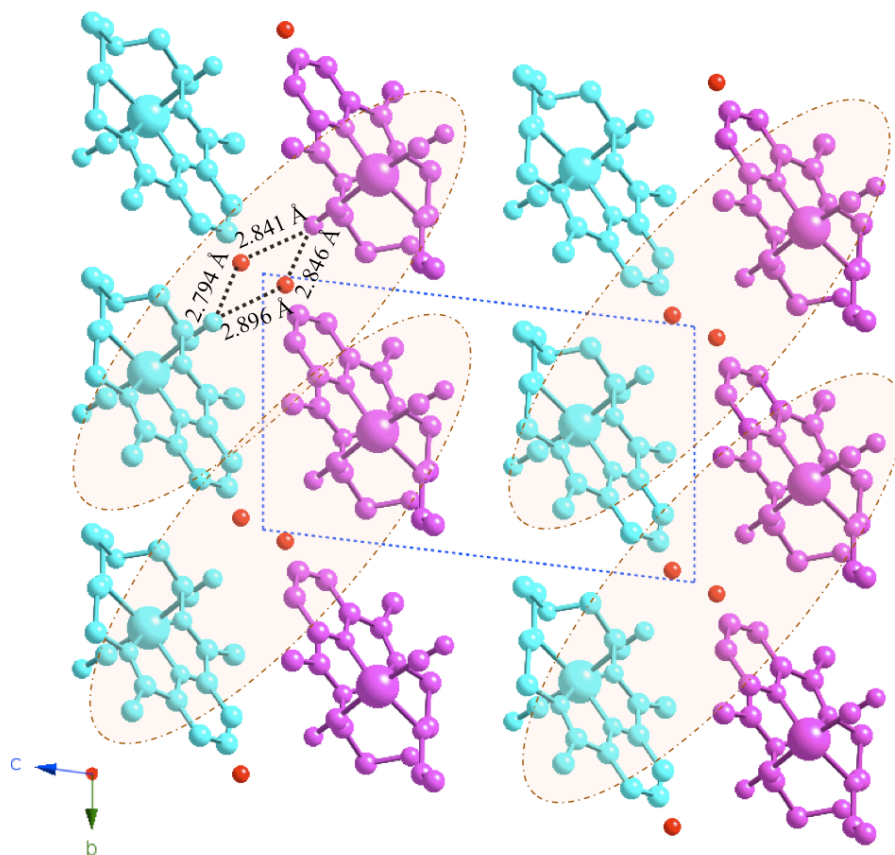


Figure II.26 : Représentation de l'empilement des molécules $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ dans le plan b,c . La structure a été enregistrée à 150 K. Les molécules des Fe^{II} sont représentées en rose et bleu clair pour pouvoir mettre en évidence la formation de dimère. Les ovales orange entourent les dimères.

L'arrangement cristallin présente donc des interactions des ligands CN des complexes avec les molécules d'eau avec des distances N...O = 2.794 Å à 2.896 Å avec un angle (N...O...N) qui vaut 138.145° et une distance O...O de 2.035 Å, formant des paires de complexe (Figure II.26) et non plus des chaînes comme observé dans les *Phase I* et *Phase II* (Figures II.19 et II. 21). Malheureusement, la faible quantité de cristaux isolés lors de la synthèse de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ne nous ont pas permis de réaliser des études physico-chimiques similaires à la *Phase II*.

Dans la suite, nous allons décrire uniquement le comportement magnétique et photomagnétique du complexe dans sa *Phase II*.

II.5.1.4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Phase II*)

Toutes les mesures magnétiques et optiques ont été faites sur le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Phase II*) sous la forme d'un échantillon polycristallin. La réponse magnétique de ce complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous la forme du produit χT à 10000 Oe en fonction de la température est représentée en rouge Figure II.27. Le produit χT avant irradiation est quasiment égal à zéro sur tout le domaine de température étudié (1.8 - 300 K), indiquant que le composé est diamagnétique ($S = 0$) sur cette plage de température. Nous avons ensuite réalisé des mesures photomagnétiques sur des échantillons sous la forme de poudre et de cristaux broyés.

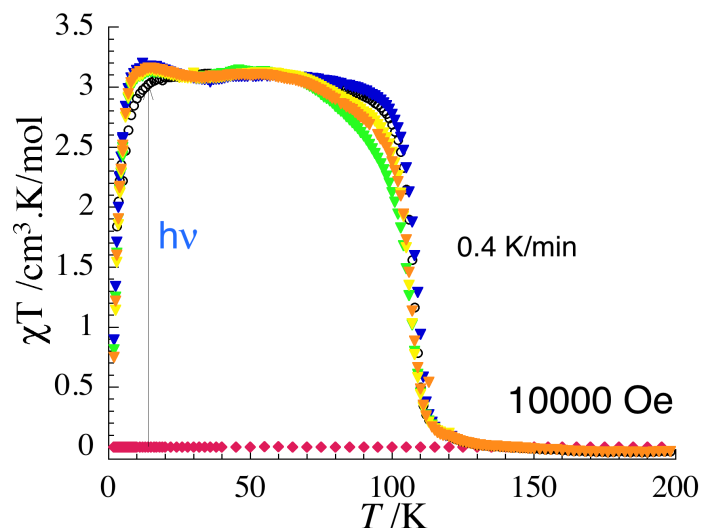


Figure II.27: Représentation des données magnétiques χT vs T , du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 10000 Oe : ◆ sur monocristaux broyés avant irradiation ; ○ sur poudre (après irradiation par une lumière blanche, 7 h, $P = 20 \text{ mW/cm}^2$) ; ▼ sur monocristaux broyés (après irradiation par une lumière blanche, 14 h, $P = 20 \text{ mW/cm}^2$) ; ▼ sur monocristaux broyés (après irradiation à $\lambda = 385 \text{ nm}$, 8h, $P = 100 \mu\text{W/cm}^2$) ; sur monocristaux broyés (après irradiation à $\lambda = 460 \text{ nm}$, 14h, $P = 20 \text{ mW/cm}^2$) ; ▼ sur monocristaux broyés ($\lambda = 540 \text{ nm}$, 16h, $P = 4.3 \text{ mW/cm}^2$).

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID couplé à différentes sources lumineuses. L'échantillon sous forme de poudre polycristalline est lentement refroidi à basse température dans le noir puis a été irradié à plusieurs longueurs d'ondes pendant des temps variables

et à différentes puissances (Figure II.27). Dans tous les cas, nous observons à 10 K une augmentation significative du produit χT qui passe à des valeurs entre 3 et $3.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Cet effet photo-induit correspond à une conversion de spin de l'ion Fe^{II} par effet LIESST avec le passage d'un état BS ($S = 0$) à l'état HS ($S = 2$). Après avoir stoppé l'excitation lumineuse, lors de la remontée en température à la vitesse de 0.4 K min^{-1} , la relaxation de l'état haut spin (HS) vers l'état fondamental bas spin (BS) est observée à environ 110 K. Ces données sont en bon accord avec les mesures effectuées par J. Sánchez-Costa.³² Nous avons également montré que cet état métastable HS photo-induit pouvait être partiellement dépeuplé par effet dit *reverse-LIESST* sous irradiation à 10 K avec une diode à $\lambda = 950 \text{ nm}$, (16 h, 135 mW/cm^2) Figure II.28. A notre connaissance, cet effet *reverse-LIESST* n'a jamais été reporté pour ce complexe.

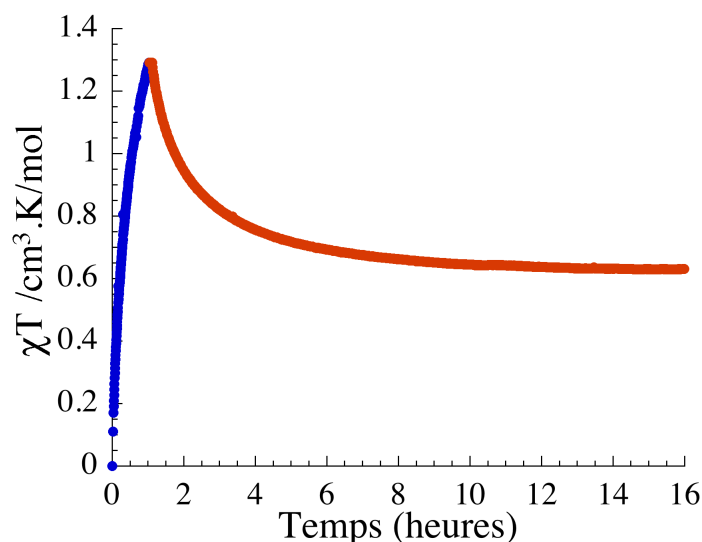


Figure II.28 : Représentation de l'évolution du produit χT au cours de la photo-irradiation (BS→HS) lors de l'excitation avec une irradiation à $\lambda = 460 \text{ nm}$ ($100 \mu\text{W/cm}^2$ pendant 1 h, en bleu) suivi d'une désexcitation (HS→BS) à 10 K avec le filtre $\lambda = 950 \text{ nm}$ (135 mW/cm^2 , pendant 16 h, en rouge).

II.5.1.5. Réflectivité optique

En complément, nous avons également réalisé une étude par réflectivité optique dans le domaine 400-1000 nm sur un échantillon de cristaux broyés. Ici, nous avons utilisé une lumière blanche (lampe Leica, $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$), et le spectre optique a été enregistré à différentes températures. Les mesures de réflectivité optique ont été réalisées suivant deux protocoles.

- Le protocole 1 consiste à suivre l'évolution du spectre de réflectivité absolue pendant un cycle de température ($290\text{K} \rightarrow 10\text{K} \rightarrow 290\text{K}$, vitesse 4K/min) à faible puissance d'irradiation. Ce protocole nous permet de voir si un composé est photosensible ou non.

- Le protocole 2 est plus proche des mesures de photomagnétisme. Le composé est refroidi dans le noir, puis excité à l'aide d'une lumière blanche à 10 K pour obtenir une courbe de population de l'état photo-induit (ou courbe de photoexcitation). Ensuite le composé est réchauffé et maintenu sous irradiation très faible pour étudier l'état photo-induit et sa relaxation.

La Figure II.29 représente les spectres obtenus lors du protocole 1. A 280 K, le spectre est composé de plusieurs bandes vers 510, 530, 765 et 850 nm. En dessous de 850 nm, la réflectivité absolue est inférieure à 0.2 montrant que le composé absorbe beaucoup dans cette gamme de longueur d'onde.

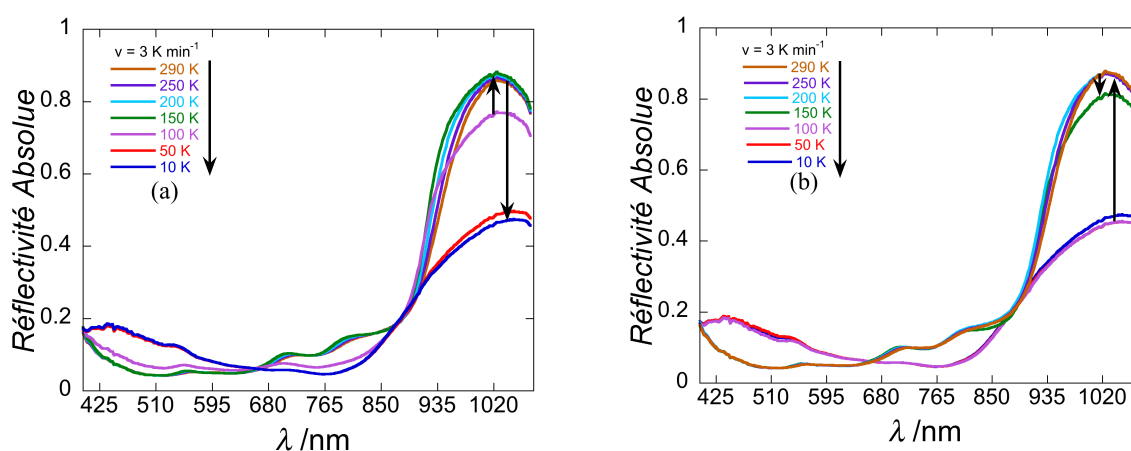


Figure II.29 : Représentation graphique de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pendant un cycle de température a) de 290 à 10 K et b) de 10 à 290 K sous une lumière blanche à $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$.

Ceci est en accord avec la couleur bleue foncée du composé. Nous notons des variations importantes de réflectivité quand le composé est refroidi à la vitesse de 4 K min^{-1} depuis la température ambiante jusqu'à 10 K. On observe deux domaines de température où la réflectivité évolue de façon différente : un domaine "haute température" de 120 à 300 K où les spectres évoluent peu puis un domaine basse température ($T < 120 \text{ K}$) où les spectres sont modifiés avec une réflectivité plus faible en dessous de 680 nm et plus élevée au dessus de 680 nm. Ainsi sous l'effet d'une irradiation blanche, le composé devient plus absorbant dans le domaine 650-850 nm et moins absorbant en dessous de 680 nm. Pour bien visualiser ces changements, il est pratique de représenter la réflectivité optique à une longueur d'onde choisie en fonction de la température (Figure II.30). Nous avons choisi de nous placer à 700 nm, (notée par la suite R_{700}). Nous observons que R_{700} présente des variations thermiques importantes. Ainsi, lors de la première descente en température, R_{700} (courbe bleue) augmente faiblement jusqu'à 120 K, puis diminue fortement pour atteindre une valeur de 0.057 vers 50 K, et enfin reste stable jusqu'à 10 K.

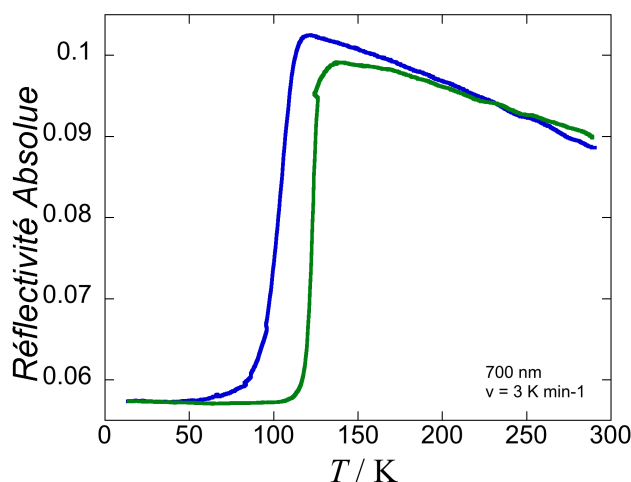


Figure II.30: Représentation de la réflectivité absolue à 700 nm sous lumière blanche de $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$; a) en fonction de la température à 700 nm : la descente en température (3 K min^{-1}) ; la remontée en température (3 K min^{-1}).

Quand la température réaugmente (courbe verte) R_{700} suit une variation analogue : la réflectivité est stable jusqu'à 110 K, augmente fortement jusqu'à 140 K, puis diminue faiblement jusqu'à température ambiante. La comparaison des courbes bleue et verte fait apparaître une hystérèse dans le domaine 100 K – 120 K. Lors de la descente en température, on peuple l'état photo-induit, et lors de la remontée en température, cet état relaxe. La présence d'une hystérèse dans le domaine 70 - 120 K peut s'interpréter par des phénomènes dynamiques de changement d'états électroniques induits par la lumière. Cette expérience montre l'existence d'un état photo-induit à basse température cohérent avec les expériences réalisées par Costa.³²

Pour compléter ces mesures, nous avons réalisé ensuite le deuxième protocole. L'échantillon est refroidi dans le noir et est excité à l'aide d'une lumière blanche à basse température.

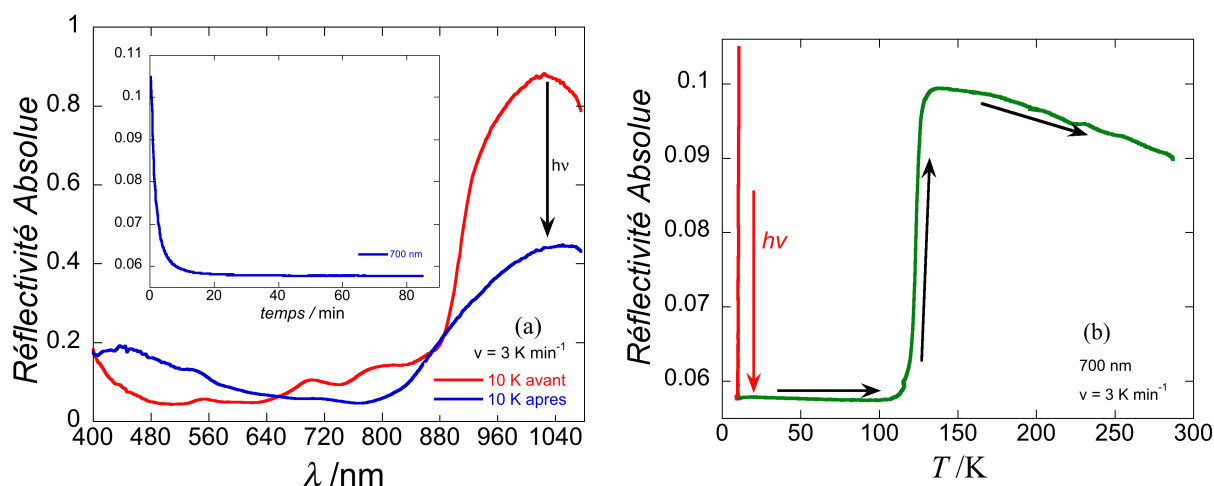


Figure II.31 : a) Représentation des spectres avant et après irradiation à 10 K ; b) L'évolution de la réflectivité absolue en mode descente rapide (en noir) puis l'excitation à 10 K pendant 1.5 heure (b,encart); le retour en température (3 K min^{-1}) après l'irradiation.

Nous obtenons ainsi la courbe de photoexcitation (Figure II.31a, encart) et les deux spectres à 10 K mesurés (Figure II.31a) au début de l'excitation puis au moment où la réflectivité absolue atteint la saturation (état dit photo-stationnaire). Ensuite l'échantillon toujours sous irradiation est remonté en température et nous obtenons la variation thermique de R_{700} (Figure II.31b, courbe verte). Cette courbe est exactement superposable à la courbe verte de la Figure II.30.

En résumé, les études photomagnétiques et optiques du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ montrent que le composé présente un changement d'état à basse température qui s'accompagne d'un changement de couleur. Cet état photo-induit maintenu sous lumière blanche relaxe entre 100 - 120 K.

II.5.2. Le précurseur moléculaire $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aujourd'hui, il existe plusieurs articles décrivant la synthèse et les propriétés du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LN_3O_2 : 3,12,18-Triaaza-6,9-dioxabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),14,16-triène) mais la première description de ce composé date des travaux de Nelson et al. en 1986 sans détail sur la structure cristalline.³⁰ Ce dernier observe un phénomène de transition de spin et la possibilité de piéger l'état thermo-induit par le refroidissement rapide du composé. Concernant la structure moléculaire, Nelson suppose que cette transition de spin est accompagnée d'un passage d'un environnement bipyramide pentagonal où le métal est heptacoordiné à un environnement octaédrique où le métal est hexacoordiné.

Cette étude est complétée plus tard par E. König et al.³³ qui confirme l'hypothèse de la géométrie de la sphère de coordination de l'ion Fe^{II} proposée par S. Nelson par des études Mössbauer et magnétiques.

En 2001, la première structure cristallographique du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 270 K est reportée par le groupe du Prof. O. Sato.³¹ D'une part, les auteurs indiquent des problèmes d'affinement des paramètres atomiques qui selon eux justifie le groupe d'espace non centrosymétrique Cc . Les auteurs ont aussi montré que l'état BS peut être photo-exité en l'irradiant à 15 K avec le laser $\lambda = 850 \text{ nm}$, $P = 0.3 \text{ mW/cm}^2$.³⁴

Ces études ont été reprises et complétées le groupe de J. F. Létard au cours des thèses de J. Sanchez-Costa et F. Le Gac.^{32,35} Le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé selon le protocole de S. Nelson et al. La structure collectée à température ambiante montre que le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$,³⁶ et non Cc comme cela ont été publié par l'équipe du prof. O. Sato.³¹

J. Sánchez-Costa a étudié pour la première fois les conséquences d'une modification de coordinence durant le changement d'état de spin du complexe en enregistrant les structures cristallographiques à des températures choisies en fonction du diagramme de phase établi par les mesures magnétiques en température. A haute température, le composé est dans la phase A haut spin

où le complexe est heptacoordiné. A basse température, le composé peut se trouver soit dans l'état **B**, soit dans l'état **C** selon la vitesse de refroidissement (Figure II.32). J. Sánchez-Costa a également déterminé par calorimétrie et des mesures magnétiques que le passage de **A** vers **B**, soit **A** vers **C** était principalement conditionné par la vitesse de refroidissement, mettant ainsi en lumière la présence de deux vitesses limites qui dictent le taux de conversion du complexe à basse température. Si la vitesse de refroidissement est supérieure à 3 K min^{-1} , il a observé la formation de la phase **B** uniquement. Si la vitesse de refroidissement est inférieure à 1 K min^{-1} , il observe la formation de la phase **C** uniquement. Une vitesse intermédiaire conduit à un mélange des deux phases **B** et **C**. De plus, ces résultats ont démontré qu'après un premier cycle comprenant un passage dans la phase bas spin **B**, le complexe atteindra à basse température depuis la phase **A** la phase **C**, et ce quelle que soit la vitesse de refroidissement. Cependant, après un délai d'attente à température ambiante de 10 heures, le complexe retrouve son comportement original et peut à nouveau être placé par refroidissement rapide dans la phase **B**.

Puis, F. Le Gac a pu mettre en évidence la "rupture" de liaison métal ligand (Fe – O) de façon réversible à l'état solide, conduisant à un changement de coordinence du complexe métallique.

a)

Phase	T(K)	Etat	Coordinence	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
A	300	HS	7	C2/c	17,326(5)	12,054(5)	10,125(5)	116,27(1)	1896,2(13)
B	120	BS	6	P2 ₁ /c	10,624(4)	11,916(4)	14,676(5)	105,08(5)	1793,91(11)
C	120	HS/BS	7/6	C2/c	33,886(3)	22,822(3)	20,672(2)	113,99(9)	14064,6(5)
E	100	HS	7	C2/c	17,121(5)	11,965(5)	10,015(8)	115,78(5)	1847,4(51)
E'	111	HS	7	C2/c	16,825(5)	11,947(5)	10,213(5)	116,05(5)	1847,51(13)
D	5	HS	?	?	16,984(9)	11,900(4)	10,343(7)	115,45(8)	1887,5(10)
F	119	HS	?	?	19,98(2)	11,94(4)	16,85(2)	113,15(8)	3698,0(6)

b)

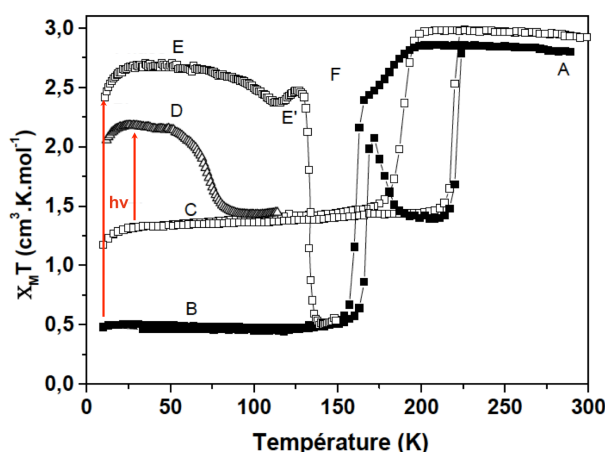


Figure II.32 : Bilan récapitulatif des différentes phases structurales et magnétiques observées pour le complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) diagramme récapitulatif des phases du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁵ adapté par nous.

Ceci a pu être confirmé par l'enregistrement de phases structurales par diffraction des rayons X sur monocristal à différentes températures (Figure II.32a). Toutes les phases composant le diagramme de phase du complexe (Figure II.32b) n'ont pu être pleinement caractérisées d'un point de vue structural.

Néanmoins, ces modifications structurales n'ont fait qu'illustrer l'importance de l'analyse structurale pour élucider complètement les propriétés magnétiques de ce complexe. L'ensemble des résultats sur ce composé est résumé sur la Figure II.32.

Ces expériences ont pu mettre en avant le caractère fondamentalement différent des phases impliquées dans le diagramme :

- la phase **A** ou phase haute température
- la phase **B** ou phase basse température cinétique obtenue par refroidissement rapide (90 K/min).
- la phase **C** ou phase basse température thermodynamique obtenue par refroidissement lent (0.4 K/min).
- les phases **D**, **E** formées après irradiation depuis les phases **C** et **B**, respectivement
- la phase **E'** obtenue à partir d'une trempe à 90 K suivi par une augmentation lente jusqu'à 111 K. IL faut noter que les phases **D**, **E** et **E'** diffèrent très peu de la phase **A** (Figure II.32a).
- la phase **F** est obtenue depuis la relaxation de la phase **E**. Cette phase est discutée comme une « anomalie structurale inexplicables » (Figure II.32).

II.5.2. Synthèse et étude cristallographique de $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

La synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été réalisée en deux étapes selon la procédure décrite par S. Nelson³⁰ (voir annexe II.7.1.4 les Figure SII.8). Nous avons légèrement adapté la cristallisation afin d'obtenir des cristaux de bonne qualité. Les monocristaux ont été obtenus de la façon suivante : avant de filtrer la solution à la dernière étape du protocole décrit par S. Nelson et al., la solution est mise au réfrigérateur pendant 12 heures ($T = 4^\circ\text{C}$). Après une filtration sous vide, on récupère les monocristaux de couleur noir-violet de taille comprise entre 0.1 et 0.7 mm d'épaisseur. Le complexe de Fe^{II} avec ce type de ligand macrocycle LN_3O_2 a une bande fine et peu intense en Infra-Rouge à $\bar{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ (II.7.1.4, Figure SII.9) quand l'ion est à l'état HS comme mentionné dans la publication de Nelson.³⁰

Les cristaux obtenus ont été étudiés par diffraction de rayons X sur monocristal à 293 K (Figure II.33). Le complexe cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$, l'ion Fe^{II} est hepta-coordiné, ceci en bon accord avec celle déterminée par Dr. P. Guionneau et al. à température ambiante.³⁶ Une molécule d'eau par complexe moléculaire participe à l'arrangement cristallin via des interactions du type $\text{N} \dots \text{O}$ (Figure II.33b) : $d(\text{N} \dots \text{O}) = 2.841 - 2.915 \text{ \AA}$ et $(\text{H})\text{O} \dots \text{O}(\text{H})$ de $2.149 \text{ \AA}$ avec un angle $(\text{N} \dots \text{O} \dots \text{N})$ de 135.76° formant ainsi des chaînes.

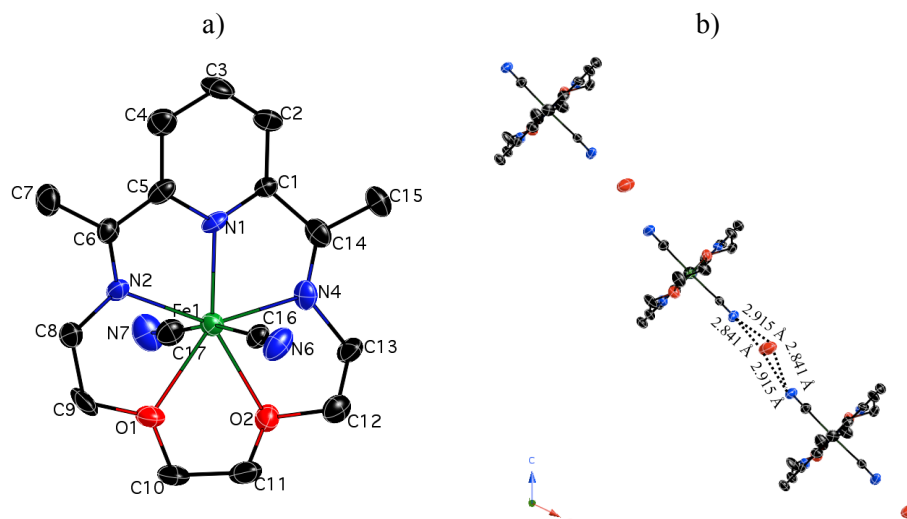


Figure II.33 : a) Vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) Représentation de l'empilement des molécules $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le plan (a,c) . La structure a été enregistrée à 293(2) K. Les atomes de fer, azote, carbone et oxygène sont représentés en vert, bleu, gris et rouge, respectivement. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés avec une probabilité de 30 %.

On remarque que l'arrangement structural du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ via des interactions du type $\text{N} \dots \text{O}$ rappelle celui observé dans la *Phase II* du composé de type $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II.5.2.2. Propriétés magnétiques

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude des propriétés de SCO du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ a conduit à des résultats complexes, assez différents et souvent contradictoires. Nous avons donc souhaité réétudier les propriétés magnétiques du composé pour essayer de mieux comprendre son comportement.

A température ambiante, la phase A est caractérisée par la valeur de $\chi T = 6.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour 2 sites de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ par maille comme le montre la Figure II.34a. En descendant la température à la vitesse de 0.4 K min^{-1} , la valeur du produit χT reste inchangée jusqu'à 200 K, où une chute se produit jusqu'à $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Cette valeur met en évidence qu'un ion sur les deux transite de l'état HS vers l'état BS pour former la phase C (HS : BS). La Figure II.34a compare le comportement magnétique du premier cycle thermique avec le cycle suivant, montrant un phénomène d'hystérèse thermique. Le comportement magnétique entre le premier et le deuxième cycle thermique reste inchangé, à conditions que la vitesse de chauffage et de refroidissement soient constante, et que les cycles thermiques soient effectués sans interruption. Cependant, la vitesse de refroidissement a un effet crucial sur la nature de l'état de spin du composé à basse température comme l'illustre la Figure II.34b. En effet, il est très facile de piéger l'état HS (phase A) quand on refroidit rapidement le composé (100 K min^{-1}). Dans le domaine basse température ($T < 30 \text{ K}$), la diminution de la valeur

magnétique est attribuée à la levée de dégénérescence en champ nul (ZFS) des ions $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ (Figure II.35a).

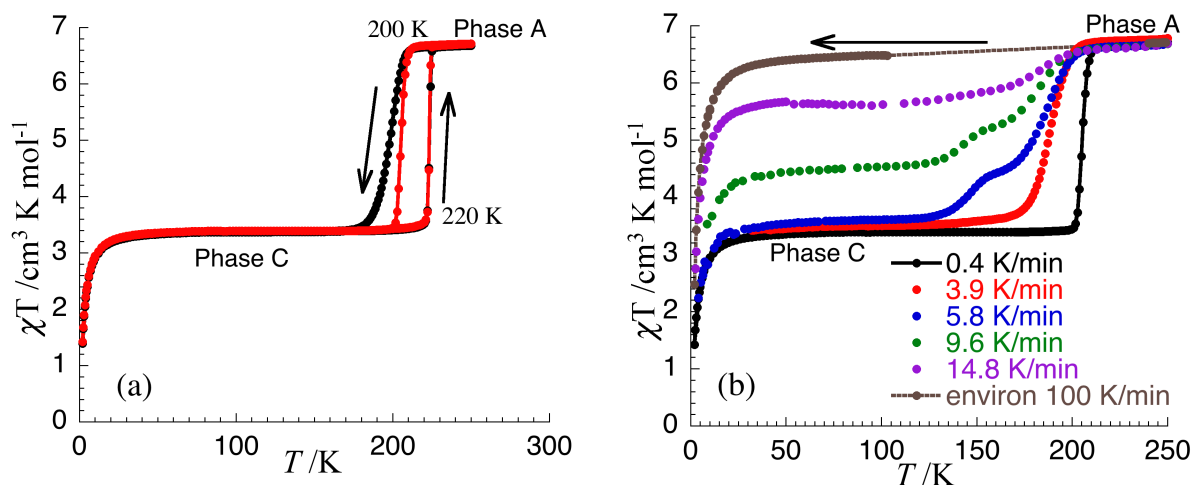


Figure II.34 : a) Représentation du produit χT vs T du premier cycle thermique (5000 Oe, 0.4 K/min fixe en noir) ; deuxième cycle thermique (5000 Oe, 0.4 K/min fixe en rouge) ; b) Réponse magnétique χT vs T à 5000 Oe mesuré à différentes vitesses.

Quand on utilise des vitesses de refroidissement plus lentes, les valeurs de χT sont comprises entre 3 et $6.7 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, ce qui indique que nous stabilisons un mélange de phases en jouant sur la vitesse de refroidissement.

Nous avons pu également obtenir pour la première fois une nouvelle phase dont la valeur de χT proche de zéro correspond à deux ions $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$, soit la phase **B**. Pour obtenir la phase **B** sans résidus de la phase **C** (comme observé dans les travaux de J. Sánchez-Costa),³² nous avons piégé l'état **A** en refroidissant rapidement le composé (100 K min^{-1}), puis réchauffé le composé à 155 K. Après environ 3 heures à 155 K le composé est refroidi de nouveau. Nous obtenons ainsi l'état (BS : BS), avec un χT proche de zero (Figure II.35a).

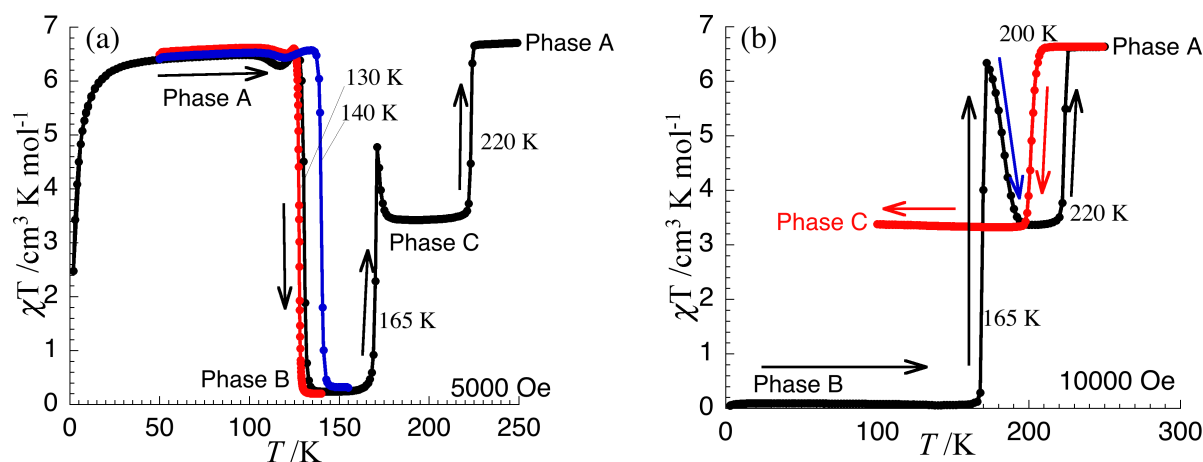


Figure II.35 : Représentation de la réponse magnétique a) lors de la remontée en température de la phase **B** obtenue avec la vitesse de chauffage 0.2 K min^{-1} (rouge) ; 2 K min^{-1} (bleu) ; ensuite avec 0.4 K min^{-1} (noir) ; b) pendant un cycle thermique après préparation de la phase **B** avec la première montée en température (courbe noire), suivie du refroidissement (courbe rouge).

La courbe en noir (0.4 K min^{-1}) montre qu'une fois la phase **B** formée, elle est stable jusqu'à 160 K. Puis une première transition thermique est enregistrée ($T_{1/2} \uparrow = 165 \text{ K}$) suivie d'une diminution du signal à 175 K où l'on retrouve une valeur de $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, correspondant à la phase **C** (HS : BS). La phase **C** reste stable jusqu'à 220 K. Enfin, une seconde transition se produit, ($T_{1/2} \uparrow \uparrow = 220 \text{ K}$) pour finalement conduire à la formation de la phase **A** (Figure II.35a et b). Si l'échantillon est refroidi de nouveau (courbe en rouge de la Figure II.35b), nous retrouvons la transition $A \rightarrow C$ à $\sim 200 \text{ K}$, la phase **C** à plus basses températures comme attendu.

Donc trois états ont été identifiés ainsi que les différentes façons de les obtenir. En s'inspirant des travaux de M. Kosaka et al., M. Sorai et des travaux de O. Jeannin et al.,³⁷ nous nous proposons de discuter de ces différentes transitions de phase au moyen d'un diagramme des potentiels chimiques des différents états (Figure II.36).

Dans les diagrammes représentés sur la Figure II.36a et b, sont expliquées les conditions d'observation et de préparation de ces 3 états.

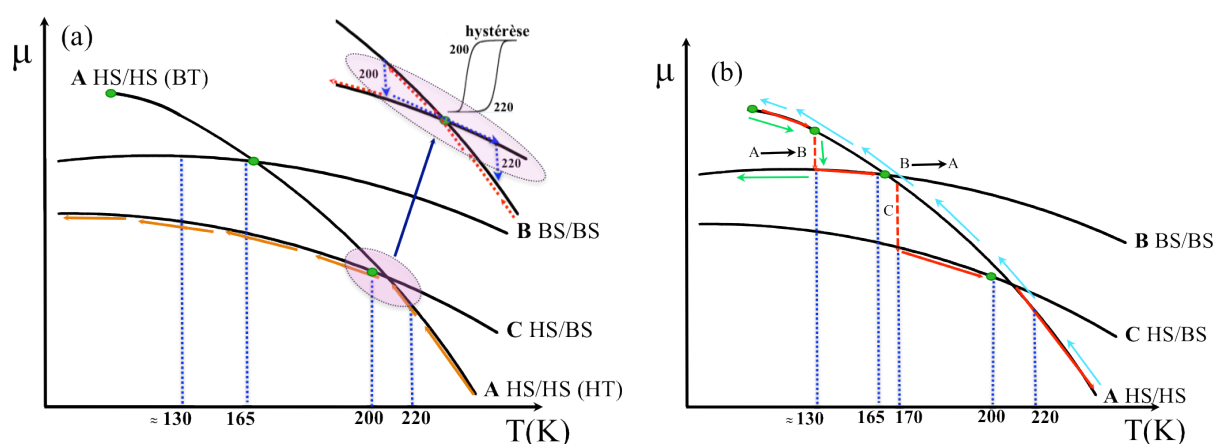


Figure II.36 : Représentation schématique du potentiel chimique de chaque phase en fonction de la température. Les 3 phases sont représentées par une courbe différente. a) Les traits orange représentent le comportement thermodynamique de la phase **C** lors de la descente en température de 0.4 K/min^{-1} ; Les points verts illustrent les points de croisement lors de la trempe de la phase **A** ; En encart est représenté le phénomène d'hystérèse lors de la transition $A - C$; b) Les flèches bleu clair indiquent la trempe de la phase **A**. Les flèches vertes représentent la préparation de la phase **B**. Les traits rouges pointillés interprètent la dynamique existant entre les phases lors d'une remontée en température de 0.4 K min^{-1} après avoir formé l'état **B**.

Commençons par décrire les phases thermodynamiques, c'est-à-dire celles de potentiels chimiques les plus bas.

- l'état **A** (HS : HS) est l'état thermodynamique à haute température ($HT > 200 \text{ K}$, Figure II.36a).
- l'état **C** (HS : BS) est l'état thermodynamique à basse température ($T < 200 \text{ K}$, Figure II.36a).

Il est observé en refroidissant le composé à 0.4 K min^{-1} (chemin indiqué par les flèches marron clair Figure II.36a) depuis la phase **A** (HT). Il est facile de piéger l'état **A** à basse température par un refroidissement rapide ($\sim 100 \text{ K min}^{-1}$). Sur le diagramme (Figure II.36b) la trempe est représentée par

le chemin indiqué avec des flèches bleu clair qui croise les deux états **C** et **B**. Lors de la remontée en température, on observe d'abord le passage vers l'état **B** (130 K) puis le passage vers l'état **C** (165 K).

- l'état **B** (BS : BS) est un état métastable. Pour générer cet état il faut suivre deux chemins :

- 1) Piéger la phase **A** en refroidissant rapidement le composé (100 K/min^{-1})
- 2) Réchauffer l'échantillon à 155 K, suivi par un refroidissement après environ 3 heures à 155 K (Figure II.36b, flèches verts). Ainsi nous obtenons à basse température l'état **B** (BS : BS).

Ensuite cet état **B** lors de la remontée en température, relaxe vers des états à plus bas potentiel chimique : d'abord l'état **C** à 165 K puis l'état **A** à 220 K (HT) (Figure II.36b, flèches rouges). Ce chemin décrit exactement la courbe noire sur la Figure II.35b. Il est important de noter que l'état **B** pur n'avait jamais été observé dans les études antérieures. Nous avons donc mis en évidence le moyen pour l'obtenir.

La présence des transitions de phases de premier ordre entraîne le phénomène d'hystérèse thermique lié à l'existence de deux phases en équilibre avec la présence d'une barrière énergétique qui les sépare. Ainsi, le phénomène d'hystérèse thermique observé dans le domaine de température 200 - 220 K à la transition $A \longrightarrow C$ est schématisé par les flèches rouge et bleu, en zoom sur le diagramme (Figure II.36a). Ainsi, le ralentissement de la vitesse de refroidissement depuis la phase **A** (HT) favorise la formation de la phase **C** vers 200 K, au détriment de la phase **A** (BT). Ceci correspond bien aux expériences menées (Figure II.34a) et est typique d'une transition de phase du premier ordre où des effets cinétiques vont gouverner la largeur de l'hystérèse.

II.5.2.3. Réflectivité optique

Les mesures de réflectivité optique en fonction de la température sur un échantillon de cristaux broyés a permis de retrouver les trois états **A**, et **B**, **C** étudiés par les mesures magnétiques. Cette étude a été réalisée dans le domaine 400 - 1000 nm. Nous avons utilisé une lumière blanche (lampe LEICA) et les spectres optiques ont été enregistrés à différentes températures. Comme pour le précurseur à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, nous avons utilisé les deux protocoles décrits dans le paragraphe précédent II.5.1.5.

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pendant un cycle de température ($290\text{K} \rightarrow 10\text{K} \rightarrow 290\text{K}$) à faible puissance d'irradiation. La Figure II.37 représente l'évolution de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, le composé présente des variations importantes de réflectivité en dessus de 700 nm quand il est refroidi depuis la température ambiante jusqu'à 10 K. Dans le domaine 750 - 1000 nm, deux régimes de température peuvent être distingués : un domaine haute température de 120 à 300 K où la réflectivité augmente et un domaine basse température ($T < 120\text{ K}$) où la réflectivité diminue.

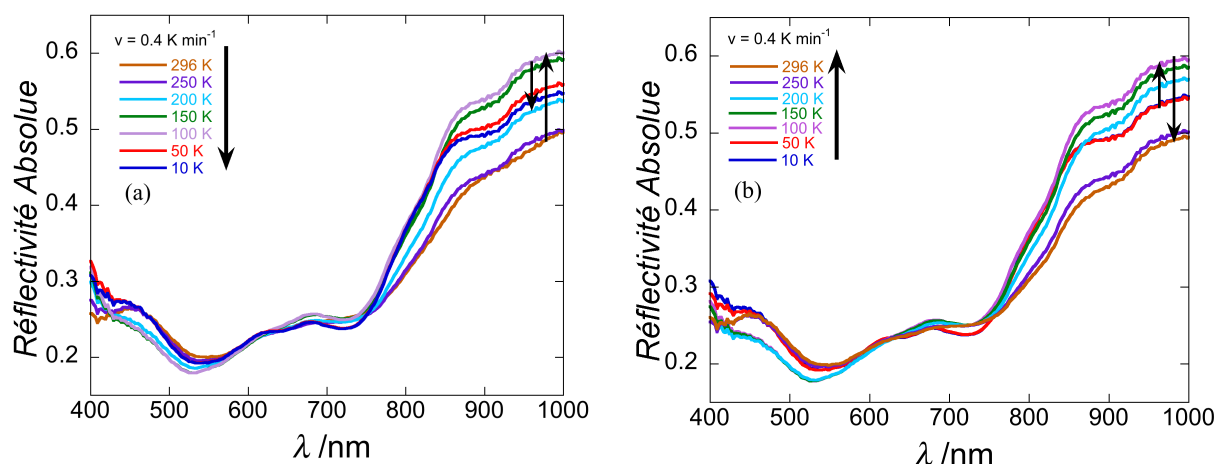


Figure II.37 : Représentation graphique de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pendant un cycle en température a) de 296 à 10 K (0.4 K/min) et b) de 10 à 296 K (0.4 K/min) avec une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$).

Pour bien visualiser ces changements, il est pratique de représenter ces spectres à une longueur d'onde choisie en fonction de la température (Figure II.38a), ici 900 nm.

Nous noterons R_{900} la réflectivité à cette longueur d'onde. Comme le montre la Figure II.38a, au cours de ce cycle, on observe deux changements importants pour R_{900} : l'un dans le domaine 200 - 240 K et le deuxième dans le domaine 40 - 80 K.

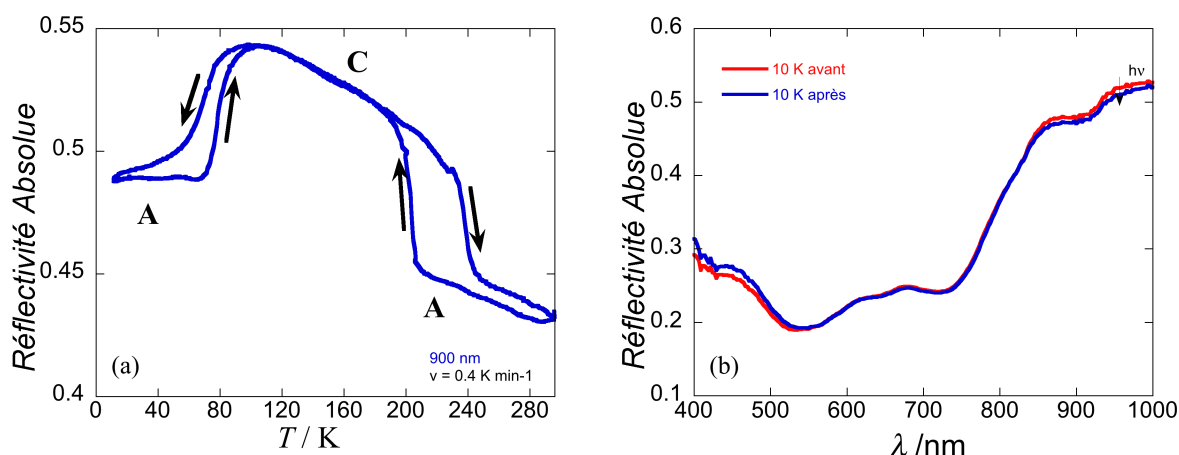


Figure II.38 : Représentation graphique de la réflectivité absolue a) en fonction de la température à 900 nm pendant un cycle en température (0.4 K min^{-1}) ; b) en fonction de la longueur d'onde à 10 K avant l'irradiation (rouge) et après irradiation à 10 K (bleu).

Quand la température diminue, la réflectivité augmente rapidement vers 200 K puis plus doucement entre 180 – 90 K et finalement rechute en dessous de 80 K. En remontant la température, on observe des variations similaires mais décalées vers les plus hautes températures. Par analogie avec les propriétés magnétiques, on observe des états différents : un état à haute température : A ; un état existant de 90 à 180 K : C ; et enfin en dessous de 80 K (avec $R_{900} = 0.48$), identifié comme l'état A (HS : HS), car le matériau est constamment irradié avec une lumière blanche. Pour s'en convaincre nous avons réalisé l'expérience suivant le protocole 2.

L'échantillon a été refroidi dans le noir rapidement (100 K min^{-1}), puis à 10 K une excitation est réalisée pendant 2 heures. Sur la Figure II.38b, les spectres ainsi obtenus avant et après excitation à 10 K sont identiques montrant que l'état n'est pas photo-sensible : il s'agit donc bien d'un état photo-induit **A** (Figure II.38b). La montée en température jusqu'à température ambiante suit ensuite la même évolution que l'expérience précédente dans la Figure II.38a. Ceci est cohérent avec les études magnétiques, car après la trempe nous formons à basse température l'état **A**, et sous irradiation cet état n'est pas photosensible comme attendu.

Pour tenter d'obtenir la phase **C**, nous avons lentement refroidi le composé (0.4 K min^{-1}) jusqu'à 10 K dans le noir, et exciter le composé à 10 K pendant 2 heures. Puis le composé est ensuite remonté en température à la même vitesse jusqu'à température ambiante sous très faible irradiation (Figure II.39a). Comme l'illustre la Figure II.39, quand la température augmente sous irradiation, nous observons que le signal de la réflectivité reste stable dans le domaine de température 10 - 65 K, puis une nette augmentation a lieu vers 95 K ; ensuite, le signal de la réflectivité absolue diminue entre 95 et 200 K avant de chuter à 220 K. Ceci est en accord avec les études magnétiques de la Figure II.34a.

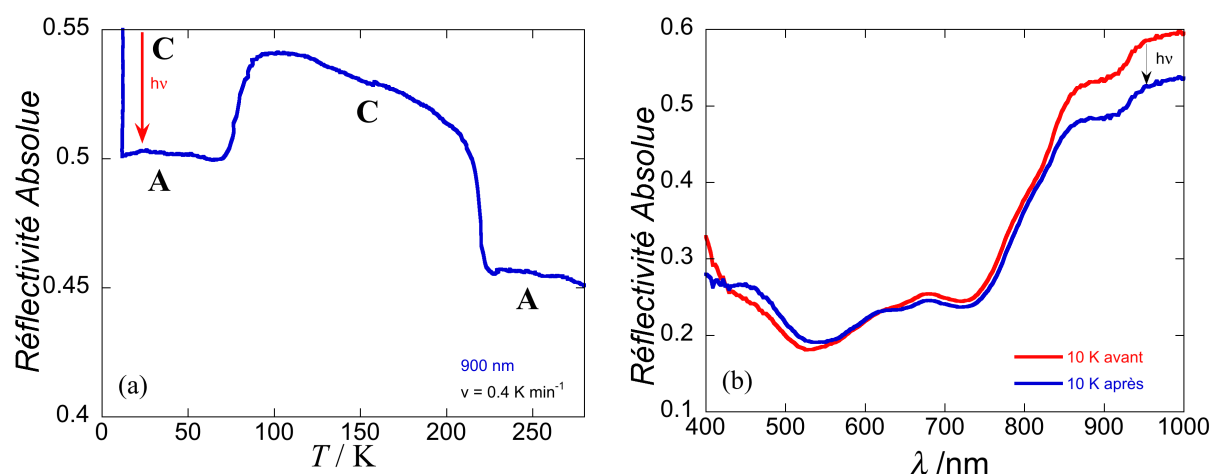
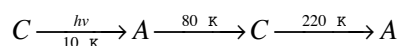


Figure II.39: Représentation de la réflectivité absolue lors de la remontée en température sous irradiation ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$), vitesse de 0.4 K min^{-1} à 900 nm ; b) en fonction de la longueur d'onde à 10 K avant irradiation (rouge) et après irradiation à 10 K (bleu).

Par rapport à l'état **A**, cet état **C** est un état photo-induit, comme le montre les courbes enregistrées avant une irradiation (rouge) et après irradiation à 10 K, ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$).

Dans cette expérience on a réalisé la séquence suivante :



Ceci est en accord avec les propriétés photomagnétiques précédentes dans laquelle la phase **D** est en fait une phase **A** photo-induite (Figure II.32a).^{32,35}

Ensuite, nous avons réalisé une autre expérience pour tenter d'obtenir l'état **B** en nous inspirant des conditions établies au cours de l'étude magnétique.

Pour cela, le composé est rapidement refroidi dans le noir (100 K min^{-1}) puis on le réchauffe sans irradiation à 140 K pendant 3 heures avant de le redescendre à 10 K dans le noir et de l'irradier à nouveau (Figure II.40a). Le spectre obtenu avant irradiation (rouge) correspond à l'état **B** qui évolue sous irradiation (Figure II.40b). Le spectre est modifié après irradiation (bleu) et on retrouve bien après cette irradiation le spectre de l'état **A**. Lors de cette irradiation, on suppose avoir formé l'état **A** depuis **B**. Enfin, le composé est à nouveau réchauffé jusqu'à température ambiante avec une vitesse 0.4 K min^{-1} (Figure II.40a). Nous observons une zone où la réflectivité est globalement constante depuis 10 K jusqu'à 125 K (caractéristique de l'état **A** d'après les mesures magnétiques de la Figure II.35a). Une petite augmentation de la réflectivité est observée vers 130 K puis nous observons à nouveau une diminution vers 165 K (caractéristique de l'état **B**, d'après les mesures magnétiques de la Figure II.35a) et enfin une nette diminution de la réflectivité est enregistrée à 220 K (typique de l'état **C**, d'après les mesures magnétiques de la Figure II.35a). Finalement entre 220 et 250 K , on observe un signal stable (caractéristique de l'état **A**, d'après les mesures magnétiques sur Figure II.35a).

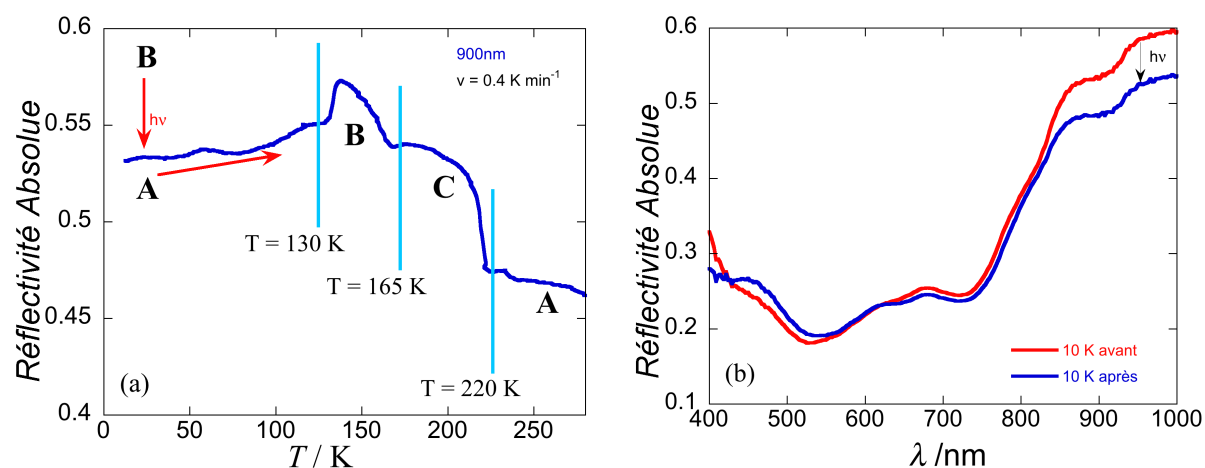


Figure II.40 : a) Représentation de la réflectivité absolue à 900 nm pendant la remontée en température sous irradiation avec la lumière blanche $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$, vitesse de 0.4 K min^{-1} ; b) en fonction de la longueur d'onde à 10 K avant l'irradiation (rouge) et après irradiation à 10 K (bleu) ; refroidissement dans le noir de la phase **B**.

Cette séquence rappelle la remontée en température depuis la phase **A** (HT) trempée, lors des mesures magnétiques (courbe noire Figure II.35a).

On a donc la séquence suivante $B \xrightarrow{h\nu} A \xrightarrow{125 \text{ K}} B \xrightarrow{165 \text{ K}} C \xrightarrow{220 \text{ K}} A$ quand la température augmente.

En résumé donc, d'après les études magnétiques et de réflectivité optique réalisées sur le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons bien prouvé l'existence de trois états **A**, **B** et **C**.

II.5.3. Des exemples encourageants de composés contenant les complexes $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou des dérivés

Pour finir ce chapitre, faisons un rapide bilan bibliographique sur l'utilisation des précurseurs $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans des matériaux assemblés.

Il est intéressant de noter que S. Hayami et al.³⁸ ont montré que le complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pouvait former un système unidimensionnel avec $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ (hfac = hexafluoroacétylacétonate) (Figure II.41a) tout en gardant ses propriétés photomagnétiques. La structure de ce composé est déduite d'études de spectroscopie d'absorption des rayons X et Infra-rouge car aucun monocristal n'avait pu être isolé par les auteurs. Les études magnétiques réalisées sans irradiation montrent une diminution de χT quand la température diminue de $7.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à $5.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ suivie d'une autre décroissance plus abrupte à basse température (Figure II.41b). Les auteurs supposent que la valeur de $\chi T = 5.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 65 K correspond à 50 % des ions Fe^{II} dans l'état HS et 50% des ions Fe^{II} dans l'état BS tandis que tous les ions de Mn^{II} sont HS. Ils ont également observé une augmentation du signal de 4.8 à $5.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ après irradiation à 550 nm de l'échantillon à 5 K. Après irradiation, une augmentation du χT est observée quand la température augmente jusqu'à 60 K puis une décroissance a lieu vers 70 K correspondant à la relaxation de l'état métastable photo-induit HS vers l'état BS du système. Cette expérience de photomagnétisme montre que les ions $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ peuvent être transformés en $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$.

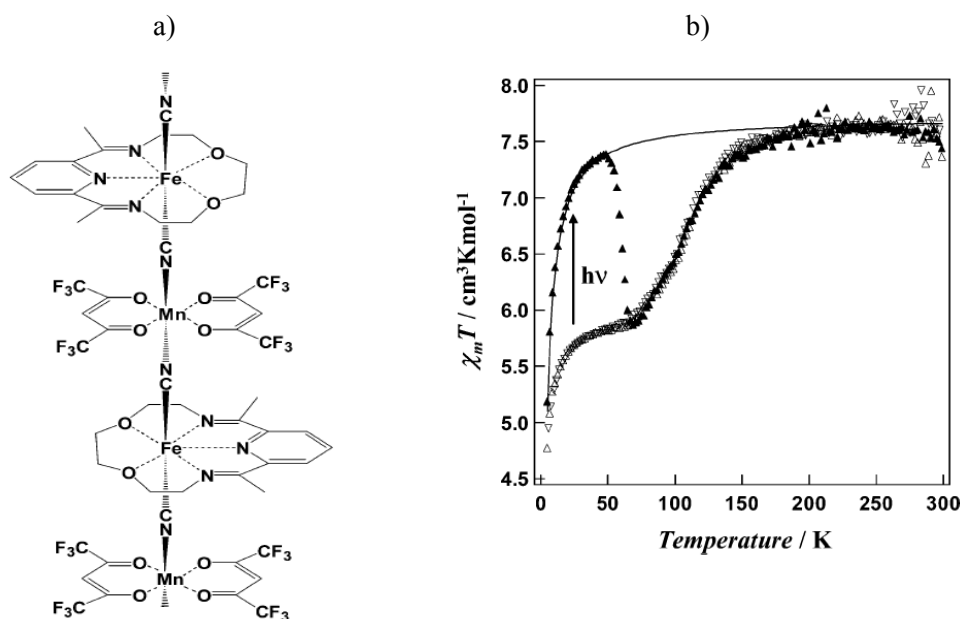


Figure II.41 : a) Représentation schématique de la chaîne $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$; b) Représentation de la dépendance du produit χT en fonction de la température (Δ) et après une irradiation $\blacktriangle$, sous lumière verte $\lambda \approx 550 \text{ nm}$, (2 mW cm^{-2}). Le trait fin noir représente le paramétrage obtenu avec la loi de Curie-Weiss.³⁸

A ce jour, il s'agit du seul exemple dans la littérature montrant que ce type de précurseur peut jouer le rôle d'unité pontante dans un système tout en conservant ses propriétés photomagnétiques. Cette étude montre la faisabilité de notre projet.

Plus récemment, T. S. Venkatakrishnan et al. ont montré la synthèse du complexe de Fe^{II} (HS) heptacoordiné $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ qu'ils ont par la suite fait réagir avec la brique $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{3-}$.³⁹

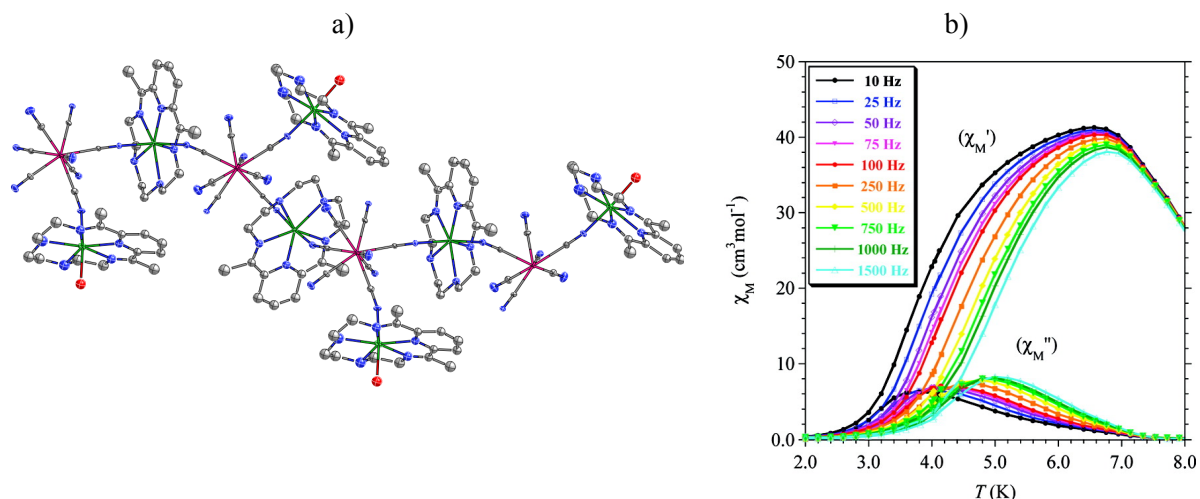


Figure II.42 : a) Vue de type ORTEP de la chaîne $[\{(H_2O)Fe(LN_3O_2)\} \{Nb(CN)_8\} \{Fe(LN_3O_2)\}]_\infty$. Les molécules d'hydrogene et les molécules anions ont été omis pour la clarté. b) Représentation de la dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à fréquence fixe.³⁹

Les auteurs ont ainsi réussi à obtenir une chaîne hélicoïdale (Figure II.42a). Cette chaîne présente des propriétés type SCM (Figure II.42b) avec une relaxation lente de l'aimantation thermiquement activée avec une barrière énergétique de $\Delta/k_B = 74$ K ($\tau_0 = 4.6 \times 10^{-11}$ s). Cette étude montre que l'ion Fe^{II} dans ce type d'environnement peut apporter de l'anisotropie au composé final pour conduire aux propriétés magnétiques qui nous intéressent.

De même dans l'équipe du Prof. O. Sato, plusieurs systèmes ont été synthétisés à partir d'un complexe à base de ligand LN_3O_2 (Figure II.43a et b).⁴⁰ Les précurseurs moléculaires à base de ce ligand LN_3O_2 et d'ions 3d (Mn^{II} , Fe^{II}) ont en positions axiales des molécules d'eau qui sont ensuite substituées par des ligands cyanure provenant des complexes paramagnétiques : $[Fe^{III}L(CN)_2]^-$ et $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$ (Figure II.43a et b). Ces complexes forment soit des chaînes (Figure II.43a) soit des entités finies (Figure II.43b) avec des propriétés magnétiques intéressantes (plus particulièrement dans le cas du composé $[\{Fe(L-N_3O_2)(H_2O)\}_2Cr(CN)_6]^+$ qui est une SMM).^{40a}

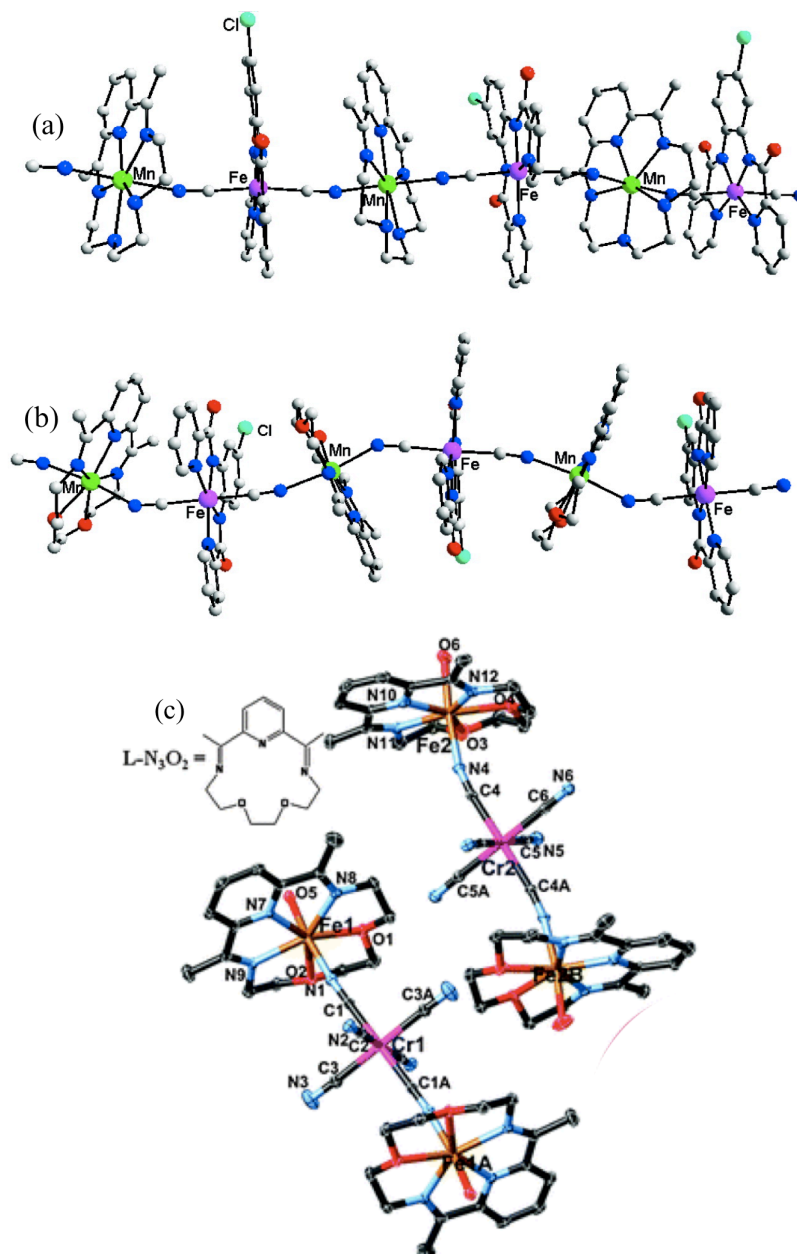


Figure II.43 : a) Représentation (de haut en bas) de la structure des trois systèmes $\{[\text{Mn}(\text{LN}_3\text{O}_2)][\text{Fe}(\text{bpClb})(\text{CN})_2]\}(\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\{[\text{Mn}(\text{LN}_5)][\text{Fe}(\text{bpClb})(\text{CN})_2]\}(\text{ClO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; (LN_3O_2 = 3,6-diazaoctane-1,8-diamine ; LN_5 = 3, 6-dioxaoctano-1,8-diamine ; bpClb^{2-} = 1,2-bis(pyridine-2-carboxamido)-4-chlorobenzenate) ; b) Représentation du composé trinucéaire $[\{\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)$. Tous les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant et les ions de perchlorate sont omis par souci de clarté.⁴⁰

Récemment l'équipe du Prof. K. Dunbar a décrit un complexe hétérométallique $\{\text{Mo}_8\text{Mn}_{14}\}$ avec un spin total $S_T = 31$.⁴¹ Il est constitué de 22 centres paramagnétiques basé sur deux complexes $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ et $[\text{Mn}(\text{LN}_5)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (Figure II.44).

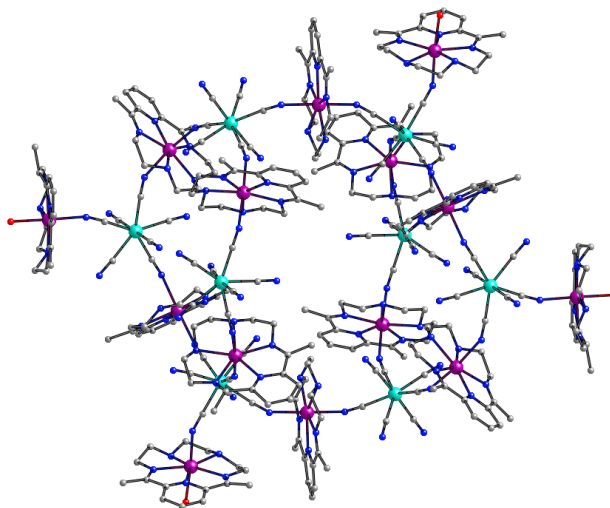


Figure II.44 : Représentation de la structure de composé $\text{Mn}(\text{LN}_5)(\text{H}_2\text{O})_2[\{\text{Mo}(\text{CN})_7\}_8\{\text{Mn}(\text{LN}_5)\}_{10}\{\text{Mn}-(\text{LN}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (LN_5 = 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo-[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaène). Les atomes de Mn, Mo, N, O, C sont représentés en couleur violet, bleu clair, bleu foncé, rouge et gris respectivement.⁴¹

Les différents résultats obtenus sur les complexes à base des ligands LN_5 et LN_3O_2 nous laissent penser que notre stratégie de synthèse, c'est-à-dire de connecter les complexes de $[\text{Mn}(\text{BS})]^+$ par des composés à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, devrait conduire à des résultats intéressants.

II.6. Conclusion du chapitre II

En résumé, dans ce chapitre nous avons présenté les molécules-aimants de type $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$ et les trois précurseurs moléculaires à transfert de charge $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et à conversion de spin de type $[\text{Fe}(\text{LN}_x\text{O}_y)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (où $x = 5$ et $y = 0$ ou $x = 3$ et $y = 2$). Nous avons complété les études des composés déjà connus avec l'obtention de nouvelles structures, notamment celles de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, et également des mesures de réflectivité optique, magnétiques et photomagnétiques. Ayant maintenant une bonne compréhension de ces systèmes moléculaires, nous allons nous intéresser maintenant à l'étude de leur association.

Nous allons donc présenter dans la suite de ce manuscrit les différents systèmes que nous avons synthétisés à partir de ces précurseurs aux propriétés physiques remarquables.

II.7. Partie expérimentale

II.7.1. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés tels que fournis par le fournisseur sans davantage de purification. Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire, en été comme en hiver (sauf indications).

II.7.1.1. Les ligands base de Schiff

Les ligands base de Schiff peuvent être synthétisés à partir d'une amine aromatique (aniline) ou d'une amine primaire par substitution nucléophile. Cette réaction conduit à la formation d'un composé comportant des fonctions imine ($C=N-R$). Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un aldéhyde aromatique : le salicylaldéhyde. Un exemple de bilan de réaction est donné avec la synthèse du ligand $H_2saltmen$ (Figure SII.1).

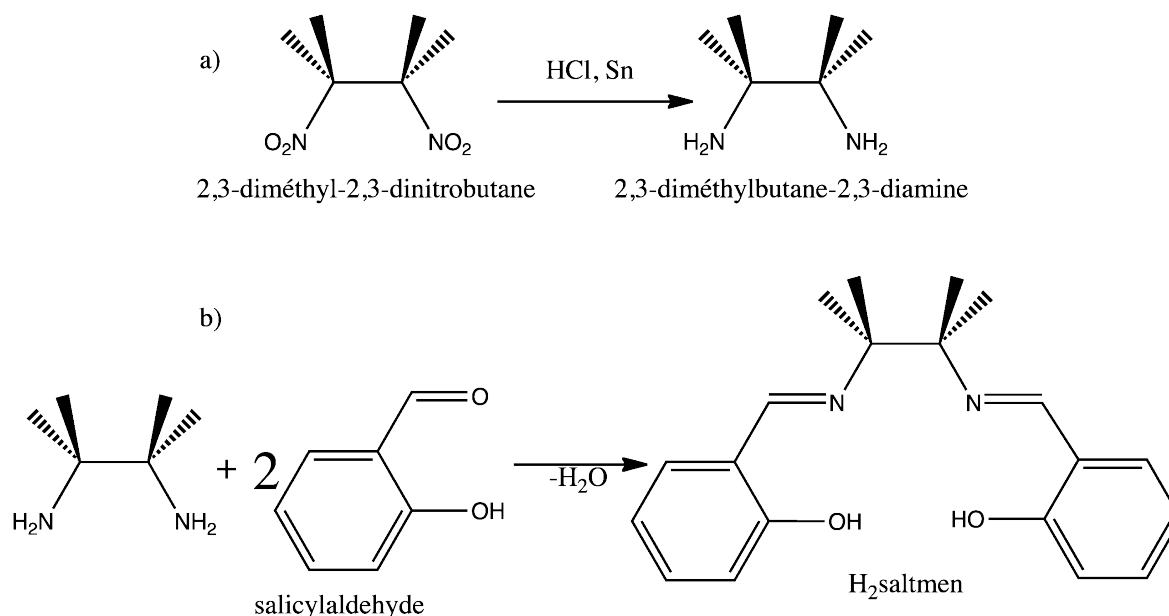


Figure SII.1: Exemple de synthèse « étape par étape » dans le cas du ligand saltmen : a) synthèse de 2,3-diméthyl-2,3-diaminobutane ; b) Condensation de ce ligand avec le ligand salicylaldéhyde pour former le $H_2saltmen$.

Le 2,3-diméthylbutane-2,3-diamine n'étant pas commercial, il est nécessaire de le préparer à partir de 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane : 9.81 g ($5.5 \cdot 10^{-2}$ mol) de 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane (98%) sont dissous dans 85 mL d'acide chlorhydrique (37%) et chauffés jusqu'à reflux. 57 g (0.48 mol) d'une fine poudre d'étain (99%) sont ajoutés très lentement à la solution. Le reflux est maintenu

durant 6 h après la fin de l'ajout d'étain.ⁱⁱ Le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane est alors converti en 2,3-diméthyl-2,3-diaminobutane selon la réaction (Figure SII.1a). Il est ensuite nécessaire de purifier le produit formé. Pour cela, 100 mL de diéthyléther sont ajoutés à la phase aqueuse préalablement récupérée. La solution est alors fortement agitée puis laissée au repos jusqu'à la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique ayant piégé le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane n'ayant pas réagi. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'éther soit limpide indiquant que tout le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane non réagi a été extrait de la phase aqueuse. La phase aqueuse est alors récupérée et 40 g (1 mol) de soude NaOH y sont dissous lentement.ⁱⁱⁱ La phase aqueuse passe progressivement d'un pH très acide (pH < 1) à un pH très basique (pH $\approx$ 13-14). La solution initialement incolore devient verdâtre (presque noire) dûe au changement de pH et des impuretés précipitent, majoritairement des oxydes et hydroxydes d'étain. La phase aqueuse contenant le 2,3-diméthyl-2,3-diaminobutane est récupérée et lavée au moins 5 fois à l'aide de 40 mL de dichlorométhane dans lequel le produit est plus soluble. La phase organique est ensuite récupérée, filtrée sur fritté (porosité 3) puis évaporée pratiquement à sec. 10 mL de pentane sont ajoutés puis la solution est placée une nuit au réfrigérateur. Le 2,3-diméthyl-2,3-diaminobutane est récupéré par évaporation à sec du pentane sous forme d'un solide blanc cassé/jaune pâle.

2 équivalents de salicylaldéhyde (aussi connu sous le nom de 2-hydroxybenzaldéhyde) sont ajoutés à 1 éq. de 2,3-diméthyl-2,3-diaminobutane dissous dans de l'éthanol absolu. 2 gouttes d'acide acétique sont ajoutées à la solution (la solution est de couleur jaune d'œuf qui est ensuite portée à 70 °C durant 2 heures. Le ligand saltmenH₂ (Figure SII.2b) est récupéré par précipitation dans l'eau.

La diversité des Bases de Schiff (Figures SII.2 et SII.3) que nous avons utilisées repose sur la nature du pont diamine et sur la nature des substituants possible (ici en position 5 du ligand dérivé du salicylaldéhyde). Au cours de ces travaux, trois diamines différentes ont été utilisées : 1,2-diaminoéthane, 1,3-diaminopropane et la diamine « 2,3-diamino-2,3-diméthylbutane » qui n'existe pas dans le commerce (Figure SII.1).

Enfin, trois dérivés du salicylaldéhyde différant par la nature de substituant : 2-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde, 5-bromo-2-hydroxy-benzaldéhyde ont été utilisés.

ⁱⁱ Remarque : L'ajout d'étain doit être lent afin d'éviter d'une part la coalescence des grains et d'autre part les forts dégagements gazeux de dioxygène.

ⁱⁱⁱ Remarque : il est important d'ajouter très lentement les pastilles de soude car leur réaction avec l'acide dans la solution est très exothermique.

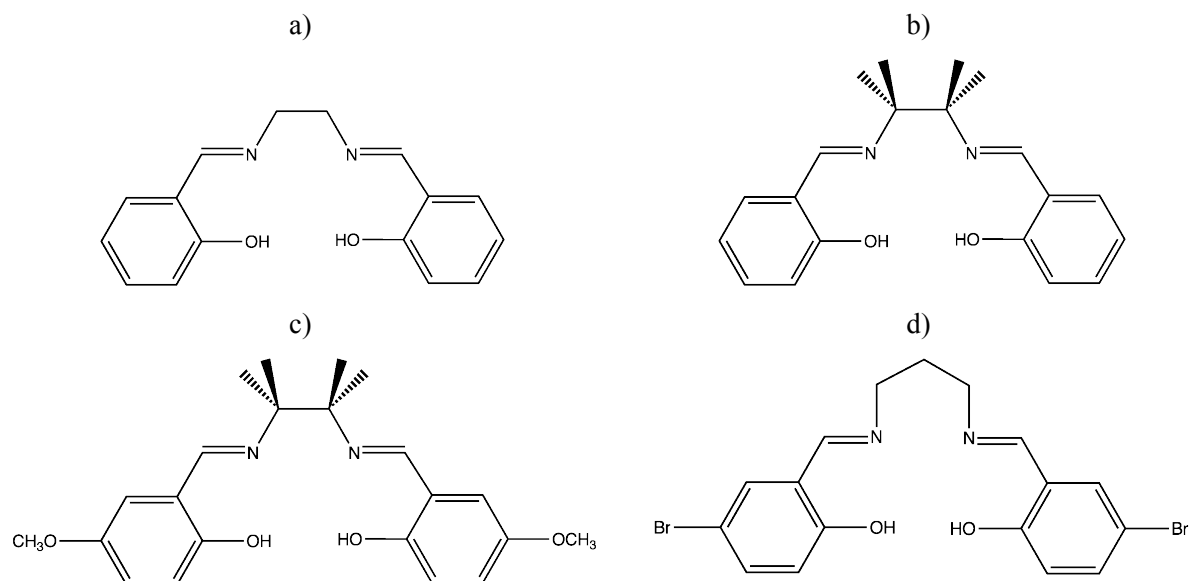


Figure SII.2 : Les différents ligands base de Schiff utilisés dans ces travaux de thèse : a) H_2salen ; b) $H_2saltmen$; c) 5-MeO- $H_2saltmen$; d) 5-Br- H_2salpn



Figure SII.3 : Exemples de plusieurs ligands de type base de Schiff obtenues de gauche à droite : $H_2salmen$, H_2salpn , H_2salen , 5-Br- H_2salpn , 5-Br- $H_2salphen$.

Notons que tous les réactifs de départ (diamine et salicyl) sont incolores (à l'état liquide) ou blancs (à l'état solide), alors que les bases de Schiff sont principalement jaunes ou oranges (Figure SII.3).

II.7.1.2. Synthèse de complexe $[Mn^{III}(BS)]^+$

Dans un bécher, 1.62 g (5 mmol) de $H_2saltmen$ sont dissous dans 50 mL méthanol. Après totale dissolution, 1.34 g (5 mmol) d'acétate de manganèse (III) ($Mn(CH_3CO_2)_3 \cdot 4H_2O$) dans 20 mL de méthanol sont ajoutés au milieu. La solution devient noire très sombre. La solution est alors chauffée sous agitation à 50°C pendant 30 min, puis 0.610 g (5 mmol) de perchlorate de sodium et 80 mL d'eau chaude sont ajoutés. Le mélange est alors filtré puis laissé une semaine sans perturbation sous la hotte dans un bécher recouvert de parafilm partiellement percé. Les premiers cristaux en forme de parallélipèdes marron apparaissent au bout de six jours. Ils sont lavés avec un minimum de méthanol et laissés à l'air. La masse molaire de $[Mn_2(saltmen)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ est de 1016.23 g mol⁻¹.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}): $\bar{\nu}_{N-H}$ 3399 ; $\bar{\nu}_{C-Haromatique}$ 2992 ; $\bar{\nu}_{C=N}$ 1598 et 1598 ; $\bar{\nu}_{C=C}$ 1545 ; $\bar{\nu}_{C-O}$ 1288 ; $\bar{\nu}_{Cl-O}$ 1072.

Tous les autres composés ont été synthétisés selon ce même protocole.⁸

Les données lors de la mesure spectroscopique IR pour les complexes (**a** - **g**) sont représentées dans le Tableau SII.1

Tableau SII.1 : Bandes $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) des groupes fonctionnels caractéristiques des précurseurs de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+(\text{a-g})$

Composé	Code	O-H	C-H _{aromat}	C=N	C=C	C-O	Cl-O	Re-O	C- Br
$[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	a	3436	2907	1606	1551	1278	1098 ; 1078		
$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	b	3399	2992	1598	1545	1288	1072 ; 1143		
$[\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ReO}_4)$	c	3380	2991	1605	1551	1284		921 ; 905	
$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2](\text{ReO}_4)_2$	d	3431	2981	1612	1540	1305		922 ; 910	
$[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)$ $(\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O}))]$	e	3424	2988	1603	1540	1302		917 ; 911	
$[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$	f	3371	2947	1614	1536	1288	1145 ; 1117		655
$[\text{Mn}_2(\text{salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	g	3486	2992	1601	1545	1289	1144 ; 1105		

La bande large dans le domaine de vibration $3371.4 \sim 3486.3 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la fonction O-H qui provient de la molécule d'eau du complexe. Ensuite la bande forte, en moyenne à 2970 cm^{-1} , est caractéristique au groupement C-H_{aromatique} qui dérive de la salicylaldéhyde. La fonction imine (C = N) a subi un déplacement vers les plus petits nombres d'onde par rapport aux ligands base de Schiff $\sim 1640 \rightarrow \sim 1610 \text{ cm}^{-1}$,⁴² du à la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion manganèse. Cette coordination est confirmée également par la présence d'une nouvelle bande Mn-N. La bande C-O ($\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$) est aussi déplacée vers les nombres d'onde plus élevés par rapport aux ligands BS ($\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$). Ceci est imputable à l'important apport en électrons à la liaison C-O à partir de centre métallique (C-O-Mn) ayant comme effet d'augmenter la constante de force de liaisons. Ceci confirme la présence de liaisons covalentes entre le centre métallique et l'ion phénolate.⁴³ Les groupements Cl-O (contre-ion) apparaissent dans les composés **a**, **b**, **f** et **g** dans le domaine de vibration $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, alors que le groupement Re-O (composés **c**, **d**, **e**) est caractéristique à un domaine de vibration $\sim 910 - 920 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, la bande $\bar{\nu} = 655 \text{ cm}^{-1}$ pour le composé **f** est caractéristique de la vibration de liaison C-Br.

II.7.1.3. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Le ligand LN₅ est une base de Schiff (ou imine) formée par condensation entre une "dicétone" et une diamine. Lors de la formation du complexe, un atome de fer se coordine à l'intérieur du macrocycle en créant quatre liaisons avec les atomes d'azote du ligand. Deux ions cyanures viennent ensuite compléter la sphère de coordination du fer en position axiale.

La synthèse de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été effectuée dans des conditions anaérobiques (synthèse en schlenk) et tous les solvants utilisés sont préalablement dégazés (Figure SII.4).

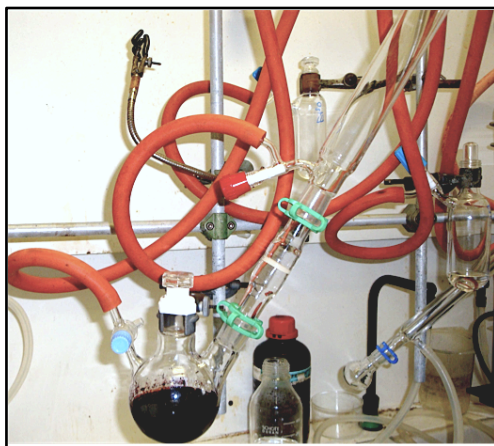


Figure SII.4 : Montage réactionnel pour la synthèse de composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Le schéma réactionnel est représenté Figure SII.5. La synthèse se fait dans 100 mL de méthanol et 25 mL d'eau dans lesquels sont dissous 1.632 g (0.01 mol) de 2,6-diacétylpyridine, 2.437 g (0.01 mol) de triéthylènetétramine, 1.988 g (0.01 mol) de dichlorure de fer(II) tétrahydraté et 1 g de dithionite de sodium (antioxydant).

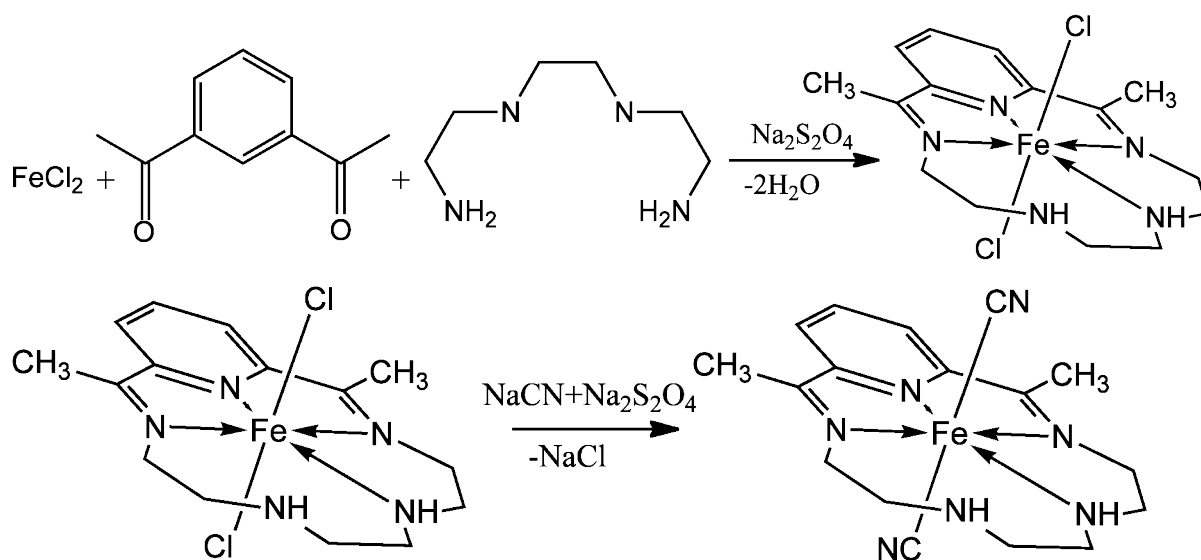


Figure SII.5 : Bilan schématique de la synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La solution bleue foncée obtenue est laissée sous agitation à reflux pendant 12 h puis son volume est réduit de moitié sous vide. Après filtration et ajout de 50 mL d'une solution aqueuse contenant un excès de cyanure de sodium NaCN (10 g, 0.204 mol) et 1 g de dithionite de sodium, la solution passe au violet (Figure II.5). Le volume de la solution est réduit à 50 mL puis le mélange réactionnel est plongé dans un bain de glace pour faire précipiter notre produit. On observe alors la formation d'une poudre microcristalline violet foncé. Après filtration et lavage de la poudre avec de l'eau puis du méthanol pour éliminer toute trace de cyanure de sodium, le produit est séché sous vide.

Rendement : $m = 3.147$ g, $\eta = 79$ % par rapport à la quantité initiale en Fe. IR (KBr, cm^{-1}) : 3514 ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$, fine et intense), 3318 ($\bar{\nu}_{\text{N-H}}$, fine et moyennement intense), 2087 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$, très intense et fine), 1613 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$, fine et peu intense) (Figure SII.6a).

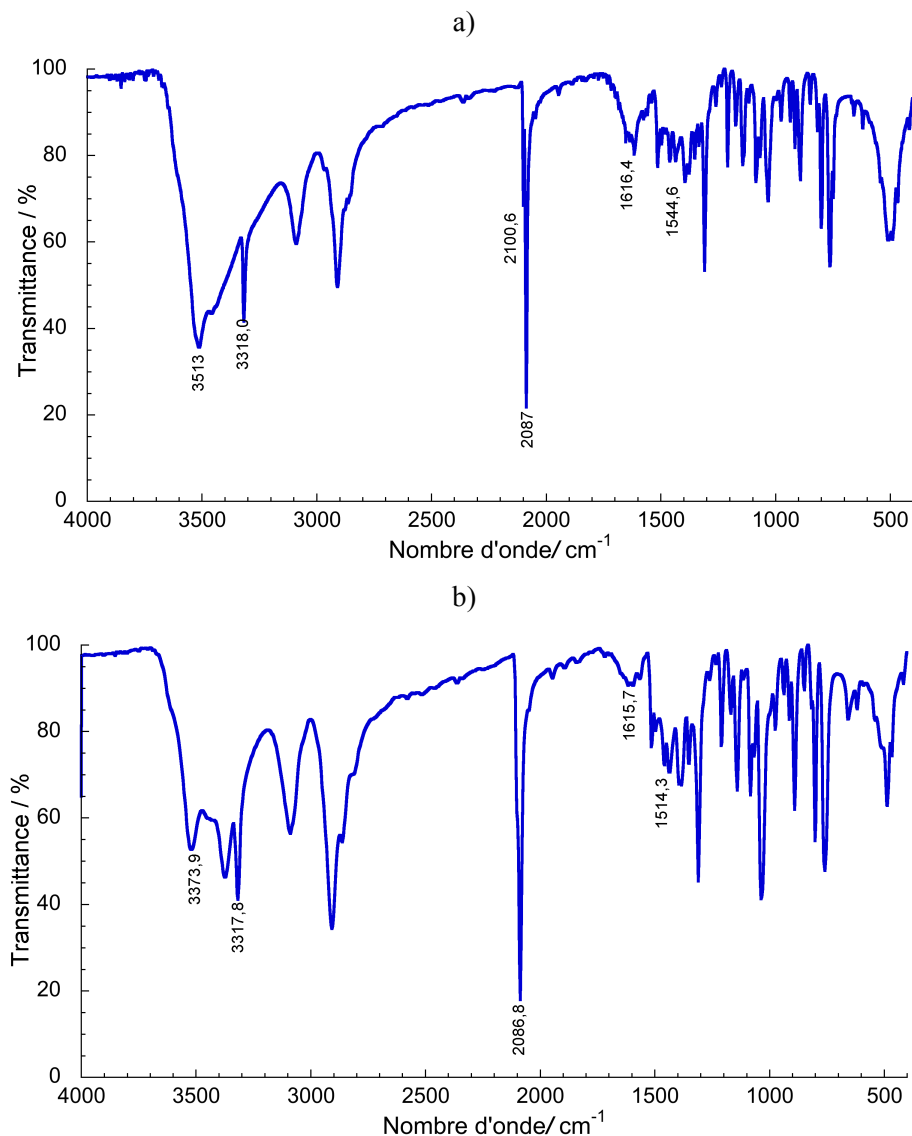


Figure SII.6 : a) Spectre infra-rouge pour le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (échantillon polycristallin) ; b) cristaux obtenus dans le milieu méthanol-éther.

Les cristaux des $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus (Tableau II.5) dans le milieu méthanol-éther ont donné un rendement $\eta = 8$ % ($m = 0.016$ g) par rapport à la quantité initiale en Fe.

Le spectre IR (KBr / cm^{-1}) : 3515 ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$, fine et intense), 3318 ($\bar{\nu}_{\text{N-H}}$, fine et moyennement intense), 2087 ($\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$, très intense et fine) et 1616 ($\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$, fine et peu intense) est représenté sur la Figure SII.6b. Les cristaux obtenus ont été étudiés par diffraction de rayons X sur monocristal.

Les cristaux obtenue dans le milieu DMF-éther $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ont un rendement assez faible de $\eta = 2$ % ($m = 0.006$ g). Les spectres IR (KBr, cm^{-1}) : 3515 ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$, fine et intense), 3317

($\bar{\nu}_{N-H}$, fine et moyennement intense), 2087 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{C\equiv N}$, très intense et fine), 1616 ($\bar{\nu}_{C=N}$, fine et peu intense) sont représentés dans la Figure SII.7.

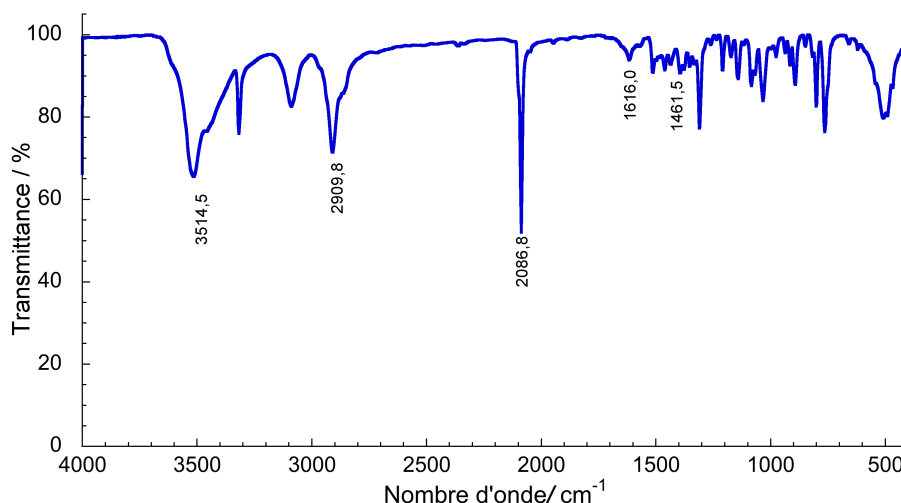


Figure SII.7 : Spectre infra-rouge pour le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ cristaux milieu DMF-éther.

Les cristaux obtenus ont été étudiés par diffraction de rayons X sur monocristal.

Les résultats de l'analyse élémentaire de la poudre obtenue sont en accord à la formule proposée pour le complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 1$. Analyse élémentaire calculée (%) pour $\text{FeC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}$ (398.2709 g/mol) :

Tableau SII.2 : Les résultats de microanalyse obtenus pour le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous forme polycristalline et cristaux.

% Calculée	% expérimentale poudre	%expérimentale cristaux (MeOH/éther)
C 51.14	C 48.23	C 50.48
N 24.56	N 21.67	N 24.11
H 6.31	H 6.30	H 6.33

Les différences observées entre les taux de C et N calculés et mesurés (poudre) lors de l'analyse élémentaire indiquent la présence d'impuretés (Tableau SII.2). Il s'agit principalement de cyanure de sodium non coordonné.

L'absence dans les spectres infra-rouge des bandes d'absorption $\bar{\nu}_{C=O}$ (cétone) vers 1700 cm^{-1} et $\bar{\nu}_{N-H}$ (amine I) vers 3400 cm^{-1} caractéristiques des deux réactifs montre qu'il y a bien eu réaction. De plus, le spectre IR met en évidence des liaisons $\text{C}=\text{N}$ ($\bar{\nu}_{C=N}$ à 1616 cm^{-1}) ce qui confirme la formation du macrocycle LN_5 . La localisation de cette bande est autour de 1620 cm^{-1} indiquant la formation d'un complexe hexacoordiné d'après les études de S. Nelson.^{30a} Enfin, on remarque deux bandes fines (Figure SII.6a) très proches vers 2100 cm^{-1} . Celle à 2100 cm^{-1} est révélatrice d'ions cyanures non coordonnés, ce qui signifie que le composé (polycristallin) obtenu contient du cyanure de sodium donc le composé n'est jamais complètement pur. Ceci est aussi montré par la microanalyse (Tableau SII.2, Figure SII.6a). La bande très intense à 2087 cm^{-1} indique la présence d'ions cyanure coordonnés à l'ion Fe^{II} . Nous voyons que le pic à 2100 cm^{-1} sur les spectres a et b (cristaux) a disparu

(voir la microanalyse - cristaux Tableau SII.2). Enfin, le signal à 3513 cm^{-1} caractéristique de liaisons O-H montre la présence d'eau.

Pour résumer, la poudre et les cristaux violet foncé obtenus correspondent aux données publiées par J. Sánchez-Costa³² et donc il s'agit d'une forme hydratée.

II.7.1.4. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dans un schlenk (montage identique Figure SII.4), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.22 g ; 6 mmol) et la 2,6-diacétylpyridine (1 g ; 6 mmol) sont solubilisés dans un mélange méthanol/eau (60 mL/20 mL) préalablement dégazé, en présence de 0.66 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. La diamine 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (0.92 mL ; 6 mmol) est alors ajoutée goutte à goutte. Le mélange (Figure SII.8) est maintenu à reflux pendant 16 h avant d'être ensuite réduit à 50 % de son volume.

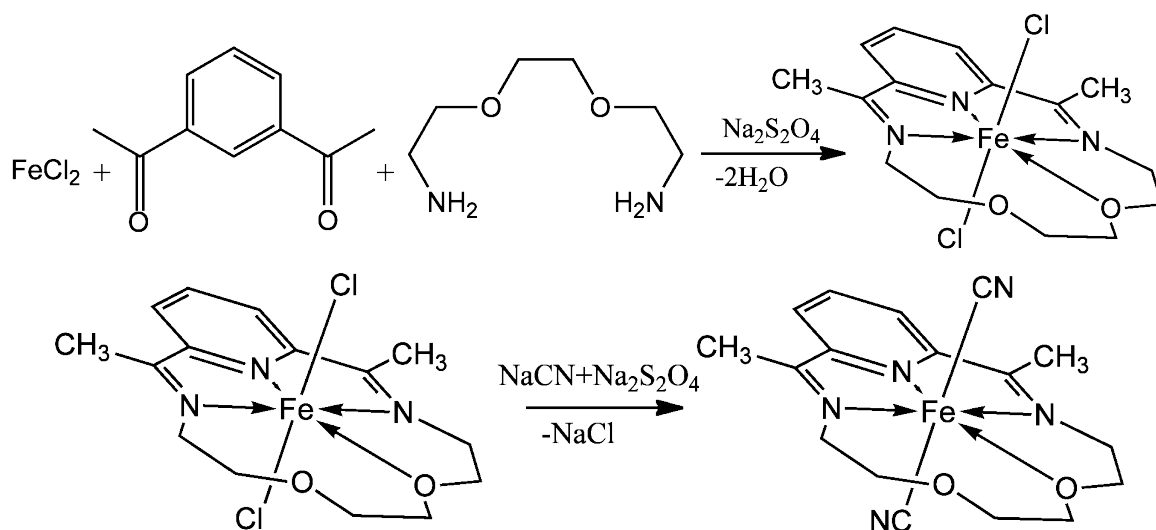


Figure SII.8 : Représentation schématique de la synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

30 mL d'une solution aqueuse dégazée sont ensuite ajoutés contenant 6.6 g (1.34 mmol) de NaCN en excès et 0.3 g (1.72 mmol) de dithionite de sodium (Figure SII.8). La solution est laissée sous agitation 12 h à température ambiante puis est laissée cristalliser pendant une nuit au frigo à -4°C . La couleur de la solution passe alors au violet et, en même temps, on observe la formation des cristaux violets. Après filtration, les cristaux ont été lavés avec du méthanol et de l'eau. Après un séchage sous vide, 1 g de microcristaux sont recueillis.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3\text{Fe}$: C 50.9; N 17.5; H 5.8. Expérimentale (%) : C 50.6; N 17.7; H 5.7. Rendement : $m = 1\text{ g}$, $\eta = 80\%$ par rapport à la quantité initiale en Fe. IR (KBr, cm^{-1}) : 3422 ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$, fine et intense), 2927 ($\bar{\nu}_{\text{N-H}}$, fine et moyennement intense), 2104 ($\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$, très intense et fine), 1630 ($\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$, fine et peu intense).

Le spectre infra-rouge (Figure SII.9) montre clairement, par rapport au composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, le déplacement de la $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ vers 1630 cm^{-1} ce qui indique que l'état de Fe^{II} est

haut spin.³⁰ Ceci est également prouvé par le déplacement de la bande cyano vers une valeur de 2104 cm^{-1} . La bonne qualité des cristaux obtenus a permis de vérifier la structure cristalline, ce qui a prouvé l'état de Fe^{II} est bien haut spin, en cohérence avec les études faites avant.³⁶

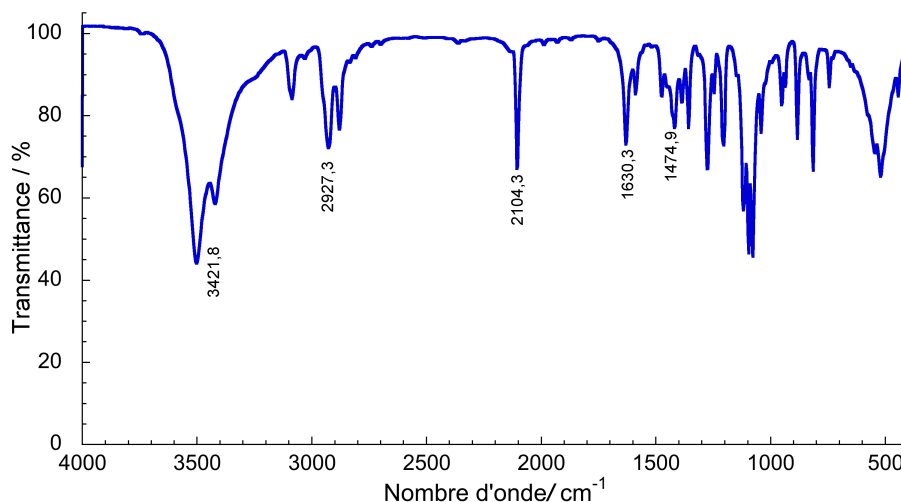


Figure SII.9 : Spectre infra-rouge pour le composé $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cristaux).

II.7.1.5. Propriétés magnétiques de composés $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ c, f et e $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ (c)

La structure du composé est présentée sur la Figure II.8c et consiste en une unité mononucléaire d'un complexe de Mn^{III} entouré du ligand 5-MeO-saltmen et deux molécules d'eau en positions axiales.

Dans le but de quantifier le comportement magnétique du complexe nous avons utilisé en accord avec la structure mononucléaire un modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie magnétique⁴⁴ ($D \gg J$) des ions Mn^{III} ($S = 2$). Dans ce cas, l'Hamiltonien de spin s'écrit :

$$H = DS_{z,T}^2 \quad \text{Equation 1}$$

Une fois les niveaux d'énergies calculés, l'expression générale de la susceptibilité magnétique en champ faible a ensuite été déduite à l'aide de la relation de Van Vleck⁴⁵ :

$$\chi_{Mn} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \left[\frac{[2\exp(x) + 8\exp(4x)]}{[1 + 2\exp(x) + 2\exp(4x)]} \right] + \frac{\left\{ \left(\frac{6}{x} \right) \left[1 - \exp(x) + \left(\frac{4}{3x} \right) \exp(x) - \exp(4x) \right] \right\}}{[1 + 2\exp(x) + 2\exp(4x)]} \quad \text{Equation 2}$$

avec N : constante d'Avogadro, g : facteur de Landé, μ_B : magnéton de Bohr, k_B : constante de Boltzmann et $x = D_{Mn}/k_B T$. Nous avons obtenu un paramétrage des données avec $D_{Mn}/k_B = -23(2)$ K, $g = 2.06(2)$, mais ce modèle ne reproduit pas bien les données expérimentales, en particulier à basse température (Figure SII.10). De plus, le paramètre D est surestimé par rapport à ce qui connu dans la

littérature pour un ion Mn^{III} puisque D est généralement compris entre - 3 et - 5 K.^{8,10,12} Ces résultats suggèrent l'influence des interactions magnétiques entre les unités de Mn^{III} dans le composé.

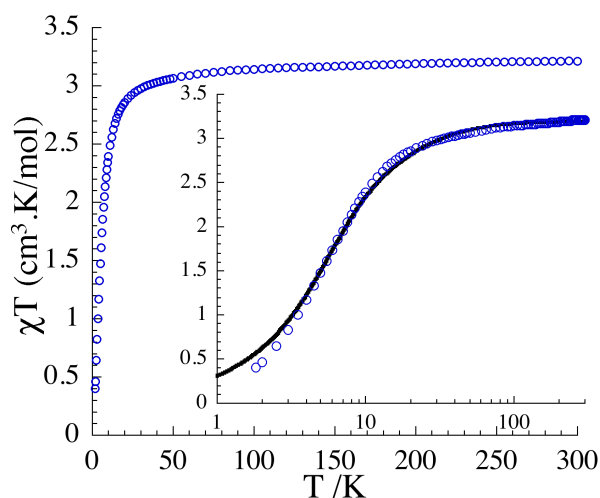


Figure SII.10 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ c. En encart est représenté $\chi T = f(T)$ à l'échelle semi-logarithmique avec le trait plein qui correspond au meilleur paramétrage obtenu avec l'Hamiltonian du spin (voir texte) qui ne tient compte que de l'anisotropie de l'ion Mn^{III} .

Pour modéliser ce composé il est important de regarder l'empilement des molécules $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ dans le réseau, afin d'identifier les interactions entre les unités monomères.

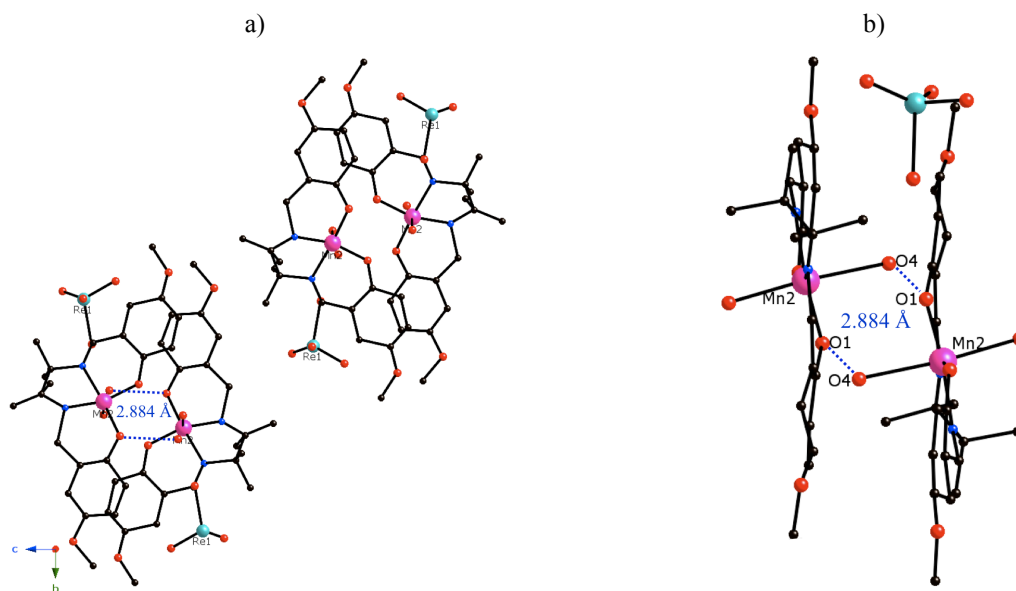


Figure SII.11 : Empilement des composés $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)$ (c) dans le plan : a) c,b ; b) a,b. Les atomes de Mn, Re, O, N, C sont représentés en couleur violette, bleu clair, rouge, bleu, gris respectivement.

Comme représenté sur la Figure SII.11a,b les unités mononucléaires de Mn^{III} s'organisent via les contacts intermoléculaires $\text{O4}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O1}(\text{phenoxo}) = 2.884(0) \text{ \AA}$ pour former des dimères dans le réseau cristallin. Ainsi pour déterminer la valeur de l'anisotropie et du couplage entre les $\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Mn}^{\text{III}}$

nous avons modélisé numériquement⁴⁶ la susceptibilité magnétique en considérant un dimère et de l'anisotropie en champ nul, modèle similaire à celui utilisé pour le composé **b**.²

$$H = -2J(\vec{S}_{Mn_1} \cdot \vec{S}_{Mn_2}) + D_{Mn}(S_{z,Mn_1}^2 + S_{z,Mn_2}^2) \quad \text{Equation 3}$$

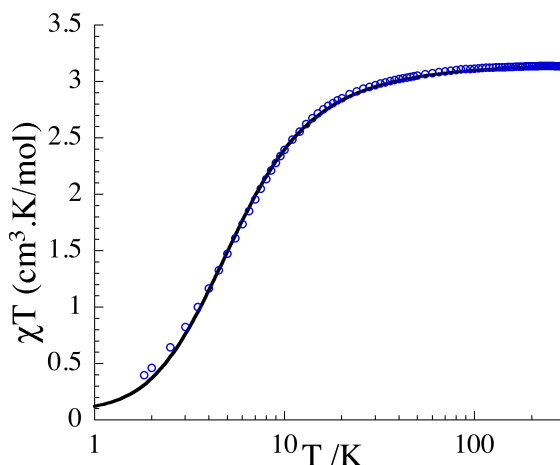


Figure SII.12 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **c**. a) Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec un Hamiltonian (équation 3) qui tient compte des interactions intra-dimère et de l'anisotropie de l'ion Mn^{III} spin $S = 2$

Le paramétrage obtenu modélise bien les données expérimentales avec les valeurs de $g = 2.05$, de $D_{Mn}/k_B = -5$ K et $J/k_B = -0.42$ K (Figure SII.12). La valeur de D est cohérente avec les valeurs obtenues pour d'autres ions Mn^{III} .^{8,10,12} Dans les dimères classiques comme par exemple le composé **a**, **b**, **d**, **g** les interactions sont ferromagnétique via le pont Mn-O(phenoxo). Ainsi que, dans le composé **c** nous avons observé pour la première fois que les interactions entre les monomères dans le réseau, via le pont Mn-O(H₂O)...O(phenoxo)-Mn sont antiferromagnétiques et que la valeur obtenue ($J/k_B = -0.42$ K) est loin d'être négligeable.

[Mn(saltmen)(ReO₄)(μ-ReO₄)(Mn(saltmen)(H₂O) (**e**)

La structure du composé **e** est présentée sur la Figure II.8e et se compose en une unité dinucléaire de Mn^{III} . Les ions Mn^{III} sont entourés du ligand saltmen avec une des positions axiales bloquées par la molécule d'eau, l'autre par l'anion ReO_4^- . Entre ces unités Mn^{III} , l'anion perrhéate joue le rôle de lien.

Dans une première analyse, nous avons négligé les interactions à travers le pont perrhéate. Comme pour le composé **c**, nous avons tout d'abord essayé de modéliser les données de la susceptibilité magnétique $\chi T = f(T)$ du composé **e**, à partir du modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie (équations 1 et 2).^{44,45} Le paramétrage obtenu conduit à une valeur de $D_{Mn}/k_B = -11$ K et $g = 2.04$ (Figure SII.13a, encart). Même si la valeur de paramètre D est plus petite que celle obtenu pour le composé **c**, elle reste loin des valeurs connues dans la littérature.^{8,10,12} De plus, cette simulation

ne reproduit pas les données expérimentales $\chi T = f(T)$ à basse température (Figure SII.13a). Il existe donc d'autres effets pour rendre compte des propriétés magnétiques comme les interactions à travers le pont perrhénate et les interactions intercomplexes. Ainsi, nous avons regardé l'empilement cristallin des molécules pour le composé **e**. Comme représenté sur la Figure SII.13b on visualise des complexes dinucléaires de Mn^{III} dans le plan c,b via des contacts intermoléculaires $\text{O13}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O2}(\text{phenoxo}) = 2.730(5) \text{ \AA}$ qui rendent compte de l'existence de liaisons d'hydrogène entre les unités dinucléaires dans le réseau cristallin.

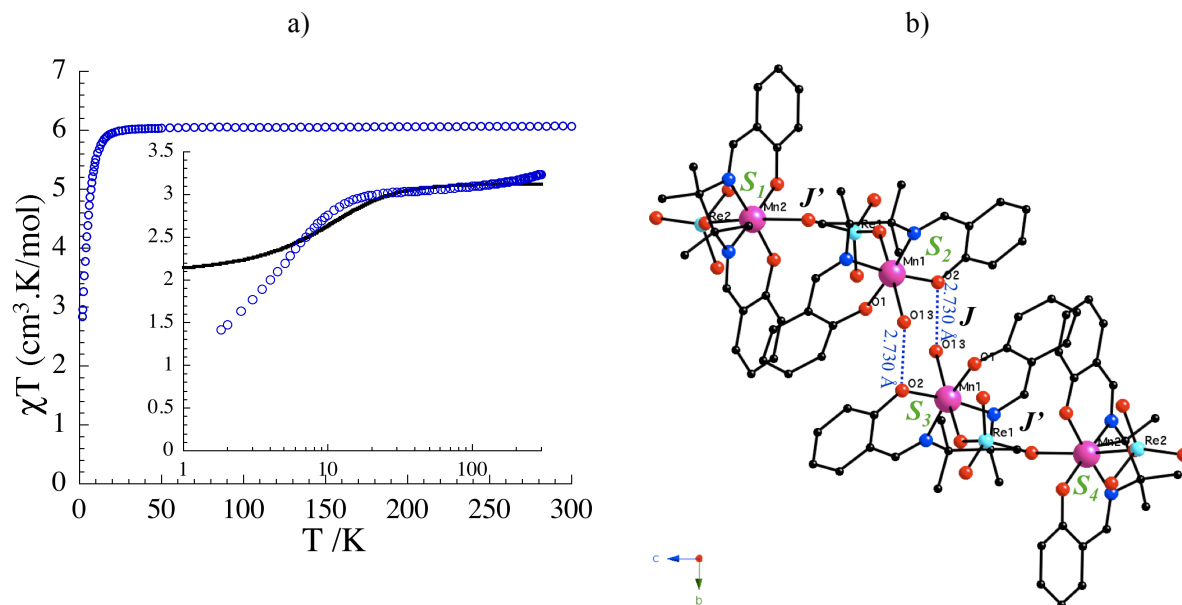


Figure SII.13 : a) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **e**. En encart est représenté le $\chi T = f(T)$ à l'échelle semi-logarithmique. Le trait plein noir représente le paramétrage obtenu à partir de l'Hamiltonian de spin (voir le texte); b) L'empilement du composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)(\mu\text{-ReO}_4)(\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O}))$ (**e**) dans le plan c,b . Les atomes de Mn, Re, O, N, C sont représentés en couleur violette, bleu clair, rouge, bleu, gris respectivement. S_1, S_2, S_3 , et S_4 représentent les spins des ions Mn^{III} et J et J' illustrent les interactions intra- et inter-moléculaires du composé **e**.

Le composé peut donc être modélisé comme un tétramère avec deux types d'interactions : l'une plus forte correspondant aux interactions via les contacts $\text{O13}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O2}(\text{phenoxo})$ notée J et l'autre correspondant aux interactions via les ponts perrhénate plus faibles notée J' (Figure SII.13b). Avec ce modèle nous avons simulé la susceptibilité magnétique $\chi T = f(T)$ numériquement⁴⁶ à partir de l'Hamiltonien suivant :

$$H = -2JS_2S_3 - 2J'(S_1S_2 + S_3S_4) + D(S_{1,z}^2 + S_{2,z}^2 + S_{3,z}^2 + S_{4,z}^2) \quad \text{Equation 4}$$

où S_1, S_2, S_3 et S_4 représentent les spins des Mn^{III} qui sont égaux à 2 (Figure SII.13b).

Les valeurs obtenues sont les suivantes: $g = 2.02(2)$, $D_{\text{Mn}}/k_B = \sim -4.8(2) \text{ K}$, $J/k_B = \sim -0.3(-0.4) \text{ K}$ et $J'/k_B = \pm 0.05 \text{ K}$ (Figure SII.14). Clairement on obtient une valeur de l'anisotropie cohérente, caractéristique de l'ion Mn^{III} ^{2,8,10} et des couplages antiferromagnétiques entre les unités dinucléaires via les contacts intermoléculaires similaires au composé **c**. Notons que la valeur obtenue présente une grande incertitude tout comme la valeur qui concerne la très faible interaction entre les ions de $\text{Mn2}\dots\text{Mn1}$ via le pont ReO_4^- dont on ne peut pas déterminer le signe avec exactitude ($J'/k_B = \pm 0.05$

K). Remarquons également que la non-prise en compte de cette interaction ne permet pas de rendre compte de la variation expérimentale de $\chi T = f(T)$.

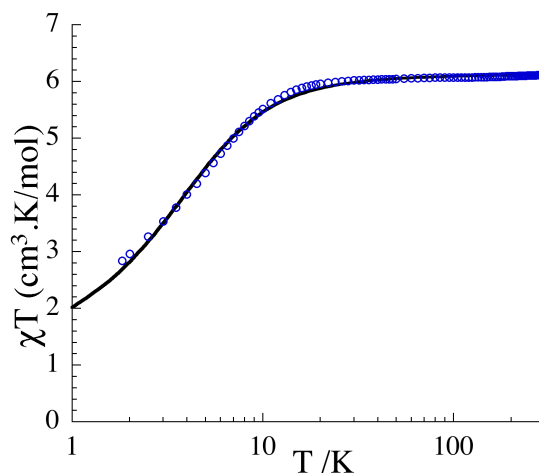


Figure SII.14 : b) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **e**. Le trait plein noir représente le paramétrage obtenu en modélisant numériquement les données à partir du modèle décrit dans l'équation 4 (voir texte).

[Mn(5-Br-salpn)(H₂O)₂](ClO₄) (**f**)

La Figure SII.15a présente la courbe du produit de susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température $\chi T = f(T)$ (en encart en échelle semi-logarithmique) sur un échantillon polycristallin pour le composé [Mn(5-Br-salpn)(H₂O)₂](ClO₄) (**f**).

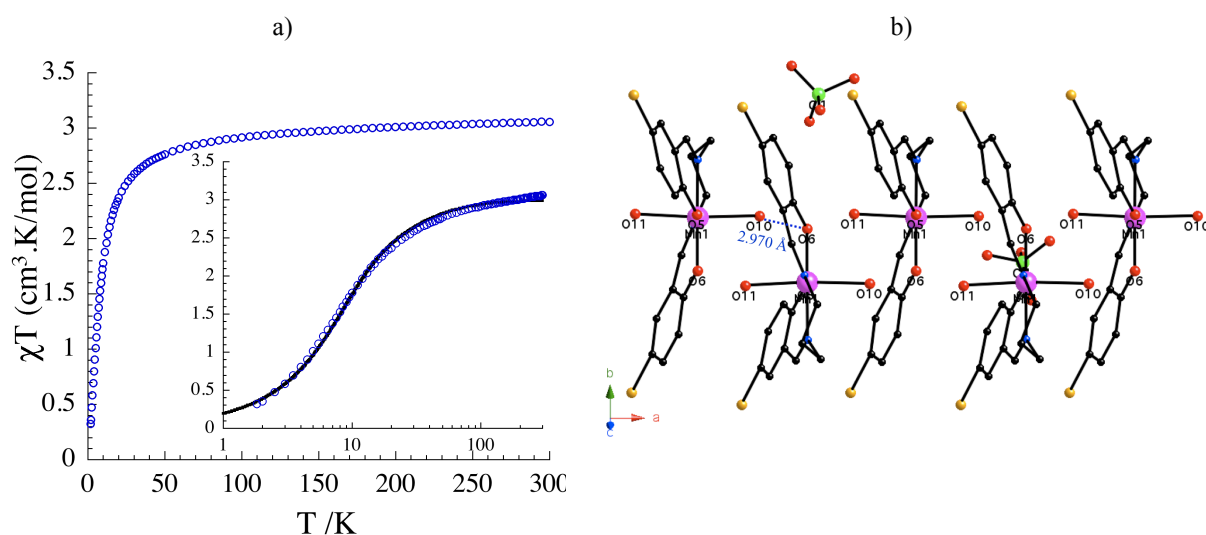


Figure SII.15 : a) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **f**. En encart est représenté le $\chi T = f(T)$ à l'échelle semi-logarithmique. Le trait plein noir représente le paramétrage obtenu à partir de l'Hamiltonien de spin (voir le texte); b) L'empilement du composé [Mn(5-Br-salpn)(H₂O)₂](ClO₄) (**f**) dans le plan a,b . Les atomes de Mn, Cl, Br, O, N, C sont représentés en couleurs violet, vert, jaune, rouge, bleu, gris respectivement.

Pour estimer la valeur de l'anisotropie du complexe nous avons utilisé exactement comme pour les composés précédents l'hamiltonien du spin qui ne tient compte que de l'anisotropie (équations 1 et 2).^{44,45} Le paramétrage obtenu donne une valeur de $D_{Mn}/k_B = -30$ K et $g = 1.99$ (Figure SII.15a, encart). La valeur de l'anisotropie est beaucoup trop grande comparée aux valeurs obtenues pour les composés **c** et **e**, mais également avec celle obtenues dans la littérature.^{2,10,12} Ces résultats suggèrent donc l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Mn^{III} . Cela impose de discuter l'empilement cristallin des molécules pour le composé **f**. Comme le montre la Figure SII.15b, les unités des Mn^{III} s'organisent dans le réseau à travers les contacts intermoléculaires $O10(phenoxo)...O6(H_2O) = 2.970(1)$ Å, pour former des chaînes dans le plan a,b . On remarque que la valeur des contacts dans ce cas sont plus longs que ceux rencontrés dans les composés **c** et **e** (2.884 Å et 2.735 Å respectivement).

Afin d'estimer la valeur des interactions dans ce composé (**e**), les données expérimentales ont pu être reproduites en considérant l'Hamiltonien d'Heisenberg isotrope pour des chaînes de spin classique⁴⁷ suivant :

$$H = -2J \sum_{i=1}^N (\vec{S}_i \vec{S}_{i+1}) \quad \text{Equation 5}$$

conduisant à l'expression de la susceptibilité déduite du modèle de Fisher⁴⁸:

$$\chi_{chaîne} = \frac{Ng^2\mu^2}{3k_B T} \cdot \frac{1+u}{1-u} \cdot S(S+1) \quad \text{Equation 6}$$

avec $u = \coth \frac{2J \cdot S(S+1)}{k_B T} - \frac{k_B T}{2J \cdot S(S+1)}$.

On obtient un bon paramétrage des données avec $J/k_B = -0.72$ K et $g = 2.03(5)$ (Figure SII.16). Clairement les valeurs obtenues sont surestimées car nous n'avons pas tenu compte de l'influence de l'anisotropie de l'ion de Mn^{III} .

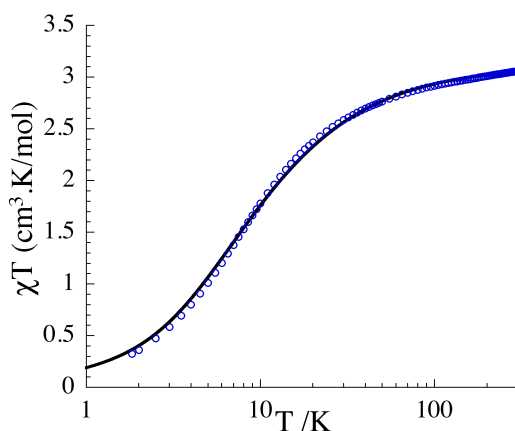


Figure SII.16 : Représentation graphique à l'échelle semi-logarithmique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **e**. Le trait plein noir représente le paramétrage obtenu en modélisant les données par le modèle d'Heisenberg classique pour deux spins $S = 2$.

II.8. Références bibliographiques

- [1] a) L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353 ; b) L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 755.
- [2]. a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837 ; b) H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1592 ; c) H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Yamashita, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 2422 ; d) I.-R. Jeon, R. Ababei, L. Lecren, Y.-G. Li, W. Wernsdorfer, O. Roubeau, C. Mathonière, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4744.
- [3]. a) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090 ; b) X. Liu, O. Roubeau, R. Clérac, *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 1182.
- [4]. H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7028.
- [5]. a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5873 ; b) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804.
- [6]. a) T. Lis, *Acta. Cryst.* **1980**, B 36, 2042
- [7]. a) H. Andres, R. Basler, H.-U. Güdel, G. Aromi, G. Christou, H. Büttner, B. Rufflé, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 124469 ; b) M. W. Wemple, D. M. Adams, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7275.
- [8]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H. -C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1528 ; b) Thèse ``Systematic Studies on Ferromagnetism and Magnetization Relaxation Dynamics in Dimeric Mn(III) Tetradentate Schiff-Base Complexes'' C. Kachi, Department of Chemistry Graduate School of Science Tokyo Metropolitan University, **2006** ; c) H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2622.
- [9]. T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1016.
- [10]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801 ; b) Q. Wu, Y.-G. Li, Y.-H. Wang, R. Clérac, Y. Lu, E.-B. Wang, *Chem. Commun*, **2009**, 5743.
- [11]. a) S. Mitra, *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, 22, 309 ; b) B. Figgis, *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, 56, 1554.
- [12]. a) B. J. Kennedy, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1552 ; b) P. Garge, R. Chikate, S. Padhye, J.-M. Savariault, P. Loth, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3315 ; c) R. C. Reem, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1216.
- [13]. H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3420.
- [14]. a) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 981 ; b) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 670 ; c) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 255 ; d) R. Ishikawa, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 816 ; e) H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3656.
- [15]. H.-L. Shyu, H.-H. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 290, 8.
- [16]. a) M. Bermejo, M. Fondo, A. Garcia-Deibe, M. Rey., J. Sanmartin, A. Sousa, M. Watkinson, *Polyhedron*, **1996**, 15, 4185 ; b) A. Garcia-Deibe, A. Sousa, M. R. Bermejo, P. P. MacRory, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Helliwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1991**, 728.
- [17]. a) A. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Z. Physik A.*, **1977**, 280, 17 ; b) A. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Z. Physik A.*, **1977**, 280, 125 ; c) A. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Z. Physik A.*, **1978**, 284, 9.
- [18]. a) M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2669 ; b) P. Gülich, Y. Garcia, Th. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219, 839 ; c) Y. Morioka, H. Saitoh, H.

- Machida *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 3517 ; d) Y. Morioka, S. Takeda, H. Tomizawa, E.-I. Miki, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 292, 625 ; e) P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 861 ; f) D. Schaniel, J. Schefer, M. Imlau, Th. Woike, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 104108 ; g) D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petricek, *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 174112 ; h) M. E. Chacón Villalba, J. A. Güida, E. Varetti, P. Aymonino, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2622.
- [19]. A. Butler, I. Megson, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1155.
- [20]. S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1777.
- [21]. D. Schaniel, T. Woike, C. Boskovic, H.-U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 30, 347.
- [22]. a) Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyida, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Lett.*, **1996**, 100, 18289 ; b) Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyida, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1092.
- [23]. a) D. F. Mullica, D. B. Tippin, E. L. Sappenfield, *J. Coord. Chem.*, **1991**, 24, 83 ; b) D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, D. B. Tippin, D. H. Leschnitzer, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 164, 99 ; c) D. F. Mullica, D. B. Tippin, E. L. Sappenfield, *Inorg. Chim. Acta.*, **1990**, 174, 129.
- [24]. F. Bellouard, M. Clemente – Léon, E. Coronado, J. R. Galán–Mascarós, C. Giménez–Saiz, C. J. Gómez-García, Th. Woike, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1615.
- [25]. A.-H. Yuan, L.-D. Lu, X. –P. Shen, K. –B. Yu, *Trans. Metal Chem.*, **2003**, 28, 163.
- [26]. M. Clemente–León, E. Coronado, J. R. Galán–Mascarós, C. Gimenez–Saiz, C. J. Gómez-Garcia, Th. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 87.
- [27]. a) N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, M. Kubiak, Z. Ciunik, M. Puchalska, J. Legendziewicz, *Ind. J. Chem*, **2004**, 43, 1403 ; b) Z.-H. Ni, L. Zheng, L.-F. Zhang, A.-L. Cui, W.-W. Ni, C.-C. Zhao, H.-Z. Kou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 9, 1240 ; c) C. Yang, Q. –L. Wang, Y. Ma, G. –T. Tang, D. –Z. Liao, S. –P. Yan, G. –M. Yang, P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2047.
- [28]. T. Woike, W. Krasser, P. S. Bechthold, S. Haussül, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 1767.
- [29]. J. Tritt-Goc, N. Pislewski, S. K. Hoffmann, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 268, 471.
- [30]. a) S. Nelson, P. McIlroy, C. Stevenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 991 ; b) J. Sánchez Costa, C. Balde, C. Carbonera, D. Denux, A. Wattiaux, C. Desplanches, J.-P. Ader, P. Gütllich, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4114.
- [31]. S. Hayami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3240.
- [32]. a) J. Sánchez-Costa, *Thèse de doctorat*, Bordeaux 1, **2005** ; b) J. Sánchez-Costa, P. Guionneau, J.-F. Létard, *Journal of Physics : Conference Series* 21, **2005**, 67.
- [33]. E. König, G. Ritter, J. Dengler, S. M. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3582.
- [34]. H. Liu, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 2295.
- [35]. F. Le Gac, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux 1, **2008**
- [36]. P. Guionneau, F. Le Gac, A. Kaiba, J. S. Costa, D. Chasseau, J.-F. Létard, *Chem. Commun*, **2007**, 3723.
- [37]. a) M. Kosaka, K. Tanigaki, *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 12018 ; b) P. Gütllich, H. Goodwin, *Crossover in Transition Metal Compounds III* ; M. Sorai ``Heat Capacity Studies of Spin Crossover Systems'' Springer-Verlag, **2004**, 235, 160 ; c) O. Jeannin, R. Clérac, M. Fourmigué, *Chem. Mater*, **2007**, 19, 5946.
- [38]. S. Hayami, G. Juhasz, Y. Maeda, T. Yokoyama, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7289.
- [39]. T. S. Venkatakrishnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A. L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter, *J. A. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6047.
- [40]. a) Y.-Z. Zhang, B.-W. Wang, O. Sato, S. Gao, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 6959 ; b) D. Zhang, H. Wang, Y. Chen, Z.-H. Ni, L. Tian, J. Jiang, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5488.
- [41]. X.-Y. Wang, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5081.
- [42]. a) A. Martinez, C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier, *J. of Organometall., Chem.*, **2005**, 690, 2163 ; b) M. Koikawa, M. Ohba, T. Tokii, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2257 ; c) S. Chandra, L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta Part A* 62, **2005**, 307.
- [43]. A. Çukurovali, I. Yilmaz, H. Özmen, M. Ahmedzade, *Heteroatom. Chem.*, **2001**, 12, 42.
- [44]. R. Boca, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier Ed., **1999**, p 435-438.
- [45]. C. J. O'Connor, *Progress in Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.

-
- [46]. J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 985.
- [47]. a) J. Curély, *Physica B*, **1998**, 245, 263 ; b) J. Curely, *Physica B*, **1998**, 254, 277 ; c) J. Curély, J. Rouch, *Physica B*, **1998**, 254, 298.
- [48]. M.E. Fisher, *Am. J. Phys.*, **1964**, 32, 343.

Chapitre III

Synthèses, analyses structurales, magnétiques et optiques de nouveaux composés à base de complexes de Mn^{III}/Base de Schiff et d'un précurseur à transfert de charge le Pentacyanonitrosylferrate^{II}

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation des propriétés physiques de systèmes bimétalliques $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ obtenus à partir du précurseur à transfert de charge $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pentacyanonitrosylferrate (II) de sodium) et de complexes de type $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$.

Nous décrirons les synthèses et les structures cristallines des trois nouveaux complexes obtenus, puis leurs propriétés magnétiques et optiques. On notera que notre travail a fait l'objet d'une publication en 2009.¹

III.2. Trois nouveaux composés hétérométalliques

Les systèmes que nous allons décrire ici sont trois complexes hétérobimétalliques qui associent des unités $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]\}^+$ pour lesquelles certains sites de coordination de l'ion Mn^{III} sont bloqués par des ligands organiques de type Base de Schiff, (notés BS) et des unités $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Quand BS est le dianion 5-Br-salpn²⁻ = *N,N'*-bis(5-bromo-salicylidène)-1,3-propylènediamine (Figure III.1a), on obtient le composé $[\text{Mn}(5\text{-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noté **1**. Quand BS est salen²⁻ = *N,N'*-bis(salicylidène)éthylènediamine (Figure III.1b), on forme le composé $\{[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ noté **2** et quand BS est saltmen²⁻ = *N,N'*-bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine (Figure III.1c), on forme le composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ noté **3**.

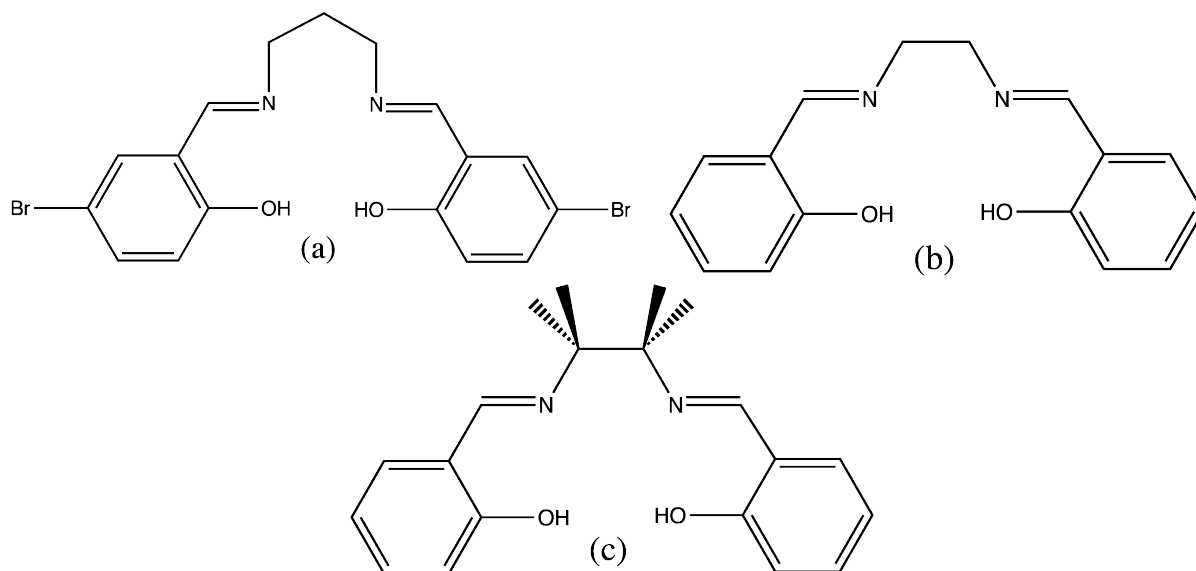


Figure III.1: Schéma des ligands BS des précurseurs de Mn^{III} utilisés dans ce chapitre

III.2.1. Synthèses des composés 1-3

Les précurseurs $[\text{Mn}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ ont été synthétisés suivant le protocole proposé par Miyasaka et al.² et décrit au chapitre II (annexe II.7.1.2.). La voie de synthèse concernant les trois nouveaux systèmes est simple : une solution d'un équivalent de $[\text{Mn}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ dissous dans

10 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2 mL de H₂O contenant un équivalent de Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O. Ensuite la solution est laissée sous agitation 30 min, puis filtrée. Les cristaux apparaissent au bout de 4 jours par une évaporation lente pour les trois systèmes. Les résultats de la microanalyse chimique sont donnés en partie expérimentale de ce chapitre et confirment la composition des composés. Les spectres Infra-Rouge des composés **1**, **2**, **3** sont donnés en partie expérimentale III.4.1, Figure SIII.1. Le Tableau III.2 donne les principales bandes caractéristiques. Les spectres montrent clairement la présence des ligands organiques par la présence d'un pic intense dans la région 1600 -1630 cm⁻¹ pour la fonction imine C=N caractéristique du ligand de type Base de Schiff; d'un pic intense dans la région 2145 - 2155 cm⁻¹ pour la fonction cyano C≡N déplacé par rapport au pic du précurseur (2174 – 2144 cm⁻¹)³ (voir chapitre II, annexe II.7.1.2, Tableau SII.1) confirmant la présence de groupes cyanure pontants; d'un pic dans la région 1908 - 1932 cm⁻¹ pour le groupe N≡O également déplacé par rapport au précurseur ($\bar{\nu}$ = 1941 cm⁻¹); et enfin d'un pic caractéristique du contre-ion ClO₄⁻ à 1085 cm⁻¹ au sein du composé **3**. Les principales données cristallographiques sont récapitulées dans le Tableau III.2.

Tableau III.1: Bandes IR caractéristiques dans les complexes **1 - 3**.

Composés	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹ (C=N)	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹ (C≡N)	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹ (N≡O)	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹ (ClO ₄)
1	1614	2145	1909	-
2	1629	2148	1922	-
3	1601	2155	1932	1086

Tableau III.2 : Récapitulatif des données structurales importantes pour les composés **1 - 3**

Composé	1	2	3
Formule	C ₃₉ H ₃₆ Br ₄ FeMn ₂ N ₁₀ O ₉	C ₃₇ H ₂₈ FeMn ₂ N ₁₀ O ₆	C ₈₇ H ₉₈ Cl ₂ FeMn ₄ N ₁₄ O ₂₀
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.77490 (synchrotron)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1274.15	874.42	2006.30
Couleur	Vert-marron	Marron foncé	Marron clair
Taille des cristaux (mm)	0.28×0.26×0.24	0.28×0.26×0.23	0.18×0.16×0.02
Forme	Aiguille très fine	parallélépipède	plaquette
Température (K)	150	150	150
Système cristallin	orthorhombique	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	Pbca	P4/ncc	I4/m
a (Å)	18.51(3)	14.751(2)	18.5154(8)
b (Å)	23.826(5)	14.751(2)	18.5154(8)
c (Å)	28.135(6)	17.063(3)	27.4984(13)
V (Å ³)	9955(3)	3713.1(11)	9427.0(7)
Z	8	4	4
Densité (g.cm ⁻³)	1.700	1.564	1.414
μ (mm ⁻¹)	4.057	1.116	0.994
Nr. totale de réflexions	8780	1646	4752
R ₁	0.039	0.0363	0.0781
wR ₂	0.1419	0.13890	0.2284

$$R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0| ; wR_2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}.$$

III.2.2. Structures cristallines

III.2.2.1. $[\text{Mn}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

La réaction entre $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ et $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permet la synthèse d'un complexe trinuécléaire $[\text{Mn}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) avec un rendement par rapport à la quantité initiale en complexe de manganèse de 15%. Les cristaux du complexe **1** forment des petites aiguilles de couleur marron claire. Le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbca* (Tableau III.2). Il forme une entité trinuécléaire neutre avec deux unités $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]^+$ connectées par le lien $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Les deux centres métalliques de Mn^{III} sont hexa-coordinés avec dans le plan équatorial deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène qui proviennent du ligand 5-Br-salpn et en positions axiales une molécule d'eau et un ligand cyanure qui vient de l'unité centrale $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (Figure III.2). Dans le plan équatorial du Mn^{III} , la valeur moyenne des longueurs de liaisons Mn-X est de 1.964(4) Å (pour X = N et O).

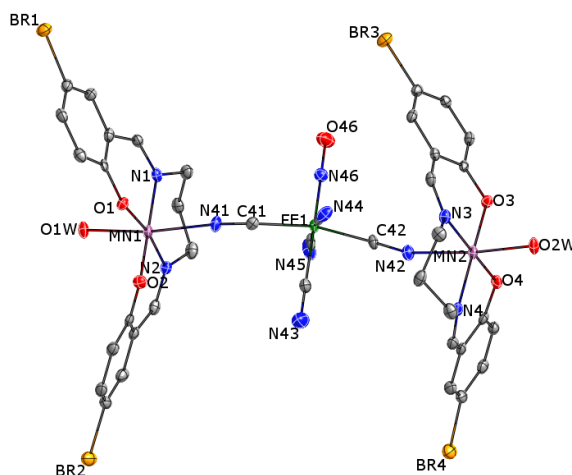


Figure III.2 : Vue de type ORTEP du complexe **1**, les molécules d'eau de cristallisation et les hydrogènes ne sont pas représentés par souci de clarté de la figure. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30%.

Chaque sphère de coordination autour des ions Mn^{III} peut être décrite comme un octaèdre allongé par effet Jahn-Teller. Sur les axes d'élongation, les distances $\text{Mn}(\text{OH}_2)$ et $\text{Mn}(\text{CN})$ sont de 2.221(4) et 2.259(5) Å pour le centre métallique Mn1, tandis que pour l'atome Mn2 ces longueurs des liaisons sont de 2.184(4) Å et 2.282(5) Å respectivement (Tableau III.3).

Dans l'unité $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, l'atome de Fe^{II} est coordonné à cinq ligands cyanure et à un groupement nitrosyle, selon un arrangement octaédrique. On notera que les liaisons Fe-C/N (Tableau III.3) sont proches de celles du complexe nitroprussiate $[\text{Mn}(\text{3-MeO-salen})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ obtenu par Clemente-León et al.^{4a}

Les deux unités $[\text{Mn}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]^+$ au sein du trimère **1** sont liées par la brique $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ via les ponts CN, selon un enchaînement $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}}\text{-C}\equiv\text{N-Mn}^{\text{III}}$. Dans la molécule, les angles $\text{Mn1-N41}\equiv\text{C41}$ et $\text{Mn1-N42}\equiv\text{C42}$ sont de 151.1(3) et 164.9(3)°, alors que les valeurs

d'angle $N41\equiv C41-Fe1$ et $N42\equiv C42-Fe1$ sont de $174.6(3)$ et $176.4(3)^\circ$, respectivement. De plus, la distance intermétallique $Mn^{III}\dots Fe^{II}$ est de $5.228\text{ \AA}$ (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Distances (en $\text{\AA}$) et angles de liaisons ($^\circ$) sélectionnés pour le complexe trinuécléaire **1**.

Mn1-O2	1.879(4)	Mn2-O4	1.882(4)	O2-Mn1-N41	92.58(2)	O4-Mn2-N42	89.8(2)
Mn1-O1	1.900(4)	Mn2-O3	1.897(4)	O1-Mn1-N41	95.86(2)	O3-Mn2-N42	89.32(2)
Mn1-N1	2.035(5)	Mn2-N4	2.040(5)	N1-Mn1-N41	85.18(2)	N4-Mn1-N42	89.27(2)
Mn1-N2	2.038(5)	Mn2-N3	2.046(5)	N2-Mn1-N41	92.2(2)	N3-Mn2-N42	86.81(2)
Mn1-O1W	2.221(4)	Mn2-O2W	2.184(4)	O1w-Mn1-N41	170.1(2)	O2w-Mn2-N42	174.49(2)
Mn1-N41	2.259(5)	Mn2-N42	2.282(5)	N46-Fe1-C45	94.4(2)	N46-Fe1-C43	178.8(3)
Fe1-O46	2.793(2)	Fe1-C42	1.926(6)	N46-Fe1-C44	93.7(2)	N46-Fe1-C41	95.3(3)
Fe1-C45	1.921(6)	Fe1-C43	1.937(8)	N46-Fe1-C42	97.2(3)		
Fe1-C44	1.922(6)	Fe1-C41	1.944(6)	O46-N46-Fe1	178.6(8)		
N46-O46	1.141(5)	O46-Br3	3.662(5)	Mn...Fe	5.228		

Comme nous l'avons dit dans le chapitre II, les états photo-induits du précurseur $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ impliquent une forte réorganisation structurale autour du groupe NO. Il est donc important d'étudier attentivement ce groupement dans les nouveaux composés synthétisés. Pour le composé **1**, la longueur de liaison Fe-O46 est de $2.793(2)\text{ \AA}$, celle ligand $N\equiv O$ est de $1.141(5)\text{ \AA}$, et l'angle O46-N46-Fe1 est de $178.6(8)^\circ$. Il est important de noter que ces valeurs sont plus grandes, que celles du précurseur (longueur de liaison du ligand $N\equiv O$ de $1.124(4)\text{ \AA}$, longueur de liaison $Fe-N_{\text{nitro}}$ est de $1.667(9)\text{ \AA}$ avec un angle O-N-Fe de $175.7(2)^\circ$).⁵ Si nous regardons l'empilement des molécules dans la structure, nous observons que le groupement nitrosyle est bien protégé par un des ligands Br-salpn, ce qui indique de faibles interactions intra-moléculaires entre l'atome O_{nitro} du groupe NO, le plan aromatique du Br-salpn et le Br3. La distance entre l'atome et le centre du noyau aromatique du ligand est seulement de $3.679\text{ \AA}$ (Figure III.3) et la distance entre $Br\dots O$ est de $3.642\text{ \AA}$. Un tel contact ($Br\dots O$ de $3.26\text{ \AA}$) a également été observé dans les composés synthétisés par Clemente-León et al.⁴

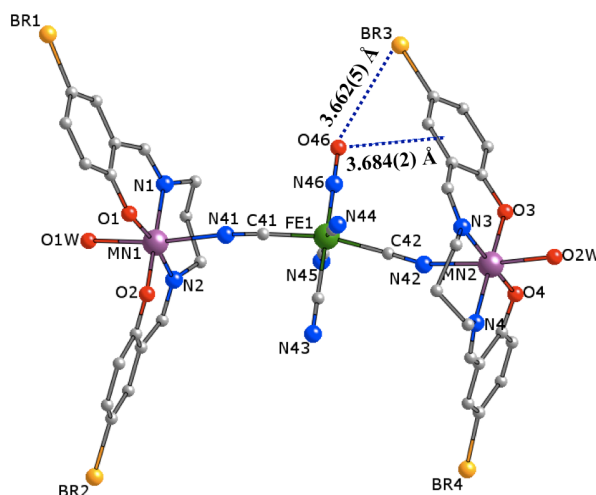


Figure III.3 : Représentation de l'environnement du groupement NO dans le complexe **1**. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30%.

Dans le cristal, les molécules trinuécléaires présentent des interactions intermoléculaires. Ainsi des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau en position apicales des unités $[Mn(BS)(H_2O)]^+$ d'une

entité trinucléaire et les atomes d'oxygène du ligand BS d'une autre entité trinucléaire sont mis en évidence avec des distances O2w...O1 (2.921(6) Å) et O1w...O3 (2.793(6) Å) (Figure III.4).

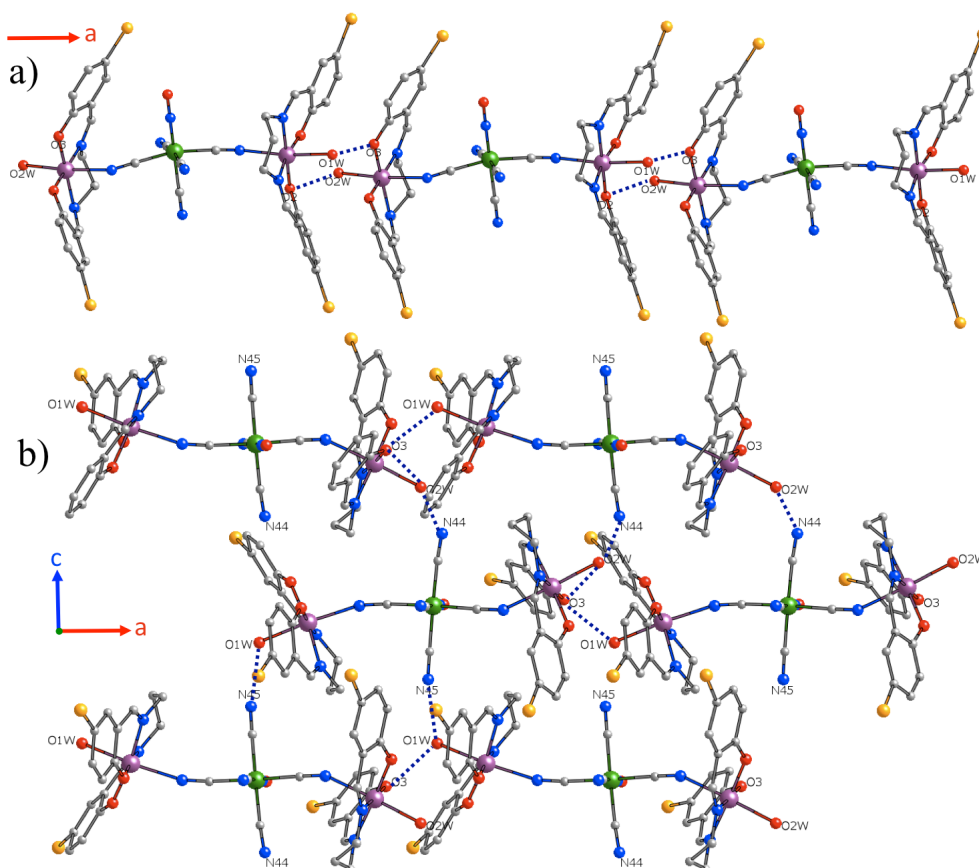


Figure III.4 : a) Arrangement uni-dimensionnel des unités trinuécléaires le long de l'axe *a* à base de liaisons faibles; b) arrangement bi-dimensionnel dans le plan (*a,c*) des unités trinuécléaires à base de faibles liaisons hydrogène dans le complexe **1**.

Ainsi le long de l'axe *a* se forme une chaîne supramoléculaire de molécules trinuécléaires via des liaisons hydrogène (Figure III.4a). De plus, ces chaînes supramoléculaires s'empilent dans le plan (*a,c*), pour former un réseau supramoléculaire bi-dimensionnel grâce aux liaisons hydrogène O2w...N44 (2.738(8) Å) et O1w...N45 (2.759(7) Å) entre les molécules d'eau connectées à l'unité $[\text{Mn}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})]^+$ et les atomes d'azote des ligands cyanure (Figure III.4b). Enfin, ces couches supramoléculaires sont bien séparées le long de l'axe *b* par des molécules d'eau sans liaisons hydrogène évidentes (Figure III.5).

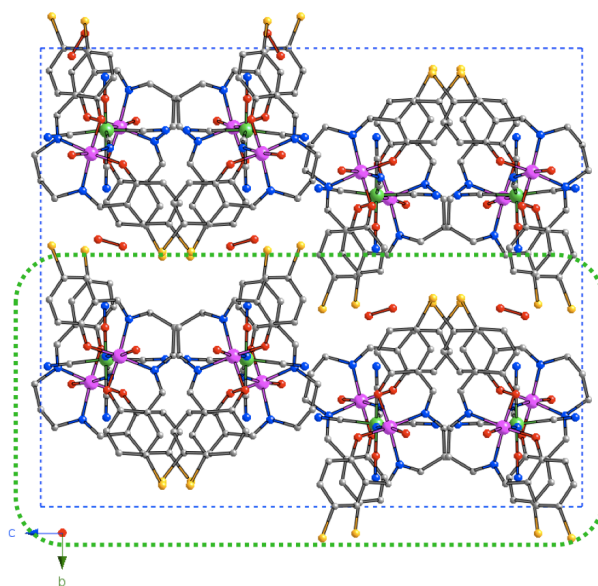


Figure III.5 : Représentation de **1** dans le plan (*b,c*) mettant en évidence l'empilement des plans de chaînes (encadrées en pointillés verts) présentées en Figure III.4b.

III.2.2.2. $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

La réaction entre $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ et $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permet la synthèse d'un composé bidimensionnel $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) avec un rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse de 45%. Les cristaux de ce complexe **2** sont de couleur marron foncée et de forme parallélépipédique. Le composé **2** cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $P4/ncc$ (Tableau III.2) et forme un réseau de coordination bi-dimensionnel neutre.

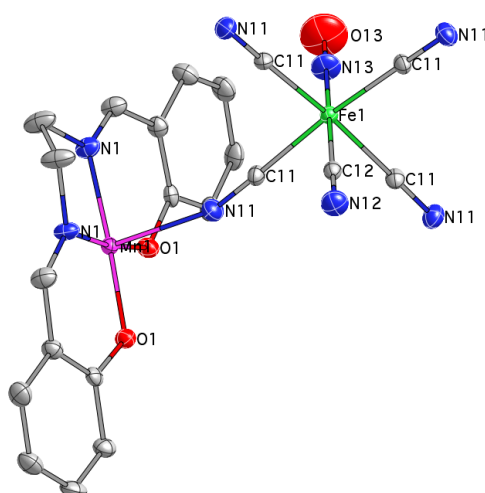


Figure III.6: Vue de type ORTEP de l'unité asymétrique du composé **2**. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau de cristallisation sont omis par souci de clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30%.

Chaque centre métallique de Mn^{III} est entouré par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène, qui proviennent du ligand salen (dans son plan équatorial) et également par deux ligands cyanure en positions axiales, qui proviennent de deux anions $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (Figures III.6 et III.7). Dans le plan équatorial, la valeur moyenne des longueurs de liaisons Mn-X est de 1.936(3) Å pour (X = N et O du ligand salen) (Tableau III.4). Chaque sphère de coordination autour des ions de Mn^{III} adopte une géométrie octaédrique déformée par effet Jahn-Teller (Figure III.6), avec une liaison axiale moyenne, Mn-N_{ciano} de 2.305(4) Å, plus longue que les liaisons Mn-N équatoriales (moyenne 1.985(2) Å). L'angle N11-Mn1-N11A vaut 174.43(2)° (Tableau III.4).

Tableau III.4 : Distances (en Å) et angles de liaison (°) sélectionnés pour le composé **2**

Mn1-O1A	1.888(3)	O1A-Mn1-N11	89.79(13)	Fe1-N13	1.661(7)	N11-Mn1-N11	174.43(2)
Mn1-O1	1.888(3)	O1-Mn1-N11	93.92(12)	Fe1-C12	1.928(8)	N13-Fe1-C11	95.09(12)
Mn1-N1	1.985(3)	N1-Mn1-N11	89.81(14)	Fe1-C11	1.938(4)	N13-Fe1-C12	180.0(1)
Mn1-N11	2.305(4)	N1A-Mn1-N11	85.96(14)			O13-N13-Fe1	180.0(3)

Les sites de Fe^{II} au sein du réseau **2** présentent aussi une géométrie octaédrique, avec cinq positions occupées par le ligand cyanure et la sixième position coordonnée par le groupement nitrosyle. Les longueurs de liaison Fe-C ont des valeurs de 1.930(5) Å, l'angle O13-N13-Fe1 est de 180° tandis que la distance Fe-N_{nitro} est de 1.661(7) Å (Tableau III.4), ce qui représente une petite augmentation par rapport au précurseur $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$.⁵

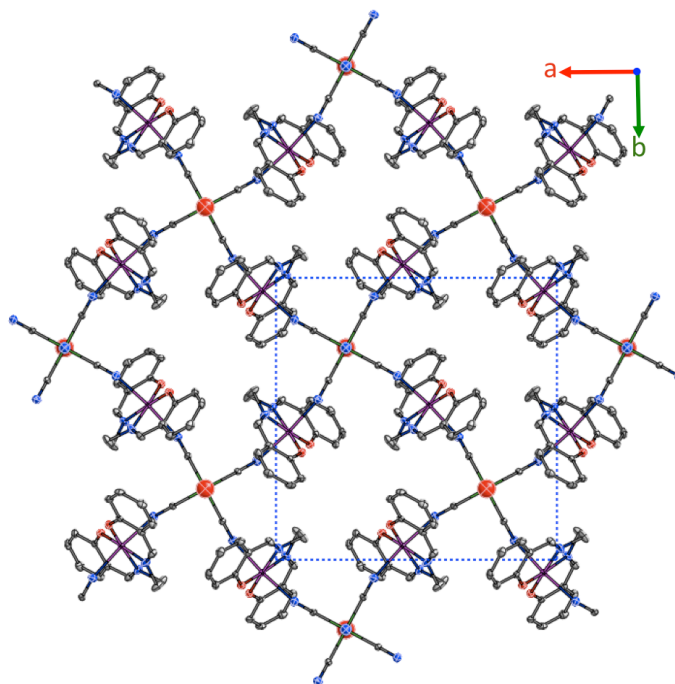


Figure III.7 : Représentation de type ORTEP du réseau bidimensionnel du complexe **2** dans le plan (a,b). Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau de cristallisation sont omis par souci de clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30%.

Les enchaînements de type [Mn-N-C-Fe] entre les unités $[Mn(salen)(H_2O)]_2^{+}$ et $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ permettent de construire un réseau de coordination bidimensionnel.⁶ Chaque atome de Fe^{II} est entouré par quatre sites de Mn^{III} alors que chaque ion de Mn^{III} est entouré de 2 sites Fe^{II} comme le montre la Figure III.7.

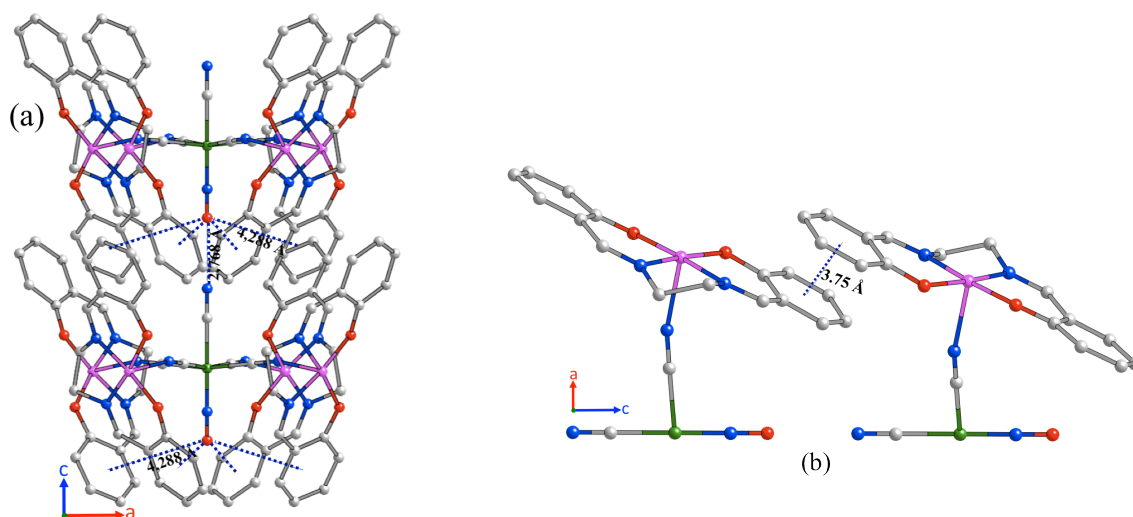


Figure III.8 : a) Représentation de l'environnement du groupement NO dans le complexe **2** ; b) Représentation des interactions entre deux cycles aromatiques du complexe **2**. Les atomes de Mn, Fe, N, O, C sont représentés en couleurs violet, vert, bleu, rouge et gris respectivement.

Les angles $\text{Mn1-N11}\equiv\text{C11}$ et $\text{N11}\equiv\text{C11-Fe1}$ sont égaux à $160.96(13)^\circ$ et $178.76(13)^\circ$, respectivement. La distance entre les centres métalliques $\text{Mn}^{\text{III}}\dots\text{Fe}^{\text{II}}$ est de $5.309 \text{ \AA}$. Il faut également noter que le groupement NO dans le complexe **2** est « encagé » par quatre cycles aromatiques qui proviennent des ligands salen voisins (Figure III.8a).

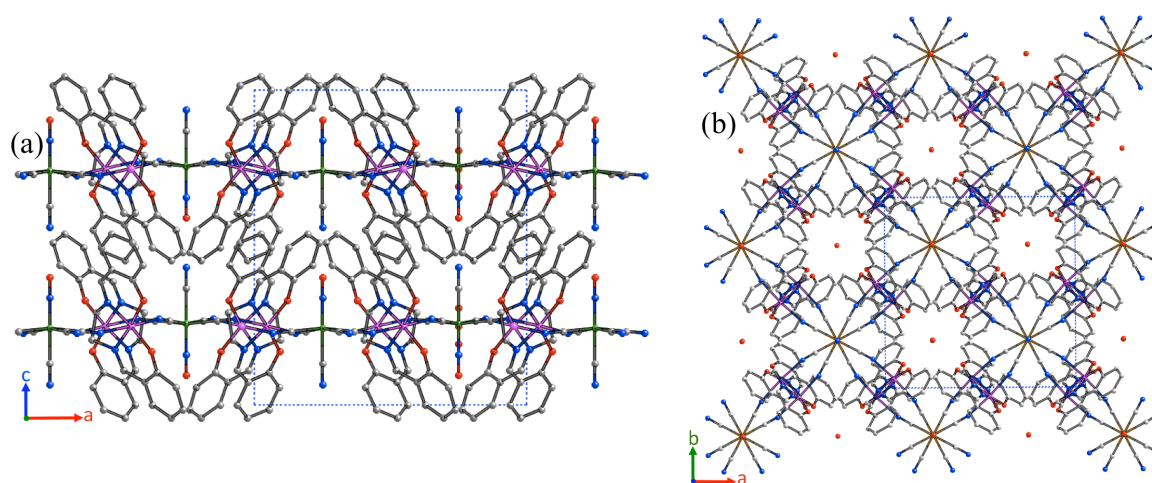


Figure III.9 : a) Représentation de **2** dans le plan (a,c) mettant en évidence l'empilement des plans de réseaux ; dans le plan (a,b) mettant en évidence l'empilement des plans avec les molécules d'eau. Les atomes de Mn, Fe, N, O, C sont représentés en violet, vert, bleu, rouge et gris respectivement.

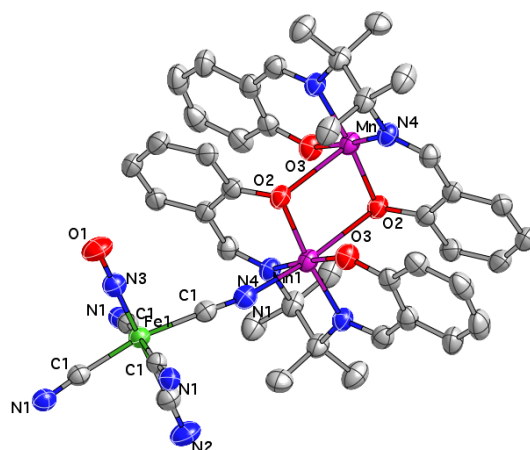
La distance moyenne entre l'atome O_{nitro} et le centre des cycles aromatiques est de $4.228 \text{ \AA}$, alors que la distance entre l'atome O_{nitro} et l'azote provenant d'un ligand cyanure d'une couche adjacente est de seulement $2.768 \text{ \AA}$. Cela suggère la présence de faibles interactions intra- et intermoléculaires qui stabilisent le ligand NO. L'analyse structurale montre également que les plans adjacents s'empilent par l'intermédiaire d'interactions $\pi - \pi$ entre les cycles aromatiques des groupes salen entre couches

voisines. La distance la plus faible entre couche est de 3.75 Å (Figures III.8b et III.9a). Les molécules d'eau se trouvent entre les couches dans le plan *a,b* du réseau bidimensionnel (Figure III.9b).

III.2.2.3. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**)

La réaction de $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ avec $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ donne le composé **3** de formule $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 60%. Les cristaux de ce complexe **3** sont de couleur marron clair et forment des plaquettes.

Le composé **3** cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $I4/m$ (Tableau III.2) et la structure est formée d'un réseau bidimensionnel cationique, constitué d'unités $[\text{Mn}(\text{saltmen})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2+}$ (Figure III.10) et de contre-ions ClO_4^- .



99.63(4)° (Tableau III.5). On remarque que la liaison Mn-O_{phenoxo} dans le complexe **3**, est plus longue que celle dans le précurseur [Mn₂(saltmen)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ (Mn-O de 2.434(2) Å).²

Tableau III.5 : Distances (en Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés pour le composé **3**

Mn1 - O3	1.872(3)	O3-Mn1-N1	92.78(14)	Mn1-N5	1.973(4)	O2A-Mn1-N1	171.03(4)
Mn1 - O2	1.898(3)	O2-Mn1-N1	91.78(13)	Fe1-C1	1.931(4)	N3-Fe1-C1	95.69(13)
Mn1 - O2A	2.583(4)	N5-Mn1-N1	100.18(14)	Fe1-C2	1.952(1)	N3-Fe1-C2	180.0(1)
Mn1 - N1	2.246(4)	N4-Mn1-N1	88.16(14)	Fe1-N3	1.662(8)	O1-N3-Fe1	180.0(1)
Mn1 - N4	1.984(4)			N3-O1	1.149(1)		

Dans l'unité [Fe^{II}(CN)₅NO]²⁻, l'atome de Fe^{II} est hexacoordiné avec cinq positions occupées par des ligands cyanure et une par un groupement nitrosyle. En fait, les longueurs des liaisons Fe-C ont des valeurs de 1.931(4) et 1.952(1) Å, Fe-N est de 1.662(8) Å, et la longueur de liaison du ligand N≡O est de 1.149(1) Å avec un angle O-N-Fe de 180.0° (Tableau III.5). Par rapport au précurseur⁵, les valeurs des longueurs de liaison dans le composé **3** sont augmentées, mais en moyenne autour de l'ion Fe^{II}, ces valeurs sont proches dans les trois complexes **1-3**. Le composé **3** forme un réseau bi-dimensionnel dans lequel les unités [Mn^{III}₂(saltmen)₂]²⁺ et [Fe^{II}(CN)₅NO]²⁻, sont reliés par des ponts cyanure pour former des enchaînements Mn^{III}-NC-Fe^{II}, comme l'illustre la Figure III.11. Chaque entité [Fe(CN)₅NO]²⁻ est entourée par quatre unités [Mn₂(saltmen)₂]²⁺ et ces dernières sont entourées par deux unités [Fe(CN)₅NO]²⁻. Les angles Mn1-N1≡C et N1≡C1-Fe1 ont des valeurs de 157.43(1)° et 176.15 (1)°, respectivement. Tout comme dans le composé **2**, le groupement NO du composé **3** est encapsulé par quatre cycles aromatiques du ligand saltmen (Figure III.12a). La distance entre O_{nitro} et chaque centre des quatre cycles aromatiques est de 3.972 Å (Figure III.12a), ce qui indique la présence de faibles interactions intra-moléculaires entre le groupement NO et les noyaux aromatiques voisins.

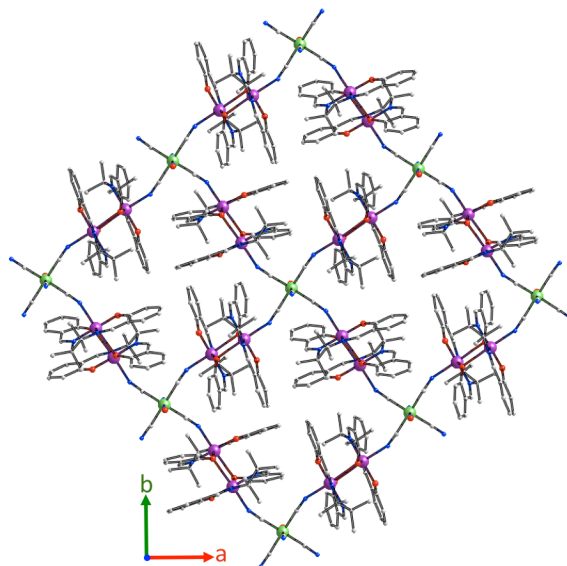
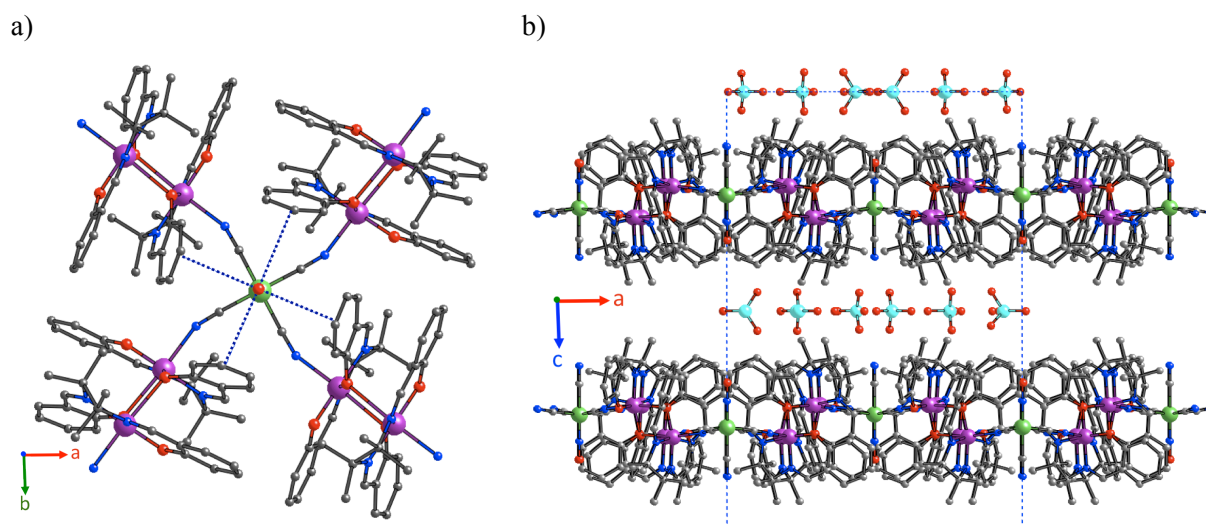


Figure III.11 : Représentation du réseau bidimensionnel de **3** dans le plan (a,b). Les atomes d'hydrogène, les anions ClO₄⁻ et les molécules de solvant de cristallisation sont omis pour plus de clarté.

Dans l'empilement cristallin du composé **3**, les ions de perchlorate résident dans l'espace inter-couches (Figure III.12b). La distance inter-couche Mn^{III} ... Mn^{III} est de 11.77 Å.



III.2.2.4. Bilan de l'analyse structurale

Les trois nouveaux composés **1** - **3** présentés dans ce chapitre sont construits à partir du même précurseur $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ et de trois complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$. Ils cristallisent dans des groupes d'espace différents, et forment des architectures différentes : des molécules trinuécléaires reliées par des liaisons hydrogène pour **1**, un réseau 2D à base d'unités monomères de Mn^{III} pour **2** et un réseau 2D à base d'unités dinuécléaires de Mn^{III} pour **3**. Tous ces complexes possèdent des ions Mn^{3+} dont la sphère de coordination est faiblement déformée par effet Jahn-Teller. En ce qui concerne l'environnement du groupement NO par rapport au précurseur de fer, nous avons observé que la longueur de liaison $\text{N}\equiv\text{O}$ est légèrement plus longue dans les trois composés que dans le précurseur et il est aussi notable que les groupements NO sont soit engagés dans de faibles interactions intra- et intermoléculaires dans **1**, soit « encapsulés » par les noyaux aromatiques dans les composés **2** et **3**.

III.2.3. Propriétés magnétiques

Nous allons dans ce paragraphe étudier les propriétés magnétiques des composés **1** - **3** décrits précédemment. Nous aborderons tout d'abord l'étude des propriétés magnétiques statiques de ces systèmes (sous forme d'échantillons polycristallins) par des mesures dc à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID entre 1.8 K à 300 K. Cette étude permet dans un premier temps de caractériser les interactions magnétiques qui peuvent exister entre les centres métalliques porteurs des spins au sein des différents matériaux au travers du pont diamagnétique $\text{NC-Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$. Puis, des mesures dynamiques (ac) obtenues avec le même appareillage seront présentées à basse température pour le composé **3** afin d'étudier la relaxation de l'aimantation dans ce système.

III.2.3.1. [Mn(5-Br-salpn)(H₂O)]₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O (**1**)

La Figure III.13a, représente la variation en température du produit χT , à 1000 G entre 300 K à 1.8 K sur un échantillon polycristallin. Le produit χT en fonction de la température du composé **1**, décroît lentement quand la température diminue de 6.0 cm³ K mol⁻¹ à 300 K à 0.41 cm³ K mol⁻¹ à 1.8 K. La valeur du produit χT à haute température correspond à la constante de Curie C attendue pour deux ions Mn^{III} (d⁴, haut spin, $S = 2$) $C = 6$ cm³ K mol⁻¹ avec $g = 2$. La décroissance marquée observée en dessous de 50 K est la conséquence d'interactions antiferromagnétiques entre les unités de [Mn^{III}(5-Br-salpn)]⁺ à travers le pont diamagnétique [Fe^{II}(CN)₅NO]⁻² (d⁶, bas spin, $S = 0$) et de l'anisotropie des ions Mn^{III}.

Dans le but d'estimer les interactions entre les ions Mn^{III} au sein du complexe **1**, nous avons utilisé un modèle qui ne tient compte que de l'interaction entre les ions Mn^{III} : un modèle d'Heisenberg isotrope pour un dimère de spin 2 avec l'Hamiltonien de spin suivant⁷ :

$$H = -2J(\vec{S}_{Mn1} \cdot \vec{S}_{Mn2}) \quad \text{Equation 1}$$

L'expression de la susceptibilité magnétique en champ faible a ensuite été déduite à l'aide de la relation de Van Vleck⁸ :

$$\chi_{Mn_2} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \cdot \frac{2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x) + 60 \exp(20x)}{1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x) + 9 \exp(20x)} \quad \text{Equation 2}$$

avec N : constante d'Avogadro, g : facteur de Landé, μ_B : magnéton de Bohr, k_B : constante de Boltzmann et $x = J/k_B T$.

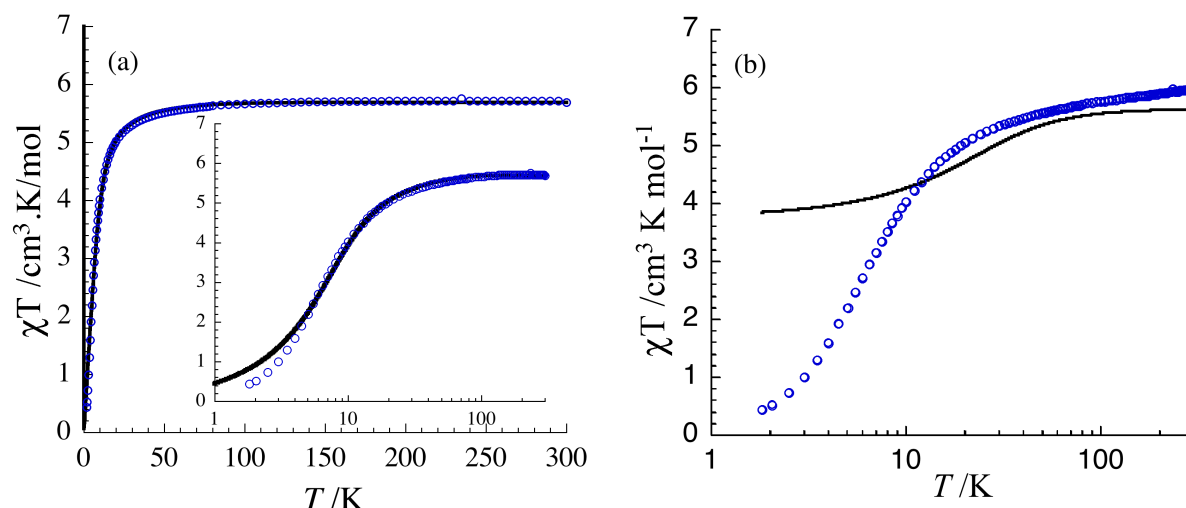


Figure III.13 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **1**. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec : a) un modèle d'Heisenberg isotrope pour un dimère de spin $S = 2$ (voir texte) ; b) un modèle de spin $S = 2$ anisotrope (voir texte).

Un paramétrage relativement bon des données a pu être obtenu (Figure III.13a) pour $J/k_B = -0.95(5)$ K et $g = 2.0$. Cependant, les interactions sont surestimées (encart de la Figure III.13a), car nous n'avons pas tenu compte de l'influence de l'anisotropie des ions Mn^{III}.

Dans une deuxième approche, nous avons utilisé un modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie⁹ ($D \gg J$) des ions Mn^{III} isolés $S_{Mn} = 2$:

$$H = D_{Mn} S_{T,z}^2 \quad \text{Equation 3}$$

Une fois les niveaux d'énergie calculés, l'expression générale de la susceptibilité magnétique en champ faible a ensuite été déduite à l'aide de la relation de Van Vleck⁸ :

$$\chi_{Mn} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \left[\frac{[2\exp(x) + 8\exp(4x)]}{[1 + 2\exp(x) + 2\exp(4x)]} + \frac{\left\{ \left(\frac{6}{x} \right) \left[1 - \exp(x) + \left(\frac{4}{3x} \right) \exp(x) - \exp(4x) \right] \right\}}{[1 + 2\exp(x) + 2\exp(4x)]} \right] \quad \text{Equation 4}$$

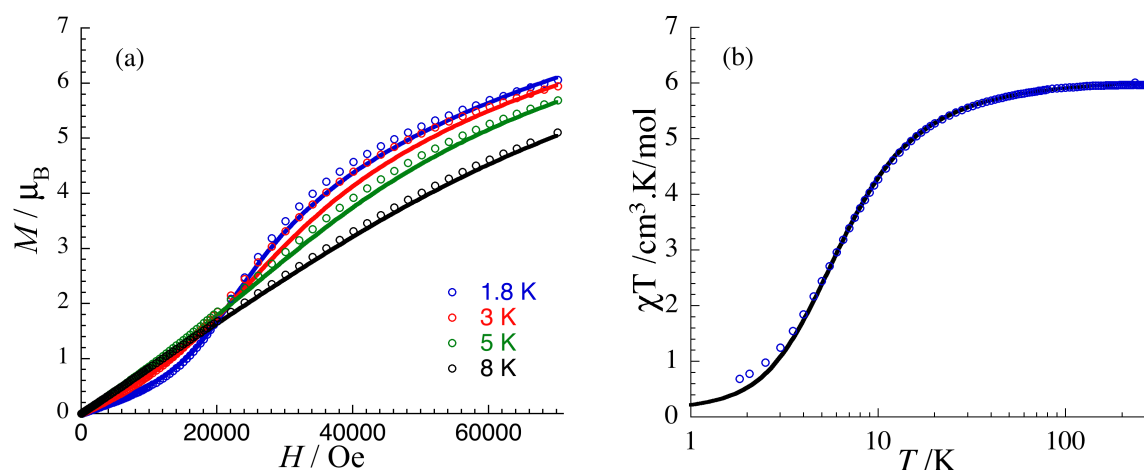
avec N : constante d'Avogadro, g : facteur de Landé, μ_B : magnéton de Bohr, k_B : constante de Boltzmann et $x = D_{Mn}/k_B T$. Avec ce modèle, nous obtenons un mauvais paramétrage des données avec $D_{Mn}/k_B = -23(2)$ K (Figure III.13b). A partir de ce modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie, nous avons vu pour les précurseurs **c**, **e** et **f** (chapitre II, annexe II.7.1.5) que les valeurs de D obtenues sont toujours beaucoup trop grandes. De même, une valeur de l'anisotropie de $D_{Mn}/k_B = -14$ K a été rapporté par Clemente – Leon en soulignant que cette valeur était bien trop grande pour ce type de composé.^{4a} Dans tous les cas, le paramètre D semble surestimé par rapport à ce qui connu dans la littérature pour un ion Mn^{III} puisque D est généralement compris entre - 2 et - 6 K.^{2,10} Ces résultats suggèrent l'influence significative des interactions magnétiques entre les monomères de Mn^{III} dans tous les matériaux cités ci-dessus, y compris le composé **1**.

Pour déterminer de façon précise la valeur de l'anisotropie et du couplage $Mn^{III} \dots Mn^{III}$ dans le composé, nous avons simulé numériquement¹¹ les courbes d'aimantation en fonction du champ et de χT en fonction de T (Figure III.14a, b) à partir de l'équation suivante :

$$H = -2J(\vec{S}_{Mn1} \cdot \vec{S}_{Mn2}) + 2DS_{T,z}^2 \quad \text{Equation 5}$$

dans laquelle J décrit l'interaction entre ions Mn^{III} à travers le pont diamagnétique NC-Fe^{II}-CN.

Ce paramétrage permet une estimation de l'anisotropie $D_{Mn}/k_B = -4.9(2)$ K, de la constante de couplage $J/k_B = -0.54(1)$ K et $g = 2.01(1)$ (trait noir Figure III.14a, b). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs $g = 2.05$, $D_{Mn}/k_B = -3$ K et $J/k_B = -0.63$ K obtenues par Clemente-León et al.^{4a}, mais également avec les valeurs de $g = 2.02$, $D_{Mn}/k_B = -3.5$ K et $J/k_B = -0.65$ K donnés par Yang,^{4b} pour des composés de type Mn^{III} -Fe^{II}- Mn^{III} .



Cependant la valeur de la constante de couplage $J/k_B = - 0.54(1)$ K obtenue pour le composé **1** est comparable aux valeurs obtenues pour les précurseurs (chapitre II, II.7.1.5.) **c**, **f** et **e** avec des valeurs de $J/k_B = - 0.42$ K - 0.72 K et $\sim - 0.4$ K, respectivement. Dans ces précurseurs, les interactions se propagent à travers les contacts intermoléculaires Mn-O(H₂O)...O(phenoxo)-Mn or après l'analyse structurale du composé **1**, on a remarqué que, dans l'empilement cristallin, les distances entre les unités trinuécléaires à travers les interactions O1w...O3 (2.793(6) Å) (Figure III.4) sont similaires à celles rencontrées dans les précurseurs **c**, **f** et **e**. Ainsi, il n'est pas exclu que la constante de couplage obtenue $J/k_B = - 0.54(1)$ K pour le composé **1** entre les ions Mn^{III}, soit également due à des interactions intermoléculaires O1w...O3. Par conséquent, nous ne pouvons pas conclure définitivement sur l'origine de l'interaction antiferromagnétique dans le composé **1**.

III.2.3.2. [**Mn(salen)**]₂Fe(CN)₅NO]·H₂O (**2**)

La Figure III.15a est une représentation graphique du produit χT en fonction de la température des mesures réalisées à 1000 Oe sur un échantillon polycristallin du composé **2**. La valeur de χT décroît lentement avec la température de $6.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à une valeur de $2.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 1.8 K. Cette décroissance est expliquée par la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les spins des ions Mn^{III} et l'influence de l'anisotropie à basse température. A haute température, la valeur du produit χT ($6.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est cohérente avec la constante de Curie attendue ($C = 6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) pour deux spins isolés de Mn^{III} ($S = 2$) avec une valeur de g égale à 2.07.

Dans notre article publié en 2009,¹ nous avons analysé les données magnétiques avec un modèle d'Heisenberg isotrope pour un réseau carré de spins $S_{Mn} = 2$, $H = -2J \sum_{i,j} \vec{S}_{i,j} (\vec{S}_{i+1,j} + \vec{S}_{i,j+1})$ qui ne tient compte que des interactions entre ions Mn^{III}.⁷ Les valeurs obtenues $J/k_B = - 1.15(5)$ K et $g = 2.07$, (Figure III.15a), sont en effet surestimées du fait de l'influence de l'anisotropie des ions Mn^{III}.

Dans ce paragraphe, nous proposons de nouveaux essais de simulations en tenant compte des effets combinés des interactions entre ions Mn^{III} et de l'anisotropie D , comme dans le composé **1** décrit précédemment.

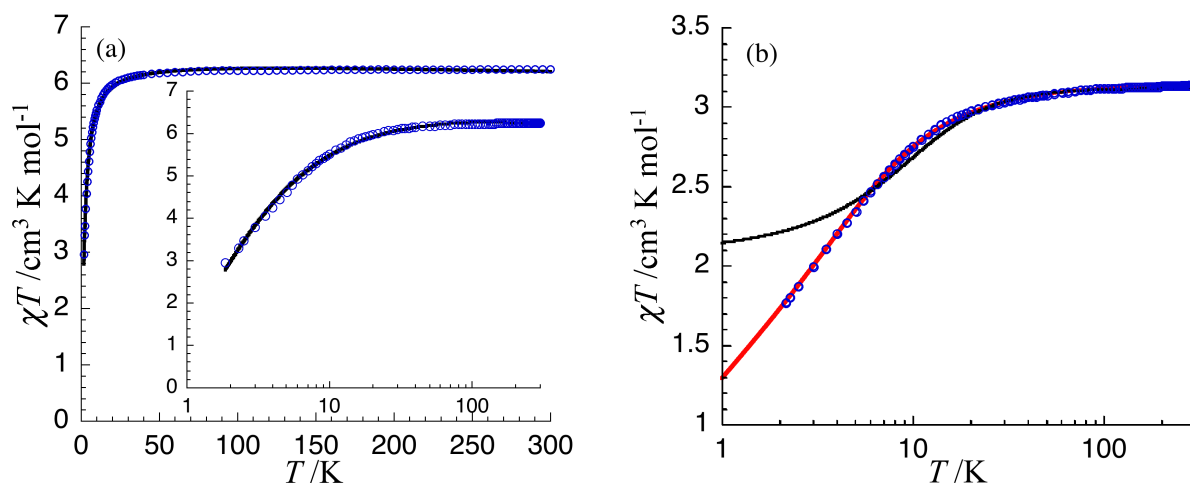


Figure III.15 : a) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **2**. Le trait noir représente le meilleur paramétrage obtenu avec un modèle d'Heisenberg isotrope pour une réseau formé de spin $S = 2$ (voir texte) ; b) Le produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **2** (normalisé pour un ion Mn^{III}) en échelle semi-logarithmique. Le trait noir représente la simulation obtenue avec un modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie ; le trait rouge représente le paramétrage obtenu avec le modèle tenant en compte de l'anisotropie et des interactions antiferromagnétiques entre les spins $S_{Mn} = 2$ au sein du matériau (voir texte).

En première approximation, nous avons utilisé un modèle⁹ qui ne tient compte que de l'anisotropie (équations 3 et 4). Nous obtenons un paramétrage des données (trait noir, Figure III.15b) avec $D_{Mn}/k_B = -10.4(2)$ K et $g = 2.03$ relativement bon jusqu'à 10 K. A plus basses températures ($T < 10$ K) ce modèle ne reproduit pas du tout les données expérimentales. Dans ce modèle, D est à nouveau surestimé, car comme nous l'avons dit précédemment, on s'attend à des valeurs comprises entre -2 et -6 K.^{2,10} Comme pour le complexe **1**, il existe des interactions magnétiques entre les ions Mn^{III} qui deviennent non négligeables à très basses températures et donc qui doivent être prises en compte.

La susceptibilité magnétique a donc été calculée numériquement¹¹ en tenant compte du paramètre D et des interactions magnétiques entre les ions Mn^{III}, zJ' estimées à l'aide de l'approximation champ moyen. L'expression de la susceptibilité est donnée par l'équation 6 :

$$\chi = \frac{\chi_{Mn2}}{1 - \frac{2zJ'}{Ng^2\mu_B^2} \chi_{Mn2}} \quad \text{Equation 6}$$

Le meilleur paramétrage permet une estimation de l'anisotropie $D_{Mn}/k_B = -4.37(2)$ K, de $zJ'/k_B = -0.27(0)$ K et $g = 2.0(1)$ (trait rouge Figure III.15b). Pour confirmer la valeur de l'anisotropie D , nous avons ensuite simulé numériquement les courbes d'aimantation en fonction du champ à partir de l'hamiltonien donné par l'équation 2 et 3. Nous avons ainsi obtenu un bon paramétrage avec $D_{Mn}/k_B = -4.2(1)$ K et $g = 1.9(1)$ (Figure III.16a).

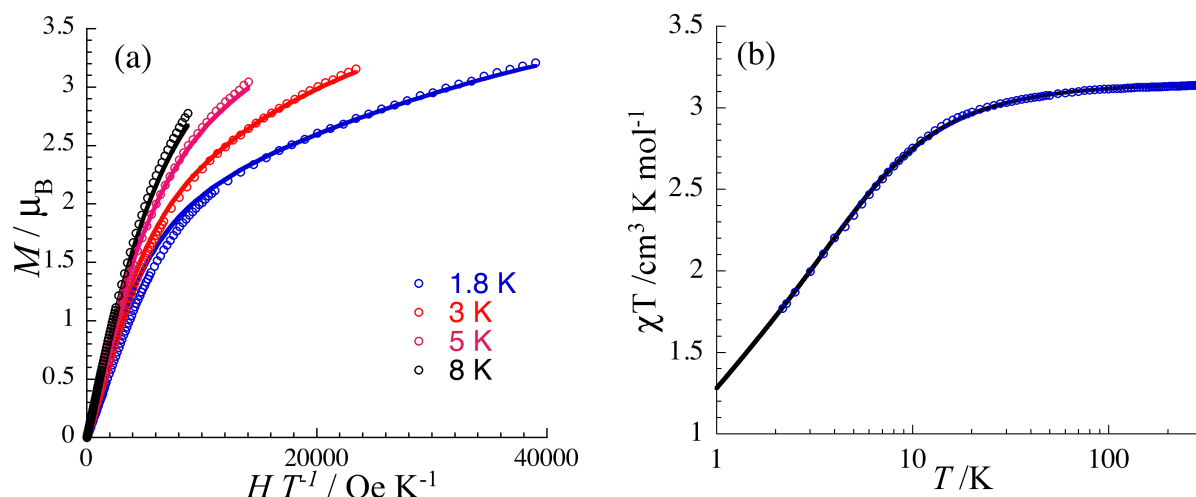


Figure III.16 : a) Représentation de l'aimantation en fonction de H/T à différentes températures. Les traits pleins représentent la meilleure simulation obtenue avec le modèle décrit dans le texte. b) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **2** en échelle semi-logarithmique. Le trait noir représente le meilleur paramétrage avec D_{Mn}/k_B à - 4.2 K et $zJ'/k_B = - 0.27$ K (voir texte).

Enfin, les données $\chi T = f(T)$ ont été remodelisées en imposant $D_{Mn}/k_B = - 4.2$ K dans le modèle afin d'estimer zJ'/k_B . Un paramétrage satisfaisant a pu être obtenu en fixant $D_{Mn}/k_B = - 4.2$ K avec les valeurs de $zJ'/k_B = - 0.27(1)$ K et $g = 2.04(1)$ (trait noir Figure III.16b). La valeur de $D_{Mn}/k_B = - 4.2$ K est en accord avec celles obtenues précédemment $D_{Mn}/k_B = - 4.9(2)$ K pour le composé **1** mais également avec les valeurs $D_{Mn}/k_B = - 3.8$ K^{4a}, et $D_{Mn}/k_B = - 3.5$ K^{4b} pour des composés similaires de Mn^{III}-Fe^{II}-Mn^{III}.

En résumé, les données magnétiques des composés **1** et **2** peuvent être correctement interprétées avec l'effet combiné de l'anisotropie magnétique des ions Mn^{III} et des interactions Mn^{III}...Mn^{III}.

III.2.3.3. [{Mn(saltmen)}₄Fe(CN)₅NO](ClO₄)₂·H₂O·2CH₃OH (**3**)

III.2.3.3.1. Propriétés magnétiques statiques

La Figure III.17 représente le produit χT en fonction de la température à 1000 Oe sur un échantillon polycristallin du composé **3**. Lorsque la température diminue, la valeur de χT croît de 12.2 cm³ K mol⁻¹ à 300 K, atteint un maximum de 19.6 cm³ K mol⁻¹ à 4.8 K. A plus basse température, χT diminue jusqu'à 18.7 cm³ K mol⁻¹ à 1.8 K. La valeur de χT à haute température correspond à la constante de Curie attendue pour quatre Mn^{III} isolés ($S = 2$, $C = 12$ cm³ K mol⁻¹ avec $g = 2$).

L'augmentation du produit χT quand la température diminue est due à des interactions ferromagnétiques présentes dans le dimère de $[Mn_2(saltmen)_2]^{2+}$, entre les centres Mn^{III} via les ponts bisphénolates. Ce comportement est bien connu dans ce type de dimères $[Mn_2(BS)_2]^{2+}$ (voir chapitre II, II.3.7).²

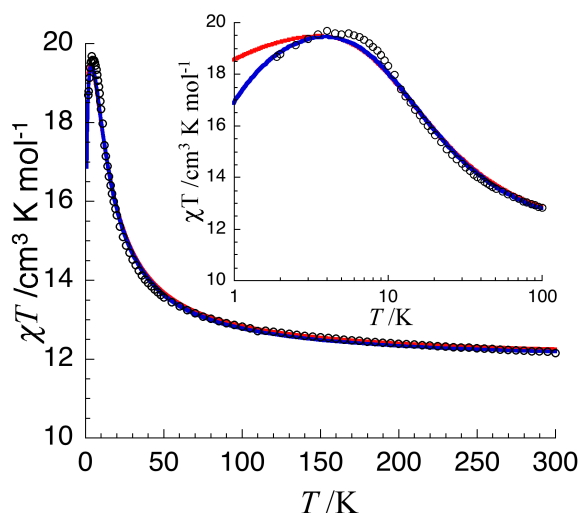


Figure III.17 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe, pour le composé **3**. Le trait plein rouge représente le meilleur paramétrage obtenu en traitant les interactions inter-dimères avec l'approximation champ moyen ; le trait plein bleu représente la meilleure simulation obtenue par le programme Magpack en tenant compte de l'anisotropie locale du Mn^{III} (voir texte). En encart, représentation de χT en fonction de T pour $T < 100$ K en échelle semi-logarithmique.

La chute du produit χT à basse température peut être due à l'anisotropie magnétique apportée par les ions de Mn^{III} et / ou à des interactions antiferromagnétiques entre dimères via les ponts diamagnétiques $[\text{NC-Fe}(\text{CN})_3\text{NO-CN}]$. Afin de déterminer les interactions entre les ions de Mn^{III} dans les dimères au sein du réseau, nous avons modélisé les propriétés magnétiques avec un modèle d'Heisenberg isotrope pour un complexe dinucléaire de spin $S = 2$.⁷ Pour déterminer la susceptibilité magnétique, nous avons utilisé la même expression générale déduite de la relation de Van Vleck que celle utilisée pour le composé **1** (équation 1). Les interactions entre les dimères, dites inter-dimères $\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Mn}^{\text{III}}$, ont été estimées à l'aide de l'approximation champ moyen, avec l'expression de la susceptibilité (équation 6). Un paramétrage relativement correct du produit χT sur toute la gamme de température a pu être obtenu (Figure III.17, trait rouge) avec les valeurs $J/k_B = +1.9$ (1) K, $zJ'/k_B = -0.003$ (1) K et $g = 2.00$ (2). Ce modèle conduit à une valeur très faible $zJ'/k_B = -0.003$ K pour les interactions inter-dimères $\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Mn}^{\text{III}}$, alors que la valeur $+1.9$ K est compatible avec les valeurs déjà rapportées dans les complexes similaires $[\text{Mn}_2(\text{SB})_2]^{2+}$ possédant un état fondamental $S_T = 4$. A partir de cette valeur de J' , les interactions magnétiques entre les ions Mn^{III} peuvent être facilement déterminées avec la relation $J_{\text{Mn-Mn}} = J'S_T^2/S_{\text{Mn}}^2$ et $z = 6$, pour obtenir $J_{\text{Mn-Mn}}/k_B = -0.002$ K.

Cette valeur de constante n'est manifestement pas compatible avec l'interaction magnétique estimée pour le composé **2** à travers des liens diamagnétiques $[\text{NC-(Fe}(\text{CN})_3\text{NO)-CN}]$. Par conséquent, ce modèle sous-estime sans doute la valeur réelle de l'interaction J qui est probablement corrigée par de faibles interactions antiferromagnétiques à travers l'unité $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Le paramètre obtenu J est donc certainement une estimation minimale de la valeur réelle. Comme nous l'avons déjà noté, la diminution du signal magnétique χT à basse température est due à deux effets : les interactions antiferromagnétiques inter-dimères, mais également à l'anisotropie magnétique des ions Mn^{III} . Nous

avons donc envisagé d'utiliser un modèle alternatif (équation 7) dans lequel sont considérées les interactions $Mn^{III} \dots Mn^{III}$ et l'anisotropie de l'ion Mn^{III}

$$H = -2J\vec{S}_{Mn1} \cdot \vec{S}_{Mn2} + D_{Mn} (S_{z,Mn1}^2 + S_{z,Mn2}^2) \quad \text{Equation 7}$$

La susceptibilité magnétique a été calculée numériquement.¹¹ La meilleure simulation (Figure III.17, traits bleus) est obtenue pour des valeurs de J/k_B égale à +1.9(1) K, et de l'anisotropie de l'ion Mn^{III} égale à $D_{Mn}/k_B = -1.0(1)$ K avec $g = 2.00(2)$. Le paramètre J dans les deux modèles est identique et confirme donc la valeur obtenue. Par contre, il faut remarquer que la valeur du paramètre D_{Mn}/k_B en comparaison des complexes **1** et **2** et également avec des systèmes similaires $[Mn_2^{III}/BS]$ ($D_{Mn}/k_B = -2$ à -6 K) est beaucoup plus faible.¹⁰ Ceci suggère que les interactions entre les dimères $[Mn_2(saltmen)_2]^{2+}$ dans le composé **3** empêchent probablement une bonne estimation de l'anisotropie magnétique présente dans ce système par des mesures magnétiques statiques.

III.2.3.3.2. Relaxation lente de l'aimantation

Certains composés du type $[Mn_2^{III}(BS)_2]$ connus dans la littérature¹⁰ se comportent comme des SMMs. Le composé **3** pourrait donc présenter un comportement de type SMM. Pour confirmer ou non la présence du phénomène de relaxation lente de l'aimantation, nous avons mesuré la dynamique des propriétés magnétiques du composé **3**. La technique consiste à appliquer un champ magnétique oscillant et à regarder comment le système suit le champ appliqué, en mesurant la susceptibilité magnétique *ac* définie par $\chi_{ac} = \chi'(réelle) + i\chi''(imaginaire)$ en fonction de la température en champ nul à 100 et 1000 Hz (Figure III.18).

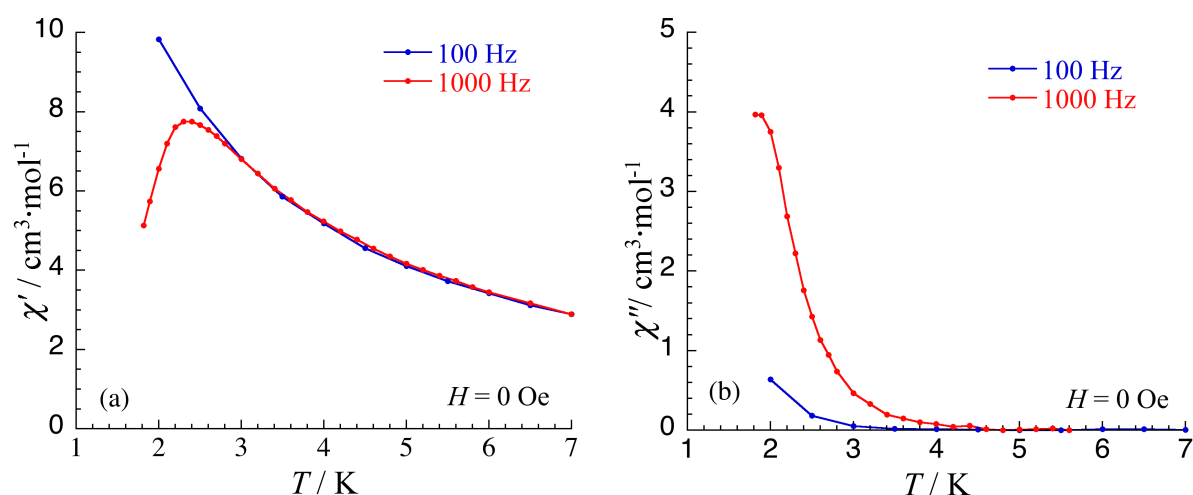


Figure III.18 : Variation de la susceptibilité réelle χ' (a) et imaginaire χ'' (b) en fonction de la température à 100 et 1000 Hz sous un champ dc de 0 Oe pour $T < 7$ K.

Nous observons effectivement un signal χ'' différent de zéro, qui dépend de la fréquence, suggérant une relaxation lente de l'aimantation. Cependant, en champ nul ($H_{dc} = 0$), le système relaxe trop rapidement, et donc le temps caractéristique τ du système ne peut pas être suivi en température avec

des fréquences ac au-dessous de 1000 Hz (à 1.8 K, $\tau = 2.4 \times 10^{-4}$ s). Cette relaxation est généralement influencée par des effets quantiques caractéristiques des SMMs qui peuvent être étudiées par mesure de la susceptibilité ac en appliquant un champ magnétique faible. La Figure III.19 montre la variation de χ' et χ'' en fonction de la fréquence ac à différents champs magnétiques à 1.8 K.

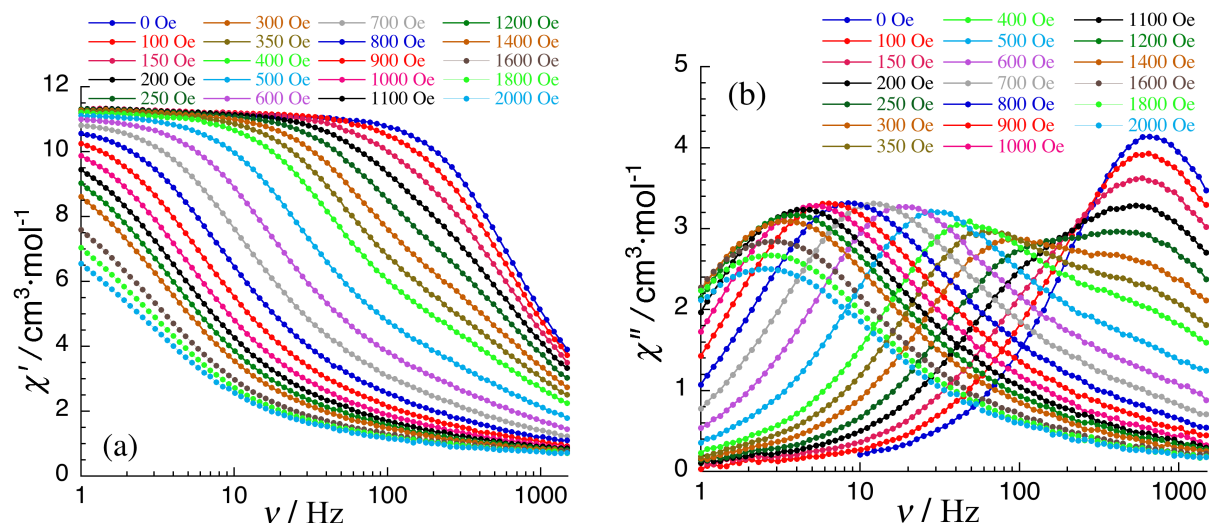


Figure III.19 : a) dépendance de la susceptibilité réelle χ' en fonction de la fréquence sous différents champs magnétiques à 1.8 K; b) dépendance de la susceptibilité imaginaire χ'' en fonction de la fréquence sous différents champs magnétiques à 1.8 K.

Comme attendu pour des SMMs, la susceptibilité ac est fortement dépendante de la fréquence et des maximums (ou modes) apparaissent. Nous observons que la relaxation est fortement ralentie de 665 Hz en champ nul à 2.5 Hz à 1800 Oe pour ensuite réaugmenter quand le champ continue d'augmenter. Cette relaxation rapide en champ nul qui est due à un effet tunnel quantique (chapitre I, I.2.2.4) a déjà été observée dans les dimères de $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$.¹⁰

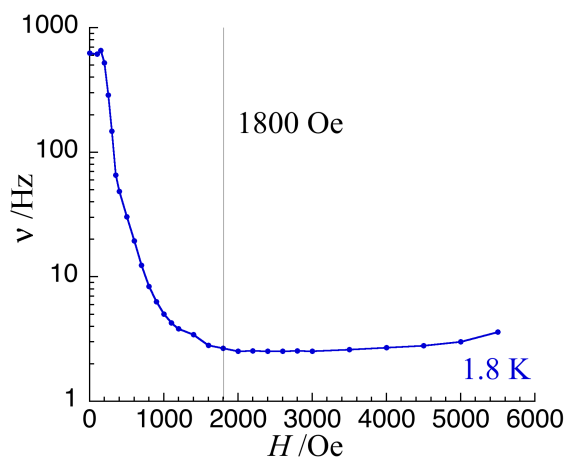


Figure III.20 : Dépendance de la fréquence caractéristique du mode de relaxation en fonction du champ à 1.8 K pour le composé 3.

Pour trouver le champ « optimal » qui permettra de bien visualiser la fréquence caractéristique du phénomène de relaxation lente, il est commode de tracer la dépendance en fonction du champ de la fréquence correspondant au maximum de χ'' .

Ainsi, le champ optimal qui permet de bien étudier le phénomène de la relaxation a été trouvé autour de 1800 Oe (Figure III.20). Afin de déterminer la variation thermique du temps de relaxation de l'aimantation pour le composé **3**, nous avons étudié la susceptibilité imaginaire χ'' en fonction de la température à différentes fréquences et en fonction de la fréquence à différentes températures sous un champ de 1800 Oe (Figure III.21).

Les Figure III.21c et d, montrent des maxima des courbes χ'' vs T et χ'' vs ν entre 1.8 et 3.4 K. A partir du maxima de χ'' en fonction de la température et en fonction de la fréquence, le temps caractéristique τ du système est estimé grâce à la relation ($\tau = 1/2\pi\nu_{\max}$).

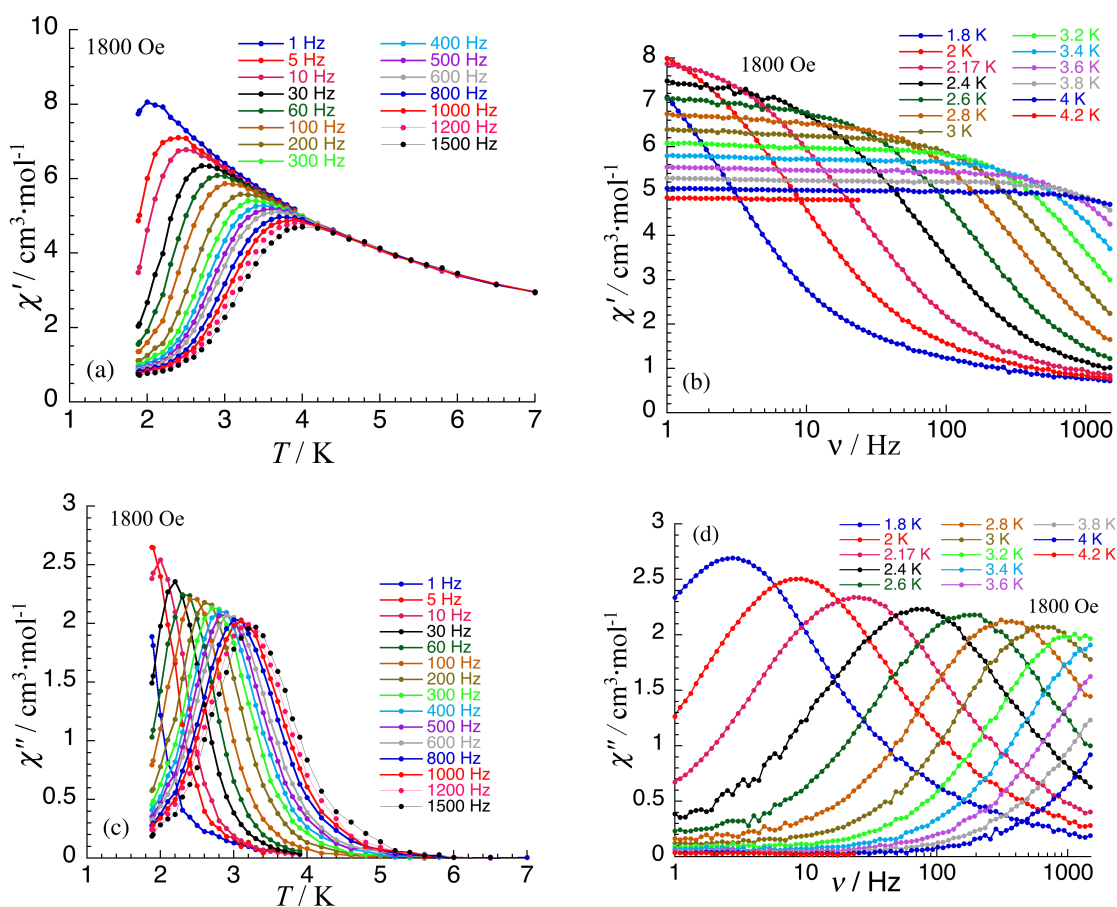


Figure III.21 : Dépendance de (a) χ' et (c) χ'' en fonction de la température à 1800 Oe à différentes fréquences ; Dépendance de (b) χ' et (d) χ'' en fonction de la fréquence à 1800 Oe à différentes températures.

La Figure III.22 représente le temps de relaxation τ en fonction $1/T$ en échelle semi-logarithmique. Les

données expérimentales décrivent une droite, en accord avec une loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{eff}}{k_B T}\right)$.

Le paramétrage des données expérimentales donne $\Delta_{eff}/k_B = 26.6$ K et $\tau_0 = 3 \times 10^{-8}$ s. A basse température, le composé **3** montre un phénomène de relaxation lente de l'aimantation induit par l'effet combiné de l'anisotropie uniaxiale ($D_{S_T} < 0$) et du spin élevé de l'état fondamental (S_T) des unités $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$.

Ces deux caractéristiques créent une barrière d'énergie Δ_A égale à $\Delta_A = |D|S_T^2$. Nous obtenons ainsi une estimation de l'anisotropie magnétique de l'état fondamental $\frac{D_{S_T}}{k_B} = -1.7$ K.

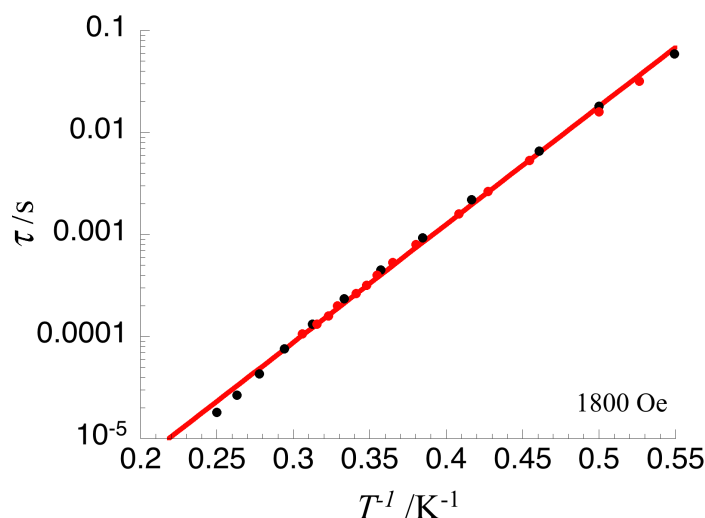


Figure III.22 : Dépendance du temps de la relaxation τ en fonction de $1/T$.

On notera que cette estimation est une valeur minimale car des effets de relaxation quantique peuvent réduire la valeur de Δ_{eff} et donc D_{S_T} . Cette énergie d'activation et le temps de relaxation sont très proches des données obtenues pour les dimères SMMs isolés décrits dans la littérature.^{2,10}

III.2.3.4. Bilan des propriétés magnétiques

Le choix des ligands base de Schiff (5-Br-salpn, salen ou saltmen) a permis d'obtenir un nouveau système trinuécléaire et également deux nouveaux réseaux bidimensionnels. En résumé les trois composés **1** - **3** montrent de faibles interactions antiferromagnétiques $J/k_B < -1$ K entre les unités $Mn^{III} \dots Mn^{III}$ à travers le pont diamagnétique $[Fe(CN)_5NO]^{2+}$ (ou bien à travers les interactions Mn-O1w...O3-Mn dans le cas de composé **1**). Notons également que l'interprétation des propriétés magnétiques des 3 composés a nécessité la prise en compte simultanée des interactions entre ions Mn^{III} et de l'anisotropie des ions Mn^{III} . Dans le composé **3**, les dimères de Mn^{III} sont organisés dans un réseau 2D de telle sorte qu'ils conservent leur comportement de SMM à basse température, grâce aux interactions ferromagnétiques $J/k_B = +1.9$ K entre Mn^{III} via le double pont phénolate.

III.2.4. Réflectivité optique

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des résultats obtenus lors de l'étude des propriétés optiques des composés **1**, **2** et **3**. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les mesures faites sur le précurseur $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. Les expériences de réflectivité optique menées sur les trois nouveaux composés **1** - **3** ne montrent que de petites variations spectrales pendant la variation en température (Figure III.23a - c).

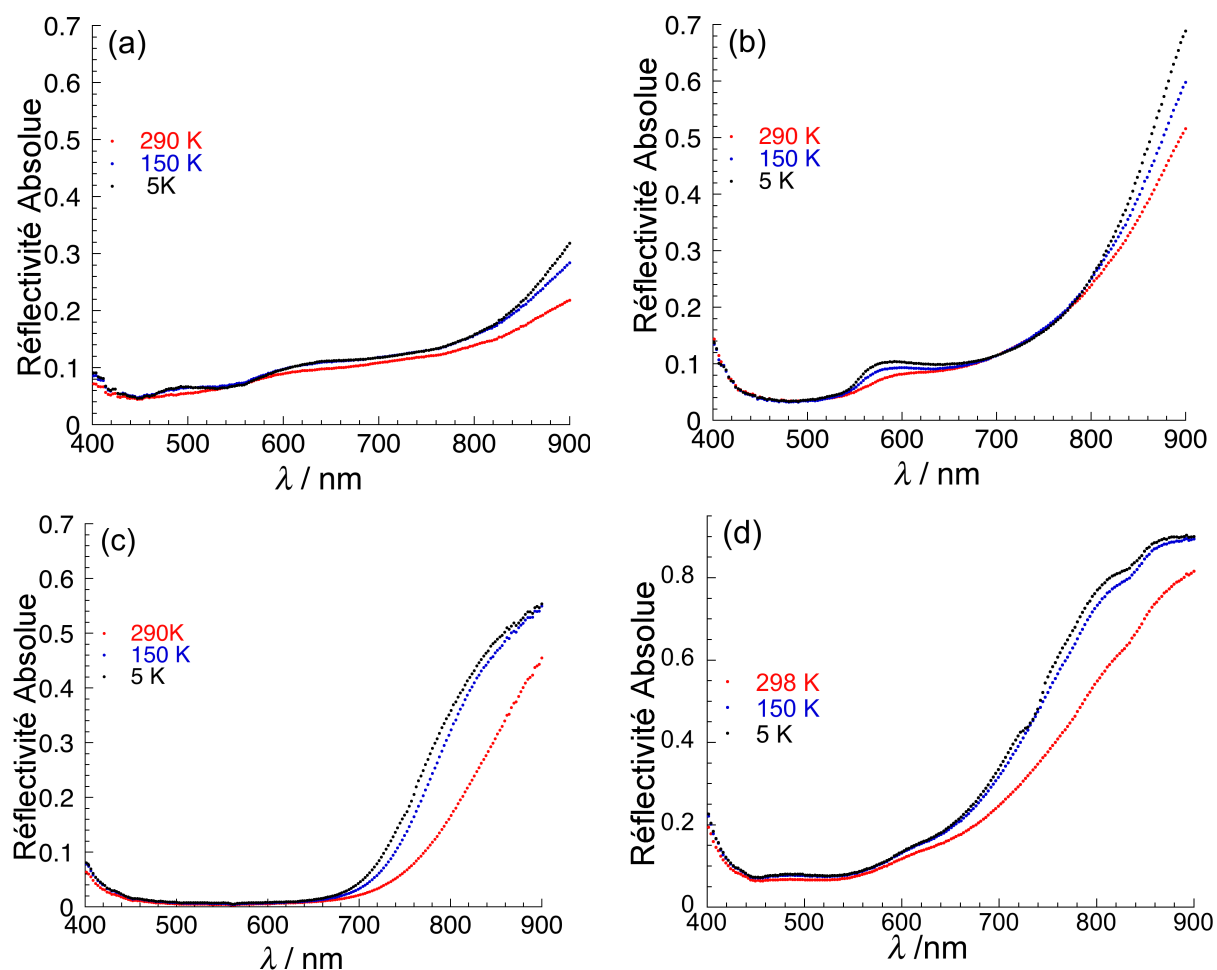


Figure III.23 : Dépendance de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde à différentes températures avec une lumière blanche $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$ du composé **1** (a) ; **2** (b) ; **3** (c) et du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (d).

Les faibles changements observés pour les composés **1**, **2** et **3** sont associés aux propriétés optiques des précurseurs de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{base de Schiff})]^+$. Sur les Figures 23d et 24d est représenté le comportement optique du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ClO}_4)_2$ choisi comme exemple représentatif de la famille des complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$. Les variations en température observées au dessus de 700 nm sur les spectres viennent donc de l'entité Mn^{III} et peuvent s'interpréter comme une dépendance des bandes $d-d$ de l'ion Mn^{III} en température.

Des plus, les études optiques faites à 5 K sous irradiation à 470 nm ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) ne montrent pratiquement aucune modification des spectres (Figure III.24a - c) contrairement à celles réalisées sur le précurseur $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (chapitre II, II.4.4). Nous pouvons donc conclure par comparaison avec le précurseur que les trois composés **1**, **2** et **3** ne présentent pas de changement des propriétés optiques induit par la lumière.

Ainsi, dans les nouveaux systèmes synthétisés, le comportement photo-induit de l'unité $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est perdu.

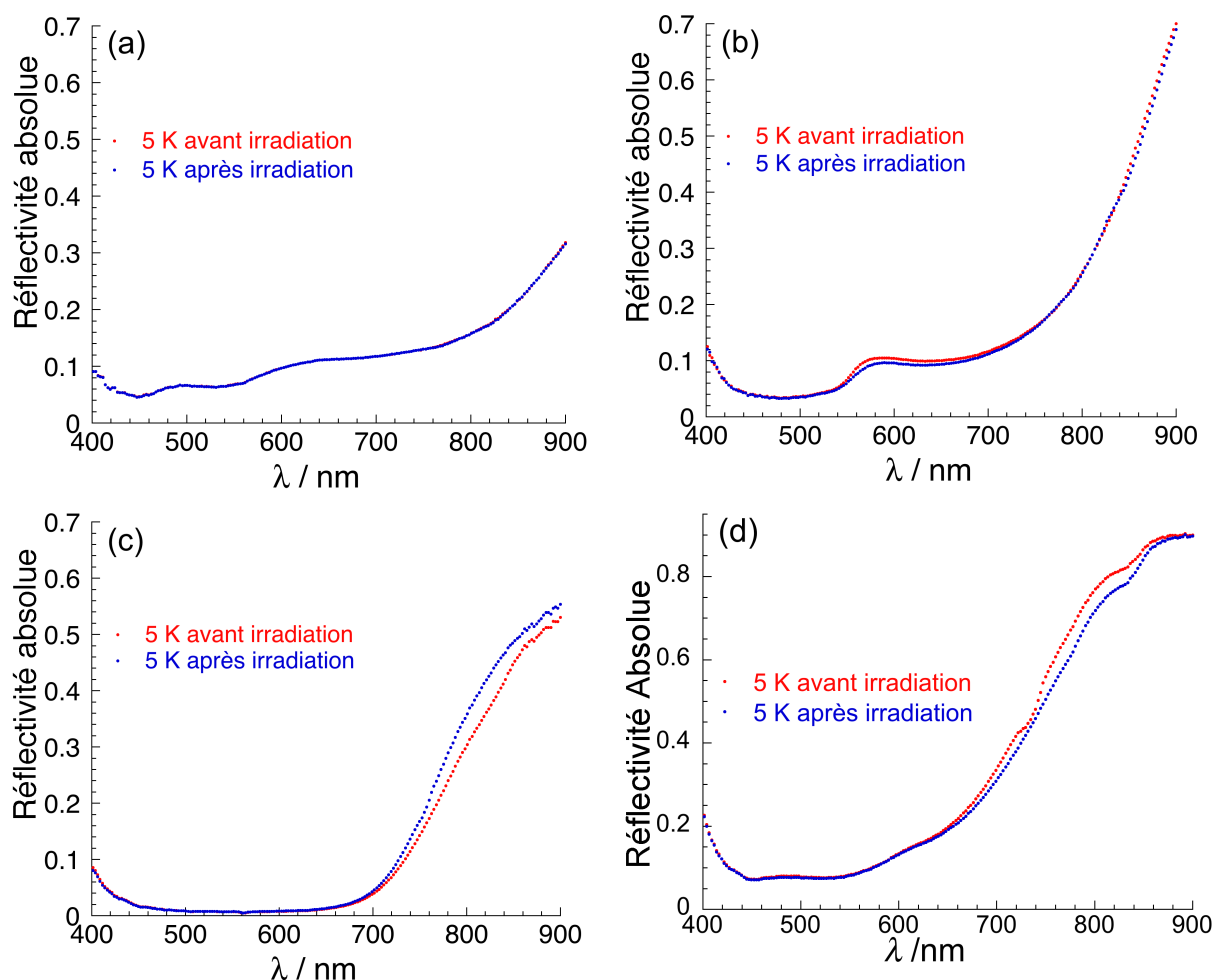


Figure III.24 : Dépendance de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde avant et après irradiation à 5 K avec 470 nm avec $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$, 5 heures, du composé **1** (a), **2** (b) ; **3** (c) et du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (d).

III.2.5. Propriétés photomagnétiques

Nous avons mené sur nos trois nouveaux composés des expériences de photomagnétisme. Une irradiation bleue (488 nm, 3 mW/cm^2) à 10 K testé sur le composé **3**, ne provoque aucun changement sur les propriétés magnétiques. Les deux autres composés **1** et **2** montrent aussi des différences négligeables entre les études magnétiques avant et après irradiation avec la lumière bleue. Par conséquent, les composés **1** - **3** ne sont pas photomagnétiques.

Des résultats similaires, à savoir la perte des propriétés photoinduites de l'unité $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, ont été décrites par Clemente-Leon et al.⁴ dans des systèmes associant $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ avec des unités $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$. Ces auteurs ont également étudié un système construit à partir d'unités $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ qui présente lui un comportement photochrome. Ils en déduisent le rôle de l'entité $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ pour affecter fortement les effets photo-induits par rapport au précurseur $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$.

Nos composés semblent confirmer cette hypothèse. Ainsi, nous avons vu que le ligand BS crée des interactions supramoléculaires avec le groupement NO. Il est possible que ces contacts empêchent la rotation du groupement NO en le rigidifiant dans les réseaux construits.

III.3. Conclusion du chapitre III

Au cours de ce chapitre III, nous avons présenté la synthèse, les études structurales, magnétiques et optiques de trois nouveaux composés associant le lien photocommutable $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec des complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$.

Pour la synthèse, nous avons choisi de réaliser la réaction en une seule étape, car plusieurs composés similaires ont déjà été obtenus de cette manière.^{4,6d,12,13,14,15} Sur l'ensemble des composés obtenus avec différents ligands de type base de Schiff, trois structures différentes ont été résolues : un composé trinuéculaire de formule $[\text{Mn}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1**, un réseau bidimensionnel à base de unités mononucléaires de Mn^{III} , $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **2**, et un réseau bidimensionnel à base de unités dinucléaires de Mn^{III} , $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **3**.

Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées et analysées en accord avec la structure de chaque composé. Ainsi, le comportement magnétique des composés **1** et **2** met en évidence de faibles interactions antiferromagnétiques entre les spins $S = 2$ de Mn^{III} liés via les ponts diamagnétiques NC- Fe^{II} -CN mais également l'influence de l'anisotropie uniaxiale des ions Mn^{III} . En ce qui concerne le composé **2** la valeur de la constante de couplage J/k_B est de même ordre de grandeur que la valeur de J/k_B pour les précurseur **c**, **e** et **f** dans le chapitre II. Ceci suggère que probablement dans le composé **1** les interactions entre les ions Mn^{III} à travers les liaisons intramoléculaires NC-Fe-CN et à travers les liaisons intermoléculaires O1w...O3 sont de même ordre de grandeur. Le composé **3** $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, présente des interactions ferromagnétiques dominantes dans les unités dinucléaires $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2]^{2+}$, et un comportement de type – molécule-aimant. Ce composé peut être vu comme un réseau 2D de SMMs en faibles interactions via les ponts diamagnétiques NC- Fe^{II} -CN. Les unités de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ s'organisent en monomère dans les composés **1** et **2**, et en dimère dans le composé **3**, sans que nous soyons en mesure de contrôler synthétiquement la présence de monomère ou de dimère de Mn^{III} dans nos composés finaux.

L'analyse structurale du composé **1** montre l'existence de faibles interactions intramoléculaires entre l'atome de brome et le groupement nitrosyle qui pourraient empêcher la formation d'unités dimères de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$. Il n'est pas étonnant non plus que dans le cas du composé **2** avec le ligand salen, les unités de Mn^{III} aient cristallisé sur la forme de monomères, car ce type d'arrangement a été également observé par H. Miyasaka¹⁶ et d'autres auteurs^{6c,e}. On peut dire que dans le cas du ligand saltmen (composé **3**), la présence des quatre groupements méthyle sur la diamine semble favoriser et stabiliser la formation des unités dimères. Pour pouvoir clarifier et expliquer ces observations d'un point de vue synthétique, il serait intéressant de tester un ligand type salen avec deux groupes méthyle. C'est ainsi qu'en multipliant le nombre de composés obtenus avec les unités $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$, on peut espérer comprendre les paramètres subtiles qui régissent la formation des

dimères $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{BS})_2]^{2+}$. Nos trois composés sont de nouveaux exemples intéressants dans cette problématique.

En ce qui concerne les propriétés thermo- et photo-chromes, nos trois composés se sont révélés décevants. Cependant, le manque de flexibilité du groupement NO induit par des interactions inter- et intramoléculaires est peut-être la cause de l'absence de ces propriétés. Il semble, que des liens photo-actifs autres que le nitroprussiate doivent être utilisés pour obtenir des matériaux photo-actifs à base de SMM.

III.4. Partie expérimentale

III.4.1. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés sans purification supplémentaire. Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire, quelle que soit la saison.

III.4.1.1. $[\text{Mn}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

A 1 eq. (0.2 mmol) de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ dissous dans 10 ml de méthanol, 1 eq. (0.2 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 2 mL d'eau est ajouté goutte à goutte. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, une poudre marron claire se forme. Le mélange est filtré et la solution est alors placée dans un pilulier recouvert d'un parafilm percé (de sorte à maintenir une évaporation lente du solvant) et laissée à cristalliser par évaporation lente, sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux (petites aiguilles de couleur marron claire) apparaissent au bout de 4 jours. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air (0.038 g).

La masse molaire de $[\text{Mn}(\text{5-Br-salpn})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) étant de $1274.15 \text{ g.mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 15 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{FeMn}_2\text{N}_{10}\text{O}_9$: calculées : C 36,77 ; N 10,99 ; H 3,50 ; expérimentales : C 36,58 ; N 10,86 ; H 2,50. Spectroscopie IR (Figure SIII.1a) pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3417 ; $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2942 ; $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 2156 ; 2145 ; $\bar{\nu}_{\text{N=O}}$ 1909, 1942, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1614 ; $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1533 ; $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1296.

III.4.1.2. $\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

A 1 eq. (0.2 mmol) de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ dissous dans 10 ml de méthanol, 1 eq. (0.2 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 2 mL d'eau est ajouté goutte à goutte. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, une poudre marron se forme. Le mélange est filtré et la solution est alors placée dans un pilulier recouvert d'un parafilm percé (de sorte à maintenir une évaporation lente du solvant) et laissée à cristalliser par évaporation lente, sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux parallélépipédiques de couleur marron foncée apparaissent au bout de 4 jours. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air (0.08 g).

La masse molaire de $[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ composé (**2**) étant de $874.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 45 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{FeMn}_2\text{N}_{10}\text{O}_6$: calculées: C 50.71, N 15.98, H 3.45; expérimentales: C 50.90, N 15.82, H 3.27. Spectroscopie IR (Figure SIII.1b, pastille KBr, cm^{-1}): $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3426; $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2891; $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2148, $\bar{\nu}_{\text{N=O}}$ 1922, 1942, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1629; $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1541; $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1290.

III.4.1.3. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**)

A 1 eq. (0.2 mmol) de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ dissous dans 10 ml de méthanol, 1 eq. (0.2 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 2 mL d'eau est ajouté goutte à goutte. Après 30 min d'agitation à température ambiante, la solution est filtrée et ensuite placée dans un pilulier recouvert d'un parafilm percé (de sorte à maintenir une évaporation lente du solvant) et laissée à cristalliser par évaporation lente, sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux (plaquettes de couleur marron) apparaissent au bout de 2 jours. Ils sont récupérés par filtration et séchés à l'air (0.24 g).

La masse molaire de $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) étant de $2006.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 60 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{87}\text{H}_{98}\text{Cl}_2\text{FeMn}_4\text{N}_{14}\text{O}_{20}$: calculées: C 52.08, N 9.77, H 4.92; expérimentales: C 51.80, N 9.62, H 4.50. Spectroscopie IR (Figure SIII.1c, pastille KBr, cm^{-1}): $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3388; $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2983; $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2155, $\bar{\nu}_{\text{N=O}}$ 1932, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1601, $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1543; $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1304; $\bar{\nu}_{\text{ClO}_4}$ 1086, 1145; 628.

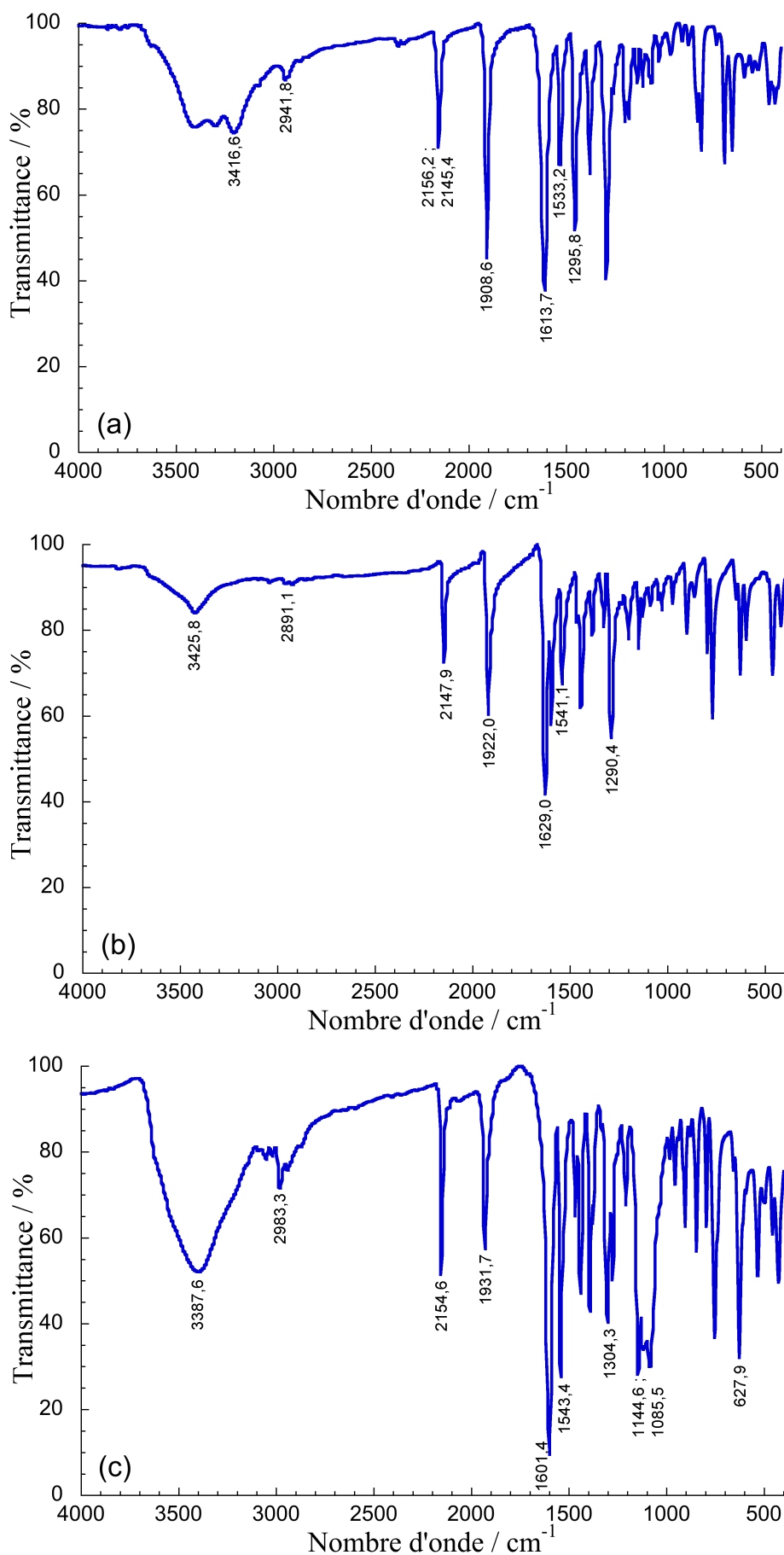


Figure SIII.1: Spectres Infra-Rouge des composés (a) 1, (b) 2, (c) 3.

III.5. Références bibliographiques

- [1]. R. Ababei, Y.-G. Li, O. Roubeau, M. Kalisz, N. Bréfuel, C. Coulon, E. Harté, X. Liu, C. Mathonière, R. Clérac, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1237.
- [2]. H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1528.
- [3]. M.E. Chacón Villalba, J. A. Güida, E. L. Varetto, P. J. Aymonino, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2622.
- [4]. a) M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, Th. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 87 ; b) C. Yang, Q.-L. Wang, Y. Ma, G.-T. Tang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, G.-M. Yang, P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2047.
- [5]. P. Gütllich, Y. Garcia, Th. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219, 839.
- [6]. a) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 670 ; b) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3509 ; c) N. Shaik, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, M. Kubiak, Z. Ciunik, M. Puchalska, J. Legendziewicz, *Ind. J. Chem.*, **2004**, 43A, 1403 ; d) X. Liu, O. Roubeau, R. Clérac, *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 1182.
- [7]. a) J. Curély, *Physica B*, **1998**, 245, 263 ; b) J. Curély, *Physica B*, **1998**, 254, 277 ; c) J. Curély, J. Rouch, *Physica B*, **1998**, 254, 298.
- [8]. C. J. O'Connor, *Progress in Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.
- [9]. R. Boca, ``*Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*'', Elsevier Ed., **1999**, p 435-438.
- [10]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801 ; b) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5045.
- [11]. J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 985.
- [12]. A) Z.-H. Ni, L. Zheng, L. Fang, A. L. Cui, W.-W. Ni, C.-C. Zhao, H.-Z. Kou, *Eur. J. Inorg.*, **2007**, 1240.
- [13]. H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. -I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1592.
- [14]. a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837 ; b) H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3420.
- [15]. a) R. Ishikawa, H. Miyasaka, H. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, 82, 816 ; b) H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3656.
- [16]. a) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 670 ; b) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 255.

Chapitre IV

**Synthèses, analyses structurales, magnétiques et optiques
de nouveaux composés à base de complexes de Mn^{III}/Base
de Schiff et de précurseurs à conversion de spin
[Fe(LN₅)(CN)₂]·H₂O et [Fe(LN₃O₂)(CN)₂]·H₂O**

IV.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude des propriétés physiques de systèmes bimétaboliques $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ obtenus à partir des précurseurs à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec des complexes de type $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ (BS = ligand organique de type Base de Schiff).

Le même protocole de synthèse mis en œuvre dans le chapitre précédent est suivi en utilisant cette fois les briques $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ (BS = saltmen ou 5-MeO-saltmen représentés Figure IV.1) et les complexes $[\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (décrits dans le chapitre II).

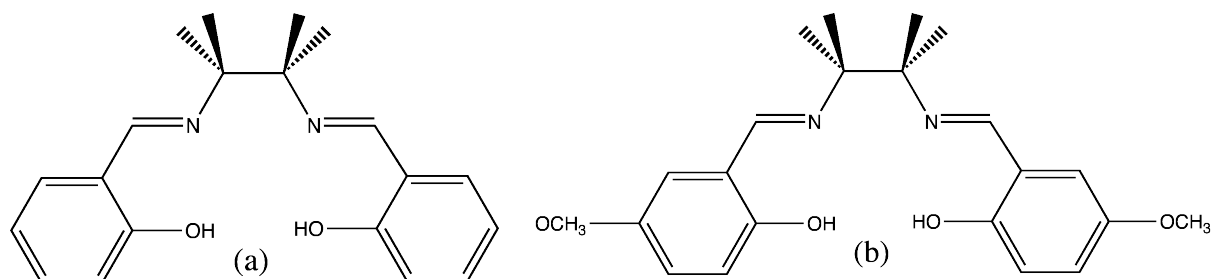


Figure IV.1: Schéma des ligands de type BS présents dans nos précurseurs de Mn^{III} utilisés dans ce chapitre: a) $\text{H}_2\text{saltmen}$ et b) 5-MeO- $\text{H}_2\text{saltmen}$

Neuf nouveaux composés hétérobimétaboliques ont ainsi été obtenus : un composé dinucléaire, deux composés trinucéaires et plusieurs édifices unidimensionnels que nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre. De plus, nous verrons qu'il a été possible d'isoler à la fois des systèmes où l'ion Fe^{2+} est à l'état bas spin et d'autres où le même ion est à l'état haut spin.

Dans un premier temps, nous décrirons les synthèses et les structures cristallines des neuf nouveaux complexes en commençant par les systèmes moléculaires dinucléaire et trinucéaires pour finir par les chaînes. Les chaînes seront présentées en commençant par les systèmes où l'ion Fe^{II} est haut spin pour finir par ceux où le même ion est bas spin. Ces derniers sont plus intéressants car ils sont susceptibles de présenter des propriétés photomagnétiques. Nous présenterons enfin les propriétés physiques de tous ces composés avec les mesures de réflectivité optique ainsi que leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques.

Tableau IV.1 : Liste des composés présentés dans ce chapitre

Formule de complexe à base de $[\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2]$	Code	Structure	État de spin de l'ion Fe^{II}
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}]$	4	dimère	BS
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	5	trimère	HS
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	7	chaîne	HS
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	9	chaîne	BS
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ReO}_4)$	11	chaîne	BS
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12	chaîne	BS
Formule de complexe à base de $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$			
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	6	trimère	HS
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}(\mu\text{-CN})](\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	8	chaîne	HS
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$	10	chaîne	BS

IV.2. Synthèses

Les précurseurs $[\text{Mn}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ et $[\text{Mn}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})](\text{ReO}_4)$ ont été synthétisés suivant le protocole proposé par Miyasaka et al.¹ Pour les précurseurs de Fe^{II} , nous avons adopté la méthode de synthèse mise en œuvre par Nelson et al.² Toutes les réactions ont lieu dans le méthanol dans des conditions anaérobiques.

Deux protocoles différents ont été utilisés au cours de la synthèse de tous les composés. La méthode consiste à ajouter une solution marron contenant le complexe de l'ion Mn^{III} ($[\text{Mn}(\text{BS})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ ou $[\text{Mn}(\text{BS})](\text{ReO}_4)$) sur une solution violet - bordeaux contenant le complexe de l'ion Fe^{II} ($[\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$). Le mélange devient marron foncé montrant que la réaction a eu lieu. La deuxième méthode consiste à inverser l'addition des deux solutions, en ajoutant la solution contenant les complexes d'ion Fe^{II} à une solution de complexe de Mn^{III} . A la fin de la réaction, la solution devient verte montrant que les deux entités ont réagi et que le composé formé dans ces conditions est différent. Dans les deux cas, la solution finale est laissée sous agitation pendant 3 heures puis filtrée avant d'être mise à cristalliser par diffusion lente de diéthyléther dans des petits tubes (diamètre = 1 mm, hauteur = 3 cm). Les monocristaux apparaissent au bout de 1 à 4 jours.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que l'ordre d'addition utilisé lors de la synthèse a un effet très important sur l'état de spin de l'ion Fe^{II} du composé formé. L'isolation de cristaux nous a permis de caractériser les différents composés obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal et ainsi de déterminer leurs structures à 150 K et à température ambiante. Pour chaque composé les structures résolues sont les mêmes aux deux températures. Les résultats de la microanalyse chimique confirment la composition des complexes (voir partie expérimentale). Les spectres IR ont été mesurés et les bandes caractéristiques sont également données en partie expérimentale de ce chapitre.

Tous les spectres présentent les bandes de vibration dans des domaines de fréquence caractéristiques du groupe CN ($2080 - 2112 \text{ cm}^{-1}$) et des contre-ions ClO_4^- (autour de $1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$) ou ReO_4^- (910 cm^{-1}) selon le composé. La présence des bandes caractéristiques d'anions montre que les complexes obtenus sont cationiques. Pour tous les composés de cette famille, nous avons observé

un déplacement des bandes de vibration $\bar{\nu}(\text{CN})$ (Tableau IV.2 et Figure IV.2) par rapport à celles des précurseurs de Fe^{II} . Cette modification indique clairement que les ligands cyanure se sont liés aux ions Mn^{III} par l'atome d'azote et que des systèmes hétérométalliques ont été formés. De plus, la position des bandes de vibration des groupements cyanure, nous permet de prédire l'état de spin de l'ion Fe^{II} dans le système formé : haut spin pour $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ($\sim 2110 \text{ cm}^{-1}$) ou bas spin pour $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ($\sim 2090 \text{ cm}^{-1}$) (voir annexes).³ Les Tableau IV.2 et Figure IV.2 regroupent les fréquences de vibration pour les groupes CN à la fois pour les précurseurs de Fe^{II} et pour les nouveaux systèmes obtenus à partir de ces précurseurs.

Tableau IV.2 : Récapitulatif des positions (en nombre d'onde, cm^{-1}) des bandes de vibration du groupement CN pour l'ensemble des composés obtenus. Les valeurs en rouge et bleu correspondent aux systèmes Fe^{II} haut spin et bas spin, respectivement.

Composé	Code	$\bar{\nu}_{\text{CN}} \text{ cm}^{-1}$
Précurseur $[\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	A	2087
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\} \{\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]$	4	2089
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2 \{\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$	5	2110
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\} \{\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}] (\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	7	2107
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\} \{\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}] (\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	9	2091
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\} \{\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}] (\text{ReO}_4)$	11	2092
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2 \{\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	12	2080
Précurseur $[\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	B	2104
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2 \{\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	6	2112
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\} \{\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2 \mu\text{-CN}\}] (\text{ReO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	8	2110
$[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\} \{\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}] (\text{ClO}_4)$	10	2099

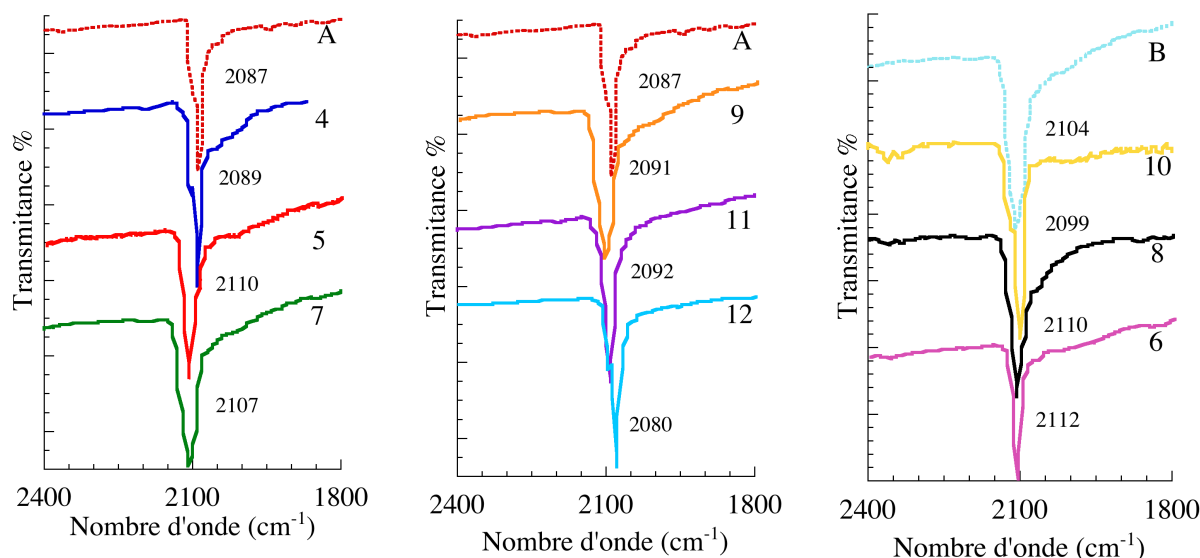


Figure IV.2 : Spectres Infra-Rouge dans la région des vibrations CN des complexes (4 – 12) et des précurseurs $[\text{Fe}^{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ (A) ; $[\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ (B) à l'état solide dans le KBr à température ambiante obtenus au cours de ce travail.

Cette étude IR nous permet déjà de remarquer que l'état de spin de l'ion Fe^{II} du précurseur n'est pas forcément conservé dans les systèmes bimétalliques : en effet le précurseur où le Fe^{II} est à l'état BS à température ambiante peut donner des systèmes où l'ion Fe^{II} dans le composé final est dans un état HS, et vice-versa. Avant de décrire les structures de ces neuf composés, on peut aussi noter que d'autres essais de connexion de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ ou $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ avec les complexes

[Mn^{III}(BS)]X où BS sont les ligands : salpn, 5-MeO-salpn, 3-MeO-salpn, 5-Br-salpn, 3,5-DiBr-Salpn, salen, 5-MeO-salen, 3-MeO-salen, 5-Br-salen, 3,5-DiBr-salen, 5-MeO-saltmen, 3-MeO-saltmen, 5-MeO-3-NO₂-saltmen, 5-Br-saltmen, salmen, 5-MeO-salmen, 3-MeO-salmen, 5-Br-salmen, 3,5-DiBr-Salmen et X le contre-ions PF₆⁻, BPh₄⁻, n'ont pas permis d'obtenir des monocristaux, pendant cette thèse. Egalement, d'autres solvants (dégasés) que le méthanol (éthanol, propanol, dichlorméthane, chloroforme, diméthylfomamide, tétrahydrofurane) n'ont pas permis d'isoler des monocristaux. En ce qui concerne les méthodes de cristallisation, nous avons essayé d'autres méthodes que la diffusion lente d'éther comme la méthode dite « couche à couche » dans des tubes fins (hauteur 10 cm et diamètre de 2 mm) avec de l'éther, tétrahydrofurane et la méthode évaporation lente dans les conditions de la boîte à gants et enfin la méthode en tubes « H » n'ont pas donné des monocristaux.

IV.3. Études structurales de composés 4 - 12

Les cristaux obtenus pour chaque composé ont fait l'objet d'une étude cristallographique par diffraction de rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau IV.3. Les paramètres des mailles ont été mesurés pour tous les composés à 292 K et 150 K et montrent que les composés ont de structures similaires aux deux températures. Les structures cristallines ont été affinées à 150 K (composé **9** à 30 K) en raison de meilleurs facteurs d'agitation thermique.

Tableau IV.3 : Données cristallographiques des composés (4 - 12)

	4		5	
Formule brute	C ₃₇ H ₄₅ N ₆ O ₆ ReFeMn		C _{57.5} H ₆₇ N ₁₁ O _{12.5} Cl ₂ FeMn ₂	
M (g.mol ⁻¹)	1008.81		1348.85	
T (K)	150(2)	292(3)	150(2)	292(3)
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	17.270(4)	17.200(4)	15.187(3)	15.422(9)
b (Å)	10.343(2)	10.323(2)	30.083(6)	30.744(6)
c (Å)	23.008(5)	23.108(5)	14.054(3)	14.197(9)
α (°)	90.00	89.99	90.00	90.00
β (°)	106.97(3)	106.71(4)	99.04(3)	98.77
γ (°)	90.00	89.97	90.00	90.01
V (Å ³)	3930.7(1)	4107.2(4)	6341(2)	6653(1)
z	4		4	
μ _{MoKα} /mm ⁻¹	3.810		0.770	
Densité (g.cm ⁻³)	1.705		1.413	
R ₁ (I > 2.00σ(I))	0.0352		0.0712	
wR ₂ (all data)	0.1037		0.2116	

6		7		8		9		10		11		12	
$C_{58}H_{60}N_9O_{15}Cl_2FeMn_2$		$C_{38}H_{47}N_9O_7ClFeMn$		$C_{55}H_{72}N_{11}O_{16}Re_2MnFe_2$		$C_{78}H_{102}N_{18}O_{18}ClFe_2Mn_2$		$C_{39}H_{47}N_7O_{10}ClFeMn$		$C_{39}H_{47}N_9O_8ReFeMn$		$C_{59}H_{71}N_{11}O_{13}Cl_2Mn_2Fe$	
1368.85		888.09		1682.28		1872.26		920.08		1066.85		1378.90	
150(2)	293(2)	150(2)	292(3)	100(2)	292(3)	30 K	292(3)	100(2)	292(3)	100(2)	292(3)	150(2)	298(2)
$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$	$P-1$
15.183(3)	15.3128(5)	12.972(3)	13.310(3)	15.887(3)	15.905(8)	21.5138(13)	21.7935(3)	10.790(1)	9.790(1)	10.735(2)	10.682(3)	12.731(3)	12.868(3)
30.026(6)	30.376(8)	19.253(4)	19.252(4)	27.274(6)	27.371(2)	17.8934(11)	18.0925(6)	18.380(2)	19.380(2)	18.269(4)	18.371(3)	14.287(3)	14.396(3)
14.088(3)	14.115(7)	15.991(3)	15.901(3)	14.269(3)	14.305(3)	21.6269(14)	21.5810(5)	21.903(2)	22.563(2)	21.784(4)	22.060(8)	18.948(4)	19.151(4)
90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	89.98(0)	90.00	90	90.00	90.00(3)	90.00	90.08(3)	87.39(3)	87.04(3)
99.10(3)	98.80(7)	94.59(3)	94.32(3)	96.12(3)	95.97(2)	90.63(1)	89.9(8)	91.535(4)	90.89(9)	90.84(3)	90.61(9)	76.45(3)	75.62(3)
90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	98.95(8)	90.00	90	90.00	89.98(0)	90.00	89.98(0)	65.67(3)	66.05(3)
6342(2)	6432(2)	3980.8(14)	4062(14)	6148(2)	6218(3)	4162(5)	4276(5)	4342.2(7)	4742.2(3)	4271.7(1)	4329.2(5)	3047.6(1)	3135.9(11)
4		4	4	4		2		4		4		2	2
0.773		0.810	0.793	4.660		0.782		0.749		3.514		0.804	0.781
1.434		1.482	1.452	1.818		1.494		1.407		1.659		1.503	1.460
0.0631		0.0480	0.0556	0.0399		0.0960		0.0911		0.2083		0.0472	0.1239
0.1886		0.1705	0.1666	0.1076		0.3113		0.2918		0.5049		0.1397	0.1787

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| ; wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

Nous allons décrire les composés **4** – **12** suivant la dimensionnalité de leur édifice cristallin, en commençant d'abord par les composés moléculaires et en finissant par la description des systèmes unidimensionnels.

IV.3.1. Un composé dinucléaire :

$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]$ (**4**)

La réaction entre les réactifs $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ReO}_4$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a conduit à la synthèse du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]$ (**4**). Le composé **4** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ à 150 K.

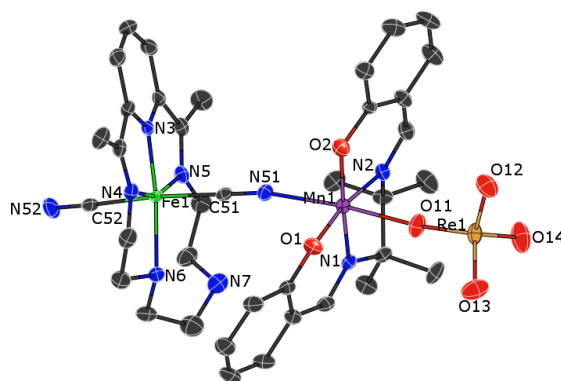


Figure IV.3: Vue du type ORTEP du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]$ (**4**) à 150 K. Quelques labels sont indiqués pour les atomes connectés aux centres métalliques. Les atomes d'hydrogène sont omis pour des soucis de clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30%.

Il s'agit d'un complexe dinucléaire constitué d'une unité $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)]$ connectée via un groupement cyanure au précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, selon un enchainement $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}$ (Figure IV.3). L'ion Mn^{III} est hexa-coordiné, sa sphère de coordination peut être décrite comme un octaèdre allongé par effet Jahn-Teller. Le plan équatorial est défini par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène du ligand saltmen. En positions axiales du Mn^{III} , on trouve un oxygène de l'anion ReO_4^- et un atome d'azote provenant d'un ligand cyanure de l'unité $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$. La valeur moyenne des longueurs de liaisons équatoriales $\text{Mn1}-\text{X}$ est de 1.940(4) Å (pour $\text{X} = \text{N}$ et O). Suivant les axes d'élongation, les distances $\text{Mn1}-\text{O11}$ et $\text{Mn1}-\text{N51}$ sont de 2.276(3) et 2.246(4) Å, respectivement. Enfin, les angles $\text{Mn1}-\text{N51}\equiv\text{C51}$ et $\text{N51}\equiv\text{C51}-\text{Fe1}$ sont de 168.7(4)° et 179.0(4)°, respectivement (Tableau IV.4). Dans l'unité $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, l'ion de Fe^{II} coordine à quatre atomes d'azote du ligand LN_5 et deux atomes de carbone des ligands CN , selon un arrangement octaédrique déformé avec des angles $\text{N3}-\text{Fe}-\text{N5}$ et $\text{N5}-\text{Fe}-\text{N6}$ de 79.23(1)° et 117.43(3)° respectivement. Les longueurs des liaisons équatoriales autour de l'ion Fe^{II} sont comprises entre 1.850(4) et 2.135(4) Å, alors que les distances $\text{Fe}-\text{C51}$ et $\text{Fe}-\text{C52}$ ont des valeurs égales à 1.933(5) et 1.951(5) Å (Tableau IV.4). Il est bien connu que les longueurs de liaison $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}/\text{N}$ dépendent fortement de l'état de spin du fer.⁴ Ces liaisons nous indiquent ici que l'ion de fer est dans son état bas spin comme pour le précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

(cf. chapitre II, II.7.1.3), en accord avec l'analyse IR ($\bar{\nu}_{C=N} = 2087 \text{ cm}^{-1}$). L'atome d'azote N7 du ligand LN₅ n'est pas coordonné au centre Fe1 car la distance Fe...N7 est de 3.470(1) Å. Enfin, la distance au sein d'un complexe intermétallique Mn^{III}...Fe^{II} est de 5.312 Å (Tableau IV.4).

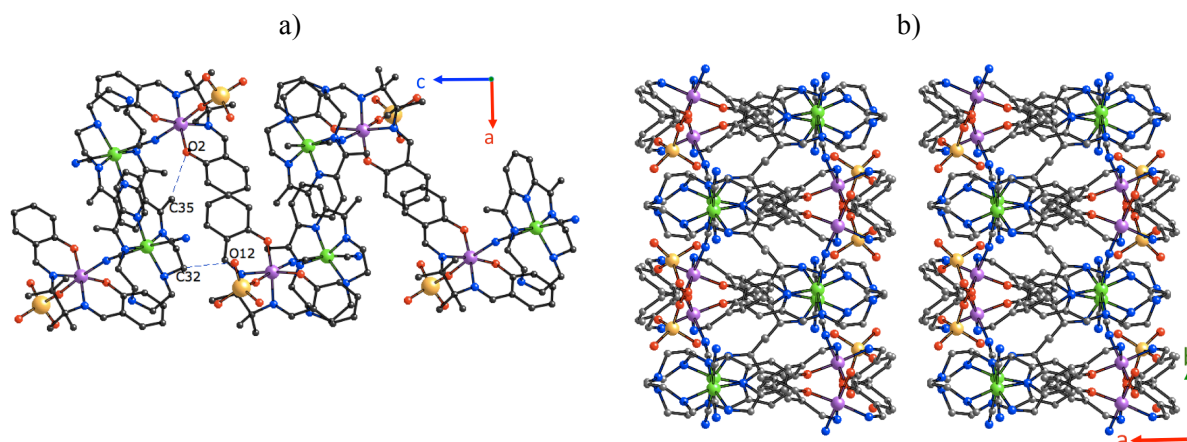


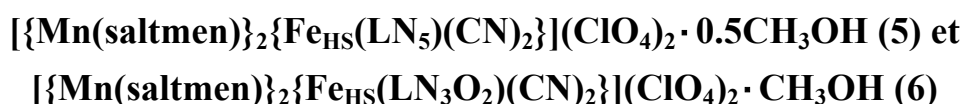
Figure IV.4 : a) Représentation du réseau bi-dimensionnel formé par les dimères dans le plan (a,c). Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés ; b) L'empilement tri-dimensionnel dans le plan (a,b).

Dans le cristal, les molécules dinucléaires sont connectées entre elles le long de l'axe *c* par des interactions intermoléculaires faibles. Ainsi, des liaisons hydrogène existent entre les groupements C - H du ligand LN₅ et des oxygènes provenant du ligand saltmen ou de l'anion ReO₄⁻ avec des distances intermoléculaires de C35...O2 de 3.374(1) Å et C32...O12 de 3.148(1) Å (Figure IV.4a). Si nous regardons l'empilement tri-dimensionnel des molécules, les réseaux supramoléculaires bi-dimensionnels sont bien séparés le long de l'axe *b* par les anions de ReO₄⁻ sans liaisons hydrogène évidentes (Figure IV.4b).

Tableau IV.4 : Angles et liaisons sélectionnés pour la structure du composé **4** à 150 K.

Distances M-N/O _{eq} (Å)		Distances M-C/N _{ax} (Å)		Angles (°)	
Mn1-O1	1.902(3)	Mn1-N51	2.246(4)	C51-N51-Mn1	168.7(4)
Mn1-O2	1.882(3)	Mn1-O11	2.276(3)	N51-C51-Fe1	179.0(4)
Mn1-N1	1.994(4)	Fe1-C51	1.933(5)	N52-C52-Fe1	176.6(4)
Mn1-N2	1.984(4)	Fe1-C52	1.951(5)	N3-Fe1-N5	79.23(1)
Fe1-N3	1.850(4)	Mn1-N51	2.246(4)	N3-Fe1-N5	117.43(3)
Fe1-N4	1.902(4)	Mn1-O11	2.276(3)	Distances interatomiques (Å)	
Fe1-N5	2.081(4)			Fe1-Mn1	5.312
Fe1-N6	2.135(4)			C35-O2	3.374(1)
Fe1...N7	3.470(1)			C32-O12	3.148(1)

IV.3.2. Deux complexes trinuécléaires :



Les composés [{Mn(saltmen)}₂{Fe(LN₅)(CN)₂}] (ClO₄)₂ · 0.5CH₃OH (**5**) et [{Mn(saltmen)}₂{Fe(LN₃O₂)(CN)₂}] (ClO₄)₂ · CH₃OH (**6**) sont obtenus à partir du même complexe de Mn^{III} avec l'un des deux précurseurs de Fe^{II} qui diffère par le ligand équatorial. Malgré cette petite

différence, les deux composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ à température 150 K.

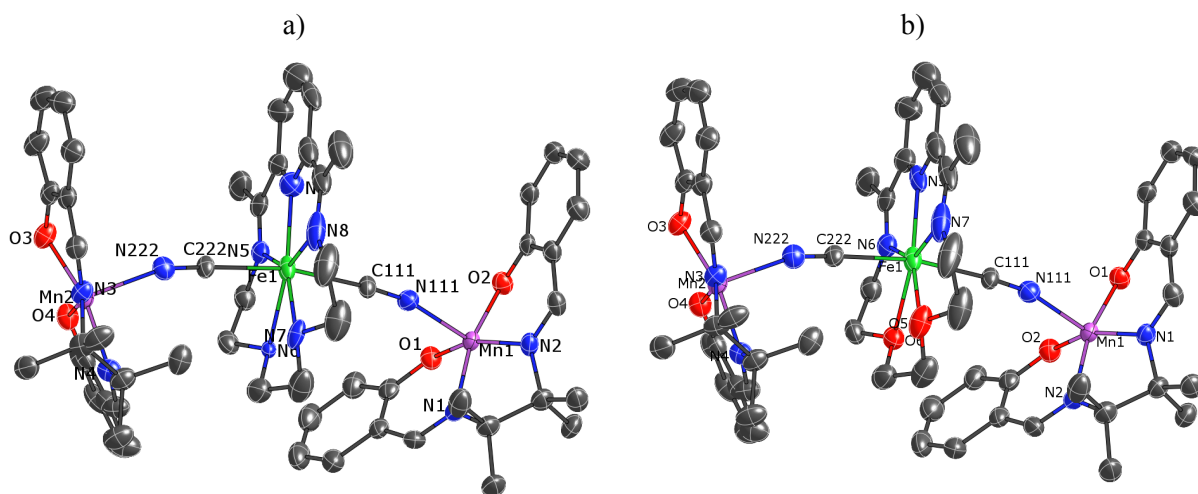


Figure IV.5 : Vue de type ORTEP de l'unité cationique (a) $[\{Mn(saltmen)\}_2\{Fe(LN_5)(CN)_2\}]^{2+}$ à 150 K (**5**) ; (b) $[\{Mn(saltmen)\}_2\{Fe(LN_3O_2)(CN)_2\}]^{2+}$ à 150 K (**6**). Les atomes d'hydrogène, les perchlorates et les molécules de solvant (méthanol) sont omis pour des soucis de clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées avec une probabilité de 30%.

Les deux composés forment des entités trinucéaires avec deux unités indépendantes $[Mn^{III}(saltmen)]^+$ connectées par les ponts CN à la brique $[Fe(LN_5)(CN)_2]$ pour le composé **5** et $[Fe(LN_3O_2)(CN)_2]$ pour le composé **6** (Figure IV.5) selon un enchainement $Mn^{III}-N\equiv C-Fe^{II}-C\equiv N-Mn^{III}$ avec un angle de courbure $Mn...Fe...Mn$ de $151.75(7)^\circ$ et $152.02(1)^\circ$ pour **5** et **6**. Cet angle est essentiellement induit par l'angle $Mn-NC$. Les ions Mn^{III} sont penta-coordinés avec, dans le plan équatorial, deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène provenant du ligand saltmen et en position axiale, un ligand cyanure de l'unité $[Fe(LN_5)(CN)_2]$ pour **5** ou $[Fe(LN_3O_2)(CN)_2]$ pour **6**. En positions axiales (le long des axes d'élongation), les distances typiques $Mn1-N111$ et $Mn2-N222$ sont égales à $2.151(4)$ et $2.176(5)$ Å pour le composé **5** et égales à $2.154(4)$ et $2.171(4)$ Å dans le cas du composé **6** (Tableau IV.5). Dans le plan équatorial, la valeur moyenne des longueurs de liaisons $Mn-X$ est de $1.928(3)$ pour **5** et $1.929(5)$ Å pour **6** (où $X = N$ et O) (Tableau IV.5). La sphère de coordination autour des ions Mn^{III} peut être décrite comme une pyramide à base carrée allongée par effet Jahn-Teller. On observe que les ions Mn^{III} sont légèrement décalés par rapport au plan défini par le ligand saltmen, avec les valeurs des angles $N-Mn-O$ proches de 160° . La valeur moyenne des angles $Mn-N\equiv C$ est de 161.8° ce qui induit une structure trinucéaire incurvée.

Dans le composé **5**, l'ion de Fe^{II} est hepta-coordiné avec cinq atomes d'azote provenant du ligand LN_5 et deux atomes de carbone des ligands cyanure. Les longueurs des liaisons équatoriales autour de l'ion Fe^{II} sont comprises entre $2.150(5)$ et $2.326(4)$ Å, alors que les distances $Fe1-C$ axiales ont des valeurs de $2.171(5)$, $2.183(5)$ Å (Tableau IV.5). Ces longueurs de liaisons $Fe-C/N$ sont en bon accord avec les longueurs de liaison trouvées pour le précurseur $[Fe_{HS}(LN_5)(CN)_2]$ dans son état haut spin. Rappelons que cet état HS dans le composé **5** est également confirmé par spectroscopie IR ($\bar{\nu}_{C\equiv N} = 2110\text{ cm}^{-1}$).

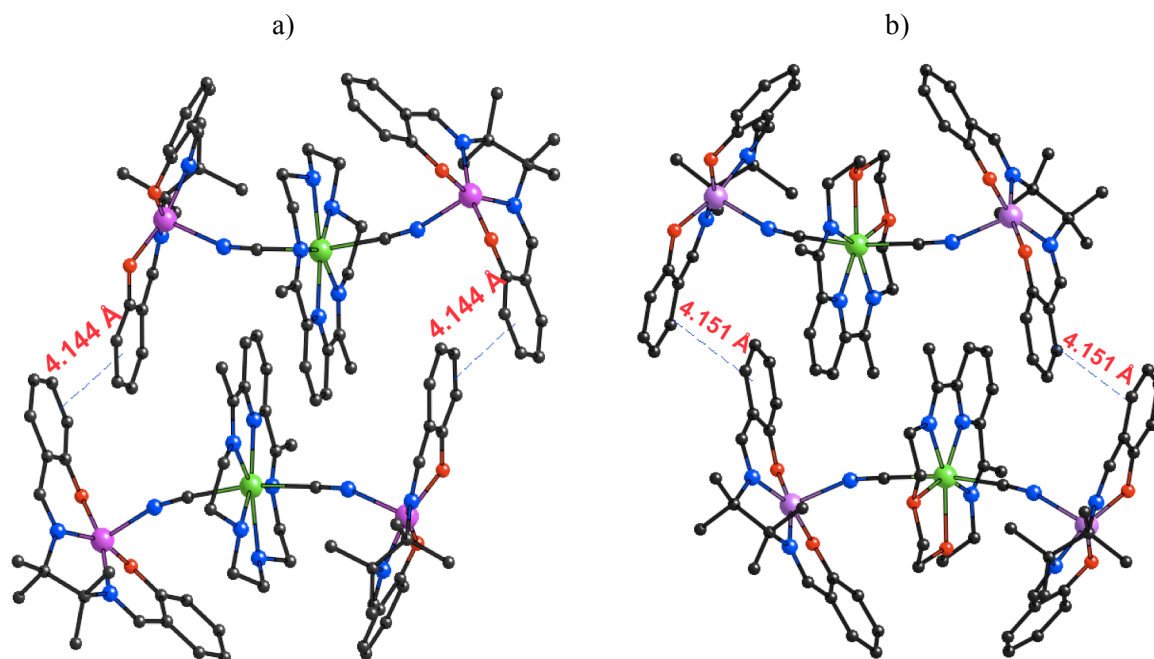


Figure IV.6 : a) Arrangement supramoléculaire au sein du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**) ; b) arrangement supramoléculaire dans le composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**). Les liaisons en pointillés représentent les interactions $\pi \dots \pi$ entre noyaux aromatiques ; les atomes d'hydrogène, les anions perchlorate et les molécules de méthanol ont été omis par souci de clarté.

La coordinence 7 est aussi en accord avec un état HS au sein de la chaîne comme cela a été décrit récemment dans la littérature pour $[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{LN}_5)\}\{\text{M}(\text{CN})_8\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)\}]_\infty$ où l'ion Fe^{II} est hepta-coordiné et les groupements CN sont inversés.⁵ Le composé **5** est en fait du premier exemple de composé contenant le complexe $[\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ à l'état haut spin.

Dans le composé **6**, l'ion Fe^{II} est également hepta-coordiné et donc aussi dans son état HS. Le ligand macrocyclique LN_3O_2 définit le plan équatorial du complexe Fe^{II} avec ses trois atomes d'azote et deux atomes d'oxygène (distances $\text{Fe}-\text{N}/\text{O} = 2.147(5) - 2.331(3) \text{ \AA}$) tandis que deux atomes de carbone des ligands CN se situent en position axiale (distances $\text{Fe}-\text{C}$ de $2.169(5)$ et $2.181(5) \text{ \AA}$). Les angles $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ sont proches de 175° . Enfin, la distance intermétallique $\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Fe}^{\text{II}}$ est de $5.383(1)$ et $5.410(2) \text{ \AA}$, pour **5** et **6** respectivement (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Angles et liaisons sélectionnés pour les structures des composés **5** et **6** à 150 K.

Distances M-N/O _{eq} (Å)				Distances M-C/N _{ax} (Å)			
5		6		5		6	
Mn1-O1	1.892(3)	Mn1-O1	1.862(3)	Mn1-N111	2.151(4)	Mn1-N111	2.154(4)
Mn1-O2	1.865(3)	Mn1-O2	1.896(3)	Mn1-N222	2.176(5)	Mn1-N222	2.171(4)
Mn1-N1	1.988(4)	Mn1-N1	1.973(4)	Fe1-C111	2.171(5)	Fe1-C111	2.169(5)
Mn1-N2	1.971(4)	Mn1-N2	1.987(4)	Fe1-C222	2.183(5)	Fe1-C222	2.181(5)
Mn2-O3	1.870(4)	Mn2-O3	1.877(3)	Angles (°)			
Mn2-O4	1.862(3)	Mn2-O4	1.864(3)			5	6
Mn2-N3	1.980(4)	Mn2-N3	1.978(4)	C111-N111-Mn1	163.5(2)	163.4(3)	
Mn2-N4	1.989(5)	Mn2-N4	1.987(4)	C222-N222-Mn2	160.06(0)	158.9(7)	
Fe1-N5	2.194(5)	Fe1-N5	2.147(5)	N111-C111-Fe1	174.5(4)	174.3(4)	
Fe1-N6	2.326(4)	Fe1-N6	2.199(4)	N222-C222-Fe1	176.2(5)	175.5(4)	
Fe1-N7	2.293(5)	Fe1-N7	2.201(5)	Distances interatomiques (Å)			
Fe1-N8	2.204(6)	Fe1-O5	2.297(4)	Mn1-Fe1	5.383(1)	5.410(2)	
Fe1-N9	2.150(5)	Fe1-O6	2.331(3)	$\pi \dots \pi$	4.144	4.151	

L'arrangement des molécules dans le solide pour les composés **5** et **6** dans le solide montre l'existence d'interactions $\pi \dots \pi$ relativement faibles entre les deux parties cationiques (4.144 et 4.151 Å) comme le montre la Figure IV.6. De plus, ces entités dimères liées par les liaisons $\pi \dots \pi$ sont très bien isolées dans les structures cristallines n'étant connectées entre elles que par de longues distances impliquant des atomes d'hydrogène et des contre-anions perchlorate et les molécules de méthanol.

IV.3.3. Les systèmes unidimensionnels

IV.3.3.1. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**)

La réaction entre les précurseurs $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ permet la synthèse du système unidimensionnel $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**). L'analyse cristallographique du composé **7** montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ à 150 K (Figure IV.7).

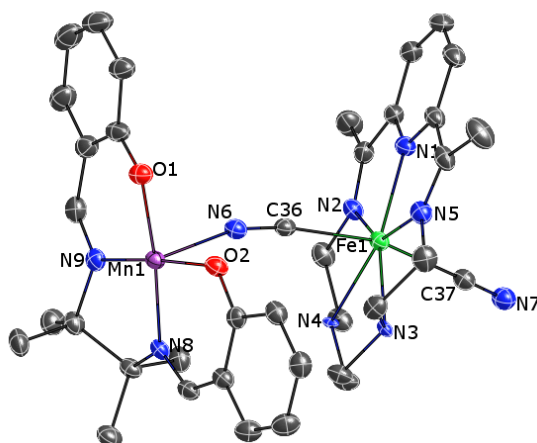


Figure IV.7 : Vue de type ORTEP de l'unité asymétrique de la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique à 150 K. Quelques labels d'atomes dans la sphère de coordination des centres métalliques sont donnés. Les atomes d'hydrogène, les anions perchlorate et les molécules de méthanol sont omis pour des soucis de clarté.

Il faut noter que cette chaîne est obtenue avec la même méthode de synthèse que les composés **5** et **6**, avec cependant la vitesse d'addition des réactifs plus lente (voir partie expérimentale, annexe). Le squelette de la chaîne n'est pas linéaire mais ondulé avec des unités $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})]^+$ connectées par l'espèce $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ via les ponts CN selon un arrangement $\{\text{Mn}^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}\}$ (Figure IV.8a). Dans cette chaîne, l'ion Mn^{III} est hexa-coordiné formant un octaèdre allongé par effet Jahn-Teller.

Dans le plan équatorial, deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène provenant du ligand saltmen sont liés à l'ion Mn^{III} et deux ligands cyanure de l'unité $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ qui complètent les positions apicales. Dans le plan équatorial, la valeur moyenne des longueurs de liaisons Mn-N/O est de 1.942(3) Å tandis que les distances Mn1-N6 et Mn1-N7 valent 2.336(3) et 2.308(3) Å. Les angles Mn1-N6-C36 et Mn1-N7-C37 sont de 157.9(2) et 158.5(3)° (Tableau IV.6).

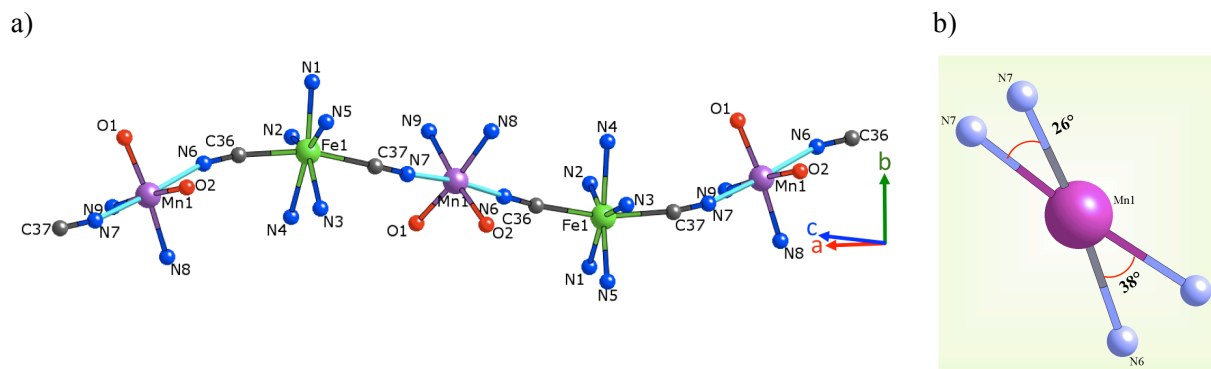


Figure IV.8 : a) Représentation de la chaîne $[\{Mn(\text{saltmen})\}\{Fe(LN_5)(CN)_2\}](ClO_4) \cdot CH_3OH$ (**7**) parallèlement au plan (a,c) . Les directions Jahn-Teller des ions Mn^{III} le long de la chaîne sont représentées par des liaisons colorées en bleu clair. Les atomes de carbone et hydrogène des ligands aromatiques et les molécule de méthanol sont omis par souci de clarté et les labels des atomes sont indiqués; b) Schéma montrant les deux valeurs d'angle entre les directions Jahn-Teller de sites de Mn^{III} .

Ces angles ont pour conséquence l'obtention d'une chaîne légèrement ondulée, orientée perpendiculairement par rapport à l'axe b . En conséquence, les directions des axes Jahn-Teller N7-Mn-N6 dans la chaîne forment un angle entre 26° et 38° (Figure IV.8b). Cette remarque aura son importance dans l'étude des propriétés magnétiques. Dans l'unité $[Fe(LN_5)(CN)_2]$, l'ions Fe^{II} est hepta-coordiné avec cinq atomes d'azote dérivés du ligand LN_5 et deux atomes de carbone des groupements cyanure. Les longueurs des liaisons autour de l'ion Fe^{II} varient entre 2.121(3) et 2.369(2) Å dans le plan équatorial, alors que les distances Fe-C en positions axiales ont des valeurs de 2.179(3) et 2.186(3) Å (Tableau IV.6). Ces longueurs de liaisons Fe-C/N sont en bon accord avec les valeurs du précurseur $[Fe_{HS}(LN_3O_2)(CN)_2]$ et également avec celles trouvées dans le composé **5**. On peut donc en conclure que l'ion $Fe(II)$ dans le composé **7** est à nouveau haut spin. L'angle Fe1-C36-N6 est égal à $170.2(0)^\circ$ tandis que Fe1-C37-N7 vaut $168.2(3)^\circ$, ce qui contribue également à la structure ondulée de la chaîne. Enfin la distance intermétallique $Mn^{III} \dots Fe^{II}$, la plus courte, est de 5.450(1) Å suivant le direction (a,c) (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Angles et liaisons sélectionnés pour la structure **7** à 150 K.

Distances M-C/N _{ax} (Å)		Distances M-C/N _{ax} (Å)	
Mn1-O1	1.902(2)	Mn1-N6	2.337(3)
Mn1-O2	1.887(2)	Mn1-N7	2.308(3)
Mn1-N9	2.000(3)	Fe1-C36	2.186(3)
Mn1-N8	1.992(2)	Fe1-C37	2.179(2)
Mn1-N6	2.336(3)	Distances interatomiques (Å)	
Mn1-N7	2.308(3)	Fe1-Mn1	5.450(1)
Fe1-N1	2.121(3)	Fe1-Fe1	8.022(8)
Fe1-N3	2.369(2)	Mn1-Fe1	8.851(5)
Fe1-N4	2.295(2)	Mn1-Mn1	10.207(6)
Fe1-N5	2.217(2)	O1-O7	2.905(1)
Fe1-N7	2.210(5)	$\pi \dots \pi$	4.551 ; 5.399
Angles ($^\circ$)			
Mn1-N6-C36		157.9(2)	
Mn1-N7-C37		158.5(3)	
N7-Mn1-N6		26.1 ; 37.5	
Fe1-C36-N7		170.2(0)	
Fe1-C37-N7		168.2(3)	

Des interactions de type $\pi \dots \pi$ sont présentes entre le noyau aromatique du ligand saltmen et deux ligands LN₅ voisins avec des distances de 4.551 et 5.399 Å (Figure IV.9).

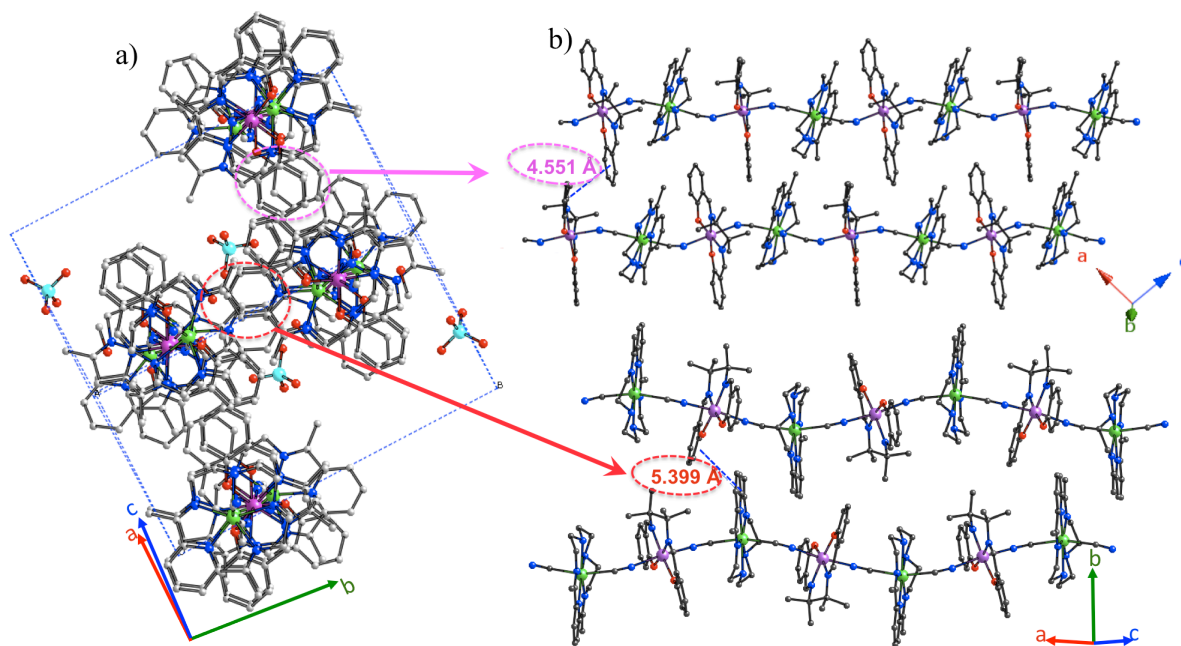


Figure IV.9 : a) Arrangement supramoléculaire du composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})]\{\text{Fe}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7) perpendiculairement à l'axe b . b) Les liaisons en pointillés représentent les interactions $\pi \dots \pi$ entre les noyaux aromatiques des chaînes dans le réseau cristallin.

A cause de ces interactions, les chaînes sont décalées les unes par rapport aux autres perpendiculairement le long de l'axe b . Les distances interchaines Mn...Fe, Fe...Fe et Mn...Mn les plus courtes sont égales à 8.851(5), 8.022(8) et 10.207(6) Å (Tableau IV.6), respectivement. Les chaînes sont liées entre elles par l'intermédiaire d'interactions faibles de type hydrogène entre les molécules de méthanol et le ligand saltmen. La distance la plus courte entre les atomes d'oxygène du solvant et du ligand saltmen O1...O7 vaut 2.905(1) Å.

IV.3.3.2. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8)

La réaction entre $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)]$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ permet d'isoler la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})\}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8). La structure du composé 8 a été résolue dans le groupe d'espace $C2/c$. La structure de ce composé a un arrangement différent des autres chaînes synthétisées. La Figure IV.10 représente l'unité asymétrique de cette chaîne montrant la présence d'une unité $\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}$ connectée en positions axiales par des entités $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)]$ via des ponts CN conduisant à l'alternance au sein de la chaîne d'unités : $\{\text{X-Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}\text{-X}\}$. Les deux unités $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)]$ sont elles-mêmes reliées par un groupement CN.

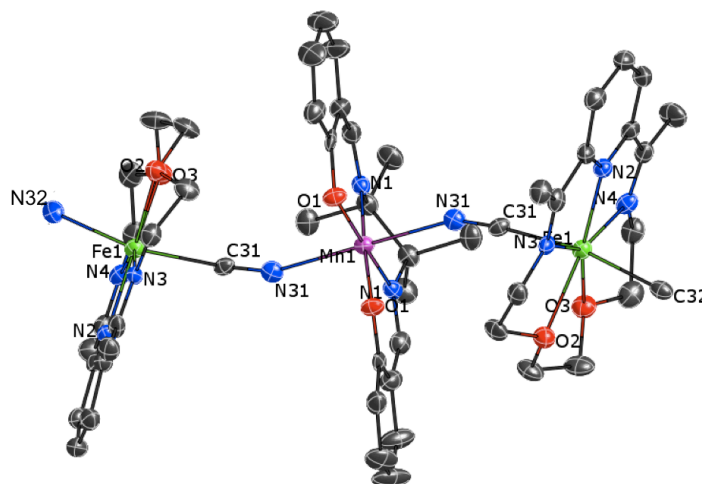


Figure IV.10 : Vue du type ORTEP de l'unité asymétrique de la chaîne $[\{Mn(saltmen)\}\{Fe(LN_3O_2)(CN)_2(\mu-CN)\}(ReO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ (**8**) avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique à 150 K. Les atomes d'hydrogène, des anions perrenate et de méthanol sont omis pour la clarté

Remarquons que les deux atomes définissant ce groupe CN pontant les deux ions Fe^{II} sont équivalents avec pour conséquence de ne pouvoir attribuer les deux positions cristallographiques à un atome d'azote N32 ou de carbone C32 (Figure IV.10). Les sites N32 et C32 sont complètement désordonnés. Le site de Mn^{III} est hexa-coordiné avec deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène du ligand saltmen en positions équatoriales, les positions axiales de l'octaèdre étant bloquées par deux groupements cyanure dérivés de l'unité $[Fe_2(LN_3O_2)_2(CN)]$. Dans le plan équatorial, les longueurs de liaisons Mn1-O1 et Mn1-N1 sont égales à 1.888(4) Å et 2.002(5) Å, respectivement (Tableau IV.7). La distance sur les positions apicales Mn1 - N31, est plus longues à cause de l'effet Jahn-Teller et vaut 2.302(5) Å (Tableau IV.7). L'angle Mn1-N31-C31 est à nouveau proche de 150° avec une valeur de 155.7(5)° comme dans la chaîne précédente (**7**); la chaîne est donc à nouveau légèrement ondulée. Les axes Jahn-Teller, définis par l'enchaînement N31-Mn1-N31 forment un angle de 175.1(5)°, et sont donc tous parallèles le long de la chaîne (Figure IV.11) contrairement au composé **7**. Le plan équatorial de l'unité neutre $[Fe(LN_3O_2)(CN)_2]$ est défini par les atomes $[N_3O_2]$ du ligand macrocyclique.

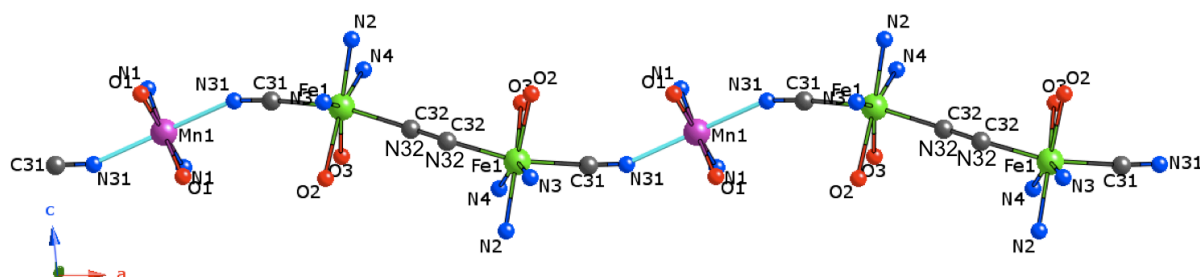


Figure IV.11 : Représentation simplifiée de la chaîne **8** parallèlement à l'axe *a* indiquant les labels des atomes dans la sphère de coordination des atomes de fer et de manganèse. Les macrocycles entourant les sites de Fe^{II} et Mn^{III} , les atomes d'hydrogène, les contre-anions et molécules de méthanol sont omis par souci de clarté. Les directions Jahn-Teller de la chaîne sont représentées par des liaisons de couleur bleu clair.

En positions axiales, l'unité de l'ion Fe(II) est connectée à un atome d'azote du ligand cyanure qui relie Fe1 à Mn1 avec une distance Fe1-C31 de 2.170(6) Å, tandis que la deuxième position axiale est occupée par un atome C/N du pont CN connectant les deux centres Fe1 avec une liaison Fe1-C32/N32 de 2.167(6) Å (Tableau IV.7). L'unité de Fe^{II} a donc son centre métallique dans un environnement hepta-coordiné. Les longueurs de liaisons Fe-N/O équatoriales varient entre 2.122(5) et 2.323(4) Å (Tableau IV.7), ce qui est très proche des distances trouvées dans le précurseur de Fe^{II} à l'état haut spin. De même, la coordinence 7 de Fe1 est en faveur d'un état haut spin de l'ion Fe^{II} au sein de la chaîne **8**. La chaîne est encore une fois ondulée comme le confirme les valeurs d'angle suivantes : C31-N31-Mn de 155.7(5)°, Fe-C32/N32-N32/C32 et Fe-C31-N31 de 172.9(2) et 174.4(5)°, respectivement.

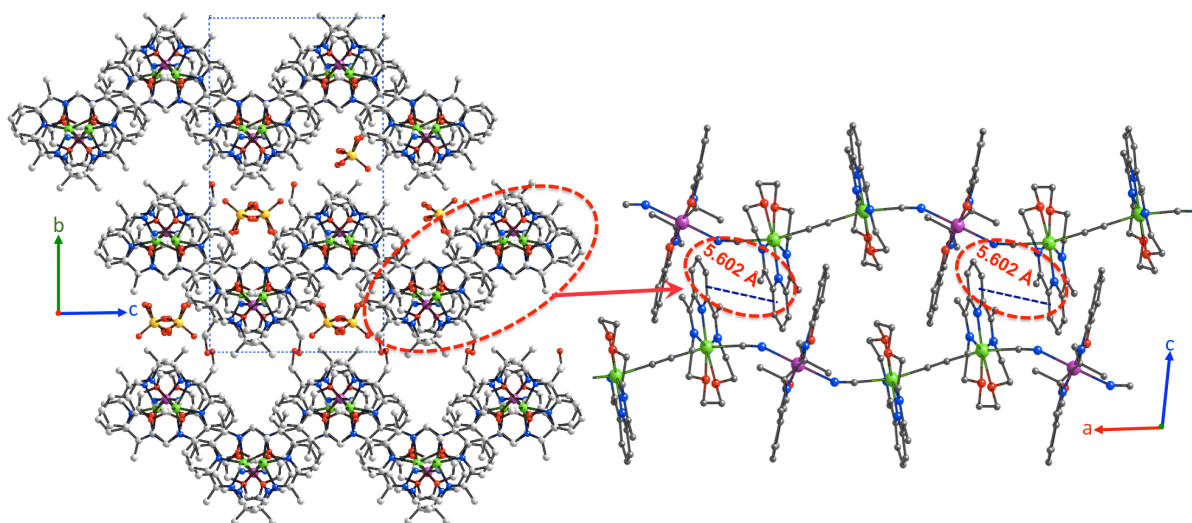


Figure IV.12 : Arrangement supramoléculaire du composé $[\{Mn(saltmen)\}\{Fe(LN_3O_2)(CN)\}_2(\mu-CN)](ReO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ (**8**) dans le plan (b,c) à gauche et dans le plan (a,c) à droite. Les liaisons en pointillés représentent les interactions $\pi \dots \pi$ entre les chaînes dans le réseau cristallin.

La distance Mn...Fe intra-chaîne est de 5.444(1) Å tandis que la distance entre les deux ions de fer adjacents est égale à 5.461(2) Å (Tableau IV.7).

Tableau IV.7 : Angles et liaisons sélectionnés pour la structure **8** à 150 K.

Distances M-N/O _{eq} (Å)		Distances M-C/N _{ax} (Å)	
Mn1-O1	1.888(3)	Mn1-N31	2.302(5)
Mn1-N1	2.002(5)	Fe1-C31	2.170(6)
Fe1-N2	2.121(5)	Fe1-C32/N32	2.167(6)
Fe1-N3	2.214(4)	Distances interatomiques (Å)	
Fe1-N4	2.204(5)	Fe1-Mn1	5.444(1)
Fe1-O2	2.322(6)	Fe1-Fe1	7.916(2)
Fe1-O1	2.321(5)	Mn1-Fe1	8.399(2)
		Mn1-Mn1	11.736(3)
		$\pi \dots \pi$	5.602
		Fe...Fe	5.461(2)
Angles (°)			
Mn1-N31-C31		155.7(5)	
N31-Mn1-N31		175.(5)	
N7-Mn1-N6		174.5(4)	
Fe1-C32/N32-C32/N32		172.9(2)	
Fe1-C31-N31		174.4(5)	

Dans l'empilement cristallin du composé (**8**), de faibles interactions $\pi\cdots\pi$ entre noyaux aromatiques du macrocycle LN_3O_2 sont présentes entre deux chaînes voisines (Figure IV.12), la distance entre les deux noyaux aromatiques étant de 5.602 Å. Les distances Fe...Fe, Mn...Fe et Mn...Mn interchaînes sont de 7.916(2), 8.399(2) et 11.736(3) Å (Tableau IV.7). Enfin, les contre-ions ReO_4^- et les molécules de méthanol sont intercalés entre les paires de chaînes dans le réseau tridimensionnel (Figure IV.12).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire les chaînes dans lesquelles le complexe de Fe^{II} est toujours hexa-coordiné et donc dans un état bas spin $S = 0$.

IV.3.3.3. Trois systèmes unidimensionnels $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$:

$[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**),

$[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$ (**10**) et

$[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ReO}_4)$ (**11**)

Ces trois systèmes unidimensionnels ont été synthétisés à partir du complexe $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})]^+$ en présence d'anions ClO_4^- ou ReO_4^- avec les précurseurs $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ ou $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$. Contrairement aux chaînes **7** et **8**, l'ordre d'addition des réactifs est inversé, c'est-à-dire que l'on ajoute la solution contenant l'ion Mn^{III} à la solution contenant l'ion Fe^{II} . Les trois composés cristallisent dans un groupe d'espace monoclinique : $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**) dans le groupe $P2_1/n$, $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$ (**10**) dans le groupe $P2_1/c$, et $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ReO}_4)$ (**11**) dans le groupe $P2_1/c$.

Malgré la bonne qualité des cristaux obtenus (Figure IV.13), tous ces systèmes présentent des désordres assez importants sur une partie du ligand LN_5 ou LN_3O_2 autour des sites de Fe^{II} , ainsi que pour les anions $[\text{ReO}_4]^-$ dans le cas du composé **11**. Afin d'améliorer la qualité de ces structures (en diminuant les agitations thermiques des atomes), nous avons fait des études cristallographiques à plusieurs températures.

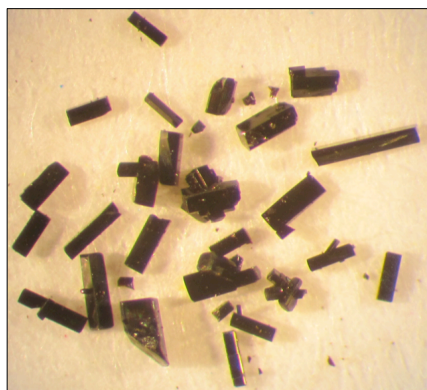


Figure IV.13 : Photographie des cristaux de la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Une étude cristallographique sur le composé **9** réalisée à 30 K au sein du Department of Chemistry de l'University of Durham, en collaboration avec Judith A. K. Howard et Helena Shepherd (doctorante de Durham, 2009) a permis dans le cas de ce composé d'améliorer l'affinement et d'obtenir une structure de meilleure qualité. Cependant, malgré l'enregistrement fait à 30 K, les désordres cristallographiques ne sont pas totalement résolus. La Figure IV.14 montre une représentation simplifiée de la chaîne $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**) avec les désordres sur le centre Fe^{II} et le ligand LN_5 .

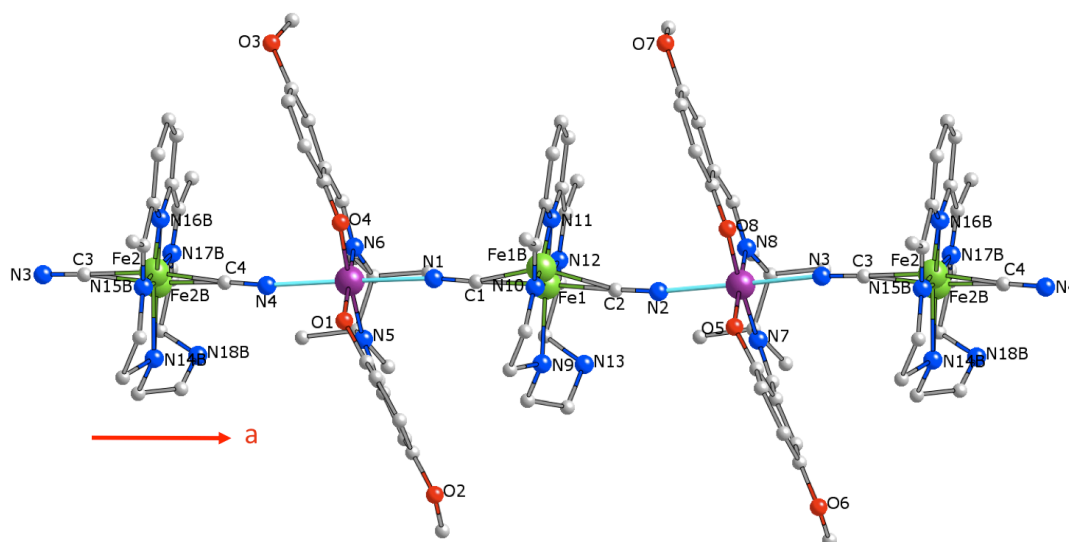


Figure IV.14 : Représentation de la chaîne $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**) du désordre. Les atomes de Fe1 (taux d'occupation 0.9) et Fe2 (taux d'occupation 0.7) sont les composantes majoritaires. Les atomes d'hydrogène, les molécules d'eau et les cations perchlorate sont omis pour la clarté. En bleu clair sont représentés les elongations Jahn-Teller le long de la chaîne parallèle à l'axe cristallographique *a*.

En réalité, les ions Fe^{II} (Fe1, Fe1B et Fe2, Fe2B) sont délocalisés sur deux positions très proches comme l'illustre la Figure IV.14. Le taux d'occupation pour le site Fe1 est de 0.9 et pour le site pour le site Fe1B de 0.1. De même le taux d'occupation Fe2 est de 0.7 pour le site Fe2B de 0.3 avec une plus forte agitation thermique.

Des études cristallographiques ont été réalisées sur monocristal pour le complexe $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**10**) à 100 K. Nous avons remarqué les mêmes désordres sur le site de Fe^{II} et le ligand LN_3O_2 . Le taux d'occupation pour le site Fe1 est 0.7 et de 0.3 pour le site Fe1B, ce qui rend compte de la forte agitation thermique.

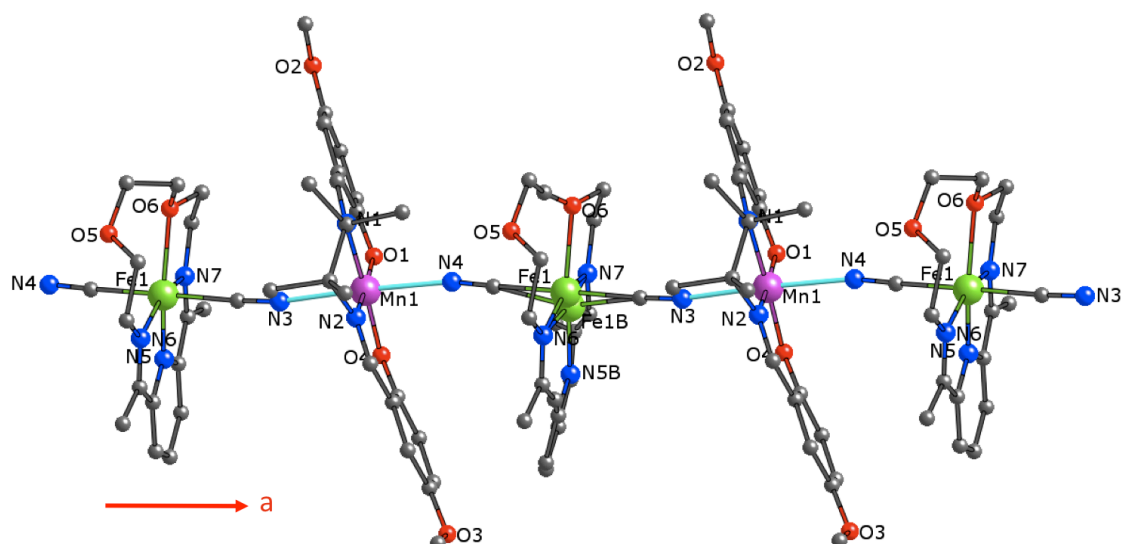


Figure IV.15 : Représentation de la chaîne $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}]\cdot\text{ClO}_4$ (**10**). Les atomes d'hydrogène et les ions perchlorate, les molécules de solvant sont omises pour la clarté. L'atome Fe(1) est la composante majoritaire et Fe1B est la position minoritaire (taux d'occupation de Fe1 : Fe1B = 0.7 : 0.3). Les axes d'élongation Jahn-Teller sont représentés en bleu clair le long de l'axe cristallographique *a*.

Dans le cas de $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ReO}_4)$ (**11**), même à 100 K, les ions perrhéate présentent un désordre qui n'a pas pu être modélisé de manière satisfaisante. En effet, même en considérant jusqu'à trois positions partielles et en utilisant des contraintes sur les distances et paramètres d'agitation thermique, aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu.

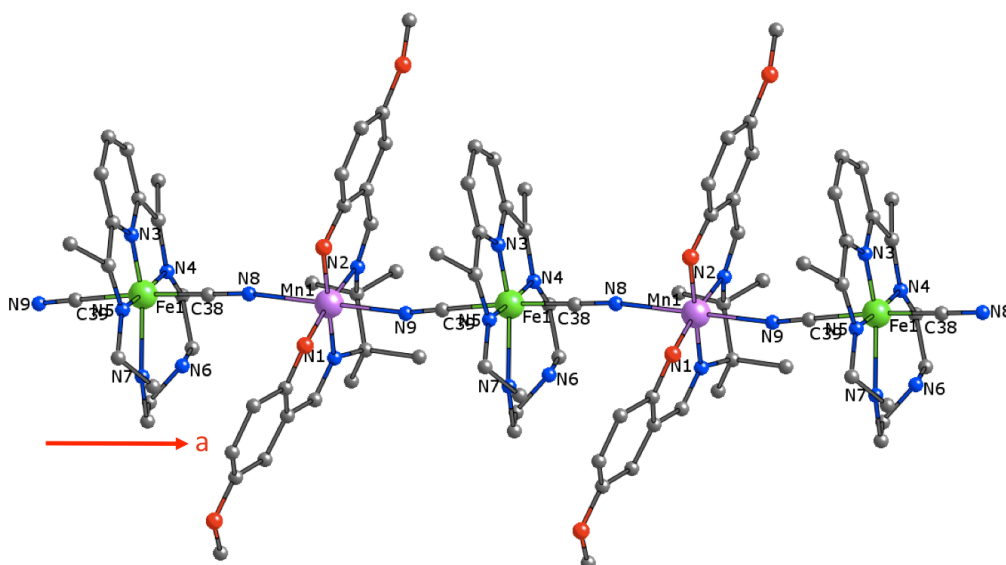


Figure IV.16 : Représentation du squelette de la chaîne cationique $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]^+$ in **11**.

Pour ce composé, si la chaîne cationique présente un ordre cristallin satisfaisant, le volume de la maille occupé par les anions montre une absence d'ordre à longue distance, se rapprochant plus d'une zone « amorphe ». L'ion Re étant l'élément le plus lourd dans ce composé, la qualité globale de la structure est pauvre ($R_1 = 0.2083$). Cependant le squelette de la chaîne cationique est correct (Figure IV.16). Sur la Figure IV.16, une structure simplifiée du composé **11** est représentée. Les paramètres structuraux de la chaîne cationique $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]^+$ dans **11** sont eux tout à

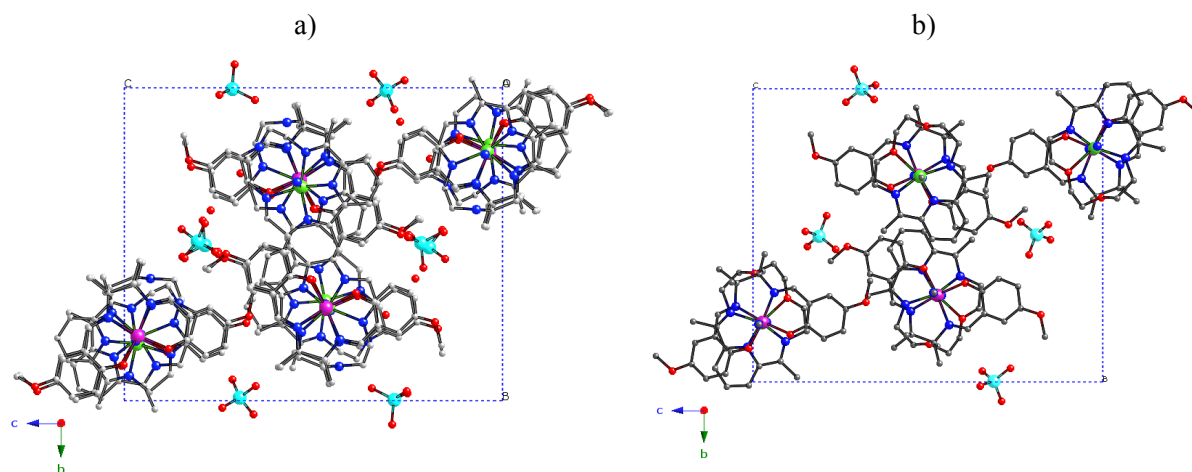
fait raisonnables et seront donc discutés, au contraire de ceux des anions ReO_4 . Par conséquent, sur la Figure IV.16 est représentée une « structure partielle » de la chaîne **11**. Ces trois systèmes unidimensionnels sont similaires d'un point de vue structural aussi nous décrivons simultanément les détails de leurs structures. Dans le réseau cristallin, les chaînes sont construites par l'alternance des unités cationiques $[\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})]^+$ et des entités neutres $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ (ou $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$) suivant l'enchaînement $\{\text{Mn}^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}\}$ parallèlement à l'axe cristallographique a . Les sites Mn^{III} sont hexa-coordinés avec deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène du ligand 5-MeO-saltmen en positions équatoriales, et deux atomes d'azote des ponts cyanures des unités $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ ou $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ qui complètent leur environnement octaédrique (déformé par effet Jahn-Teller) en positions axiales. Dans le plan équatorial, la valeur moyenne des longueurs de liaisons Mn-N/O est de 1.942(6) Å pour les composés **9** et **10** et de 1.939(5) Å pour **11**. Les valeurs moyennes des longueurs de liaison axiales Mn-N(C) sont de 2.305(8), 2.298(8) et 2.298(11) Å pour **9**, **10** et **11** respectivement (Tableau IV.8). Il est important de noter que les chaînes sont presque linéaires avec des angles Mn-N $\equiv$ C et N $\equiv$ C-Fe proches de 180° (Mn-N $\equiv$ C compris entre 172.4(7) et 174.2(7)°, N $\equiv$ C-Fe entre 176.2(9) et 178.4(9)°, respectivement dans le composé **9**; Mn-N $\equiv$ C de 170.8(8)° et 168.5(8)°, N $\equiv$ C-Fe de 176.0(1) et 175.5(1)°, respectivement dans le composé **10**, Mn-N $\equiv$ C de 168(3) à 172(3)° et N $\equiv$ C-Fe de 177(3)° pour le composé **11**). Sur les Figures IV.14 et IV.16, les directions Jahn-Teller (représentées par des liaisons de couleur bleue) sont dirigées le long des axes N4-Mn-N1 et N2-Mn-N3 pour la chaîne **9**, N3-Mn-N4 dans le cas de la chaîne **10** et N52-Mn1-N51 pour la chaîne **11** avec des angles de 175.3(3), 175.88(6), 175.9(3) et 174(9)°, respectivement (Tableau IV.8).

Au sein des complexes $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, l'ion Fe^{II} est à nouveau hexa-coordiné par trois atomes d'azote et un d'oxygène pour le ligand LN_3O_2 ou quatre atomes d'azote avec le macrocycle LN_5 tandis que les deux ligands $\text{C}\equiv\text{N}$, pontant les centres Mn^{III} , sont connectés au Fe^{II} en position axiales. Etant donné que la maille cristalline de **10** est identique à 292 K et 100 K, ce composé est le premier exemple connu d'un complexe Fe^{II} hexa-coordiné à l'ambiante incorporant le ligand LN_3O_2 . Les longueurs de liaisons Fe-N sont comprises de 1.829(5) entre 2.260(7) Å (**9**) et de 1.719(2) à 2.714(2) Å (pour **11**) alors que dans le composé **10**, les distances Fe-N/O varient entre 1.793(8) et 2.238(13) Å (Tableau IV.8). Les liaisons axiales Fe-C varient entre 1.922(11) - 1.993(1) Å dans tous ces composés. Toutes ces distances sont accord avec des centres Fe^{II} à l'état bas spin pour **9-11**. De plus, les distances intermétalliques $\text{Mn}^{\text{III}}\dots\text{Fe}^{\text{II}}$ les plus courtes sont de 5.354(9), 5.374(5) et 5.342(2) Å, respectivement (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Angles et liaisons sélectionnés pour la structure **9**, **10** et **11** à 150 K.

9		10		11	
Distances M-N/O _{eq} (Å)					
Mn1-O1	1.888(5)	Mn1-O1	1.896(5)	Mn1-O1	1.877(18)
Mn1-O4	1.882(5)	Mn1-O4	1.878(6)	Mn1-O2	1.887(19)
Mn1-N5	1.993(7)	Mn1-N1	2.010(7)	Mn1-N1	2.014(2)
Mn1-N6	2.017(7)	Mn1-N2	1.986(8)	Mn1-N2	1.98(2)
Mn2-O5	1.895(6)	Fe1-N5	1.793(8)	Fe1-N3	1.71(2)
Mn2-O8	1.875(6)	Fe1-N6	2.048(13)	Fe1-N4	2.161(13)
Mn2-N7	1.998(6)	Fe1-N7	1.895(14)	Fe1-N5	1.91(4)
Mn2-N8	1.990(7)	Fe1-O6	2.238(13)	Fe1-N7	2.260(7)
Fe1-N9	2.168(5)				
Fe1-N10	1.887(4)				
Fe1-N11	1.829(5)				
Fe1-N12	2.082(6)				
Distances M-C/N _{ax} (Å)					
Mn1-N1	2.326(8)	Mn1-N3	2.313(8)	Mn1-N8	2.307(18)
Mn1-N4	2.284(8)	Mn1-N4	2.284(8)	Mn1-N9	2.29(2)
Fe1-C1	1.947(10)	Fe1-C23	1.985(13)	Fe1-C38	1.93(3)
Fe1-C2	1.922(11)	Fe1-C24	1.993(12)	Fe1-C39	1.98(2)
Fe2-C3	1.926(12)				
Fe2-C4	1.954(12)				
Distances interatomiques (Å)					
Mn1-Mn2	10.783	Mn1-Mn2	10.790	Mn1-Mn1	10.735
Fe-Mn _(med)	5.387	Fe1-Mn1 _(med)	5.395	Fe1-Mn1	5.348
Fe1-Fe2	10.802	Fe1-Fe1	10.790	Fe1-Fe1	10.735
Angles (°)					
C4-N4-Mn1	172.7(8)	C23-N3-Mn1	170.8(8)	C38-N8-Mn1	172(3)
C2-N2-Mn2	172.4(7)	C24-N4-Mn1	168.5(8)	C39-N9-Mn1	168(3)
C3-N3-Mn2	174.2(7)	N3-Mn-N4	175.88(6)	N8-Mn1-N9	174(9)
N4-Mn1-N1	175.2(7)	N3-C23-Fe1	176.0(10)	N9-C39-Fe1	177(3)
N1-C1-Fe1	177.1(8)	N4-C24-Fe1	175.5(10)	N8-C38-Fe1	177(4)
N2-C2-Fe1	178.4(9)				

- N.B. : Pour les chaînes **9** et **10**, seules les distances et angles avec les sites majoritaires (voir texte) sont donnés dans ce tableau.



L'analyse structurale montre également que dans les empilements cristallins (Figure IV.17a et b), les chaînes **9**, **10**, **11** forment des réseaux supramoléculaires sans interactions à courte distance, les

chaines étant relativement bien isolées les unes des autres par des ions perchlorate situés dans les espaces inter-chaines. Les distances Mn...Mn, Mn...Fe et Fe...Fe inter-chaines les plus courtes sont comprises entre 10.783 Å, 5.405 Å et 10.802 Å dans le cas de **9**, 10.790 Å, 5.395 Å et 10.790 Å pour **10** et de 7.772(1) à 10.073(7) Å dans le composé **11** (le réseau des chaines n'est pas représenté pour ce composé car la structure est partielle).

IV.3.3.4. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

La réaction entre un équivalent de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et deux équivalents de $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ permet la synthèse de la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**), qui cristallise dans le groupe d'espace *P*-1. Les cristaux obtenus sont de couleur marron foncé.

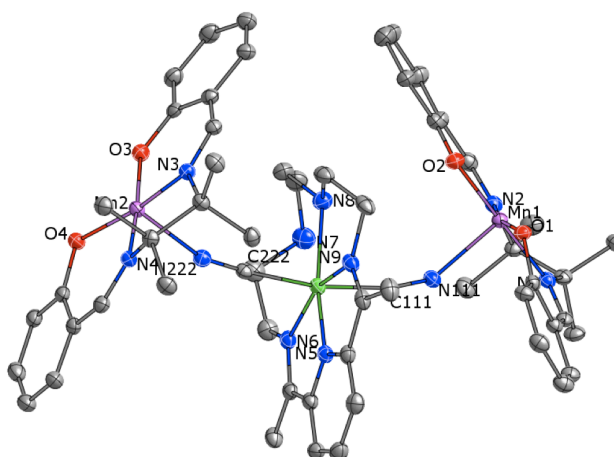


Figure IV.18 : Représentation de l'unité asymétrique de la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique à 150 K. Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant et les contre-ions perchlorate ne sont pas représentés par souci de clarté.

La maille cristallographique contient l'unité cationique $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]^{2+}$, deux contre-anions ClO_4^- et des molécules d'eau et de diéthyléther. La stœchiométrie dans cette chaîne est différente de celle des systèmes 1D précédemment étudiés puisque pour la première fois, nous avons réussi à conserver la structure dinucléaire du précurseur de Mn^{III} (Figure IV.18).

La structure de la chaîne **12** peut être décrite comme l'alternance d'entités cationiques $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2]^{2+}$ et de complexes $[\text{Fe}(\text{LN}_5)]$ liés entre eux par un pont CN formant un arrangement $\{\text{Mn}_2^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}\}$ (Figure IV.19). Dans les entités dimères $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\}$, les deux centres métalliques Mn^{III} sont entourés par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène dérivés du ligand saltmen dans le plan équatorial, alors qu'en positions axiales un atome d'azote terminal d'un groupe CN du complexe $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ et un oxygène, d'un groupement phénolate du ligand saltmen voisin, sont

coordinés. Dans le plan équatorial des ions Mn^{III} , les valeurs moyennes des longueurs des liaisons Mn1-X et Mn2-X sont de 1.939(3) Å et 1.931(3) Å (X = N ou O du ligand saltmen), respectivement. Les ions Mn^{III} sont dans un environnement octaédrique allongé par effet Jahn-Teller comme le montrent les longueurs de liaisons axiales Mn-N111 et Mn-O_{saltmen} égales à 2.203(3) et 2.544(2) Å pour Mn1 et pour Mn2, ces valeurs sont de 2.228(3) et 2.765(3) Å (Tableau IV.9).

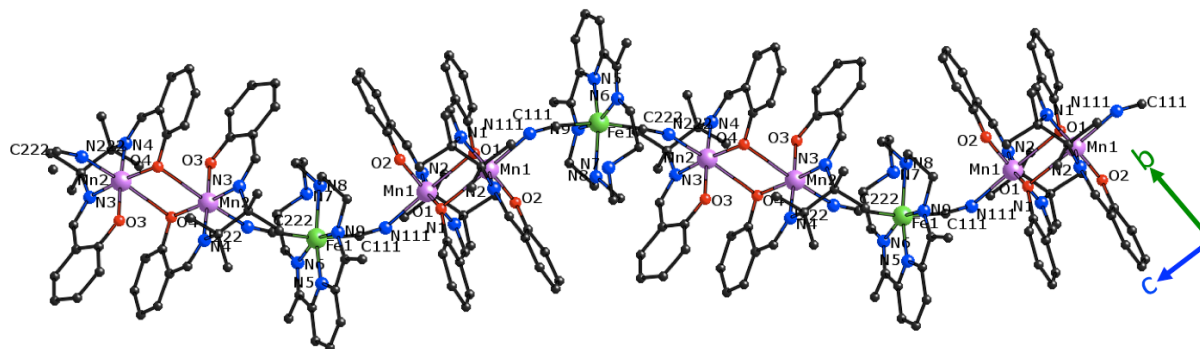


Figure IV.19 : Représentation de la chaîne $[\{ Mn(saltmen) \}_2 \{ Fe(LN_5)(CN)_2 \}](ClO_4)_2 \cdot 0.5(C_4H_{10}O) \cdot 0.5H_2O$ (**12**) dans le plan (bc). Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant et les contre-ions perchlorate ne sont pas représentés par souci de la clarté.

Il est remarquable que les unités dimères dans la chaîne ne soient pas équivalentes; par exemple, les distances Mn1...Mn1 et Mn2...Mn2 valent respectivement 3.489(1) et 3.633(1) Å avec des angles Mn1-O1-Mn1 et Mn2-O4-Mn2 de 102.1(1) et 100.9(1)°, respectivement. Dans l'unité pontante $[Fe(LN_5)(CN)_2]$, l'atome de Fe^{II} est hexa-coordiné avec quatre atomes d'azote dérivés du macrocycle du ligand LN_5 et en position axiale les deux atomes C des ligands cyano, comme dans les composés précédents. Les longueurs de liaisons Fe-N sont comprises entre 1.870(3) et 2.152(3) Å, tandis que les liaisons Fe-C sont de 1.926(4) à 1.948(4) Å (Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Angles et liaisons sélectionnés pour la structure **12** à 150 K.

Distances M-N/O _{eq} (Å)		Distances M-C/N _{ax} (Å)	
Mn1-O1	1.913(3)	Mn1-O1	2.544(2)
Mn1-O2	1.879(2)	Mn2-O4	2.765(3)
Mn2-O3	1.870(3)	Mn1-N111	2.203(3)
Mn2-O4	1.888(3)	Mn2-N222	2.228(3)
Mn1-N1	1.987(3)	Fe1-C111	1.926(4)
Mn1-N2	1.979(3)	Fe1-C222	1.948(4)
Mn2-N3	1.982(0)		
Mn2-N4	1.984(4)	Distances interatomiques (Å)	
Fe1-N5	1.870(3)	Mn1-Mn1	3.490
Fe1-N6	2.081(3)	Mn2-Mn2	3.633
Fe1-N7	3.452(1)	Mn1-Fe1	4.954
Fe1-N8	2.152(3)	Mn2-Fe1	5.240
Fe1-N9	1.916(3)	Mn1-Mn2	12.972
		Fe1-Fe1	12.972
		$\pi \dots \pi$	3.801
Angles (°)			
C111-N111-Mn1	147.2(3)	Mn2-O4-Mn2	100.9(1)
C222-N222-Mn2	161.3(3)	N111-C111-Fe1	167.8(3)
Mn1-O1-Mn1	102.1(1)	N222-C222-Fe2	174.9(3)

Ces distances sont en bon accord avec celles du précurseur de $[Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2]^2$. L'ion Fe^{II} hexacoordiné est donc à l'état bas spin dans le composé **12**. La chaîne **12** est fortement ondulée à

cause des angles Mn-N≡C (Mn1-N111≡C111 et Mn2-N222≡C222 égaux à 147.2(3) et 161.3(3)°) et C≡N-Fe (Fe1-N111≡C111 et Fe2-N222≡C222 de 167.8(3) et 174.9(3)°) qui sont loin de 180°. La chaîne est donc encore plus ondulée que les chaînes précédentes. Les distances intra-chaînes Mn^{III}...Fe^{II} sont de 4.954 Å et 5.240 Å (Tableau IV.9).

La Figure IV.20, montre l'organisation de ces chaînes de type zigzag dans le réseau, dans le plan (b,c). Les chaînes forment un réseau supramoléculaire bi-dimensionnel dans le plan (b,c) grâce à des interactions intermoléculaires $\pi\cdots\pi$ entre les noyaux aromatiques de macrocycles du ligand saltmen et le ligand LN₅. La distance entre deux noyaux aromatiques est de 3.801(1) Å (Figure IV.20).

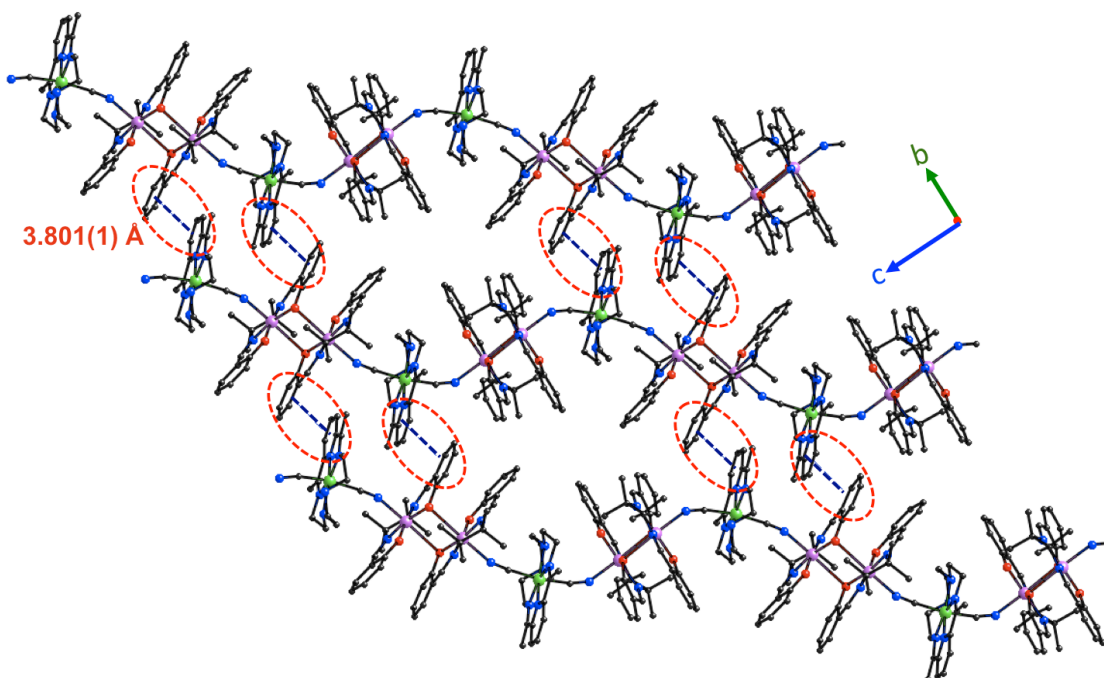


Figure IV.20 : Arrangement supramoléculaire de la chaîne $[\{Mn(saltmen)\}_2\{Fe(LN_5)(CN)_2\}](ClO_4)_2 \cdot 0.5(C_4H_{10}O) \cdot 0.5H_2O$ (**12**) dans le plan (b,c). Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant et les contre-ions perchlorate ne sont pas représentés pour simplifier la figure. Les liaisons en pointillés représentent les interactions $\pi\cdots\pi$ des noyaux aromatiques entre les chaînes au sein du réseau cristallin.

Enfin, ces couches supramoléculaires sont bien séparées les unes des autres par contre-anions ClO_4^- et des molécules de solvants. Les distances les plus courtes interchaînes Mn^{III}...Mn^{III}, Mn^{III}...Fe^{II} et Fe^{II}...Fe^{II} sont relativement longues : 12.972, 10.282 et 12.972 Å, respectivement (Tableau IV.9).

IV.3.4. Bilan de l'analyse structurale des composés 4 - 12

Les neuf nouveaux composés présentés dans ce chapitre ont été obtenus par réaction des précurseurs moléculaires $[Fe(LN_5)(CN)_2]$ ou $[Fe(LN_3O_2)(CN)_2]$ avec deux complexes différents de $[Mn^{III}(BS)]X$ où BS est le ligand saltmen, ou 5-MeO-saltmen, et X le contre-ion ClO_4^- ou ReO_4^- . Ces complexes hétéronucléaires forment des architectures de dimensionnalités variées : un composé dinucléaire Mn^{III}Fe^{II} (**4**) deux composés trinucléaires Mn₂Mn^{III}Fe^{II} (**5** et **6**), cinq systèmes

unidimensionnels (**7 - 11**) avec un rapport $\text{Mn}^{\text{III}} : \text{Fe}^{\text{II}}$ de 1 : 1 mais aussi une chaîne (**12**) construite à partir d'unités dinucléaires de Mn^{III} reliées par l'entité de l'ion Fe^{II} . Cette famille de complexes met en évidence l'importance de plusieurs paramètres lors de la synthèse : vitesse et ordre d'addition des réactifs, nature du ligand de type base de Schiff et nature des contre-ions.

Concernant l'ordre d'addition, les composés moléculaires (**5** et **6** ainsi que les chaînes **7** et **8**) sont obtenus en ajoutant la solution de Fe^{II} sur la solution de Mn^{III} (solution finale de couleur verte). Avec l'ordre inverse, le dimère (**4**) et les systèmes unidimensionnels (**9 - 12**) sont isolés et la couleur de la solution finale est marron foncée comme les cristaux. La couleur de la solution est liée à l'état haut spin ou bas spin du Fe^{II} (marron pour bas spin et vert pour haut spin). La même conclusion est valable pour l'état solide d'après les analyses IR et structurales. Tous les cristaux marrons ont les ions Fe^{II} à l'état bas spin et les cristaux verts les ions Fe^{II} à l'état haut spin. Donc la couleur de la solution avant cristallisation et des cristaux est un moyen de diagnostiquer l'état de spin pour cette famille de composés.

La principale différence expérimentale entre les complexes trinucéaires **5** et **6** et les chaînes **7** et **8** est la vitesse d'addition du précurseur de Fe^{II} : la solution du précurseur de Fe^{II} est ajoutée goutte à goutte pour les chaînes **7** et **8** tandis que, pour les entités moléculaires, la solution est ajoutée rapidement. On peut comprendre ce résultat en considérant que lors de l'addition rapide, les entités acceptrices de Mn^{III} , en excès dans la solution, "saturent" assez vite l'entité donneuse $\{\text{FeL}(\text{CN})_2\}$ pour former des composés moléculaires (**5 - 6**) de stœchiométrie 2 Mn^{III} pour 1 Fe^{II} . Pour les chaînes **7** et **8** le fait de diminuer la vitesse d'ajout favorise la formation de systèmes unidimensionnels.

Le changement d'état de spin du centre Fe^{II} observé entre le précurseur et le produit final à température ambiante est difficilement prévisible. Par exemple dans le cas du complexe trinucéaire **5**, l'ion Fe^{II} est à l'état haut spin à température ambiante alors que son précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ est bas spin et l'inverse est vrai pour la chaîne **10**, où l'ion Fe^{II} est à l'état BS, alors que son précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ est haut spin. La flexibilité des ligands LN_5 et LN_3O_2 est probablement responsable du changement de géométrie observée autour de l'ion Fe^{II} , qui présente soit une coordinence 6 (état bas spin) ou 7 (état haut spin).

Par ailleurs, nous avons comme objectif de conserver la forme dimère $\{\text{Mn}_2(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ connue pour induire le comportement de molécule-aimant. Malheureusement, comme nous l'avons vu dans la partie structurale, il n'y a qu'un seul système (**12**) dans lequel on retrouve des unités dinucléaires de Mn^{III} . Concernant l'influence du ligand de type base de Schiff utilisé, il est remarquable que dans le cas des chaînes où le précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ est utilisé, les systèmes ont cristallisé sous une forme ondulée (composé dinucléaire **4**, complexes trinucéaires **5 - 6** et chaînes **7**, **8** et **12**). L'utilisation du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ mène à des composés de structures plus linéaires (**9 - 11**). Nous avons également remarqué que, dans le cas de ces trois dernières chaînes quasi-linéaires, une partie des ligands LN_5 ou LN_3O_2 est très désordonnée.

Le rôle des contre - ions ClO_4^- et ReO_4^- est également assez important. Par exemple le composé dinucléaire **4** et la chaîne **12** sont construits à partir de la même unité $[\text{Mn}(\text{saltmen})]^+$ mais avec des contre-ions ReO_4^- et ClO_4^- . La forme dinucléaire de **4** vient très probablement de la plus grande affinité de l'anion ReO_4^- pour se coordiner à l'ion Mn^{III} et qui empêche la deuxième liaison avec l'ion Mn^{III} .

Après avoir décrit les synthèses et les structures de nos composés, nous allons nous intéresser à leurs caractérisations physiques en commençant par les propriétés optiques avec les mesures de réflectivité optique, pour terminer par les propriétés magnétiques et photomagnétiques.

IV.4. Réflectivité optique des composés 4, 9 - 12

Rappelons que les précurseurs de Fe^{II} utilisés dans la synthèse des systèmes hétérométalliques présentés dans ce chapitre possèdent des comportements thermo- et/ou photomagnétiques présentés au chapitre II. Il est donc intéressant de mesurer la réflectivité optique de ces systèmes hétérométalliques pour nous renseigner sur leur éventuel comportement photoactif.

Les études de réflectivité optique ont été réalisées sur des échantillons polycristallins dans le domaine 400-1000 nm à différentes températures. Nous avons utilisé une lumière blanche (lampe Leica de puissance ajustable de 0.05 mW/cm^2 à 0.75 mW/cm^2) pour réaliser ces mesures.

Les résultats de réflectivité optique ont été obtenus suivant deux protocoles déjà utilisés dans le chapitre précédent II :

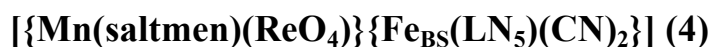
1) Le protocole 1 consiste à suivre l'évolution de la réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pendant un cycle de température ($290\text{K} \rightarrow 10\text{K} \rightarrow 290\text{K}$, vitesse 4 K/min) à faible puissance d'irradiation ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$). Ce protocole nous permet de voir si un composé est photo-sensible ou pas.

2) Le protocole 2 consiste à refroidir l'échantillon à basse température dans le noir. Cette descente rapide est justifiée pour nos composés car d'après les études cristallographiques et magnétiques (voir plus loin), nous avons vu que l'état de spin des ions Fe^{II} ne change pas en fonction de la température. Ensuite le composé est irradié à basse température avec une puissance $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$, pour éventuellement peupler l'état HS et obtenir la courbe de photoexcitation. Enfin la température est augmentée tout en maintenant le composé sous irradiation, afin d'étudier l'état photo-induit et sa relaxation.

Dans un première temps, nous avons testé les composés dans lesquels les sites de Fe^{II} sont à l'état HS : les composés trinucéaires (**5 - 6**), les chaînes (**7 et 8**). Comme nous nous y attendions, tous ces composés ne présentent pas de variation significative de leurs spectres optiques quand ils sont

refroidis et irradiés par une lumière blanche. Aussi, nous ne présenterons ci-dessous que les résultats obtenus pour les autres systèmes dans lesquels l'état fondamental de l'ion Fe^{II} est bas spin.

IV.4.1. Réflectivité optique du composé dinucléaire :



Pour le composé dinucléaire (4) les spectres de réflectivité absolue à différentes températures sont représentés Figure IV.21. Les mesures ont été effectuées avec le cycle thermique suivant : 290 K $\rightarrow$ 10 K $\rightarrow$ 290 K à une vitesse de 4 K/min (protocole 1).

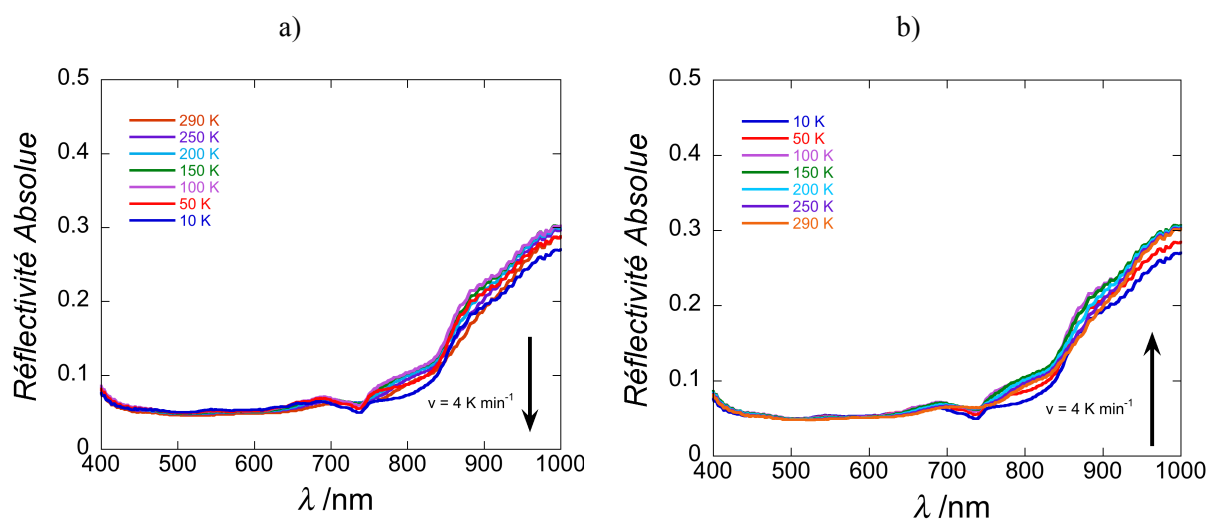


Figure IV.21 : Réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pour le composé 4, en irradiant avec une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) pendant un cycle de température : a) refroidissement de 290 à 10 K et b) chauffage de 10 à 290 K à une vitesse de 4 K/min.

Les spectres montrent de petites variations dans le domaine proche infra-rouge 800 - 1000 nm. Les spectres enregistrés à 290 K sont composés de plusieurs bandes autour de 800, 650 et 500 nm, ce qui est comparable avec les bandes observées pour le précurseur de $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}$ décrit au chapitre II. Au dessous de 800 nm, la réflectivité absolue est faible (inférieure à 0.1) montrant que le composé absorbe beaucoup, en accord avec sa couleur marron foncé. Sur la Figure IV.21a, on remarque qu'en baissant la température de 290 K à 50 K, les spectres sont très peu modifiés. Puis de 50 à 10 K, une diminution faible de la réflectivité absolue entre 750 nm et 850 nm est observée. Quand le composé est réchauffé, des changements similaires sont obtenus (Figure IV.21b). Pour mieux visualiser ces changements, nous avons représenté sur la Figure IV.22, la variation de la réflectivité absolue à 800 nm en fonction de la température (dans les modes température décroissante et croissante).

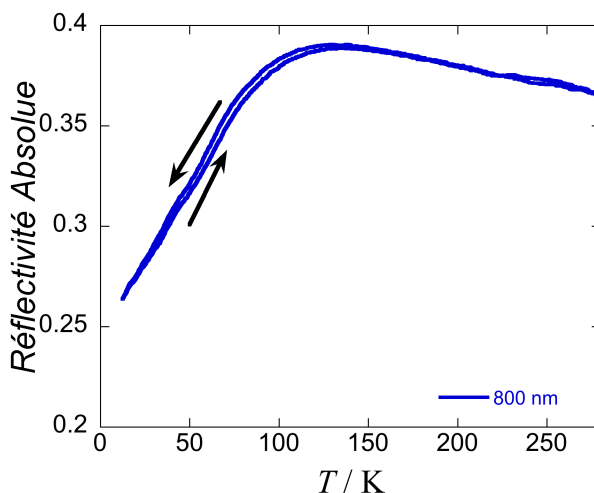


Figure IV.22 : Variation de la réflectivité absolue à 800 nm en fonction de la température pour le composé **4** avec une vitesse de balayage de 4 K/min ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$).

A cette longueur d'onde, nous observons bien que la réflectivité absolue entre 300 K et 120 K ne change quasiment pas, puis à des températures inférieures à 120 K, on observe une nette diminution de la réflectivité absolue.

Ce changement est réversible quand on augmente à nouveau la température. De manière analogue à ce qui a été observé pour le composé précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, on peut interpréter cette modification par un phénomène de changement de l'état bas spin de l'ion Fe^{II} qui passe de l'état bas spin à l'état haut spin induit par la lumière, et ce changement étant visible en dessous de 100 K.

Le protocole 2 permet de mesurer la photosensibilité du composé à basse température. Pour cela, l'échantillon est refroidi à 10 K dans le noir, puis est irradié avec une lumière blanche $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$ à cette température.

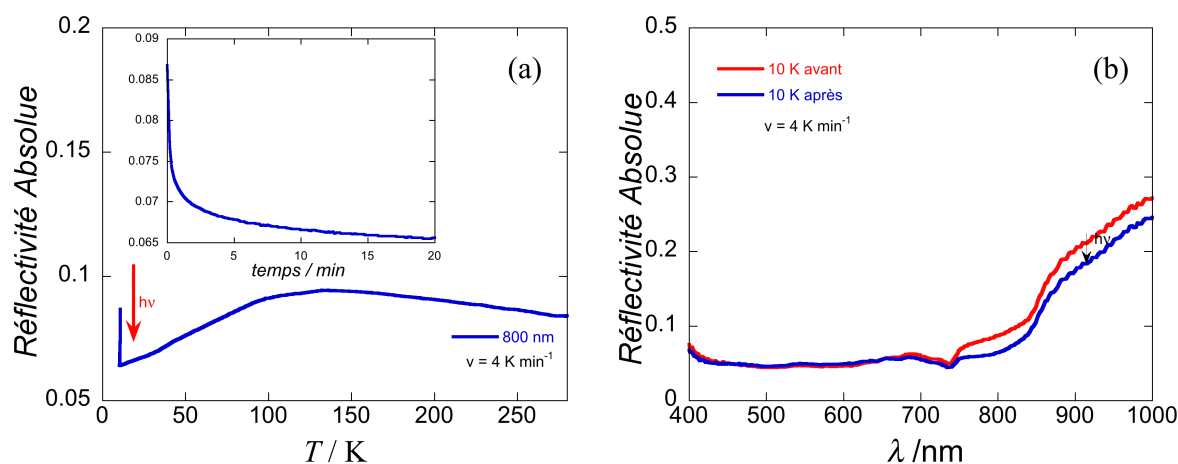


Figure IV.23 : Dépendance en température ($v = 0.4 \text{ K/min}$) de la réflectivité optique à 800 nm ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) après le protocole de mesure 2 pour le composé **4** (a). Encart : Courbes de photoexcitation à 10 K (20 premières minutes) qui montrent la variation en temps de la réflectivité optique à 800 nm après le protocole de mesure 2 pour le composé **4**. (b) Spectre de réflectivité optique avant (courbe rouge) et après (courbe bleu) irradiation d'une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) à 10 K pour le composé **4**.

Le refroidissement des composés depuis la température ambiante jusqu'à 10 K dans le noir permet de s'affranchir des effets de la lumière et donc de maintenir l'état BS de l'ion Fe^{II} jusqu'à la plus basse température en accord avec les propriétés magnétiques. Les spectres sont ensuite mesurés

tout au long de l'excitation et suivi par exemple à 800 nm (Figure IV.23 a). La Figure IV.23b montre les spectres obtenus tout au début de l'excitation et après 20 minutes d'excitation à 10 K. Après ces 20 minutes, nous observons une saturation de la réflectivité optique à 800 nm (encart de la Figure IV.23a.). Le composé est ensuite réchauffé pour retrouver une variation thermique semblable à celle de la Figure IV.22.

En résumé ce composé dinucléaire (**4**) par rapport au précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ (voir chapitre II) ne montre qu'un faible thermochromisme et donc une faible photosensibilité.

IV.4.2. Réflectivité optique de deux chaînes $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$:



Les chaînes **9** – **11** ont été étudiées en suivant les mêmes protocoles. Rappelons que les deux chaînes **9** et **11** sont obtenues à partir du même précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ et que l'arrangement structural en forme de chaîne linéaire est similaire (voir description structure paragraphe IV.3.3.). Les spectres enregistrés à plusieurs températures en modes refroidissement et chauffage sont représentés sur la Figure IV.24(a, b) pour le composé **9** et Figure IV.24c,d pour le composé **11**. Comme déjà observé pour le composé **4**, les spectres enregistrés à 290 K pour les composés **9** et **11** sont constitués de plusieurs bandes autour de 800, 630 et 500 nm, ce qui est comparable avec les bandes observées pour le précurseur de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ décrit au chapitre II. Au dessous de 800 nm, la réflectivité absolue est inférieure à 0.1, montrant que les composés absorbent beaucoup en accord avec leur couleur marron foncé, comme pour le composé **4**. Lorsque la température varie, nous notons des modifications de la réflectivité dans le domaine 700 – 1000 nm, notamment en dessous de 100 K, quand le composé est refroidi à une vitesse de 4 K min^{-1} . En effet au dessous de 100 K, les spectres sont modifiés avec une réflectivité plus élevée au dessus de 670 nm. Sous l'effet d'une irradiation de lumière blanche, ces systèmes deviennent plus absorbants dans le domaine 750 – 850 nm. Le composé **11** montre un comportement moins marqué que le composé **9**.

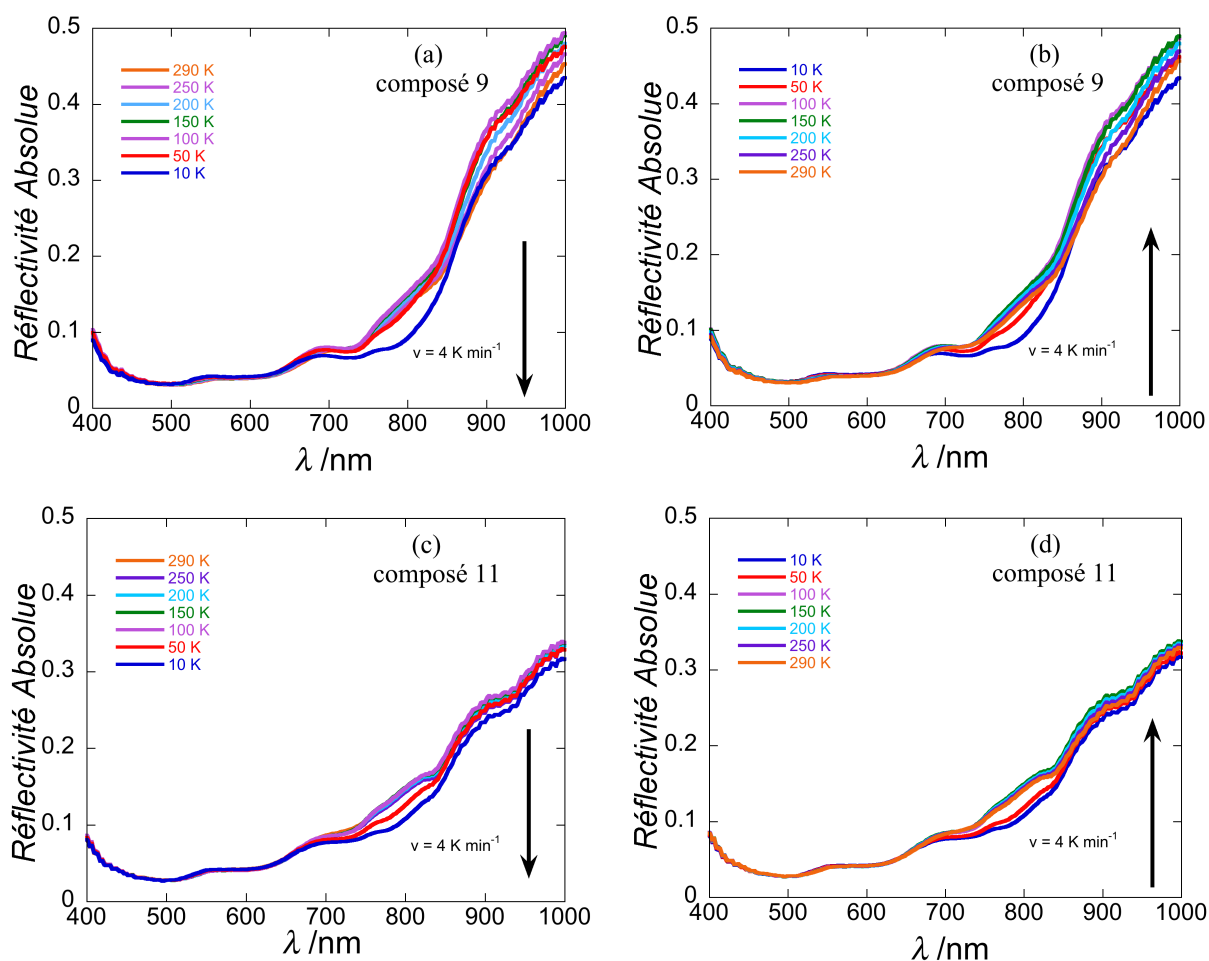


Figure IV.24 : Réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde en irradiant avec une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) pendant un cycle de température : a) refroidissement de 290 à 10 K et b) chauffage de 10 à 290 K à une vitesse de 4 K/min pour le composé **9**, et c), d) mêmes expériences pour le composé **11**.

Cette tendance est probablement liée à la couleur du composé **9** qui est plus claire que celles des composés **4** et **11** (il semble que la présence d'anions $[\text{ReO}_4]^-$ induit systématiquement des composés plus foncés qu'avec les anions perchlorate). Pour mieux visualiser ces changements, la variation de la réflectivité absolue à 800 nm en fonction de la température dans les modes refroidissement et chauffage est donnée en Figure IV.25(a, b). Nous observons que la réflectivité optique ne varie quasiment pas entre 290 à 110 K, cependant à plus basse température le signal diminue nettement. Les variations enregistrées ensuite lors de l'augmentation en température montrent un petit phénomène d'hystérèse thermique. Les modifications enregistrées à $T < 100 \text{ K}$ pour les deux composés montrent l'existence de phénomènes photo-induits comme celui observé pour le précurseur de $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ (chapitre II).

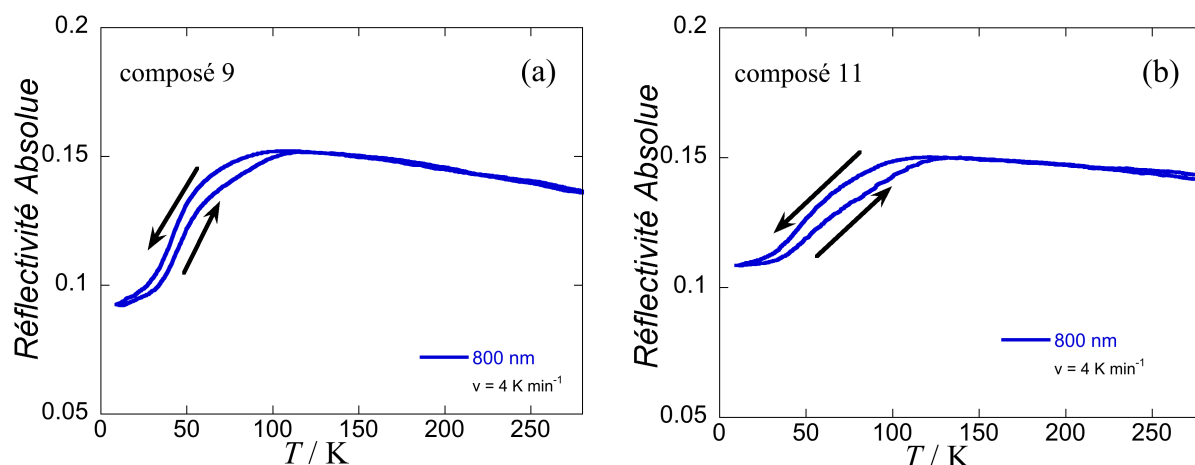


Figure IV.25 : Variation de la réflectivité absolue à 800 nm ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) en fonction de la température avec une vitesse de balayage de 4 K/min a) pour le composé **9** ; b) pour le composé **11**.

Nous avons ensuite étudié le comportement de la réflectivité optique pour les composés **9** et **11** suivant le protocole 2.

A 10 K, les composés sont soumis à une irradiation de lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) pendant 1 h.

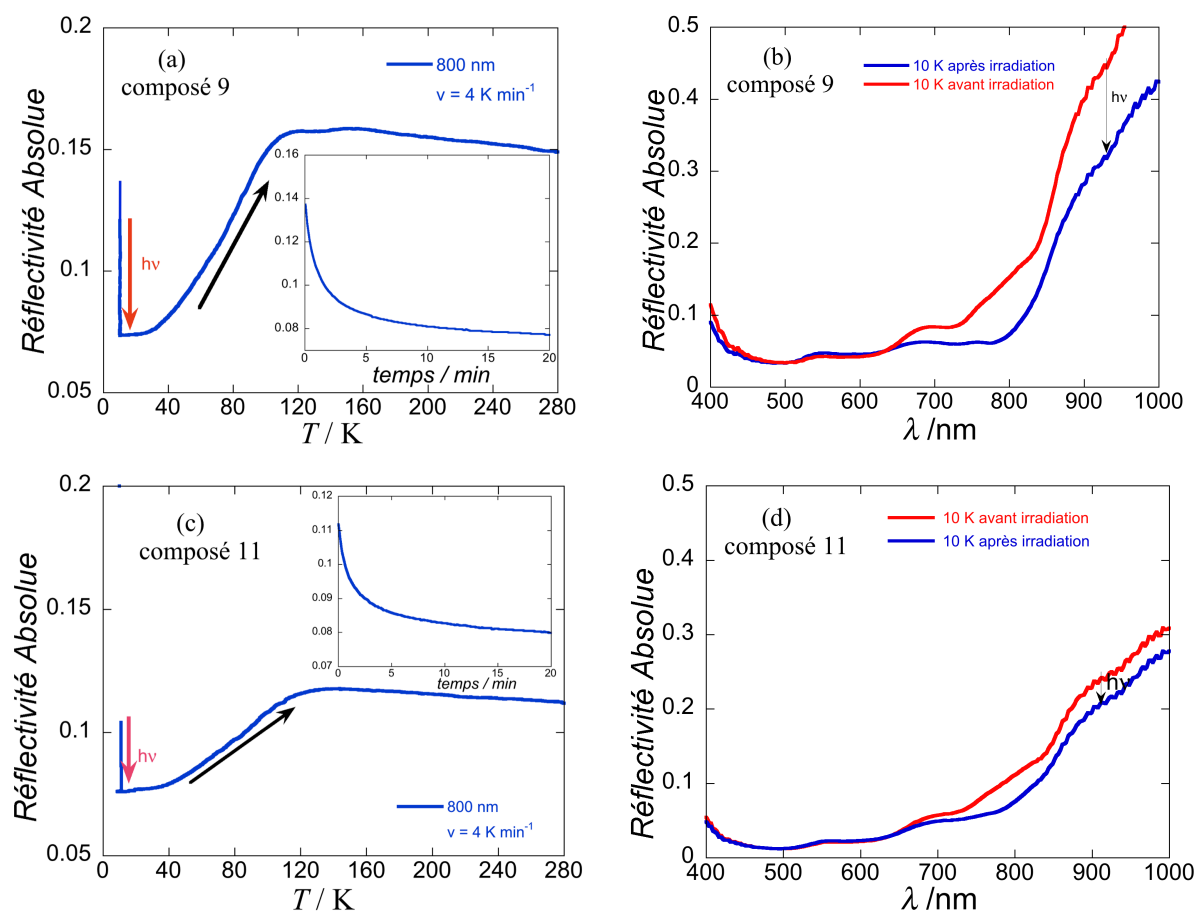


Figure IV.26 : Dependence en température ($v = 0.4 \text{ K/min}$) de la réflectivité optique à 800 nm après le protocole de mesure 2 pour le composé **9** (a) et le composé **11** (c). Encarts : Courbes de photoexcitation à 10 K (20 premières minutes) qui montrent la variation en temps de la réflectivité optique à 800 nm après le protocole de mesure 2 pour le composé **9** (a) et le composé **11** (c) ; Spectres de réflectivité optique avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) irradiation d'une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) à 10 K pour le composé **9** (b) et pour le composé **11** (d).

La Figure IV.26(b, d) présente les spectres enregistrés à 10 K avant et après excitation (1 heure) entre 400 - 1000 nm des composés **9** et **11**. Comme illustré dans l'encart de la Figure IV.26 (a et c) la population de l'état BS vers l'état HS est plutôt rapide, après 20 premières minutes d'irradiation la réflectivité à 800 nm atteint une quasi - saturation. Lors de la remontée en température après ce protocole 2, on retrouve les variations thermiques identiques à celles de la Figure IV.25(a, b). Pour ces deux chaînes **9** et **11**, nous avons observé que la réponse photo-induite est significativement plus forte par rapport au composé dinucléaire **4**. Si nous comparons ces deux chaînes, nous constatons cependant que la chaîne **11** répond moins bien à l'irradiation que la chaîne **9**. D'après les structures cristallines, les composés **9** et **11** incorporent la même unité $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]^+$ mais possèdent des contre-ions différents ClO_4^- et ReO_4^- pour **9** et **11** respectivement. La nature des contre-ions influence la couleur des composés et sans doute la réponse photo-induite. Ainsi les composés avec les contre-ions ClO_4^- sont légèrement moins foncés que les complexes avec les anions ReO_4^- qui absorbent plus et donc réfléchissent moins.

IV.4.3. Réflectivité optique de la chaîne :

$[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**10**)

Pour rappel la chaîne **10** contient l'espèce $[\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$. Comme déjà mentionné dans la partie IV. 4.3.3 la forme BS de l'ion Fe^{II} est observée sur toute la gamme de température (298 - 150 K) pour la première fois dans un composé. Nous avons suivi les deux protocoles d'étude de la réflectivité optique identiques aux composés **4**, **9** et **11**.

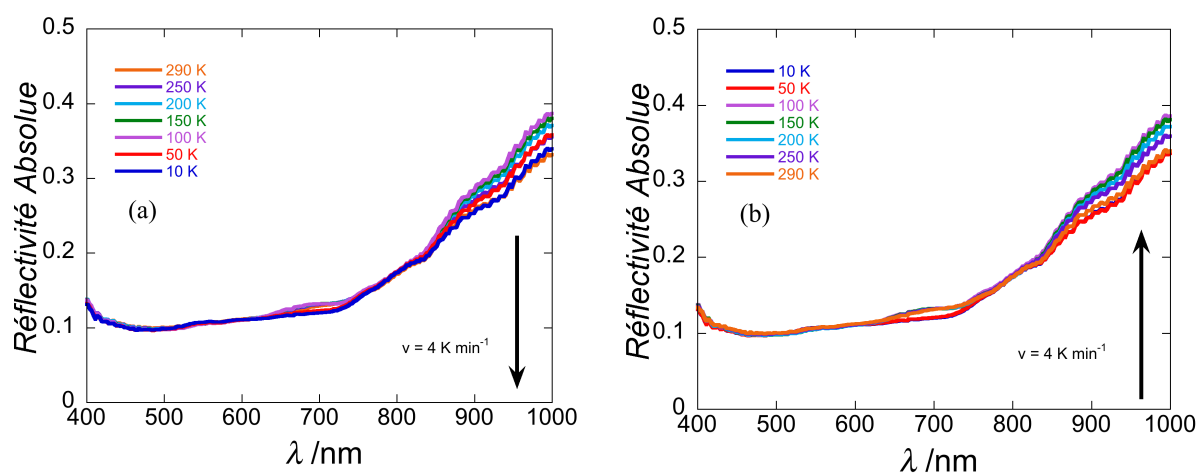


Figure IV.27 : Réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pour composé **10**, en irradiant avec une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) pendant un cycle de température : a) refroidissement de 290 à 10 K et b) chauffage de 10 à 290 K à une vitesse de 4 K/min.

Comme illustré sur la Figure IV.27, les spectres de réflectivité optique enregistrés au cours d'un cycle thermique (290 K – 10 K – 290 K, 4 K min⁻¹) montrent clairement des variations thermiques plus faibles que celles observées pour les chaînes **9** et **11**.

En baissant la température de 290 K à 50 K (Figure IV.27a) les spectres sont très peu modifiés. Puis de 50 à 10 K, un faible changement de la réflectivité absolue autour de 700 nm est observé. Un comportement similaire est enregistré en mode chauffage (Figure IV.27b).

Pour mieux voir cette modification, nous avons représenté sur la Figure IV.28, le comportement de la réflectivité absolue à 700 nm en fonction de la température (balayage en température de 290 à 10 K puis en sens inverse). De 290 K à 100 K le signal de la réflectivité absolue à 700 nm montre un plateau, autour de 0.13 puis pour $T < 90$ K, on enregistre une petite diminution de la réflectivité absolue.

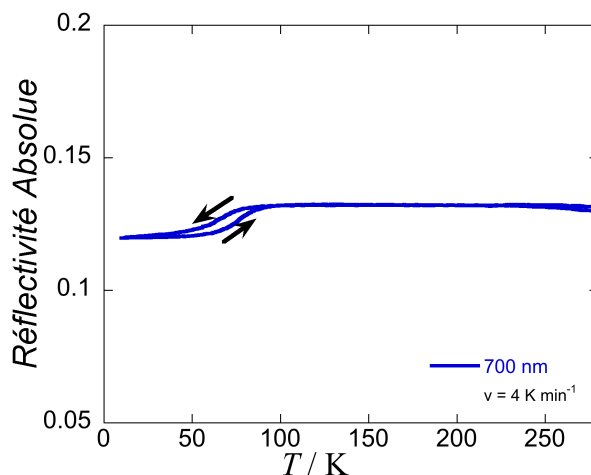


Figure IV.28 : Variation de la réflectivité absolue à 800 nm ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$), en fonction de la température pour le composé **10** avec une vitesse de balayage de 4 K/min.

Ce changement est réversible, avec cependant une hystérèse thermique autour de 60 K. Clairement ces variations de réflectivité sont similaires à celles observées pour les composés **4**, **9** et **11**, et s'interprètent comme un effet photo-induit autour de l'ion Fe^{II} qui passe d'un état BS vers un état HS. Ce phénomène est visible en dessous de 100 K dans les 4 composés **4**, **9** - **11**. Comme pour les autres composés, le protocole 2 a été suivi pour le composé **10**.

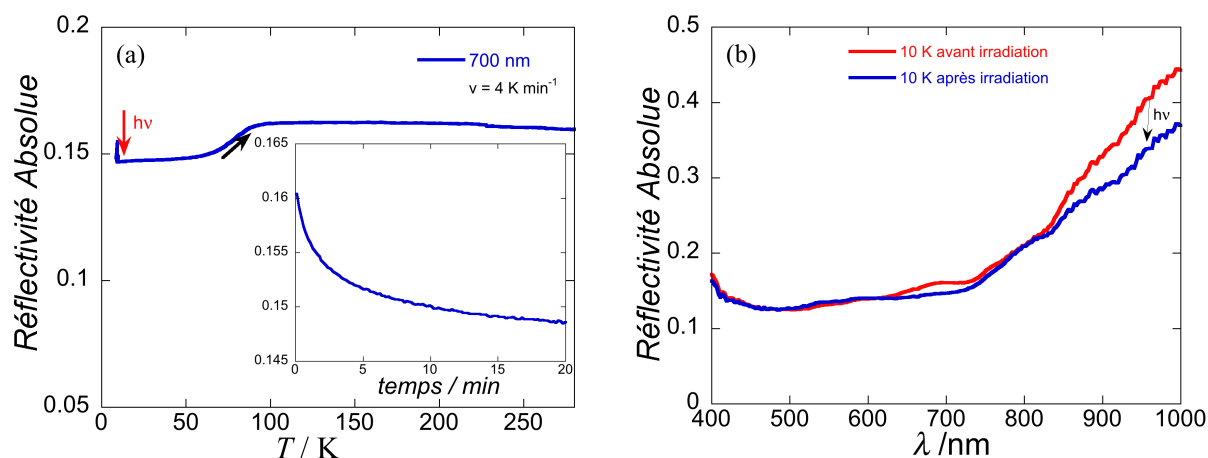


Figure IV.29 : Dependance en température ($v = 0.4 \text{ K/min}$) de la réflectivité optique à 800 nm ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) après le protocole de mesure 2 pour le composé **10** (a). Encart : Courbes de photoexcitation à 10 K (20 premières minutes) qui montrent la variation en temps de la réflectivité optique à 800 nm après le protocole de mesure 2 pour le composé **10**. (b) Spectre de réflectivité optique avant (courbe rouge) et après (courbe bleu) irradiation d'une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) à 10 K pour le composé **10**.

La Figure IV.29b représente les spectres de la réflectivité absolue enregistrés au début de l'irradiation et après 1 h d'irradiation. Par rapport aux composés **9** et **11**, nous observons après 1 heure d'excitation à 10 K que le composé **10**, montre une population de l'état HS de l'ion de Fe^{II} plus lente que dans les autres composés. La réflectivité absolue au bout de 20 min est loin d'atteindre une saturation (encart de la Figure IV.29a). Ensuite, le composé est remonté en température sous irradiation $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$. Le comportement thermique est identique à celui enregistré Figure IV.28.

IV.4.4. Réflectivité optique de la chaîne :

$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Les spectres de réflectivité optique du composé (**12**) ont été enregistrés dans les mêmes conditions que les autres composés **4**, **9** - **11**. Les spectres mesurés à plusieurs températures en mode refroidissement et en mode chauffage sont représentés en Figure IV.30.

Comme pour les composés précédents, le spectre enregistré à 290 K est formé de plusieurs bandes autour de 750, 670 et 500 nm. Au dessous de 750 nm, la valeur du signal de la réflectivité devient faible en accord avec couleur foncée du composé. Nous observons des variations importantes quand le composé est refroidi (à 4 K min^{-1}) de 290 à 10 K, en particulier pour des longueurs d'onde supérieures à 680 nm. On distingue nettement deux domaines de température où la réflectivité évolue de façon significative : de 290 à 70 K où la réflectivité augmente légèrement au dessus de 680 nm ; et pour $T < 50 \text{ K}$ où la réflectivité en dessus de 680 nm diminue de façon significative.

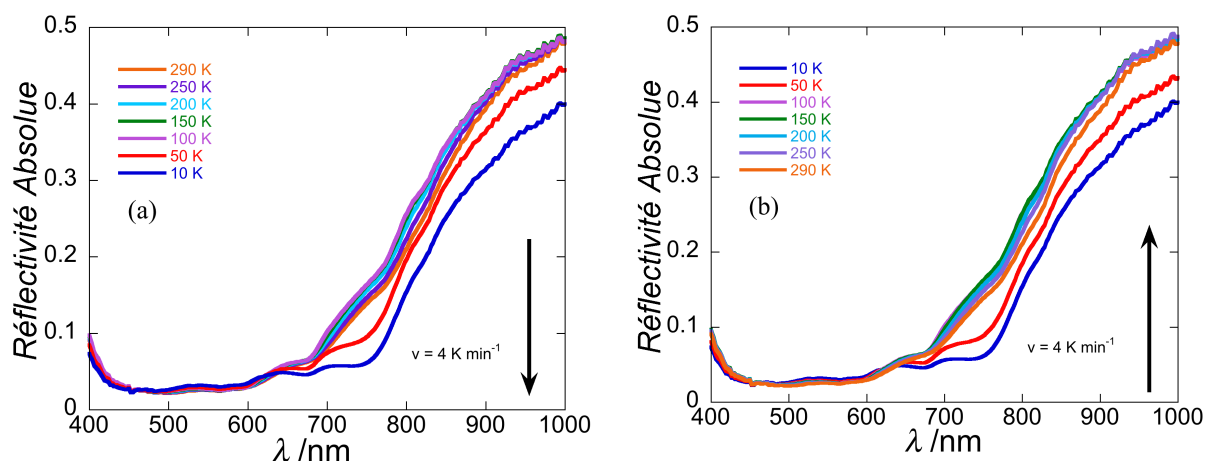


Figure IV.30 : Réflectivité absolue du composé **12** en fonction de la longueur d'onde en irradiant avec une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) pendant un cycle de température : a) refroidissement de 290 à 10 K et b) chauffage de 10 à 290 K à une vitesse de 4 K/min .

Pour mieux visualiser ces phénomènes thermiques, la variation de la réflectivité absolue en fonction de la température est représentée à une longueur d'onde choisie à 750 nm (là où l'amplitude des variations thermiques est la plus importante). On remarque sur la Figure IV.31 que le signal de la réflectivité absolue augmente légèrement de 290 à 120 K. Puis de 120 K à 70 K, le signal commence à

diminuer faiblement, puis plus rapidement en dessous de 70 K. Ces changements sont réversibles quand le composé est réchauffé à la même vitesse (Figure IV.31).

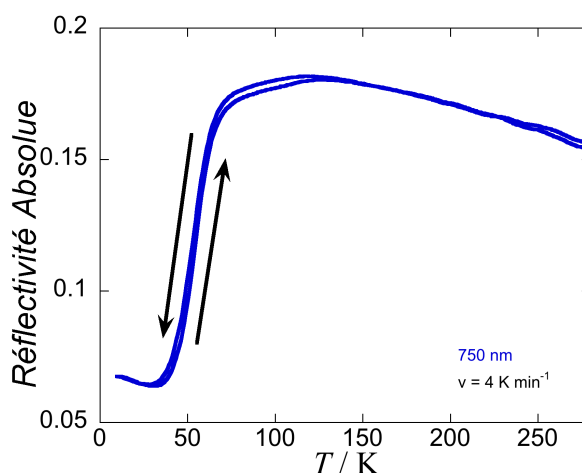


Figure IV.31 : Variation de la réflectivité absolue à 750 nm en fonction de la température pour le composé **12** avec une vitesse de balayage de 4 K/min.

Toutes ces observations vont dans le sens d'un processus photo-induit de changement de l'état de spin BS→HS en dessous de 70 K. Lors de la remontée en température, on observe un plateau jusqu'à 30 K puis un processus de relaxation HS→BS qui s'achève vers 70 K.

Nous avons ensuite suivi le protocole 2. L'échantillon est descendu dans le noir à 10 K, puis irradié à 10 K pendant environ deux heures, afin de peupler l'état HS. La Figure IV.32, montre les spectres obtenus à 10 K avant et après irradiation avec la lumière blanche $P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$. La population de l'état HS photoexcité est un phénomène assez rapide; au bout de 20 min, la réflectivité atteint une quasi-saturation (encart de la Figure IV.32a).

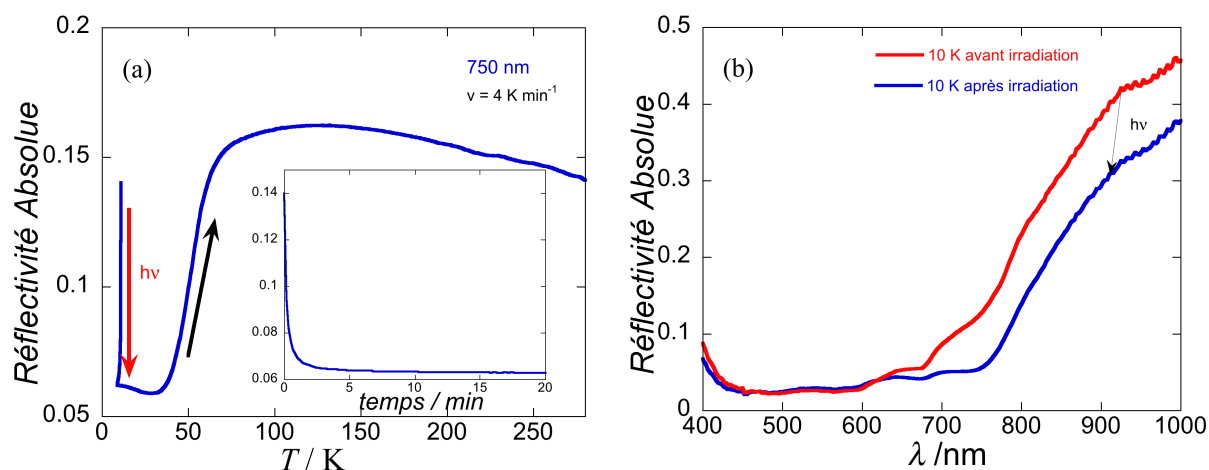


Figure IV.32 : Dependance en température ($v = 0.4 \text{ K/min}$) de la réflectivité optique à 800 nm ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) après le protocole de mesure 2 pour le composé **12** (a). Encart : Courbes de photoexcitation à 10 K (20 premières minutes) qui montrent la variation en temps de la réflectivité optique à 800 nm après le protocole de mesure 2 pour le composé **12**. (b) Spectre de réflectivité optique avant (courbe rouge) et après (courbe bleu) irradiation d'une lumière blanche ($P = 0.05 \text{ mW/cm}^2$) à 10 K pour le composé **12**.

La cinétique de population de la chaîne **12** semble un peu plus rapide que dans le cas des composés **4**, **9** - **11**. On augmente ensuite la température : on observe un plateau jusqu'à 40 K suivie d'une augmentation brutale de la réflectivité entre 40 K et 70 K qui s'interprète comme la relaxation de l'état HS photoinduit à l'état initial BS (Figure IV.32a).

IV.5. Bilan de réflectivité optique des composés **4**, **9** - **12**

Pour conclure ces études optiques, nos premiers résultats indiquent que notre stratégie qui consiste à utiliser les précurseurs moléculaires photomagnétiques $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ pour synthétiser de nouveaux systèmes photosensibles a marché. En effet, nous avons réussi à lier nos précurseurs de Fe^{II} tout en maintenant des propriétés photo-induites pour les nouveaux matériaux. Cependant, les composés sont photosensibles uniquement lorsqu'ils incorporent des ions Fe^{II} à l'état BS. En effet, tous les complexes où des sites Fe^{II} sont heptacoordinés et donc HS ne répondent pas à une irradiation lumineuse.

Nous constatons des différences dans les comportements photoinduits entre les différents composés **4**, **9** - **12**. Ainsi, le composé **4** présente une photoactivité faible et aucun plateau à basse température une fois l'état HS photoinduit. Ce point sera discuté un peu plus loin. De plus, nous pouvons déjà remarquer que les phénomènes de relaxation n'ont pas toujours lieu à la même température. Il est assez intéressant de noter que pour la chaîne 'ondulée' **12**, la relaxation de l'état HS photoinduit à l'état BS est terminée vers 70 K, alors que dans les systèmes **9** - **11** plus linéaires, ce processus de relaxation est terminé aux alentours de 100 K. Il faut aussi remarquer que la chaîne **10** montre des variations de réflectivité beaucoup plus faibles que les chaînes **9** et **11**, qui indique que la nature du ligand macrocyclique autour de l'ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ joue aussi un rôle dans les processus photo-induits, tout comme le contre-ion (cas des chaînes **9** et **11,12**).

Après avoir montré que certains de nos nouveaux systèmes présentaient des propriétés de conversion de spin photo-induits de l'ion Fe^{II} , nous allons maintenant étudier les propriétés magnétiques de tous nos composés.

IV.6. Propriétés magnétiques

IV.6.1. Le composé dinucléaire $\{[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)]\{[\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]\}$ (**4**)

La Figure IV.33 représente la variation du produit χT en fonction de la température entre 300 K à 1.8 K, à 1000 Oe, sur un échantillon polycristallin. Le produit χT décroît lentement quand la température diminue de $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $2.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K. La valeur du produit χT à haute température ($\chi T = 3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est égale à la constante de Curie C calculée ($C = 3 \text{ cm}^3 \text{ K}$

mol⁻¹ avec $g = 2$) pour un ion Mn^{III} (d⁴, haut spin, $S = 2$) et un ion Fe^{II} à l'état bas spin (d⁶, $S = 0$). La décroissance du produit χT à basse température peut être due à deux phénomènes : l'anisotropie des ions Mn^{III} et/ou aux interactions inter – dimères entre Mn^{III}.

Dans le but de modéliser le comportement magnétique du complexe **4**, nous avons utilisé un modèle qui ne tient compte que de l'anisotropie des ions Mn^{III} isolés⁶ :

$$H = D_{Mn} S_{T,z}^2 \quad \text{Equation 1}$$

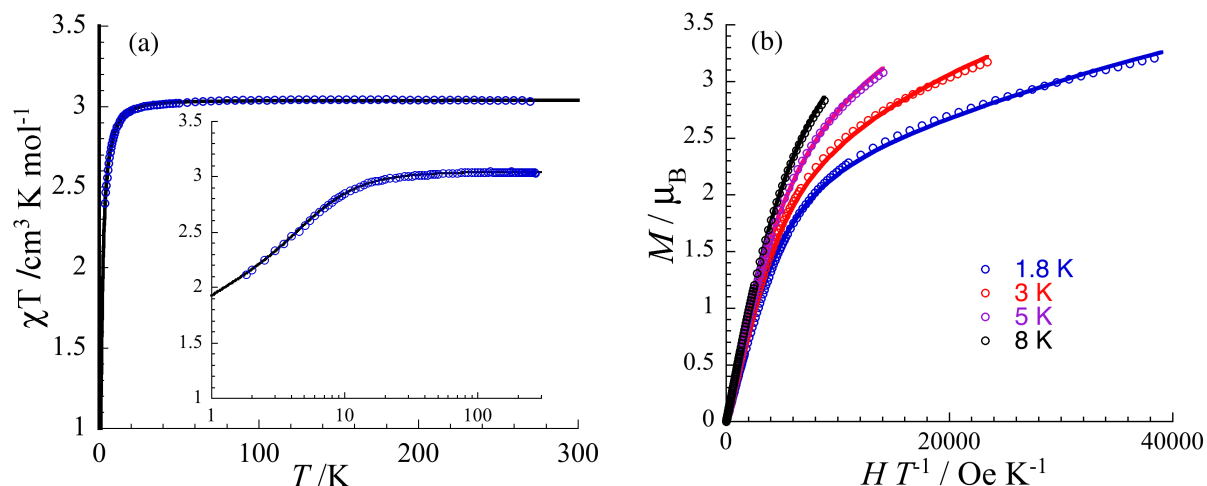


Figure IV.33 : a) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe pour le composé **4**. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une modélisation ne tenant compte que de l'anisotropie magnétique de l'ion Mn^{III}. En encart : représentation semi-logarithmique du produit χT en fonction de T , en considérant l'anisotropie des ions Mn^{III} et les interactions intermoléculaires (voir texte) ; b) Représentation de l'aimantation en fonction de H/T à différentes températures. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu.

Une fois les niveaux d'énergie calculés, l'expression générale de la susceptibilité magnétique est ensuite déduite à l'aide de la relation de Van Vleck⁷ :

$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \left[\frac{[2\exp(x) + 8\exp(4x)]}{[1 + 2\exp(x) + 2\exp(4x)]} + 2 \frac{\left\{ \left(\frac{6}{x} \right) \left[1 - \exp(x) + \left(\frac{4}{3x} \right) \exp(x) - \exp(4x) \right] \right\}}{[1 + 2\exp(x) + 2\exp(4x)]} \right] \quad \text{Equation 2}$$

avec $x = D_{Mn}/k_B T$.

Un paramétrage satisfaisant des données a pu être obtenu (Figure IV.33) pour des valeurs de $D_{Mn}/k_B = -6.28(8)$ K et $g = 2.01$. Dans ce modèle, D_{Mn} est un peu surestimé par rapport à ce qui est connu dans la littérature pour un ion Mn^{III} puisque D_{Mn} est généralement compris entre -1 K^{1a} et -5 K^{19a}, ce qui suggère qu'à très basses températures, l'influence des interactions entre les monomères de Mn^{III} dans le matériau est non négligeable et doit être pris en compte.

Pour déterminer de façon précise l'anisotropie D , nous avons simulé à partir de l'équation 1 les courbes d'aimantation en fonction du champ (Figure IV.33b).⁸ Un bon accord théorie/expérience est obtenu pour une valeur de $D_{Mn}/k_B = -5.4$ K. Cette valeur de D_{Mn} est à présent cohérente avec les valeurs de la littérature. Dans un second temps, nous avons modélisé numériquement les données $\chi T = f(T)$ en fixant la valeur de D_{Mn}/k_B à -5.4 K tout en tenant compte de la constante de couplage

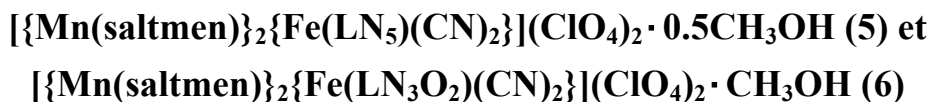
intermoléculaire J' . Cette interaction J' entre les sites de Mn^{III} , a été estimée à l'aide de l'approximation champ moyen, avec l'expression suivante de la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{\chi_{Mn}}{1 - \frac{2zJ'}{Ng^2\mu_B^2}\chi_{Mn}} \quad \text{Equation 3}$$

où χ_{Mn} est la susceptibilité des unités isolées, N le nombre d'Avogadro, g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, z le nombre de premiers voisins et J' le paramètre d'interaction interdimer. Un paramétrage satisfaisant a pu être obtenu (encart de la Figure IV.33a) pour $g = 2.0(1)$, avec une valeur de l'anisotropie $D_{Mn}/k_B = -5.4$ K et une constante de couplage $zJ'/k_B = -0.03$ K.

En résumé ces valeurs $g = 2.0(1)$, $D_{Mn}/k_B = -5.4$ K et $zJ'/k_B = -0.03(1)$ K pour le composé **4** sont en accord avec les valeurs du composé **2** $g = 2.04(1)$, $D/k_B = -4.2(3)$ K $zJ' = -0.27(1)$ K décrit dans le chapitre III, III.2.3.2. Nous observons que le paramètre zJ'/k_B est beaucoup plus faible pour le composé **4** que pour les autres composés, en accord avec la structure du composé **4** qui montre que les unités dinucléaires sont assez bien isolés.

IV.6.2. Les composés trinuécléaires :



Les propriétés magnétiques des deux complexes trinuécléaires (**5** et **6**) seront décrites en même temps étant donné la similarité de leurs structures et de leurs propriétés. Le système magnétique à considérer comporte deux ions Mn^{III} ($S = 2$) pontés par un ion Fe^{II}_{HS} ($S = 2$) via des ligands cyanure.

La Figure IV.34(a, b) représentent la variation en température entre 300 K à 1.8 K du produit χT , à 1000 G sur un échantillon polycristallin des composés **5** et **6**, respectivement. Le produit χT décroît lentement quand la température diminue de $8.9 / 9.2$ cm³ K mol⁻¹ à 300 K jusqu'à $1.8 / 4.5$ cm³ K mol⁻¹ à 1.8 K pour les complexes **5** et **6**, respectivement. Les valeurs du produit χT à haute température sont en bon accord avec la constante de Curie, C , théorique ($C = 9$ cm³ K mol⁻¹ avec $g = 2$) pour deux ions Mn^{III} (d^4 , haut spin, $S = 2$) et un ion Fe^{II} haut spin (d^6 , $S = 2$) magnétiquement isolés. La forte décroissance de χT en dessous de 50 K est due aux interactions intra-trimères et/ou à l'anisotropie des ions Mn^{III} et des ions Fe^{II} .

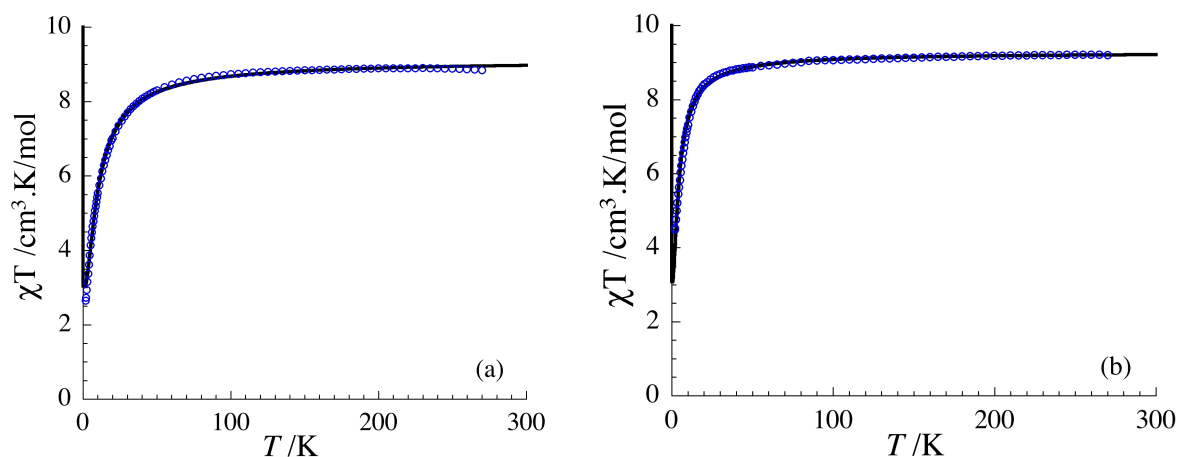


Figure IV.34 : a) Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe du composé **5** (a) et du composé **6** (b). Les traits pleins représentent les meilleurs paramétrages obtenus avec un modèle d'Heisenberg isotrope (voir texte).

Dans le but de quantifier les interactions entre les ions Mn^{III} et l'ion Fe^{II} au sein des composés **5** et **6**, nous avons utilisé l'Hamiltonien de spin d'Heisenberg qui ne tient compte que de l'interaction entre les ions Mn^{III} et Fe^{II} :

$$H = -2J(\vec{S}_{\text{Mn1}}\vec{S}_{\text{Fe}^{\text{HS}}} + \vec{S}_{\text{Fe}^{\text{HS}}}\vec{S}_{\text{Mn2}}) \quad \text{Equation 4}$$

où $S_{\text{Mn}} = S_{\text{Fe}}^{\text{HS}} = 2$. On considère ici que l'anisotropie magnétique est négligeable par rapport aux couplages intra-moléculaires. L'expression générale de la susceptibilité magnétique est ensuite déduite à l'aide de la relation de Van Vleck⁷ :

$$\chi_T = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3k_B T} \cdot \frac{A}{B} \quad \text{Equation 5}$$

$$A = 6[5 + \exp(4x) + 14\exp(6x) + 5\exp(8x) + \exp(10x) + 50\exp(14x) + 5\exp(18x) + 19\exp(20x) + 30\exp(22x) + 69\exp(24x) + 30\exp(28x) + 55\exp(32x) + 91\exp(36x)];$$

$$B = [5 + 3\exp(4x) + 7\exp(6x) + 6\exp(8x) + 3\exp(10x) + 24\exp(14x) + 5\exp(18x) + 12\exp(20x) + 9\exp(22x) + 18\exp(24x) + 9\exp(28x) + 11\exp(32x) + 13\exp(36x)]$$

$$\text{avec } x = \frac{J}{k_B T}$$

Un paramétrage satisfaisant des données a pu être obtenu (Figure IV.34(a, b)) pour le jeu de paramètres suivant : $J/k_B = -0.93(1)$ K et $g = 2.01$; $J/k_B = -0.40(5)$ K et $g = 2.03$ pour les composés **5** et **6**, respectivement. Nous observons que la valeur du paramètre J/k_B dans le composé **5** est plus grande que dans le composé **6**. Si nous comparons les structures cristallines, nous constatons que les angles Mn - N - C dans le composé **6** sont de $163.4(3)^\circ$ et $159.7(7)^\circ$, tandis que dans le composé **5** les angles Mn - N - C sont de $163.5(2)^\circ$ et $160.06(7)^\circ$ (Tableau IV.5). Ces angles sont très proches dans les deux composés et par conséquent nous n'avons pas à ce jour d'explication sur la différence des constantes de couplage.

En résumé, ces deux systèmes **5** et **6** sont des complexes trinuécléaires caractérisés par des interactions antiferromagnétiques conduisant à un spin total $S = 2$ à l'état fondamental.

IV.6.3. Études des propriétés magnétiques de la chaîne (7)

IV.6.3.1. Comportement haute température, $T > 10$ K

Rappelons que cette chaîne est constituée d'un enchainement ondulé de type $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}]$ avec des ligands CN pontant les centres paramagnétiques.

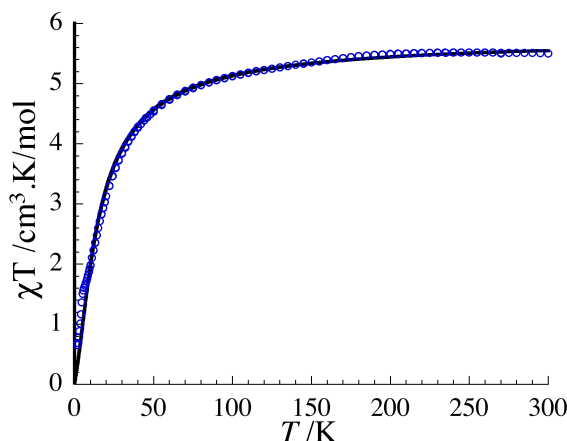


Figure IV.35 : Représentation graphique du produit χT en fonction de la température à 1000 Oe du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (7). Le trait plein noir représente le fit avec un modèle de chaîne de spin classique $S = 2$ (voir texte).

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (7) a été mesurée à 1000 Oe de 1.8 à 300 K sur une poudre polycristalline. L'évolution du produit χT en fonction de la température du composé 7 est représentée Figure IV.35. A 300 K, χT vaut $5.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ce qui est en bon accord avec la valeur calculée de $6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour un ion Mn^{III} ($S = 2$) et un ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ($S = 2$) isolés. Ensuite, le produit χT décroît quand la température diminue pour atteindre à 1.8 K la valeur de $0.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Ce comportement est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Mn^{III} et $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ et aux basses températures de l'effet combiné de l'anisotropie magnétique des ions Mn^{III} et Fe^{II} et des interactions interchaines. Les données expérimentales ont pu être reproduites en considérant l'Hamiltonien d'Heisenberg isotrope pour des chaînes de spin classique⁹ suivant :

$$H = -2J \sum_i (\vec{S}_i \vec{S}_{i+1}) \quad \text{Equation 6}$$

conduisant à l'expression de la susceptibilité déduite du modèle de Fisher⁹:

$$\chi_{\text{chaîne}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B T} \cdot \frac{1+u}{1-u} \cdot S(S+1) \quad \text{Equation 7}$$

$$u = \coth \frac{2J \cdot S(S+1)}{k_B T} - \frac{k_B T}{2J \cdot S(S+1)}$$

On obtient un bon paramétrage des données avec : $J/k_B = -1.55(1) \text{ K}$ et $g = 1.96$ caractéristiques d'interactions antiferromagnétiques et qui sont cohérentes avec les valeurs trouvées pour les composés 5 et 6. D'après la structure cristalline, les angles Mn - N - C dans le composé 7 sont

de $157.9(2)^\circ$ et $158.5(3)^\circ$, valeurs plus petites que celles trouvées dans les composés trinucéaires **5** et **6**, ceci pourrait expliquer les différences au niveau des paramètres J .

IV.6.3.2. Comportement basses températures

Les mesures d'aimantation ont été réalisées à différentes températures 1.8 K - 5 K sur un échantillon polycristallin de **7** (Figure IV.36a). On remarque aux bas champs une augmentation de l'aimantation faiblement dépendante de la température ($T < 5$ K); puis à partir d'un champ aux alentours de 6000 Oe, on note une variation de l'aimantation plus ou moins élevée selon la température. L'allure des courbes montre que la saturation de l'aimantation n'est pas atteinte même à 7 T et 1.8 K (Figure IV.36a, en encart).

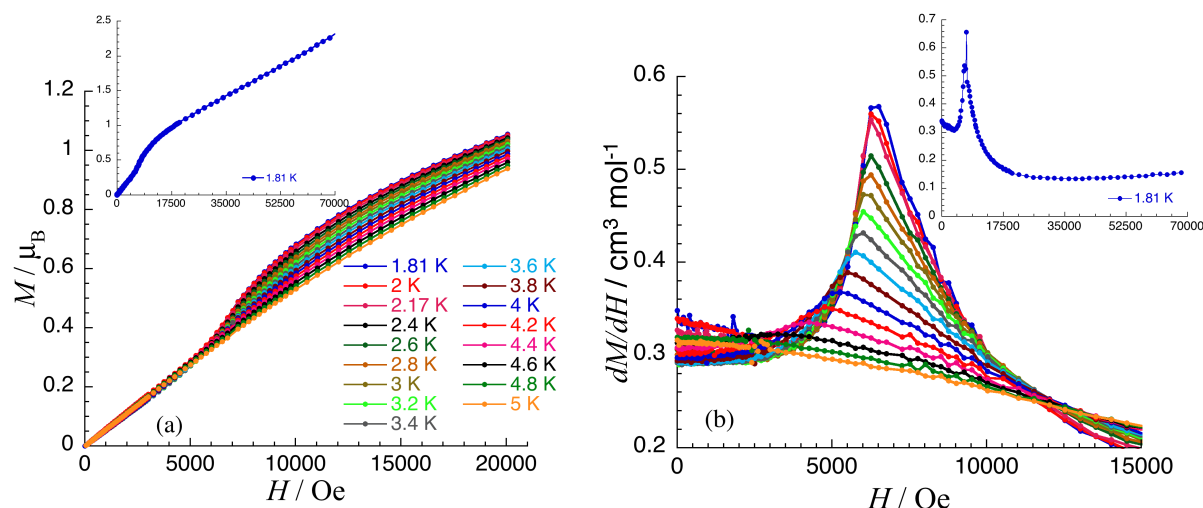


Figure IV.36 : a) Evolution de l'aimantation du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{FeHS}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) en fonction du champ à différentes températures, en encart est représenté la courbe M vs H à 1.8 K à 7 T ; b) Dérivée dM/dH en fonction du champ entre 1.8 - 5 K, en encart est représenté la dérivée dM/dH vs H à 1.8 K à 7 T.

A basse température, on peut mieux visualiser le point d'inflexion des courbes d'aimantation en fonction de champ en représentant la dérivée de l'aimantation en fonction du champ (Figure IV.36b). A partir de 4.8 K, la dérivée de l'aimantation ne présente plus de maxima. À 1.81 K, le comportement magnétique aux alentours de 6400 Oe (H_c) rappelle les transitions « antiferromagnétique - spin flop » observées dans les systèmes antiferromagnétiques (voir chapitre I, Figure SI.3a). Ainsi, l'étude de dM/dH en fonction du champ à différentes températures permet d'obtenir les maxima (H_c) (Figure IV.36b) utilisés pour tracer le diagramme de phase (points noirs) (Figure IV.37b). Pour pouvoir compléter le diagramme de phase à bas champ, nous avons mesuré la susceptibilité en fonction de la température à 100, 500, 1000, 2000 et 3000 Oe (Figure IV.37a).

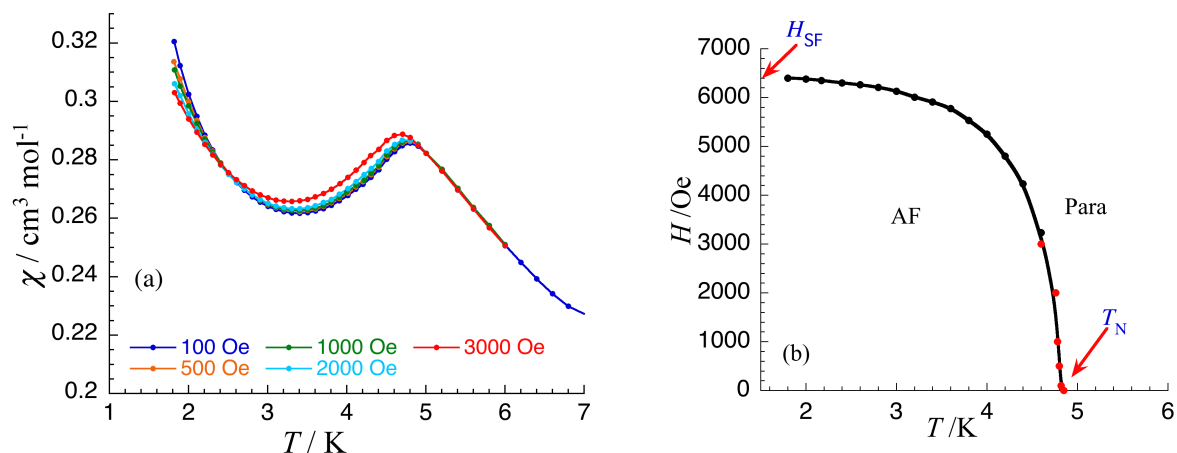


Figure IV.37 : a) Représentation de χ en fonction de T à différents champs (de 100 à 3000 Oe). b) Représentation du diagramme de phase pour le composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})]\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) déduite à partir des données M vs H et χ vs T . Le trait plein sert de guide pour le lecteur.

La susceptibilité présente un maximum en température, caractéristique de la transition de phase magnétique (points rouges Figure IV.37b). Ce type de diagramme de phase (Figure IV.37b) est typique de composés antiferromagnétiques avec un champ spin flop à température nulle de 6400 Oe et une température de Néel 4.8 K. Le composé **7** présente donc une phase ordonnée antiferromagnétique à $T_N = 4.8$ K. Comme le suggère la dérivée M vs H à 1.8 K qui commence à augmenter lentement au dessus de 5 T (Figure IV.36b, en encart) il existe probablement une transition spin-flop/para à plus haut champ $H > 7$ T.

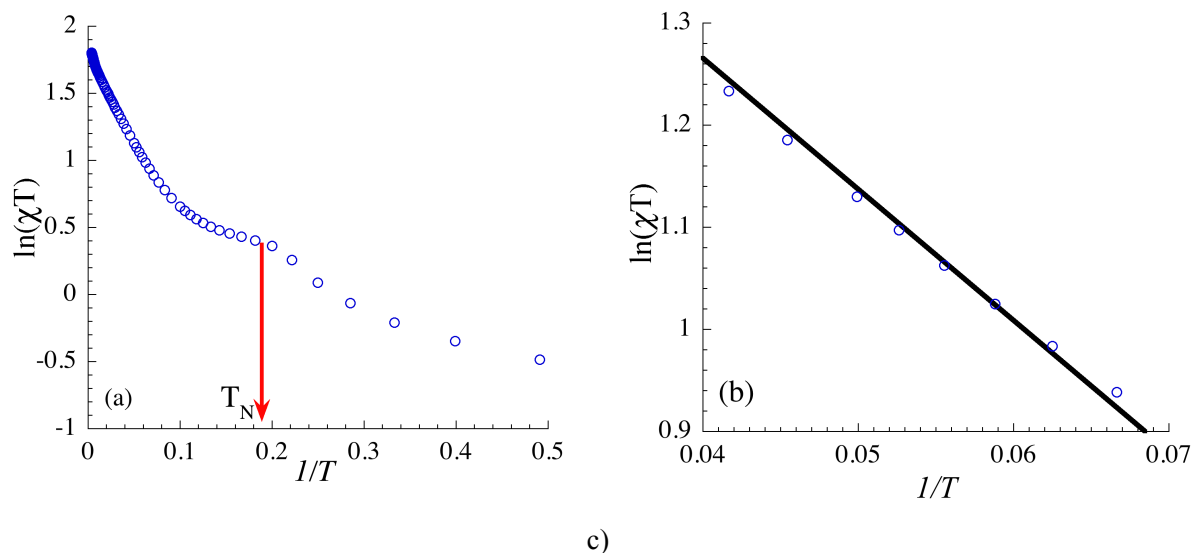


Figure IV.38 : a) Représentation graphique de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ (o) pour le composé $[\text{Mn}(\text{saltmen})]\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) ; b) le trait plein correspond à la pente (entre 25 et 15 K) qui permet de déterminer la valeur de l'énergie de parois ; c) Le schéma pour la chaîne (**7**) : α représente l'angle formé entre l'axe de la chaîne et les spins anisotropes de Mn^{III} .

La chaîne **7** présente donc des interactions antiferromagnétiques dans la chaîne et des interactions interchaines également antiferromagnétiques pour générer en dessous de 4.8 K une phase AF ordonnée. L'étude de la structure de ce composé nous permet de proposer un schéma pour l'orientation des spins dans la chaîne Figure IV.38c. Les spins des ions Mn^{III} anisotropes sont alignés selon les axes Jahn Teller (flèches bordeaux) tandis que les spins des ions Fe^{II} (flèches vertes), sont considérés dans la suite comme des spins isotropes. Ainsi les spins anisotropes forment un angle ($2\alpha \approx 26 - 37^\circ$, Figure IV.8.b) avec la chaîne (ligne pointillée noire) pour donner une chaîne "cantée".

Il est possible de vérifier si le système se comporte comme un composé unidimensionnel, en étudiant la dépendance de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$, c'est-à-dire dans le régime paramagnétique au dessus de la transition T_N (Figure IV.38a) La Figure IV.38a montre une décroissance avec un changement de courbure à $T_N = 4.8$ K. Entre 25 K et 15 K, $\ln(\chi T)$ décroît linéairement en fonction de $1/T$ comme attendu dans une chaîne AF dans le modèle d'Ising ou d'Heisenberg anisotrope^{10,11}(Figure IV.38a). En fait dans une chaîne couplée AF la longueur de corrélation ξ croît exponentiellement et on peut écrire $\chi T \approx C_{eff} \exp\left(\frac{\Delta_\xi}{k_B T}\right)$, où C_{eff} est la constante de Curie par site magnétique, Δ_ξ est le gap et correspond à l'énergie de création des parois. Dans une première approche nous avons essayé de paramétrer les données expérimentales $\ln(\chi T) = f(1/T)$ en dessous de 50 K. La simulation avec une droite de la courbe $\ln(\chi T) = f(1/T)$ dans l'intervalle 25 – 15 K (Figure IV.38b), permet d'obtenir - $\Delta_\xi/k_B = \sim -10$ K – (~ -13 K).

Dans la littérature un exemple de chaîne cantée a été publié par Sessoli et al.¹² Dans ce travail ils proposent l'expression suivante pour déterminer la valeur de l'énergie de parois : $\Delta_\xi = 4JS_T^2 \cdot \cos \alpha$ Dans ces conditions on peut donc en déduire que la valeur de la constante de couplage J/k_B est compris entre - 0.6 et - 0.8 K pour $S_T = 2$. Ce résultat est du même ordre de grandeur que la valeur de $J/k_B = -1.55$ K obtenue lors du paramétrage de χT en fonction de T .

IV.6.3.3. Mesures de relaxation de l'aimantation

Des mesures ac à basse température en champ nul ($H_{dc} = 0$) ont été réalisées sur ce composé **7**. Ainsi, on observe un pic sur χ' à 4.8 K, associé à un χ'' nul, ce qui est en accord avec une transition para – antiferromagnétique à $T_N = 4.8$ K.

Puis en dessous de la transition, les deux composantes de la susceptibilité magnétique ac (χ' et χ'') deviennent différentes de zéro et dépendent de la fréquence (Figure IV.39a, b), ce qui montre un phénomène de relaxation lente de l'aimantation (Figure IV.39).¹³ Egalement nous observons que les maxima de χ' et χ'' se déplacent vers les hautes fréquence quand la température décroît (Figure IV.39(c, d).

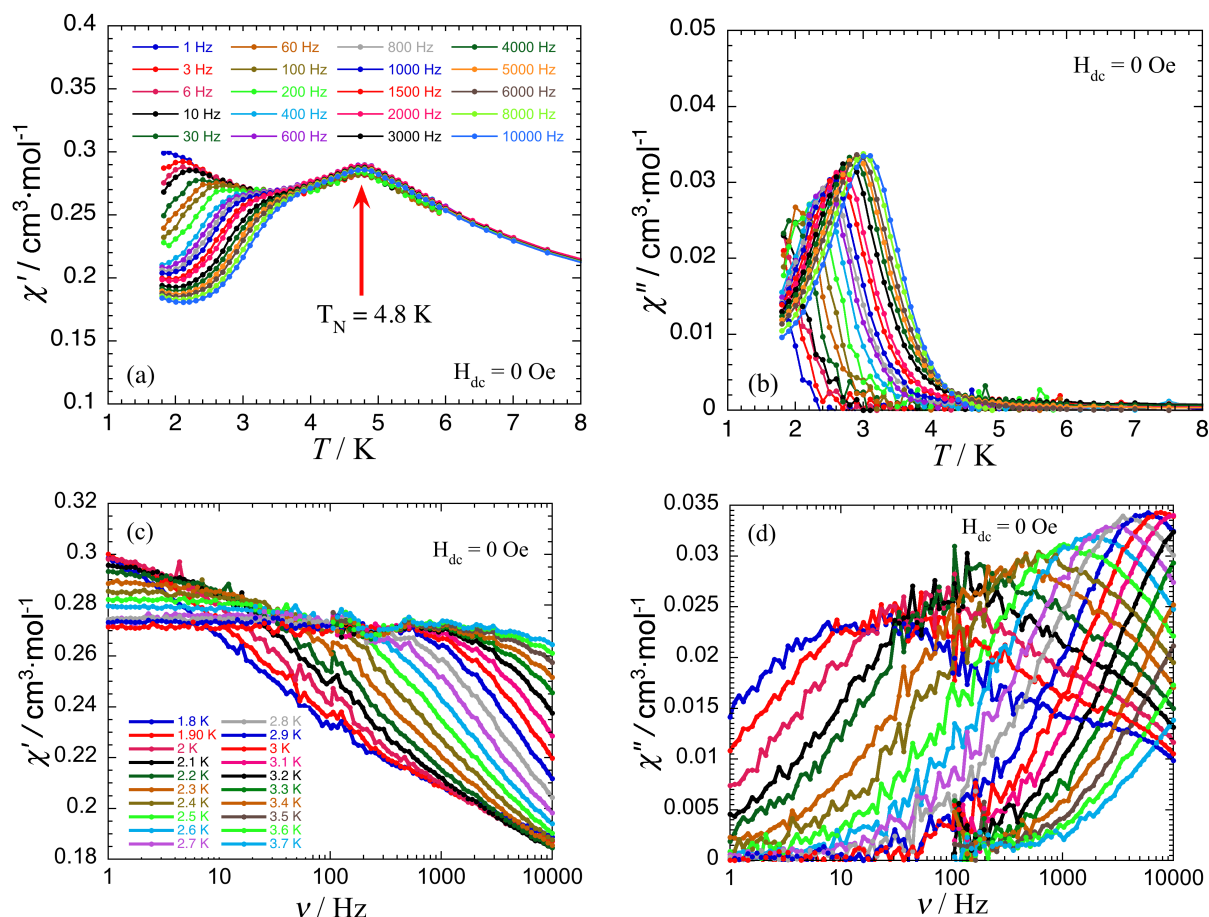


Figure IV.39 : Représentation de a) χ' et b) χ'' en fonction de la température pour le composé 7 (en champ nul $H_{dc} = 0$ Oe) entre 1.8 et 8 K ; c) χ' et d) χ'' en fonction de la fréquence pour le composé 7 (en champ nul $H_{dc} = 0$ Oe) entre 1.8 et 3.7 K

Ce résultat n'est pas intuitif car le composé présent dans une phase AF. Cependant un comportement similaire a été déjà observé et étudié dans la chaîne $[\text{Mn}_2(5\text{-MeO-saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$.¹⁴

A partir de ces données, on peut extraire les maxima de χ'' en fréquence qui permettent de déduire le temps de relaxation τ selon $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_{\max}}$.

Puis nous pouvons tracer la dépendance du temps de la relaxation $\tau = f(T^1)$ (Figure IV.40) qui quit une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_\tau}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 8}$$

Le paramétrage des données expérimentales donne $\Delta_\tau/k_B = 28$ K et $\tau_0 = 2.3 \cdot 10^{-9}$ s. Ceci indique que le processus de relaxation est activé par la température.

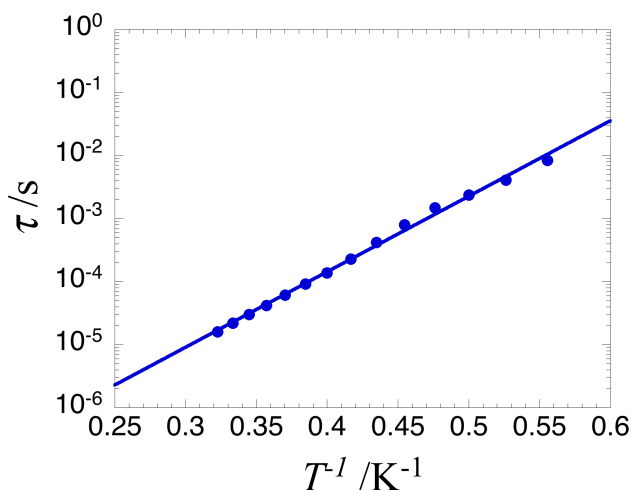


Figure IV.40 : Représentation du temps de relaxation τ en fonction de $1/T$ en champ nul ($H_{dc} = 0$ Oe). Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius.

Dans l'étude réalisée sur le composé $[Mn_2(5-MeO-saltmen)_2Ni(pao)_2(phen)](PF_6)_2$,¹⁴ il a été montré que le temps de relaxation du système pouvait être augmenté de manière significative au voisinage du champ critique. Nous avons donc étudié la susceptibilité *ac* en appliquant un champ magnétique de 0 à 10000 Oe à très basse température (2.5 K).

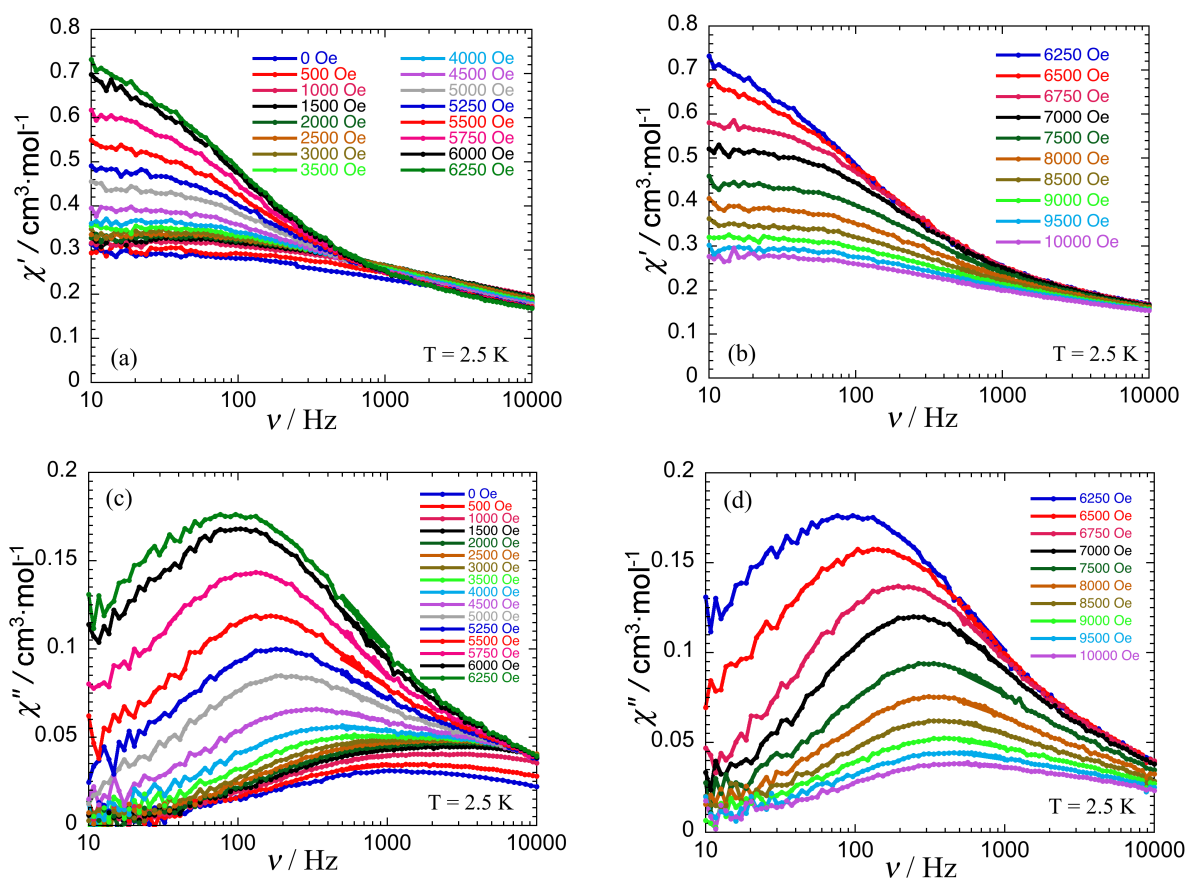


Figure IV.41 : Dépendance de la susceptibilité χ' en fonction de la fréquence à 2.5 K sous différents champs magnétiques a) de 0 à 6250 Oe; b) de 6250 à 10000 Oe ; Dépendance de la susceptibilité χ'' en fonction de la fréquence à 2.5 K sous différents champs magnétiques c) de 0 à 6250 Oe; d) de 6250 à 10000 Oe.

Nous observons que les deux composantes χ' et χ'' (par exemple à 100 Hz) augmentent quand le champ augmente jusqu'à 6250 Oe puis diminuent quand le champ continue à augmenter. Les données de la susceptibilité χ'' montrent l'existence d'un seul mode de relaxation à cette température ($T = 2.5$ K) (Figure IV.41). Le maximum du pic de χ'' en fréquence évolue avec le champ. La Figure IV.42 permet de suivre la variation de ce maximum en fonction de ce champ qui montre un ralentissement de la relaxation pour $H = 6250$ Oe, c'est - à - dire au champ critique (Figure IV.37b).

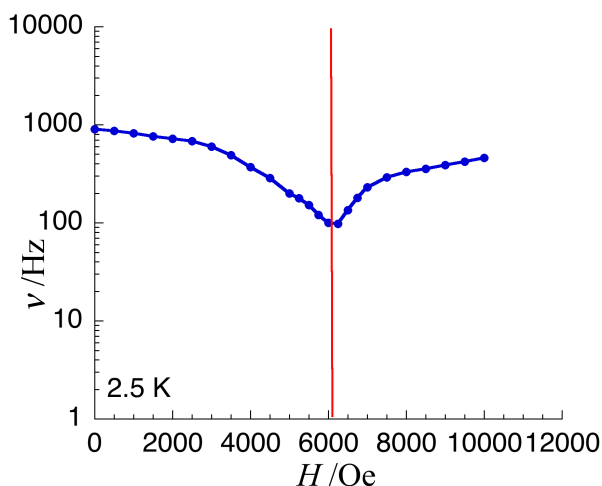


Figure IV.42 : Dépendance de la fréquence caractéristique en fonction du champ à 2.5 K pour 7.

Quand nous augmentons ainsi le champ, nous nous déplaçons dans le diagramme de phase, de part et d'autre du champ critique déterminé à 6250 Oe (Figure IV.42). Au champ critique la relaxation du composé est plus lente et les susceptibilités ac sont les plus grandes. Nous avons ensuite étudié sous un champ de 6250 Oe les susceptibilités χ' et χ'' en fonction de la température à différentes fréquences et en fonction de la fréquence à différentes températures. La Figure IV.43 montre la présence de maxima entre 2 et 4 K, limitant la détermination du temps de relaxation à un domaine de température relativement petit. En comparant les Figures IV.39 et IV.43, nous observons des différences très marquées. En champ nul on observe bien la transition de phase suivie par une relaxation (Figure IV.39a), avec les maxima de χ'' qui diminuent quand la température décroît (Figure IV.39b). Lorsque on applique le champ critique de 6250 Oe, on observe la disparition du pic χ' à 4.8 K caractéristique à l'ordre antiferromagnétique (Figure IV.43a), avec les maxima de χ'' qui augmentent quand la température décroît (Figure IV.43b). A partir de ces données expérimentales, on peut déduire le temps de relaxation du composé à 6250 Oe selon $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_{\max}}$.

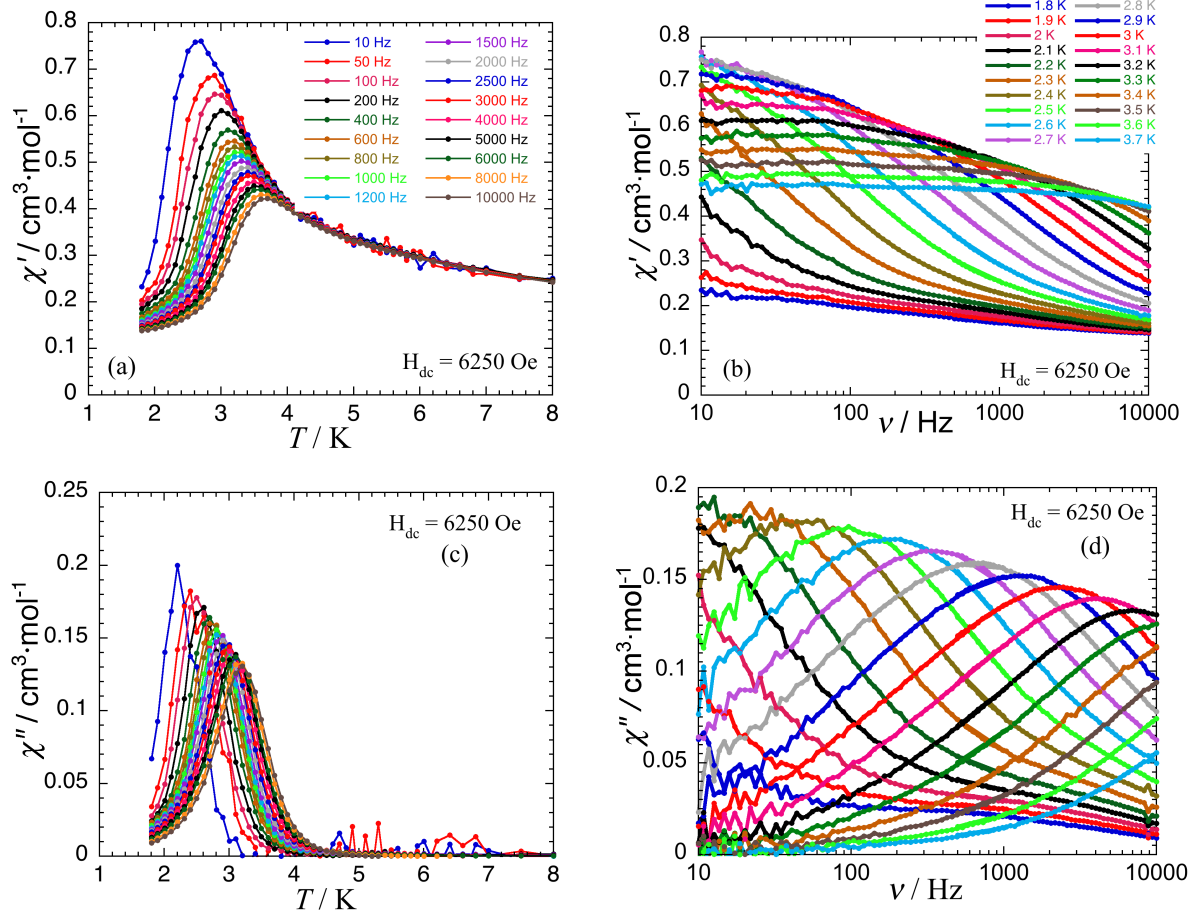


Figure IV.43 : Représentation de la dépendance de la susceptibilité χ' à 6250 Oe a) en fonction de la température à différentes fréquences de 10 à 10000 Hz ; b) en fonction de la fréquence de 1.8 à 3.7 K ; Représentation de la dépendance de la susceptibilité χ'' à 6250 Oe ; c) en fonction de la température à différentes fréquences de 10 à 10000 Hz ; d) en fonction de la fréquence de 1.8 à 3.7 K.

Nous observons deux droites (Figure IV.44) avec un phénomène de ``crossover`` autour de $T^* = 2.5 \text{ K}$ ($1/T \approx 0.4 \text{ K}^{-1}$) (voir chapitre I, I.4.2.2) comme attendu pour une chaîne-aimant avec un régime de taille finie (à basse température) et un régime de taille infinie (à haute température). Nous avons simulé les données avec une loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta_{eff}/k_B T)$ en considérant deux régimes : un régime haute température (HT) entre 2.5 - 4 K et un régime basse température (BT) entre 1.8 - 2.5 K.

Le paramétrage des données expérimentales (Figure IV.44) donne deux gaps et deux termes τ_0 : $\Delta\tau_1/k_B \approx 48 \text{ K}$ et $\tau_0 = 6 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ et $\Delta\tau_2/k_B \approx 38 \text{ K}$ et $\tau_0 = 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ obtenus selon les expressions de l'équation 9. Comme mentionné dans le chapitre I, on peut corréler ces deux gaps avec Δ_ξ qui est l'énergie de création d'une paroi entre deux domaines¹⁵ et Δ_A est l'énergie d'activation nécessaire à retourner l'aimantation d'une unité anisotropique de la chaîne en l'absence d'interaction magnétique selon :

$$\begin{aligned} \Delta\tau_1 &= \Delta_A + 2\Delta_\xi \\ \Delta\tau_2 &= \Delta_A + \Delta_\xi \end{aligned} \quad \text{Equation 9}^{16}$$

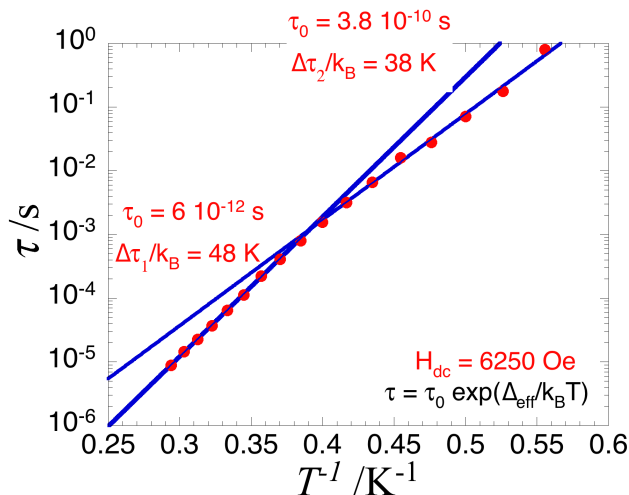


Figure IV.44 : Représentation du temps τ en fonction de $1/T$ en champ nul ($H_C = 6250$ Oe). Les traits pleins bleu représentent les meilleurs paramétrages obtenus.

Alors on obtient la valeur de $\Delta_\xi/k_B \approx 10$ K ($\Delta_\xi = \Delta_{\tau_1} - \Delta_{\tau_2}$). Cette valeur est cohérente avec la valeur - $\Delta_\xi/k_B \approx -10$ K déterminé à partir de la pente de la zone linéaire de $\ln(\chi T) = f(1/T)$ dans le domaine 15 – 25 K. Les données statique et dynamiques du système sont donc cohérentes. En considérant l'énergie $\Delta_\xi/k_B \approx 10$ K et l'énergie d'activation $\Delta\tau_2/k_B \approx 38$ K, nous estimons une valeur de la barrière d'énergie $\Delta_A \approx 20$ K. Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue suivant l'expression caractéristique de l'énergie d'anisotropie (voir chapitre I) $\Delta_A = |D|S_T^2 \approx 20$ K (avec $D_{Mn}/k_B = -5$ K voir les valeurs obtenues pour les précurseurs Mn^{III} dans le chapitre II et la valeur obtenue pour le composé **4**, de ce chapitre).

Le croissement observé sur le Figure IV.44 est caractéristique d'un comportement de SCM avec les effets de taille finie¹⁷ à basse température. La chaîne **7** n'est pas à strictement parler une chaîne-aimant, du fait de l'existence d'un ordre antiferromagnétique. Cet ordre magnétique est généré grâce aux interactions entre les chaînes au sein de matériau. Jusqu'à présent dans la littérature et à notre connaissance, peu de systèmes cantés ont été étudiés.^{12,18} Notre composé est le premier système unidimensionnel canté présentant un ordre magnétique et de la relaxation lente de l'aimantation.

L'analyse présentée ici est préliminaire. Pour pouvoir bien interpréter ce type de comportement, des mesures magnétiques sur monocristal seront prochainement effectuées et d'autres exemples de chaînes de ce type seront nécessaires pour réussir à modéliser le système.

IV.6.4. La chaîne



Le composé $[\{Mn(saltmen)\}\{Fe(LN_3O_2)(CN)\}_2(\mu-CN)](ReO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ (**8**) est un système unidimensionnel avec un enchaînement $\{Mn^{III}-CN-Fe^{II}-CN\}$ dans le matériau. La Figure IV.45 est une représentation graphique du produit χT en fonction de la température (mesures réalisées à 1000 Oe sur

un échantillon polycristallin de **8**). Le produit χT en fonction de la température décroît lentement quand la température diminue de $6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K à $0.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 1.8 K (Figure IV.45).

La valeur du produit χT à haute température correspond à la constante de Curie C théorique ($C = 6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ avec $g = 2$) pour un ion Mn^{III} et un ion Fe^{II} haut spin ($S = 2$). La décroissance observée en dessous de 50 K est principalement le résultat d'interactions antiferromagnétiques entre les unités de Mn^{III} et de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ comme dans la chaîne **7**.

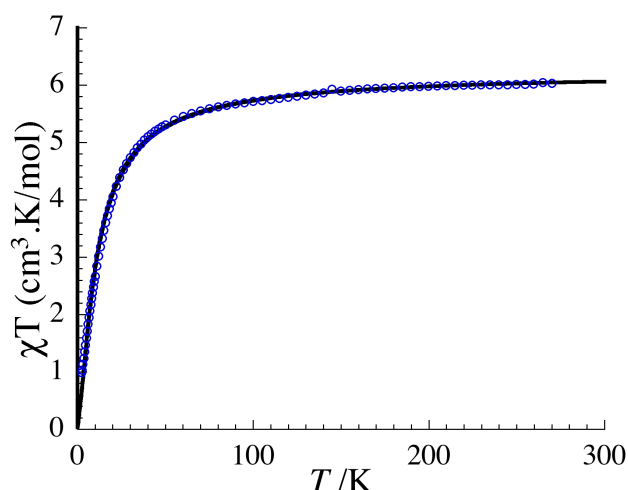


Figure IV.45 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe de la chaîne $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})\}_2(\mu\text{-CN})](\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**8**). Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec un modèle d'Heisenberg de chaîne de spin classique $S = 2$ (voir texte)

Dans le but de déterminer les interactions au sein du matériau, nous avons utilisé le même modèle d'Heisenberg⁹ isotrope pour des chaînes de spin classique $S = 2$ (Equation 6), avec une seule constante de couplage J , comme pour la chaîne **7**. L'expression générale de la susceptibilité magnétique est déduite du modèle de Fisher (Equation 7).⁹

Un paramétrage relativement correct sur toute la gamme de température a pu être réalisé (Figure IV.45), donnant les valeurs suivantes $J/k_B = -1.08(3) \text{ K}$ et $g = 2.03(1)$. Cette valeur de la constante de couplage est de même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment pour la chaîne **7** ($J/k_B = -1.55 \text{ K}$). Ceci peut s'expliquer par les arrangements similaires des centres métalliques via les ligands cyanure. En effet dans le système unidimensionnel **8**, l'angle moyen $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-N-C}$ vaut $155.73(9)^\circ$, alors que pour la chaîne **7** cet angle est égal à $\sim 158^\circ$. Donc, d'après les analyses structurales les chaînes **7** et **8** sont très proches.

Pour comparer le comportement magnétique à basse température de la chaîne **8** avec celui de la chaîne **7** nous avons étudié de même façon l'aimantation en fonction de champ (Figure IV.46). Comme le montre la Figure IV.46 le comportement de cette chaîne ne ressemble pas à celui de la chaîne **7** les courbes d'aimantation jusqu'à 1.8 K ne montrent pas de point d'inflexion marqué (ce qui est beaucoup mieux observé sur la dérivée dM/dH , Figure IV.46b).

Jusqu'à 1.8 K, la chaîne **8** ne montre aucun ordre magnétique. Il est probable qu'un ordre magnétique existe à plus basse température, mais l'appareil de mesure dont nous disposons ne permet pas d'effectuer cette étude.

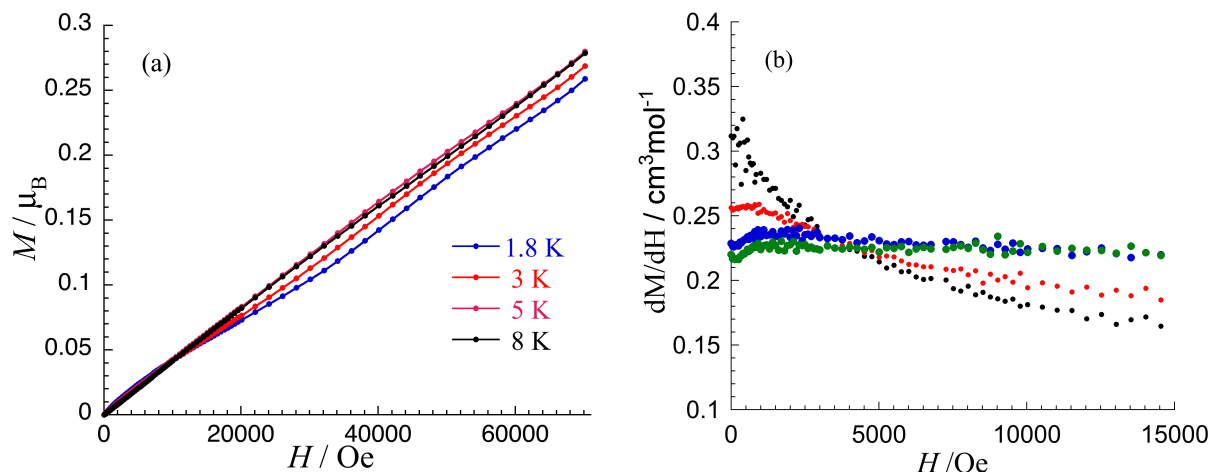


Figure IV.46 : a) Evolution de l'aimantation du composé (**8**) en fonction du champ à différentes températures ; b) La dérivée dM/dH en fonction du champ.

IV.6.5. Propriétés magnétiques des chaînes $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ (**9** - **11**)

Nous proposons de décrire simultanément les comportements magnétiques des trois systèmes unidimensionnels (**9** – **11**) puisque ces composés ont des structures proches avec des unités répétitives $\{\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$. La Figure IV.47 est une représentation graphique du produit χT en fonction de la température (mesures réalisées à 1000 Oe sur des échantillons polycristallins) pour les trois chaînes **9** (a), **10** (b) et **11** (c). A 300 K, le produit χT (normalisé pour un atome de Mn^{III}) vaut 2.8 et 3.2 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ pour les composés **9** et **11**, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec la constante de Curie attendue ($C = 3 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) pour un spin isolé de Mn^{III} ($S = 2$) avec une valeur de g autour de 2.0. L'ion Fe^{II} ne contribue pas à la valeur de la constante de Curie car il est bas spin ($S = 0$). Il est important de remarquer que le produit χT du composé $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$ (**10**) croît légèrement au dessus de 240 K ($\chi T = 3.2 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) puis augmente de façon plus prononcée vers 280 K, pour atteindre à 300 K une valeur de $\chi T = 3.5 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Rappelons que la particularité de cette chaîne est qu'elle comporte l'entité $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ à l'état BS à température ambiante, contrairement au précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$, qui est dans une configuration HS à température ambiante. Cette augmentation suggère un passage de l'état BS à l'état HS de l'unité Fe^{II} sous l'effet de la température dans cette chaîne. Pour confirmer l'existence de ce phénomène, il serait nécessaire de faire une étude à plus haute température mais la présence de contre-ions perchlorate (potentiellement explosifs quand ils sont chauffés) ne nous permet

pas de le faire. En encarts, sont représentés le comportement magnétique en échelle semi-logarithmique de chaque composé **9**, **10** et **11**.

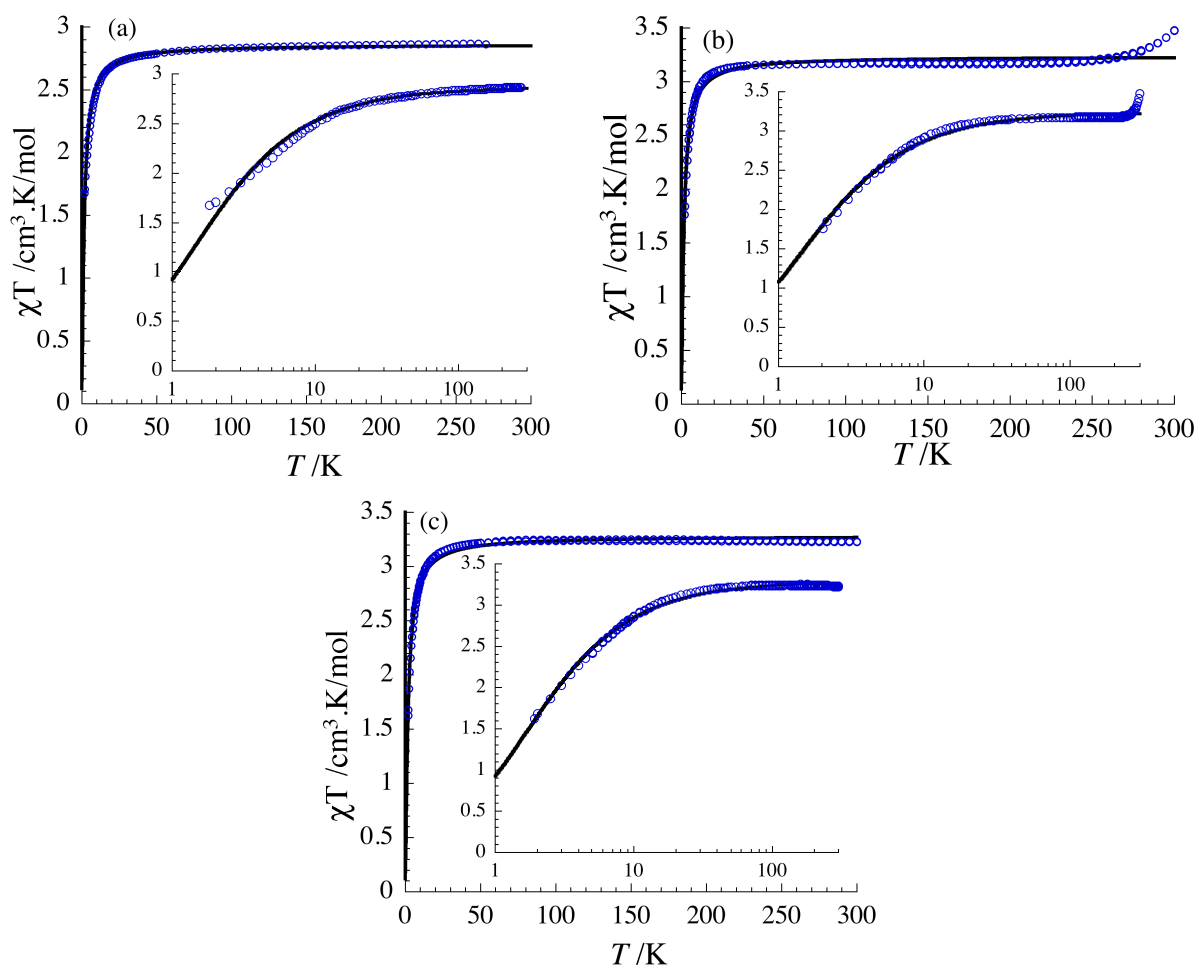


Figure IV.47 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T (en encarts : la représentation semi-logarithmique du $\chi T = f(T)$) à 1000 Oe des chaines (a) $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**) ; (b) $[\{\text{Mn}(\text{5-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$ (**10**) ; (c) $[\{\text{Mn}(\text{5-MeOsaltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_2\}](\text{ReO}_4)$ (**11**). Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec le modèle d'Heisenberg isotrope spin classique (voir texte).

Quand la température diminue, les trois composés ont un comportement analogue comme le montre la décroissance de χT jusqu'à des valeurs de $1.6 / 1.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour **9** / (**10** et **11**) à 1.8 K, respectivement. Pour déterminer les interactions entre les centres paramagnétiques au sein des complexes, nous avons utilisé le même modèle d'Heisenberg⁹ isotrope pour des chaines des spins classiques $S = 2$ que celui utilisé pour les chaines **7** et **8**, (Equation 6). L'expression générale de la susceptibilité magnétique est déduite du modèle de Fisher (Equation 7).⁹

Un paramétrage relativement correct sur toute la gamme de température a pu être réalisé (Figure IV.47), donnant les valeurs suivantes $J/k_B = -0.18(1) \text{ K}$, $g = 2.00(5)$; $J/k_B = -0.15(1) \text{ K}$, $g = 2.06(5)$ et $J/k_B = -0.15(1) \text{ K}$, $g = 1.95(5)$, pour les systèmes **9**, **10** et **11** respectivement.

Le paramètre J/k_B obtenu est probablement surestimé, car à très basse température le comportement magnétique est aussi influencé par l'anisotropie magnétique des ions Mn^{III} . Nous avons donc calculé numériquement⁸ la susceptibilité magnétique en tenant compte de D et des interactions

magnétiques entre les ions Mn^{III} dans l'approximation champ moyen (équations 3)⁸ en utilisant le même modèle que pour le composé moléculaire **4**. Ainsi nous avons simulé les données χT en fonction de T à l'échelle semi-logarithmique, en imposant la valeur de l'anisotropie $D_{\text{Mn}}/k_{\text{B}} \approx -5 \text{ K}$ pour un ion de Mn^{III} obtenu pour le composé **4**.

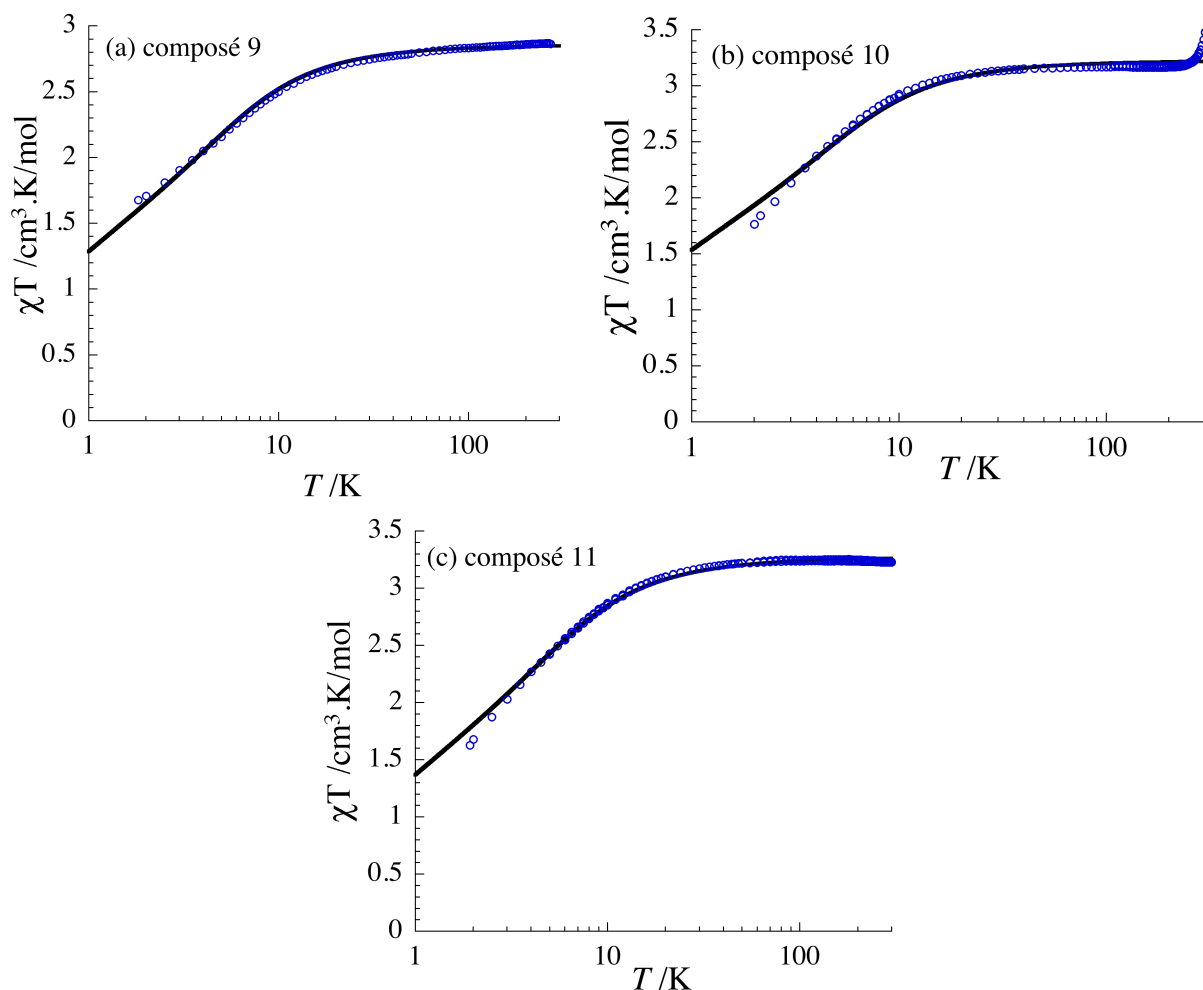
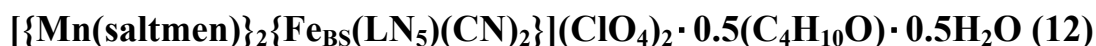


Figure IV.48 : Représentation semi-logarithmique du produit χT en fonction de T . Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une modélisation en considérant : la valeur l'anisotropie magnétique fixée à -5 K et les interactions intermoléculaires zJ' (voir texte). a) pour le composé **9** ; b) pour le composé **10** et c) pour le composé **11**.

Comme le montre la Figure IV.48, un paramétrage satisfaisant a pu être obtenu, et reproduit bien les données expérimentales, avec $D_{\text{Mn}}/k_{\text{B}} \approx -5 \text{ K}$, $zJ'/k_{\text{B}} = -0.20 \text{ K}$ et $g = 1.95$ pour le composé **9** et $zJ'/k_{\text{B}} = -0.18 \text{ K}$, $g = 2.06$ pour le composé **10**; $zJ'/k_{\text{B}} = -0.26(8) \text{ K}$, $g = 2.09$ pour le composé **11**. Nous avons vu dans la partie structurale que les chaînes **9**, **10** et **11** sont bien isolées. Par conséquent, nous pouvons considérer que chaque ion Mn^{III} ($S = 2$) est entouré de 2 voisins Mn^{III} dans les chaînes, et donc $z = 2$. Les valeurs de zJ'/k_{B} donnent donc des valeurs $J_{\text{Mn} \dots \text{Mn}}/k_{\text{B}}$ égales à -0.10 K , -0.09 K et -0.13 K pour les composés **9** – **11** respectivement.

IV.6.6. Comportement magnétique de la chaîne



Nous allons décrire à présent les propriétés magnétiques de la chaîne **12**, la seule chaîne qui contient le fragment $\{\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\}^{2+}$.

IV.6.7. Propriétés statiques

La Figure IV.49 représente la variation du produit χT en fonction de la température à 1000 Oe pour un échantillon polycristallin de la chaîne **12**. La valeur du produit χT à 300 K est de $5.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, proche de la valeur attendue pour deux ions Mn^{III} isolés ($\chi T = 6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $S = 2$ et $g = 2$). Le produit χT varie peu jusqu'à 50 K, puis diminue fortement pour des températures inférieures à 50 K jusqu'à atteindre une valeur de $2.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 1.8 K.

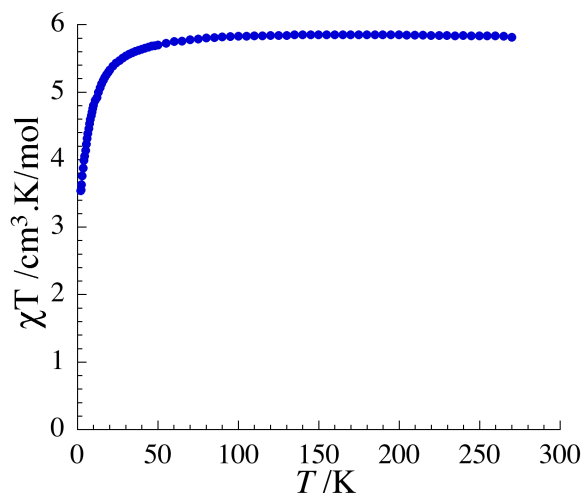
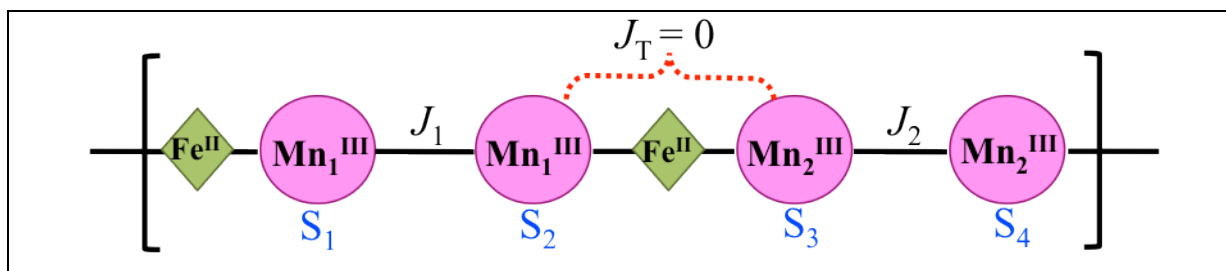


Figure IV.49 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 Oe de $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

La décroissance du produit χT avec la diminution de la température est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques dans le composé auxquelles s'ajoute éventuellement l'anisotropie des ions Mn^{III} et les interactions interchaines à basse température. En raison de la structure compliquée de la chaîne avec deux dimères structuralement très différents, il n'existe pas de modèles simples pour interpréter ces données magnétiques. Différentes approches ont donc été utilisées pour déterminer les interactions au sein de la chaîne. Les expressions générales de la susceptibilité magnétique ont été déduites par Claude Coulon, en s'inspirant des travaux de Fisher.^{9b,c}

Dans un premier temps, les données ont été paramétrées en prenant en compte deux types de dimères dans la chaîne (**modèle a**). Les dimères sont isolés dans la chaîne par les ions $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}$ ($S = 0$).



$$H = -2J_1 S_1 \cdot S_2 - 2J_2 S_3 \cdot S_4 \quad \text{Equation 10}$$

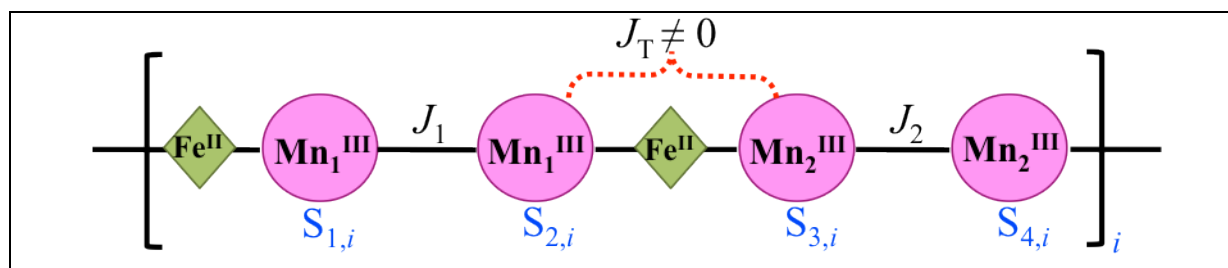
L'expression générale de la susceptibilité magnétique a ensuite été déduite à l'aide de la relation de Van Vleck⁷ :

$$\chi_T = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B T} \cdot (\chi_1 + \chi_2) / 2 \quad \text{Equation 11}$$

$$\chi_i = \frac{2\exp(2x_i) + 10\exp(6x_i) + 28\exp(12x_i) + 60\exp(20x_i)}{1 + 3\exp(2x_i) + 5\exp(6x_i) + 7\exp(12x_i) + 9\exp(20x_i)} ; \text{ avec } x_i = J_i/k_B T$$

Un paramétrage relativement correct des données expérimentales a pu être obtenu sur toute la gamme de température (Figure IV.50a, trait noir) avec les valeurs $J_1/k_B = + 0.034(2)$ K ; $J_2/k_B = - 1.026(5)$ K et $g = 1.98(2)$. Nous obtenons donc deux dimères, l'un avec une interaction ferromagnétique très faible, et l'autre une interaction antiferromagnétique. Ceci est en accord avec la littérature et des dimères de Mn^{III} possédant des couplages ferro^{1,19} ou antiferromagnétiques.²⁰

Nous avons ensuite utilisé un deuxième modèle à trois J qui tient compte en plus des interactions à travers l'ion Fe^{II} diamagnétique (*modèle b*).



$$H = -2J_T \sum_i (\vec{S}_{2,i} \cdot \vec{S}_{3,i} + \vec{S}_{4,i} + \vec{S}_{1,i+1}) - 2J_1 \sum_i \vec{S}_{1,i} \cdot \vec{S}_{2,i} - 2J_2 \sum_i \vec{S}_{3,i} \cdot \vec{S}_{4,i} \quad \text{Equation 12}$$

Ce modèle permet d'obtenir le paramétrage suivant : $J_1/k_B = + 0.019(4)$ K, $J_T/k_B = - 8.27(4) \times 10^{-5}$ K et $J_2/k_B = - 1.136(6)$ K, $g = 1.98(4)$ (Figure IV.50b, trait noir).

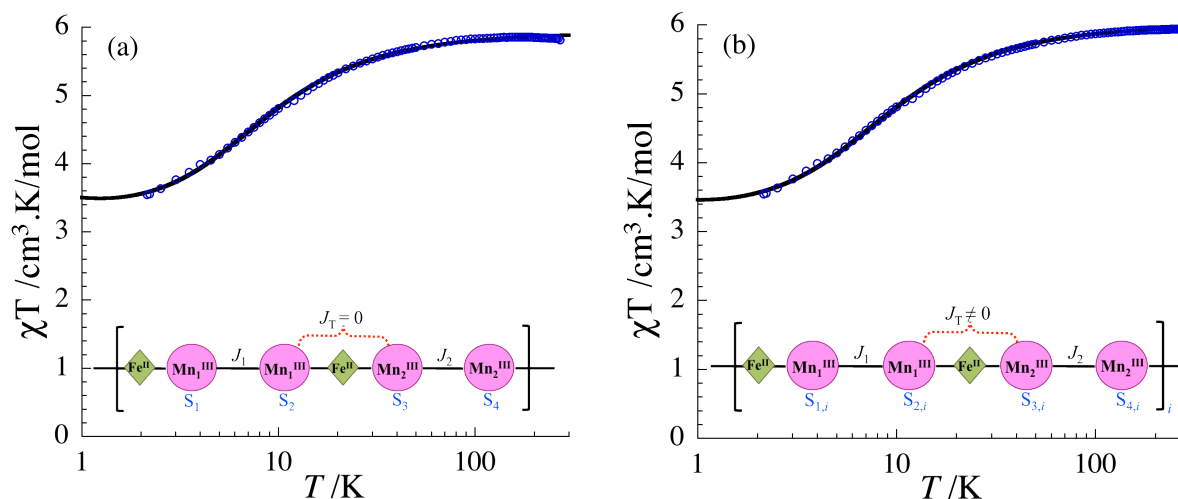


Figure IV.50 : Représentation de la variation de produit χT en fonction de la température du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**). a) Le trait plein noir représente le fit pour le modèle d'Heisenberg isotrope pour deux dimères différents ; b) Le trait plein noir représente le fit avec un modèle d'Heisenberg isotrope de chaîne de spins classique $S = 2$ à trois interactions magnétiques.

Les données obtenues ne tiennent pas compte de l'anisotropie caractéristique du Mn^{III} , donc les interactions déduites des deux modèles sont probablement sur-estimées. Cependant ce jeu de paramètres confirme les constantes de couplage du **modèle a** : une très faible interaction ferromagnétique dans un dimère, une interaction antiferromagnétique dans le second dimère et une interaction quasi nulle à travers les ions $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$. La valeur de J_T est assez faible dans le composé **12** alors que pour les chaînes **9** – **11** la même interaction n'est pas négligeable. Cette différence des interactions d'échange au sein de ces systèmes est vraisemblablement due aux différences structurales. Nous avons déjà constaté que la chaîne **12** a une forme zig-zag et donc des angles Mn - N - C égaux à $147.2(3)^\circ$ et $161.3(3)^\circ$ (Tableau IV.9), tandis que les trois autres chaînes **9** - **11** sont beaucoup plus linéaires avec des angles moyens Mn-NC de 173° (**9**), 170° (**10**) et 170° pour (**11**) (Tableau IV.8).

Grâce à la présence des faibles interactions ferromagnétiques dans cette chaîne nous pouvons attendre une relaxation lente de l'aimantation, caractéristique des dimères de Mn^{III} couplés ferromagnétiquement comme déjà observé dans le chapitre III, III.2.3.3.2 pour le composé **3**. Nous allons maintenant présenter les mesures magnétiques en mode ac du composé **12**.

IV.6.8. Relaxation lente de l'aimantation

Il est connu dans la littérature que dans le cas de dimères de Mn^{III} avec un état fondamental $S_T = 4$, la susceptibilité ac est dépendante de la température / fréquence induit par un comportement SMM.^{1,19} La chaîne de formule $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) est donc susceptible de présenter un comportement de type SMM à cause de la présence de dimères "ferromagnétiques". Nous avons donc mesuré la dynamique des propriétés magnétiques du composé. Des mesures de la susceptibilité ac en fonction de la température ont été effectuées de 1.8 K à 5 K en champ nul à différentes fréquences de 1 à 1500 Hz (Figure IV.51). Nous observons une susceptibilité

χ'' différente de zéro, assez faible et dépendante de la fréquence, ce qui suggère une relaxation lente de l'aimantation.

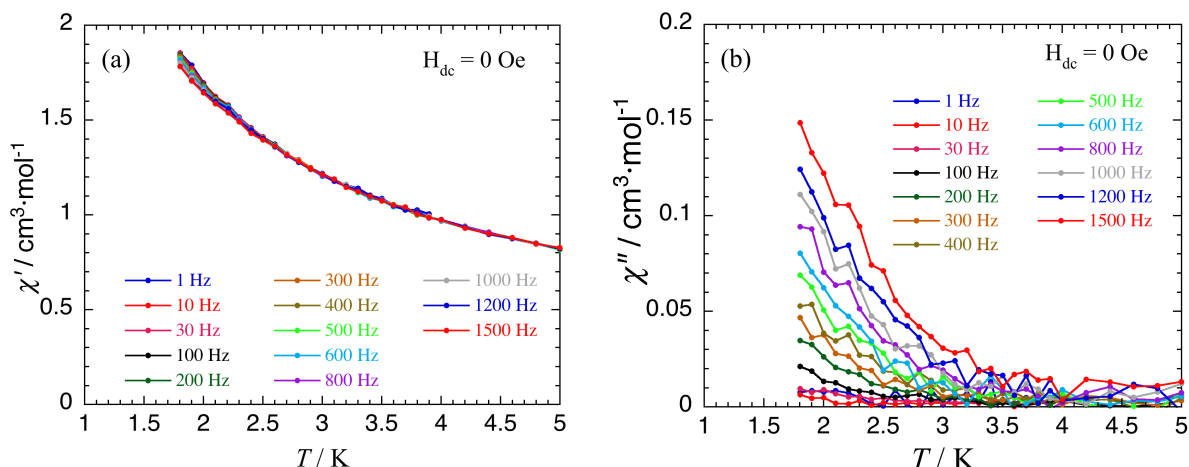


Figure IV.51 : Variation en fonction de la température à différentes fréquences (1 - 1500 Hz) sous un champ dc 0 Oe pour $T < 5$ K de a) la susceptibilité réelle χ' ; b) la susceptibilité imaginaire χ'' pour le composé **12**.

Cependant, en champ nul ($H_{dc} = 0$), le système relaxe trop rapidement, et donc le temps caractéristique τ du système ne peut pas être suivi en température avec des fréquences ac au-dessous de 1000 Hz. Cette relaxation rapide en champ nul est généralement induite par des effets tunnels quantiques caractéristiques des SMMs (chapitre I) comme cela a déjà été dans les dimères de $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]^{2+}$ dans le composé **3** du chapitre III, mais également dans des composés observés similaires dans la littérature.¹⁹

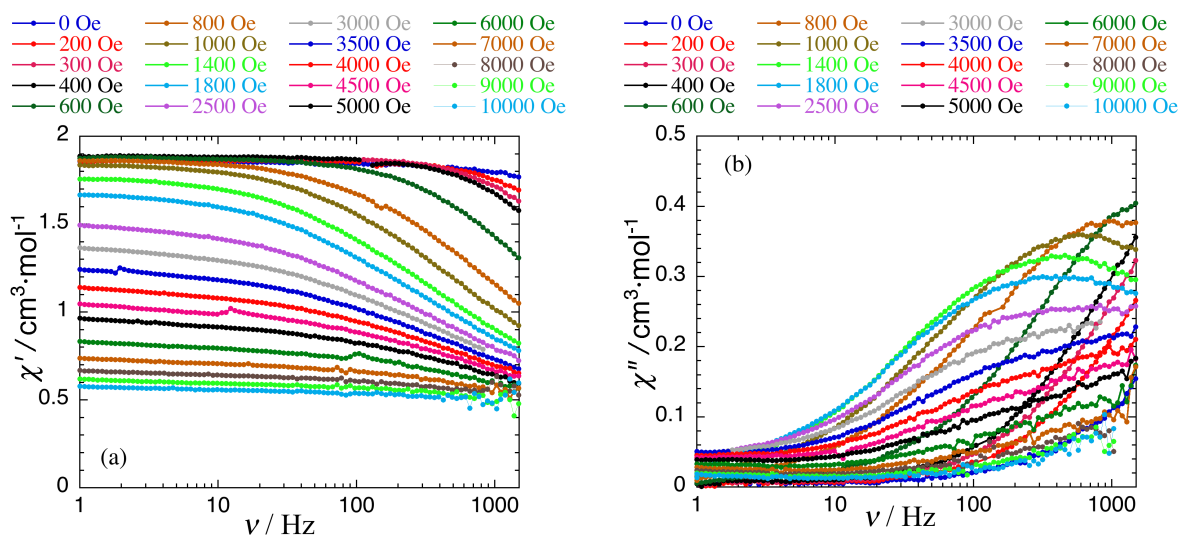


Figure IV.52 : Représentation en fonction de la fréquence sous différents champs magnétiques à 1.82 K de la dépendance a) de la susceptibilité réelle χ' ; b) de la susceptibilité imaginaire χ'' pour le composé **12**.

Afin, de trouver le champ « optimal » qui permettra de bien visualiser le phénomène de relaxation lente, il est commode de tracer la dépendance de la fréquence du maximum de χ'' en fonction du champ comme nous l'avons déjà fait au chapitre III.

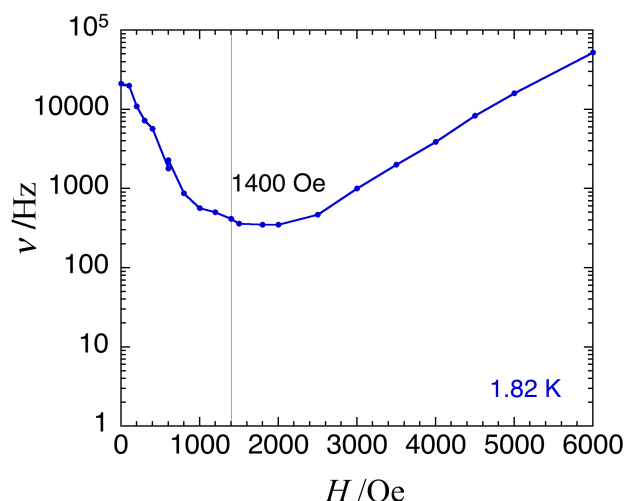


Figure IV.53 : Dépendance de la fréquence caractéristique en fonction du champ à 1.8 K pour le composé **12**.

Les points situés entre 1000 et 10^5 Hz ont été “scalés” par rapport aux données obtenues expérimentalement (Figure IV.52). Pour ce système, le champ optimal pour étudier le phénomène de relaxation est situé entre de 1400 et 1700 Oe (Figure IV.53).

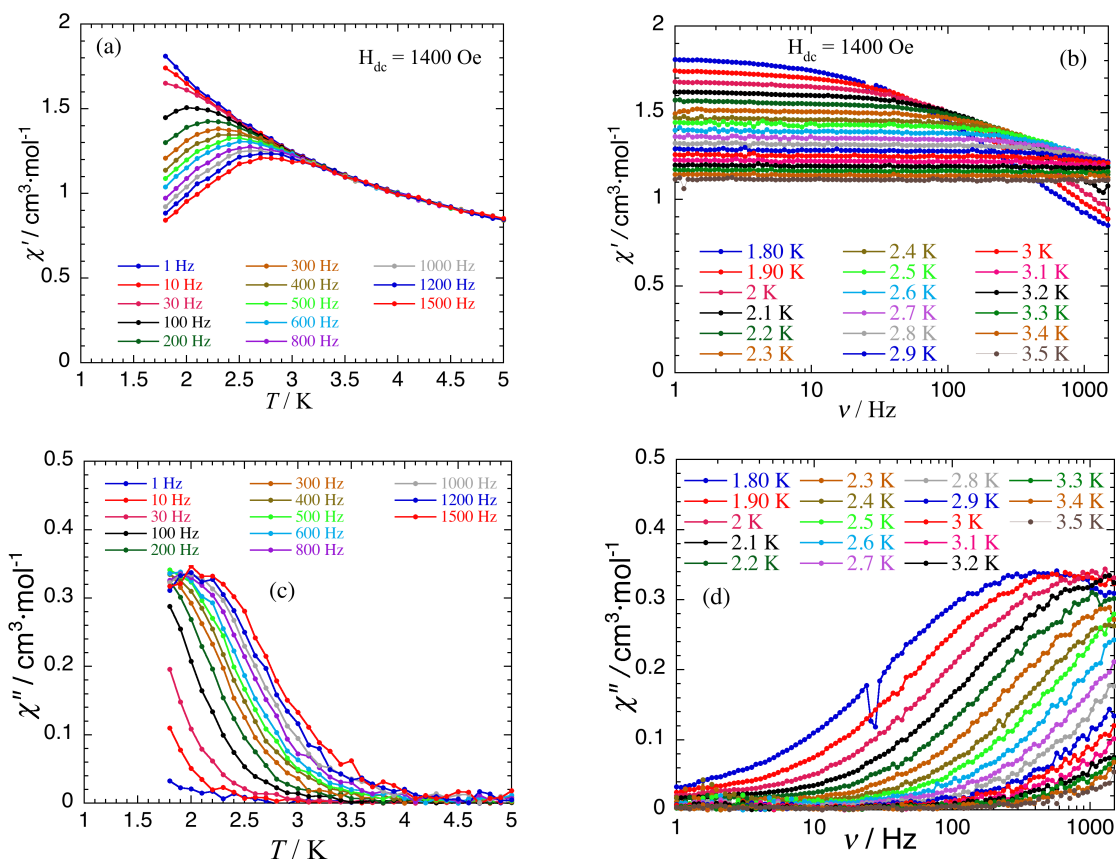


Figure IV.54 : Dépendance de la susceptibilité imaginaire χ' en fonction de a) la température à 1400 Oe de 1 à 1500 Hz ; b) la fréquence à 1400 Oe de 1.8 à 3.5 K ; Dépendance de la susceptibilité imaginaire χ'' en fonction de c) la température à 1400 Oe de 1 à 1500 Hz ; d) la fréquence à 1400 Oe de 1.8 à 3.5 K.

Ensuite, pour déterminer la variation thermique du temps de relaxation de l'aimantation de ce composé, nous avons étudié la susceptibilité imaginaire χ'' en fonction de la température à différentes

fréquences ou en fonction de la fréquence à différentes températures sous un champ de 1400 Oe.¹⁹ La Figure IV.54 montre l'apparition d'un maximum à basse température. Nous avons ensuite déterminé le temps de relaxation du système en trouvant la fréquence (ou la température) caractéristique du système à partir du maximum de χ'' en fonction de la fréquence ou en en fonction de la température (Figure IV.54), nous voyons des maxima pour certaines fréquences alors que pour les autres fréquences, les maxima sont probablement à plus basses températures ou à plus hautes fréquences. Aussi, nous avons "scalé" les courbes pour lesquelles on ne voit pas de maximum. La Figure IV.55 représente le temps de relaxation τ ($\tau = \frac{1}{2\pi\nu_{\max}}$) en fonction de $1/T$ en échelle semi-logarithmique.

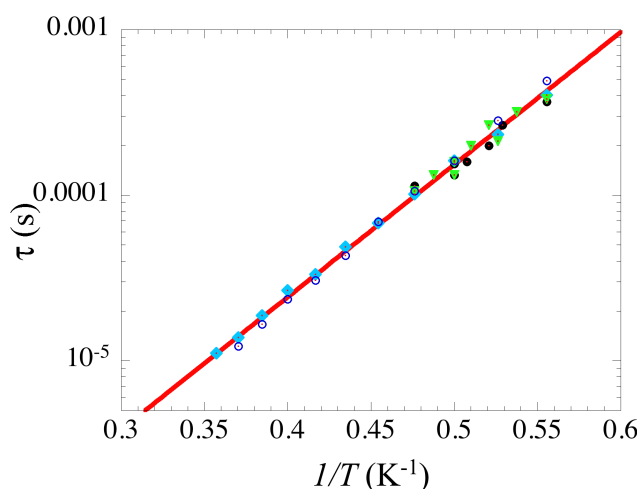


Figure IV.55 : Dépendance du temps de la relaxation τ en fonction de $1/T$. Les symboles correspondent respectivement à • - 1400 Oe (points noir); ◆ - 1400 Oe ("scalé") (points bleu claire); ▼ - 1700 Oe (points vert); ○ - 1700 Oe (points bleus). Le trait rouge représente le fit de la loi d'Arrhénius.

Les données expérimentales décrivent une droite, en accord avec une loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{\text{eff}}}{k_B T}\right)$. Le paramétrage des données expérimentales donne $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 18.4$ K et $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-8}$ s. Ces résultats sont également confirmés par les mesures réalisées à un champ de 1700 Oe. Cette énergie d'activation et τ_0 sont du même ordre de grandeur que les données obtenues dans le cas de dimères Mn^{III} SMMs décrits dans la littérature.^{1,19}

Pour conclure sur le composé **12** qui contient des unités dimères [Mn^{III}₂] connectées par une unité diamagnétique Fe^{II}_{BS}, les propriétés magnétiques ont été modélisées avec deux modèles : l'un avec deux paramètres d'interactions J_1 et J_2 correspondant aux interactions dans les dimères et le deuxième avec trois paramètres d'interactions J_1 , J_2 et J_T , ce dernier correspondant à une interaction à travers l'ion Fe^{II}_{BS}. Les jeux de paramètres obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Récapitulatif des données magnétiques concernant la chaîne **12**.

J_T/k_B (K)	J_1/k_B (K)	J_2/k_B (K)	g	
-8.27×10 ⁻⁵	0.019	-1.136	1.98	modèle a
	0.034	-1.026	1.98	modèle b

Nous avons obtenu dans les deux cas des valeurs cohérentes indiquant que les interactions antiferromagnétiques sont dominantes dans un des deux types de dimères tandis que de faibles

interactions ferromagnétiques sont présentes dans la deuxième unité dinucléaire. Les unités couplées ferromagnétiquement ont donné au composé un comportement caractéristique de SMM avec la présence d'une relaxation lente de l'aimantation à basse température. Nous avons aussi déterminé, pour **12** la barrière d'énergie $\Delta_{eff}/k_B = 18.4$ K et $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-8}$ s. Ces valeurs sont typiques d'unités $[Mn_2]$ SMM reportées dans la littérature.^{1,19}

IV.7. Bilan des propriétés magnétiques

Des mesures magnétiques ont été effectuées sur les neuf composés décrits dans ce chapitre de thèse. A ce jour, à notre connaissance, peu d'exemples de composés hétéronucléaires type Mn^{III} -NC- Fe^{II} ont été reportés dans la littérature.²¹ Nous pouvons cependant tirer quelques conclusions sur les propriétés magnétiques de cette famille.

Commençons d'abord par les composés où les unités $[Mn^{III}(BS)]^+$ sont connectées par un lien diamagnétique Fe^{II}_{BS} , c'est-à-dire le composé **4** et les chaînes **9**, **10** et **11**. Les études magnétiques du complexe dinucléaire **4** ont donné une valeur de D_{Mn}/k_B de - 5.4 K caractéristique du centre Mn^{III} dans le monomère $[Mn^{III}(\text{saltmen})]^+$ et une faible constante de couplage $zJ'/k_B = - 0.03$ K, indiquant des interactions antiferromagnétiques entre les ions Mn^{III} au sein du matériau.

En ce qui concerne les chaînes **9**, **10** et **11**, l'enchaînement des ions est similaire dans les trois composés avec des angles Mn-N-C et Fe-C-N proches de 170°. Les constantes de couplage obtenues ont pour ces raisons des valeurs très similaires $J'/k_B = - 0.10$ K ($g = 1.95$), $J'/k_B = - 0.09$ K ($g = 2.06$), $J'/k_B = - 0.13$ K et $g = 2.09$ pour les systèmes unidimensionnels **9**, **10** et **11**, respectivement avec une valeur de l'anisotropie fixée à $D_{Mn}/k_B = - 5$ K.

Concernant la chaîne **12** composée d'unités dimères $[Mn^{III}(\text{saltmen})_2]^{2+}$ associées à un lien diamagnétique Fe^{II}_{BS} , on observe deux types d'interactions dans les deux unités $[Mn_2^{III}]$ présentes dans la chaîne : une interaction faible et ferromagnétique et une autre interaction antiferromagnétique plus forte que la première. Les études réalisées sous champ de 1400 Oe montrent une relaxation lente, assimilée à un comportement SMM.^{19a} Cette relaxation provient de l'unité dimère ferromagnétique ($S_T = 4$) puisque l'autre unité dimère a un état fondamental diamagnétique à cause de l'interaction antiferromagnétique entre les ions Mn^{III} .

Terminons ce bilan par les composés **5**, **6** et **7**, **8** où les unités de $[Mn^{III}(\text{saltmen})]^+$ sont connectées par un lien paramagnétique Fe^{II}_{HS} . Ces quatre systèmes présentent tous des interactions antiferromagnétiques (Tableau IV.11) entre les ions Mn^{III} et Fe^{II} via les ponts CN^- . Rappelons que les structures des composés **5** et **6** sont proches (trimère), de même pour **7** et **8** (chaînes). Nous pouvons donc essayer de faire une corrélation structure - propriétés.

Tableau IV.11 : Récapitulatif des données magnétiques concernant la chaîne **5 - 8**.

Composé	Precurseur Fe^{II}	Constante de couplage	Mn-N-C°
Trimère 5	$[FeLN_3(CN)_2]$	$J/k_B = - 0.93$ K	163.5
Trimère 6	$[FeLN_3O_2(CN)_2]$	$J/k_B = - 0.40$ K	163.4
Chaîne 7	$[FeLN_5(CN)_2]$	$J/k_B = - 1.55$ K	158.7
Chaîne 8	$[FeLN_3O_2(CN)_2]$	$J/k_B = - 1.08$ K	155.7

De ce tableau nous observons deux points importants. D'une part les paramètres d'interactions J/k_B sont toujours plus grand dans la famille LN₅ (composés **5**, **7** comparés aux composés **6**, **8**). D'autre part, dans une famille donnée plus l'angle Mn-N-C est grand plus $|J/k_B|$ est faible.

Concernant la chaîne **7**, elle reste la plus intéressante, car elle montre à basse température un ordre antiferromagnétique suivi d'une relaxation lente de l'aimantation. Ce comportement n'a été que très rarement observé pour un système "canté".

Les systèmes comportant des ions Fe^{II} à l'état bas spin à température ambiante peuvent de plus présenter des propriétés photomagnétiques intéressantes. Nous avons donc étudié les propriétés magnétiques de ces composés sous irradiation lumineuse et les résultats obtenus sont discutés dans le paragraphe suivant.

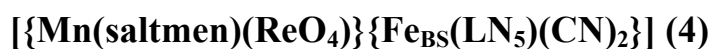
IV.8. Propriétés photomagnétiques 4, 9 - 12

Le principe des mesures photomagnétiques consiste :

- à enregistrer les modifications éventuelles des propriétés magnétiques d'un matériau avant et après irradiation lumineuse à basse température,
- mais également à suivre l'évolution du signal magnétique au cours de la photo-excitation.

Rappelons que seuls les systèmes $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}]$ (**4**), $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$ (**10**), $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ReO}_4)$ (**11**) et $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) qui possèdent des ions Fe^{II} à l'état BS ont montré des réponses photo-induites en réflectivité optique. Nous avons donc uniquement étudié ces composés en photomagnétisme. D'une manière générale, les mesures photomagnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à une vitesse de balayage de la température de 0.35 K min⁻¹ pour tous les échantillons. L'irradiation lumineuse a été produite à l'aide d'une fibre optique (source) connectée soit à la lampe Leica (lumière blanche) soit à des diodes qui permettent d'accéder pour notre étude aux longueurs d'onde de 466 et 539 nm. Pour la longueur d'onde de 850 nm, nous avons adapté un filtre passe-bande à la lampe Leica. Les expériences ont été effectuées sur des échantillons cristallins broyés de très faible masse (2 à 3 mg sont suffisants).

IV.8.1. Propriétés photomagnétiques du composé dinucléaire



Nous avons tenté d'irradier le composé **4** à différentes longueurs d'onde (466 et 539 nm) et aussi avec une lumière blanche mais nous n'avons observé que de très faibles changements sur les

propriétés magnétiques. Par rapport au précurseur de Fe^{II} (chapitre II, Figure 24), le comportement optique et photomagnétique de ce dimère suggère des phénomènes photo-induits localisés probablement en surface. En conclusion, ce composé n'est pas photomagnétique. Cette perte du comportement photomagnétique peut s'interpréter par la présence de deux ligands CN différents (un coordiné et l'autre non coordiné) qui pourrait placer l'état HS à trop haute énergie pour être peuplé par énergie lumineuse.

IV.8.2. Comportement photomagnétique de trois chaines

Mn^{III}-Fe^{II}_{BS} (9 – 11)

Ces trois systèmes unidimensionnels **9**, **10** et **11** possèdent des arrangements cristallographiques proches avec une forte similitude dans la construction des chaines (Mn^{III}-Fe^{II}_{BS}). Pour rappel, les composés **9** et **10** diffèrent par le ligand (LN₅ et LN₃O₂) autour de l'ion Fe^{II}, tandis que **9** et **11** diffèrent par le contre-anion ClO₄ ou ReO₄.

Dans la suite, nous décrirons en parallèle les propriétés des composé **9**, **10** et **11** (pour lesquels les mêmes procédures ont été appliquées lors des mesures). Les études magnétiques avant irradiation des composés (**9 – 11**) sont représentées en bleu sur la Figure IV.56. Dans un premier temps, les échantillons ont été irradiés avec une lumière verte (539 nm, 3 mW/cm²) à 5 K pendant 24 heures.

La Figure IV.56a montre les courbes $\chi T = f(T)$ avant irradiation et après irradiation pour le composé **9**. En dessous de 20 K, les valeurs de χT après irradiation sont inférieures à celles avant irradiation, puis passent au dessus pour atteindre un maximum à 3 cm³ mol⁻¹ K ($T = 35$ K) puis diminuent à nouveau pour rejoindre la courbe avant irradiation à 100 K. Le système après photoexcitation revient vers 100 K à l'état fondamental, la courbe verte étant alors parfaitement superposable avec la courbe bleue. Un état induit par irradiation avec des propriétés magnétiques différentes de l'état initial est observable en dessous de 100 K (pour des vitesses de balayage en température de l'ordre de 0.35 K/min). À basse température, quand la relaxation est suffisamment lente en comparaison du temps caractéristique de l'expérience ($T < 30$ K), le produit χT après irradiation décroît quand la température diminue, suggérant des interactions antiferromagnétiques entre Mn^{III} et Fe^{II} (Figure IV.56(a, c et e encart)).

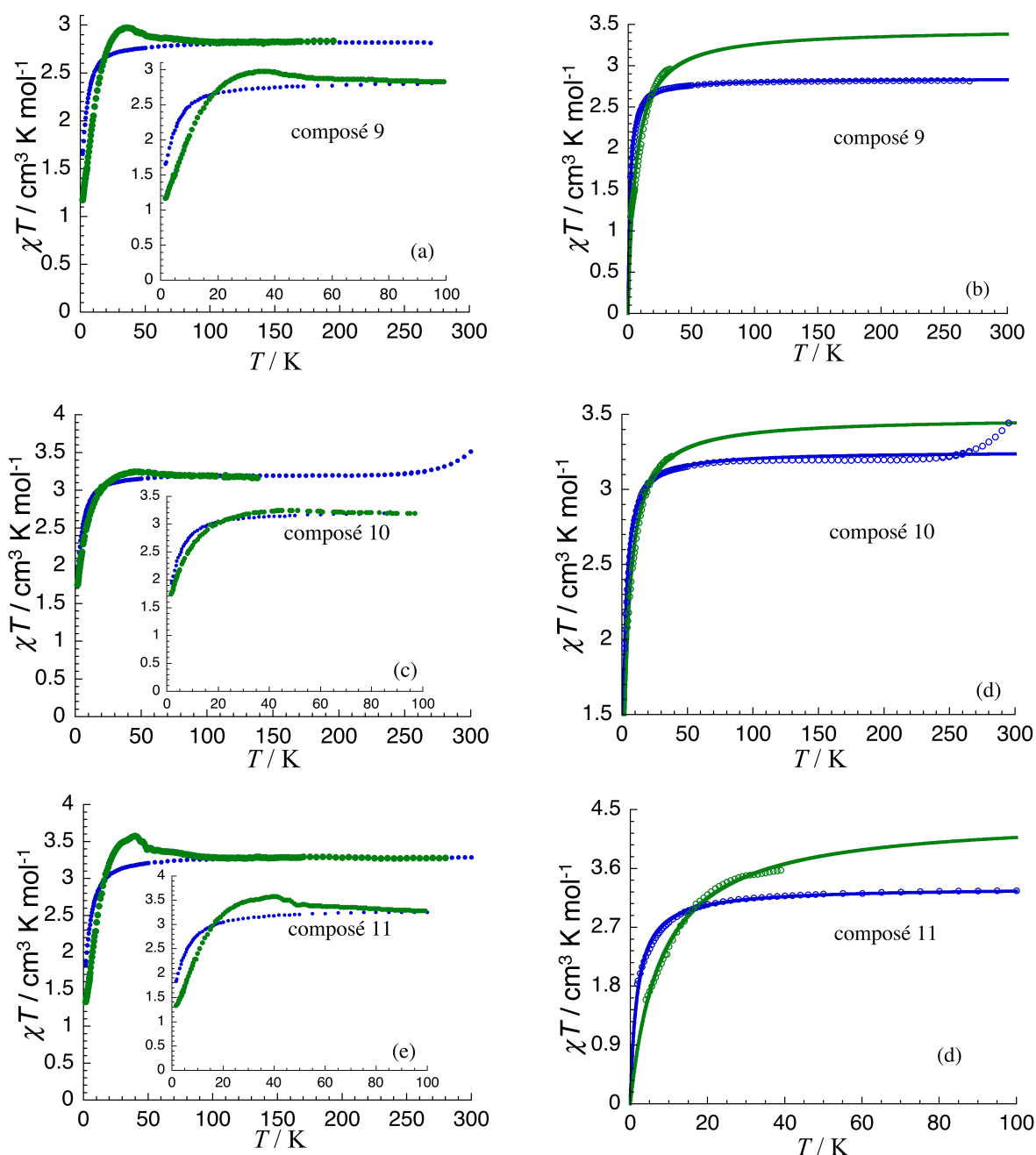


Figure IV.56 : Représentation de $\chi T = f(T)$ à 1 T, (a) avant irradiation • (bleu) et après irradiation • (vert) ($\lambda = 539$ nm, 3 mW/cm² à 5 K) et en encart est représenté le zoom de la partie modifiée par la lumière, (b) données expérimentales χT en fonction de T (0.35 K min⁻¹); b) courbes expérimentales (○) et calculées (—) avec la loi de Curie –Weiss du produit χT en fonction de la température ; alors que la courbe en bleu représente les données expérimentales et calculées avant irradiation du composé **9** ; c) ; d) pour le composé **10** ; e) ; f) pour le composé **11**.

Les données magnétiques après photoexcitation de 2 K à 30 K ont été extrapolées à l'aide d'une loi de Curie-Weiss ($\chi = \frac{C}{T - \theta}$), tracée jusqu'à 300 K comme le montre les Figures 57b, d et f. Les valeurs de la constante de Curie déduites des ces extrapolations sont 3.4, 3.5 et 4.4 cm³ K mol⁻¹ (Figure IV.56(b, d et f)) pour les composés **9**, **10** et **11**, respectivement en accord avec les données de réflectivité optique. Ces modifications de susceptibilité magnétique des matériaux sous irradiation verte s'interprètent par la photoconversion d'une partie des centres Fe^{II}_{BS} diamagnétiques en Fe^{II}_{HS}

paramagnétiques de spin $S = 2$. La formation par irradiation de ces centres $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ paramagnétiques génère de nouvelles interactions antiferromagnétiques plus grandes entre les ions Mn^{III} et $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ photoinduits dans les composés (voir la différence de la constante de couplage $\theta_{\text{Curie-Weiss}}$ dans le Tableau IV.12), ceci explique la diminution de χT à basse température plus importante par rapport aux composés non irradiés.

Ces interactions sont de nature antiferromagnétiques en accord avec celles trouvées dans les chaînes **7** et **8**.

Tableau IV.12 : Récapitulatif des données magnétiques ajustées avec la loi Curie-Weiss pour les composés **9** – **11**.

	Composé 9		Composé 10		Composé 11	
	avant $h\nu$	après $h\nu$	avant $h\nu$	après $h\nu$	avant $h\nu$	après $h\nu$
θ (K)	1.5	5.8	1.5	3.1	1.8	7.9
C cm ³ K mol ⁻¹	2.8	3.4	3.3	3.5	3.3	4.4
%	~ 20		~ 8		~ 36	

Ainsi, à l'aide de constantes de Curie nous pouvons estimer le pourcentage de sites Fe^{II} qui passent de l'état BS à HS en utilisant l'équation suivant :

$$\% = \frac{C_{\text{après } h\nu}^{300\text{K}} - C_{\text{avant } h\nu}^{300\text{K}}}{C_{\text{théor. après } h\nu}^{300\text{K}} - C_{\text{avant } h\nu}^{300\text{K}}} \quad \text{Equation 13}$$

On trouve les valeurs de : 20,8 et 36 % (Tableau IV.12), respectivement pour les chaînes **9** – **11**. Comme observé en réflectivité, la chaîne **10** est celle qui présente le taux de conversion le plus faible (Figure IV.57b).

En conclusion, l'irradiation dans le vert ($\lambda = 539$ nm, pendant 10 à 15 heures à 5 K) conduit à une transformation partielle des sites Fe à partir d'un état BS en état HS photo-induit pour les trois composés unidimensionnels.

Ensuite, nous avons démontré que cet état métastable HS photo-induit pouvait être reconverti à 5 K en état BS pour l'ion Fe^{II} par irradiation à $\lambda = 830$ nm (0.11 mW/cm², 10 heures) par un effet *reverse-LIESST* (voir chapitre I), (Figure IV.57(a, b et c)). Nous avons réalisé plusieurs cycles consécutifs pour montrer la réversibilité du phénomène. Ces cycles confirment bien la nature antiferromagnétique de l'interaction Mn^{III} - $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ car le produit χT décroît systématiquement à 5 K lors des phases d'excitation (Figure IV.57).

Des études sous irradiation avec la lumière blanche (1 mW/cm²) ont été réalisées mais nous n'avons alors observé que de faibles (voire très faibles) modifications des propriétés magnétiques. Nous avons aussi suivi l'évolution de la susceptibilité magnétique des composés sous une irradiation lumineuse bleue ($\lambda = 466$ nm, 1 mW/cm², environ 15 heures) (Figure IV.57).

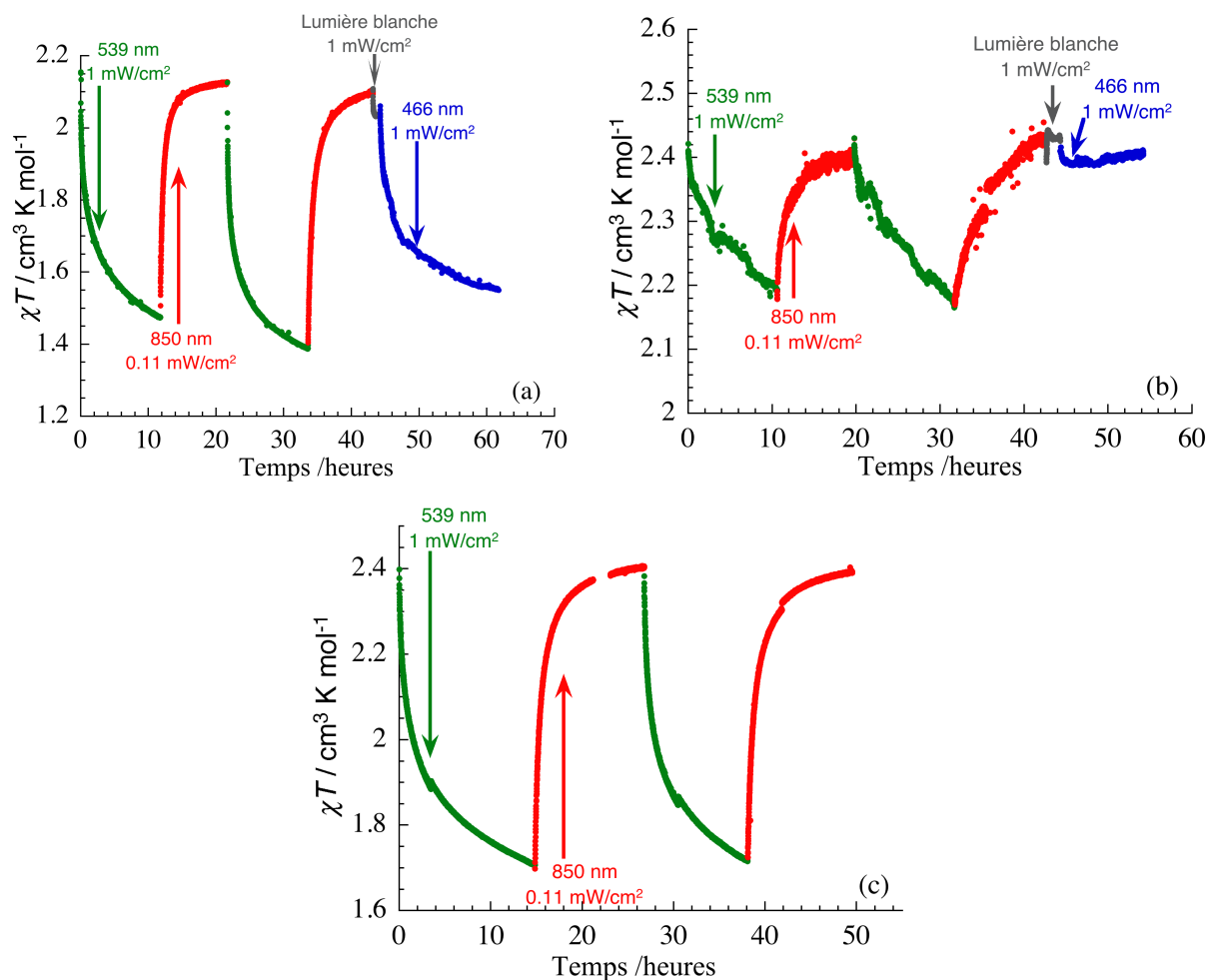


Figure IV.57 : Représentation de l'évolution du produit χT à 1 T à 5 K du composé **9** au cours de plusieurs cycles de photoirradiation : excitation (courbe en vert) BS $\rightarrow$ HS avec une diode lumière verte à $\lambda = 539$ nm pendant 10 heures suivie d'un cycle de désexcitation (courbe rouge) HS $\rightarrow$ BS à $\lambda = 830$ nm pendant 10 heures et enfin une irradiation avec la lumière blanche (courbe gris) pendant 20 minutes puis l'excitation (courbe bleu) avec la lumière bleue ($\lambda = 466$ nm) pendant environ 15 heures; b) pour le composé **10** et c) pour le composé **11**.

L'irradiation avec cette longueur d'onde est un peu moins efficace par rapport à la lumière verte. Ces cycles montrent que les phénomènes photo-induits sont bien réversibles avec la lumière et reproductibles.

IV.8.3. Propriétés photomagnétiques de la chaîne 12

Les propriétés magnétiques du composé **12** sans photo-excitation sont rappelées sur la Figure IV.58a courbe bleue. La constante de Curie vaut $C = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K. L'échantillon a été irradié dans un premier temps avec une lumière verte (539 nm, 3 mW/cm²) à 5 K pendant 24 heures comme les composés précédents. On a ainsi trouvé que 10 heures sont suffisantes pour atteindre cet état. La Figure IV.58a montre des différences significatives entre les courbes $\chi T = f(T)$ avant irradiation et après irradiation. Les variations de χT après irradiation sont proches de celles des autres composés : c'est-à-dire quand la température monte, on observe d'abord une croissance puis une

décroissance faisant apparaître un maximum à $T = 40$ K avec $\chi T_{max} = 6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. On peut observer que le système revient à son état initial à 50 K (pour des vitesses de balayage en température de 0.35 K min^{-1}). A partir de 50 K, la courbe verte est alors parfaitement superposable avec la courbe bleue (Figure IV.58a).

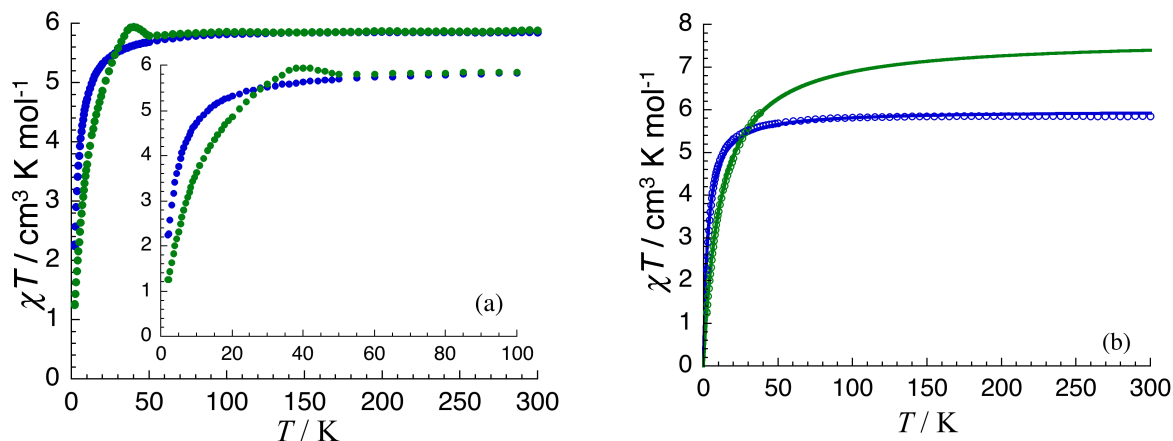


Figure IV.58 : Représentation de $\chi T = f(T)$ du composé **12** à 1 T, avant irradiation • et après irradiation • ($\lambda = 539 \text{ nm}$, 4.3 mW/cm^2 à 5 K) : a) données expérimentales χT en fonction de T (0.35 K min^{-1}); b) courbes expérimentales (○) et calculée (—) avec la loi de Curie-Weiss du produit χT en fonction de la température; alors que la courbe en bleu représente les données expérimentales et calculées avant irradiation.

Les données magnétiques après photoexcitation ont été à nouveau analysées avec la loi de Curie-Weiss (Figure IV.58b). Nous obtenons une valeur de $C = 7.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figure IV.58b). Le pourcentage de sites convertis $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ est d'environ 53 % en utilisant l'équation 13. En dessous de 40 K, l'augmentation de χT quand la température monte a la même origine que dans le cas des chaînes décrites précédemment, à savoir un couplage antiferromagnétique entre les sites Mn^{III} et les sites $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ photo-induits. Entre 40 et 50 K, on observe la relaxation des sites HS photo-induits en sites BS. Remarquons que ce composé est, parmi tous nos systèmes photomagnétiques, celui qui présente le taux de photo-conversion le plus élevé.

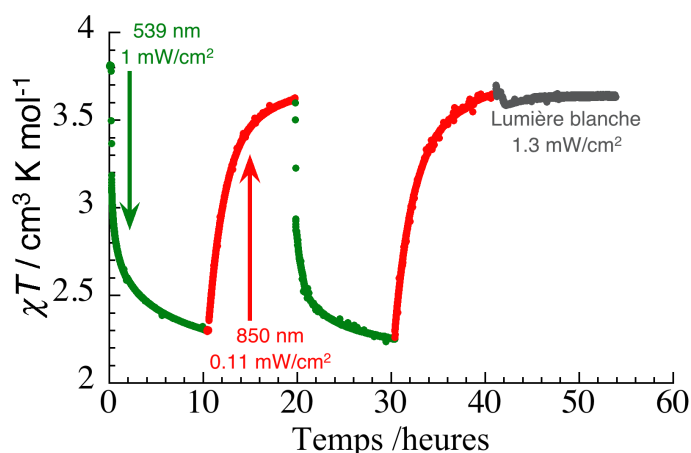


Figure IV.59 : Représentation de l'évolution du produit χT pour le composé **12** au cours de différents cycles de photoirradiation : excitation (courbe vert) BS $\rightarrow$ HS avec une lumière verte à $\lambda = 539 \text{ nm}$ pendant 10 heures suivie d'un cycle de désexcitation (courbe rouge) HS $\rightarrow$ BS à $\lambda = 850 \text{ nm}$ pendant 10 heures et enfin une irradiation avec la lumière blanche (courbe gris) pendant 18 heures à 5 K.

En parallèle, nous avons montré que cet état métastable HS photo-induit pouvait être reconverti à l'état initial $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ par irradiation à 5 K à une longueur d'onde de 830 nm (0.11 mW/cm^2 pendant 10 heures). Nous avons ainsi réalisé deux cycles successifs (Figure IV.59) pour montrer la réversibilité et la reproductibilité du phénomène.

Nous avons également réalisé une étude photomagnétique avec irradiation en lumière blanche pendant 18 heures (1.3 mW/cm^2) et de très faibles modifications magnétiques ont été observées comme le montre la courbe gris sur la Figure IV.59.

Des mesures de la susceptibilité magnétique ac après irradiation verte ont été tentées, mais malheureusement aucun signal n'a été observé. La nature antiferromagnétique des interactions créées par irradiation lumineuse ainsi que la faible quantité d'échantillon utilisé (2.29 mg) conduisent dans les deux cas à un signal ac très faible qui, même s'il était présent, serait difficile à mesurer avec notre dispositif expérimental.

IV.9. Bilan des propriétés photomagnétiques

Nous avons vu au cours de cette étude des propriétés photomagnétiques que les systèmes ayant un enchainement $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ (chaines **9** - **12**) montrent des comportements photo-induits lors d'une irradiation à 5 K.

Nous montrons que les unités $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ restent photomagnétiques même quand elles sont liées à d'autres complexes. La modification des propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse est fortement corrélée aux structures cristallines des composés. En effet, le seul système moléculaire contenant l'ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ (composé **4**) s'est révélé non photomagnétique. Il est intéressant de noter également que la topologie du système influence les comportements photo-induits des composés **4**, **9** – **12**. En effet, il semble que la température de relaxation soit corrélée à l'angle de la chaîne ; ainsi, quand la chaîne est linéaire, la température de processus de relaxation est autour de 100 K, tandis que pour la chaîne **12** (ondulée), la relaxation est observée vers 50 K. Si on compare les études photomagnétiques avec l'étude de réflectivité optique sur les composés **4**, **9** – **12**, nous remarquons des réponses photo-induites similaires.

Le choix de la longueur d'onde pour induire ces phénomènes photo-induites, c'est-à-dire pouvoir photoinduire l'état HS de l'ion Fe^{II} est également important. Nous avons aussi constaté qu'une lumière verte permet de photoinduire la conversion $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$, alors que la lumière rouge permet la conversion inverse $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence de nouvelles interactions de nature antiferromagnétique dans l'état photo-induit entre les moments magnétiques des centres métalliques Mn^{III} et Fe^{II} comme illustré dans le schéma de la Figure IV.60.

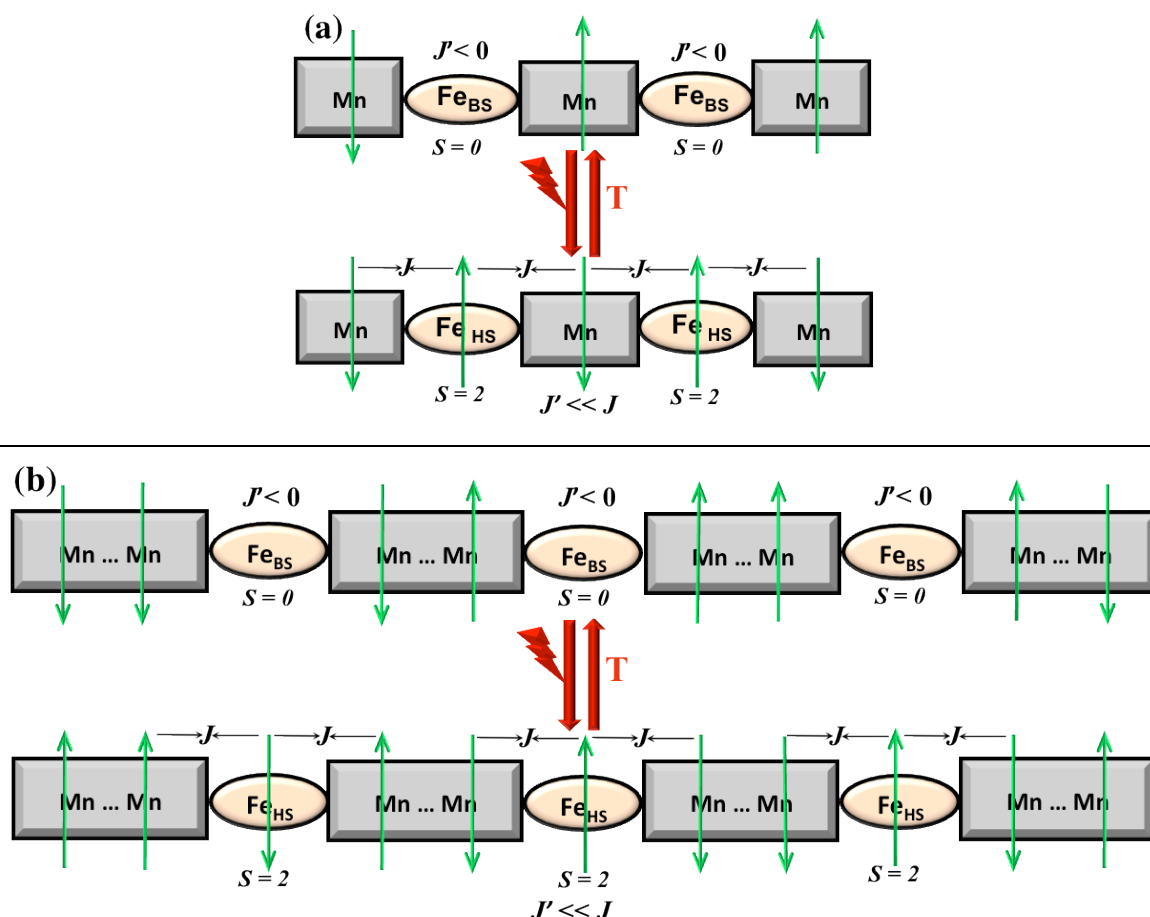


Figure IV.60 : Schéma d'illustration d'une chaîne photomagnétique : (a) cas des chaînes 9 – 11 ; (b) cas de la chaîne 12).

IV.10. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre IV, nous avons présenté la synthèse, les études structurales, optiques et magnétiques de neuf nouveaux composés associant les liens photocommutables $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ avec les complexes de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$. Des expériences de photomagnétisme ont également été décrites dans le cas des composés comportant des centres $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$.

Pour la première fois des précurseurs à conversion de spin ont pu être connectés à des complexes de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]$ pour obtenir des matériaux dont certains présentent des propriétés magnétiques et photomagnétiques intéressantes. Le seul exemple de composé photomagnétique connu dans la littérature où les ions Fe^{II} sont connectés par des ions Mn^{II} est décrit dans le travail de Hayami et al.²² (voir chapitre II), mais dans ce cas la structure cristalline n'a pas pu être résolue. De même, il existe des exemples dans lesquels les complexes de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ sont connectés à des composés photo-actifs.^{21,23} Malheureusement, la photoactivité dans les systèmes finaux n'a pas pu être préservée.^{21a} Le même résultat négatif a été observé sur les composés décrits dans le chapitre III.²⁴ Les composés décrits dans ce chapitre sont donc très originaux.

L'optimisation des conditions expérimentales a permis de cristalliser des systèmes hétéronucléaires : un composé dinucléaire (**4**), deux composés trinucéaires (**5** et **6**), cinq systèmes unidimensionnels à base de monomères de Mn^{III} (**7**, **8**, **9**, **10** et **11**) et une chaîne à base de dimères de Mn^{III} (**12**) dont certains sont photomagnétiques (**4**, **9** - **12**).

Au cours de ces travaux, nous avons remarqué le rôle très important de l'ordre d'addition des réactifs, et de la nature des contre ions qui permettent de prévoir l'obtention de composés moléculaires or unidimensionnels. Nous avons vu également qu'un diagnostic de l'état de spin de l'ion Fe^{II} était possible grâce à la couleur des solutions et des cristaux. Cette étude a aussi mis en évidence l'influence du ligand autour des sites métalliques. Par exemple les ligands 5-MeO-saltmen autour de l'ion Mn^{III} favorisent la formation de systèmes unidimensionnels avec une linéarité proche de 180° (chaines **9** - **11**), tandis que le ligand saltmen conduit à la formation des composés avec un arrangement structural ondulé (**4**, **5**, **6** et **7**, **8**, **12**). Nous avons également remarqué que la qualité des structures cristallographiques dépend énormément du ligand BS utilisé (saltmen ou 5-MeO-saltmen). Plus les chaînes sont linéaires, plus les structures sont désordonnées au niveau des ligands LN₅ et LN₃O₂. Un des moyens pour empêcher ces désordres serait probablement de fonctionnaliser le ligand macrocyclique autour de l'ion de Fe^{II}, dans la position *para* du réactif 2,6-diacétylpyridine utilisé pour synthétiser in-situ les complexes de Fe^{II} dans le but de favoriser des liaisons faibles entre les chaînes et ainsi bloquer les ligands afin d'éviter les désordres.

Rappelons que le but de ces travaux était d'obtenir des systèmes unidimensionnels à base de dimères [Mn₂(BS)₂]⁺ mais comme nous l'avons vu il est difficile de conserver ces entités dans le composé final, sans doute à cause des équilibres entre les formes monomères et dimères existant en solution.²⁵ Nous avons néanmoins pu atteindre cet objectif avec le précurseur de [Mn^{III}(saltmen)(H₂O)]⁺. Par conséquent les propriétés de molécules-aimants liées à la présence de dimères de Mn^{III} sont perdues dans la plupart des systèmes, sauf dans le cas de la chaîne **12**. Cependant la structure très ondulée de la chaîne **12** fait que un des dimères est couplé antiferromagnétique et que les interactions entre unités dimères sont très faibles. Le composé **12** n'est donc pas une chaîne-aimant.

Le système unidimensionnel **7** a aussi présenté un comportement magnétique très intéressant avec une transition de phase vers un état ordonné antiferromagnétique suivie d'une relaxation lente de l'aimantation à basse température. Les propriétés de ce composé sont encore en cours d'étude, mais nous avons déjà mis en évidence un nouveau type d'aimant construits à partir de chaînes antiferromagnétiques.

D'autre part, les composés **4**, **9**, **10**, **11** et **12** (Mn^{III} - Fe^{II}_{BS}) ont révélé des comportements photomagnétiques sous irradiation à basse température. Les unités de Fe^{II} présentes dans ces composés sont diamagnétiques à température ambiante et passent à un état paramagnétique (*S* = 2) sous irradiation à 5 K, générant un couplage antiferromagnétique avec les unités voisines de Mn^{III}.

D'après nos études magnétiques et photomagnétiques, nous avons observé que la constante de couplage $Mn^{III}-Fe^{II}_{HS}$ est assez faible et antiferromagnétique. Ceci montre que les spins de Mn^{III} et de Fe^{II}_{HS} tous deux égaux à 2 se compensent et dans le cas d'un composé à stœchiométrie $1Mn^{III} : 1Fe^{II}$ en alternance, on obtiendra un système à état fondamental $S = 0$.

Par conséquent, une perspective intéressante serait d'obtenir une chaîne linéaire $2Mn^{III} : 1Fe^{II}$ en jouant sur les ligands. Des travaux sont en actuellement cours au laboratoire.

IV.11. Partie expérimentale

IV.11.2. Synthèses et cristallisation

Tous les produits chimiques et réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire. Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées en conditions anaérobiques en boîte à gants dans les conditions de température et de pression du laboratoire, quelle que soit le saison.

IV.11.2.1. $\{[Mn(saltmen)(ReO_4)]\{Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2\}\}$ (4)

Dans un bécher, 0.06 g (0.165 mmol) de $[Fe(LN_5)(CN)_2] \cdot H_2O$ sont dissous dans 4 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.096 g (0.165 mmol) de $[Mn(saltmen)](ReO_4)$ solubilisé dans 8 mL de méthanol, sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange marron foncé est agité pendant trois heures (en fermant le bécher). La solution est ensuite filtrée puis 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ce tube est introduit dans un flacon contenant 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux marron foncé apparaissent au bout d'un jour. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés avec du méthanol froid. 0.75 g de cristaux de $\{[Mn(saltmen)(ReO_4)]\{Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2\}\}$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 45 %.

Analyses élémentaires en % pour $C_{37}H_{45}FeMnN_9O_6Re$ (1008.81 g.mol⁻¹) : calculées : C 44.05, N 12.50, H 4.50; expérimentales : C 43.60, N 12.08, H 4.50.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm⁻¹) : $\bar{\nu}_{N-H}$ 3425, $\bar{\nu}_{C-H}$ 2922, $\bar{\nu}_{C=H}$ 2089, $\bar{\nu}_{C=H}$ 1602, $\bar{\nu}_{C-C}$ 1539, $\bar{\nu}_{C-O}$ 1306, $\bar{\nu}_{Re-O}$ 908.

IV.11.2.2. $\{[Mn(saltmen)]_2\{Fe_{HS}(LN_5)(CN)_2\}\}(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ (5)

Dans un bécher, 0.15 g (0.15 mmol) de $[Mn(saltmen)(H_2O)](ClO_4)$ sont dissous dans 8 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.06 g (0.165 mmol) de $[Fe(LN_5)(CN)_2] \cdot H_2O$ solubilisé dans 4 mL de méthanol, sont ajoutés rapidement. Après 0.5 heures d'agitation (bécher bouché) de ce mélange vert foncé, la solution est filtrée. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyléther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite

le tube est introduit dans un flacon qui contient 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélipédiques vert foncé apparaissent au bout de quatre jours et sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide de méthanol froid. 0.1 g de cristaux du composé $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ sont récupérés, soit un rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse de 25 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{57.5}\text{H}_{67}\text{FeMn}_2\text{N}_{11}\text{O}_{12.5}\text{Cl}_2$ ($1348.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : calculées : C 51.12, N 11.31, H 4.96; expérimentales : C 50.45, N 10.76, H 5.36.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3420, $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2936, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 2110, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1602, $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1541, $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1299; $\bar{\nu}_{\text{Cl-O}}$ 1089 et 1145.

IV.11.2.3. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6)

Dans un bécher, 0.15 g (0.15 mmol) de $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ sont dissous dans 8 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.06 g (0.165 mmol) de $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (poudre) solubilisé dans 4 mL de méthanol, sont ajoutés rapidement. Le mélange vert foncé est agité pendant 0.5 heures (bécher fermé) puis il est filtré. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyléther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite, le tube est introduit dans un flacon contenant 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélipédiques vert foncés apparaissent au bout de 4 jours. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide de méthanol froid. 0.03 g de $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_2\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 15 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{FeMn}_2\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ ($1368.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : calculées : C 50.89, N 9.21, H 5.08; expérimentales : C 49.45, N 8.76; H 5.36.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3418, $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2937, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 2112, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1601, $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1542, $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1296; $\bar{\nu}_{\text{Cl-O}}$ 1146 et 1080.

IV.11.2.4. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7)

Dans un bécher, 0.25 g (0.5 mmol) de $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ sont dissous dans 20 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.2 g (0.5 mmol) de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans 10 mL de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à la solution de manganèse. Le mélange vert foncé est agité pendant trois heures (bécher fermé) puis la solution est filtrée. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyléther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite le tube est introduit dans un flacon contenant 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux hexagones vert foncés apparaissent au bout d'un jour. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés à

l'aide de méthanol froid. 0.25 g de $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ont été récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 55 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{FeMnN}_9\text{O}_7\text{Cl}$ ($888.09 \text{ g.mol}^{-1}$) : C 51.39, N 14.19, H 5.33; expérimentales : C 51.70, N 12.56, H 4.96.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3421, $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2933, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 2107, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1602, $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1539, $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1304, $\bar{\nu}_{\text{Cl-O}}$ 1091 et 1145.

IV.11.2.5. $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})\}_2(\mu\text{-CN})](\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8)

Dans un bécher, 0.096 g (0.08 mmol) de $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)]$ sont dissous dans 8 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.06 g (0.165 mmol) de $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans 4 mL de méthanol, sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange vert foncé est agité pendant trois heures (bécher fermé) puis la solution est filtrée. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyléther. Pour cela, 2 mL de la solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm et ce tube est introduit dans un flacon contenant 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélépipédiques vert foncés apparaissent au bout d'une journée. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide de méthanol froid. 0.7 g de $[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{HS}}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})\}_2(\mu\text{-CN})](\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 25 %.

Analyses élémentaires en % pour $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{Fe}_2\text{MnN}_{11}\text{O}_{16}\text{Re}_2$ ($1682.28 \text{ g.mol}^{-1}$) calculées : C 39.27, N 9.16, H 4.31; expérimentales : C 38.95, N 9.01, H 3.90.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ 3443.8, $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ 2924.9, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 2109.8, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ 1602.5, $\bar{\nu}_{\text{C-C}}$ 1537.0, $\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ 1310.9, $\bar{\nu}_{\text{Re-O}}$ 908.3.

IV.11.2.6. $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)

Dans un bécher, 0.06 g (0.165 mmol) de $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 4 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.08 g (0.07 mmol) de $[\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ solubilisé dans 8 mL de méthanol, sont ajoutés à la première solution goutte à goutte. Le mélange de couleur marron foncé est agité pendant trois heures (bécher fermé) avant d'être filtré. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyléther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite le tube est introduit dans un flacon qui contient 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélépipédiques marron foncé apparaissent au bout de deux jours. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide de méthanol froid. 0.23 g de $[\{\text{Mn}(5\text{-MeO-saltmen})\}\{\text{Fe}_{\text{BS}}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 75 %.

Analyses élémentaires calculées pour $C_{78}H_{102}Fe_2Mn_2N_{18}O_{18}Cl_2$ (1872.26 g.mol⁻¹): C 50.04, N 13.47, H 5.49; expérimentales : C 49.96, N 12.73, H 5.36.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm⁻¹): $\bar{\nu}_{N-H}$ 3424, $\bar{\nu}_{C-H}$ 2933, $\bar{\nu}_{C=N}$ 2091, $\bar{\nu}_{C=N}$ 1596, $\bar{\nu}_{C-C}$ 1539, $\bar{\nu}_{C-O}$ 1259; $\bar{\nu}_{Cl-O}$ 1145 et 1094.

IV.11.2.7. [$\{Mn(5-MeO-saltmen)\}\{Fe_{BS}(LN_3O_2)(CN)_2\}](ClO_4)$ (10)

Dans un bécher, 0.08 g (0,07 mmol) de $[Mn(5-MeO-saltmen)(H_2O)](ClO_4)$ sont dissous dans 8 mL de méthanol. Après totale dissolution, 0.06 g (0.165 mmol) de $[Fe(LN_3O_2)(CN)_2] \cdot H_2O$ solubilisés dans 4 mL de méthanol sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange marron est agité pendant trois heures (bécher fermé) puis il est filtré. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyldéther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite le tube est introduit dans un flacon contenant 2.5 mL de diéthyldéther pour une diffusion lente. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélépipédiques marron foncés apparaissent au bout de deux jours. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide de méthanol froid. 0.5 g de $[\{Mn(5-MeO-saltmen)\}\{Fe_{BS}(LN_3O_2)(CN)_2\}](ClO_4)$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 8 %.

Analyses élémentaires en % pour $C_{39}H_{47}FeMnN_7O_{10}Cl$ (920.08 g.mol⁻¹) : calculées : C 50.91, N 10.66, H 5,15; expérimentales : %C 50.96; %N 10.73; %H 5.36.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm⁻¹): $\bar{\nu}_{N-H}$ 3436, $\bar{\nu}_{C-H}$ 2939, $\bar{\nu}_{C=N}$ 2099, $\bar{\nu}_{C=N}$ 1622, $\bar{\nu}_{C-C}$ 1540, $\bar{\nu}_{C-O}$ 1293, $\bar{\nu}_{Cl-O}$ 1146 et 109.

IV.11.2.8. [$\{Mn(5-MeO-saltmen)\}\{Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2\}](ReO_4)$ (11)

Dans un bécher, 0.06 g (0.165 mmol) de $[Fe(LN_5)(CN)_2] \cdot H_2O$ sont dissous dans 4 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.175 g (0.165 mmol) de $[Mn(5-MeO-saltmen)(H_2O)](ReO_4)$ solubilisé dans 8 mL de méthanol, sont ajoutés au milieu goutte à goutte. Le mélange prend alors une couleur marron foncé. Après 3 heures d'agitation (bécher fermé), la solution est filtrée. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyldéther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite le tube est introduit dans un flacon qui contient 2.5 mL de diéthyldéther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélépipédiques marron foncés apparaissent au bout de deux jours. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide de méthanol froid. 0.063 g de cristaux de $[\{Mn(5-MeO-saltmen)\}\{Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2\}](ReO_4)$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 35 %.

Analyses élémentaires en % pour $C_{39}H_{47}FeMnN_9O_8Re$ ($1066.85 \text{ g.mol}^{-1}$) : calculées : C 43.91, N 11.82, H 4.44; expérimentales : C 42.50, N 11.32, H 4.50.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{N-H}$ 3421, $\bar{\nu}_{C-H}$ 2932, $\bar{\nu}_{C=N}$ 2092, $\bar{\nu}_{C=N}$ 1600, $\bar{\nu}_{C-C}$ 1539, $\bar{\nu}_{C-O}$ 1295, $\bar{\nu}_{Re-O}$ 909.

IV.11.2.9. $[\{ Mn(\text{saltmen}) \}_2 \{ Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2 \}] (ClO_4)_2 \cdot 0.5(C_4H_{10}O) \cdot 0.5H_2O$

(12)

Dans un bécher, 0.5 g (1 mmol) de $[Mn(\text{saltmen})(H_2O)](ClO_4)$ est dissous dans 20 mL de méthanol. Après dissolution totale, 0.2 g (0.5 mmol) de $[Fe(LN_5)(CN)_2] \cdot H_2O$ solubilisé dans 10 mL de méthanol, sont ajoutés rapidement au milieu. Le mélange devient marron foncé et est agité pendant trois heures (bécher fermé) puis la solution est filtrée. Le composé est cristallisé par diffusion lente de diéthyléther. Pour cela, 2 mL de cette solution sont déposés dans un tube de 3 cm de hauteur pour un diamètre de 1 cm. Ensuite le tube est introduit dans un flacon contenant 2.5 mL de diéthyléther. Le flacon fermé est laissé sans perturbation dans la boîte à gants. Les premiers cristaux parallélipédiques marron foncé apparaissent au bout d'un jour. Ils sont alors récupérés par filtration et lavés avec du méthanol froid. 1 g de cristaux de $[\{ Mn(\text{saltmen}) \}_2 \{ Fe_{BS}(LN_5)(CN)_2 \}] (ClO_4)_2 \cdot 0.5(C_4H_{10}O) \cdot 0.5H_2O$ sont récupérés, le rendement par rapport à la quantité initiale de manganèse est de 75 %.

Analyses élémentaires en % pour $C_{59}H_{71}FeMn_2N_{11}O_{13}Cl_2$ ($1378.90 \text{ g.mol}^{-1}$) : calculées : C 51.39, N 11.17, H 5.19; expérimentales : C 51.90, N 10.56, H 4.99.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : $\bar{\nu}_{N-H}$ 3435, $\bar{\nu}_{C-H}$ 2984, $\bar{\nu}_{C=N}$ 2080, $\bar{\nu}_{C=N}$ 1602, $\bar{\nu}_{C-C}$ 1541, $\bar{\nu}_{C-O}$ 1298, $\bar{\nu}_{Cl-O}$ 1145 et 1095.

IV.12. Références bibliographiques

- [1]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1528. b) Thèse "Systematic Studies on Ferromagnetism and Magnetization Relaxation Dynamics in Dimeric Mn(III) Tetradentate Schiff-Base Complexes" C. Kachi, Department of Chemistry Graduate School of Science Tokyo Metropolitan University, **2006**.
- [2]. S. M. Nelson, P. D. A. Mclroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 991.
- [3]. voir par exemple : a) P. Gülich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221, 839. b) G. Molnár, V. Niel, A. B. Gaspar, J.-A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9701.
- [4]. P. Gülich, H. A. Goodwin, *Topics in Current Chemistry : Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer Ed., Vol. 234, **2004**.
- [5]. T. S. Venkatarishnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6047.
- [6]. R. Boca, "Theoretical Foundations of Molecular Magnetism", Elsevier Ed., p 435-438.
- [7]. C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.
- [8]. J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 985.
- [9]. a) M.E. Fisher, *Am. J. Phys.*, **1964**, 32, 343 ; b) J. Curély, *Physica B*, **1998**, 245, 263 ; c) J. Curely, *Physica B*, **1998**, 254, 277 ; d) J. Curély, J. Rouch, *Physica B*, **1998**, 254, 298.
- [10]. F. Matsubara, K. Yoshimura, S. Katsura, *Can. J. Phys.*, **1973**, 51, 1053.
- [11]. B. Barbara, *J. Physique* **1973**, 34, 1039 et *J. Magn. Magn. Mat.* **1994**, 129, 79. Dans cet article, nos paramètres J et D sont notés W et K respectivement.
- [12]. K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova, A. van der Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1619.
- [13]. a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837; b) H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203; c) A. Saitoh, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2002; d) H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Yamashita, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 2422.
- [14]. C. Coulon, R. Clérac, W. Wernsdorfer, T. Colin, H. Miyasaka, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 167204 ; H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3656.
- [15]. K. Nakamura, T. Sasada, *Solid State Comm.*, **1977**, 21, 891.
- [16]. a) L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353 ; b) L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 755.
- [17]. C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163.
- [18]. a) Z. M. Sun, A. V. Prosvirin, H. H. Zhao, J. G. Mao, K. R. Dunbar, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 10B305 ; A. Rodriguez, R. Kivekäs, E. Colacio, *Chem. Comm.*, **2005**, 5228 ; b) A. V. Pali, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, O. S. Reu, Z.-M. Sun, A. V. Prosvirin, H.-H. Zhao, J.-G. Mao, K. R. Dunbar, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 14003 ; c) W. Ouellette, A. V. Prosvirin, V. Chieffo, K. R. Dunbar, B. Hudson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9346 ; d) K. Bernot, J. Luzon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, *Phys. Rev. B.*, **2009**, 79, 134419 ; e) F.-P. Huang, J.-L. Tian, D.-D. Li, G.-J. Chen, W. Gu, S.-P. Yan, X. Liu, D.-Z. Liao, P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2525 ;
- [19]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801 ; b) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5045 ; c) X. T. Liu, O. Roubeau, R. Clérac, *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 1182 ; d) C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, K. Sugiura, R. Clérac, H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4381.
- [20]. H.-L. Shyu, H.-H. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 290, 8.

- [21]. a) M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, Th. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 87 ; b) C. Yang, Q.-L. Wang, Y. Ma, G.-T. Tang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, G.-M. Yang, P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2047 ; c) N. Shaik, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, M. Kubiak, Z. Ciunik, M. Puchalska, J. Legendziewicz, *Ind. J. Chem.*, **2004**, 43A, 1403.
- [22]. S. Hayami, G. Juhász, Y. Maeda, T. Yokoyama, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7289.
- [23]. N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, M. Kubiak, Z. Ciunik, M. Puchalska, J. Legendziewicz, *Ind. J. of Chem.*, **2004**, 43A, 1403.
- [24]. R. Ababei, Y.-G. Li, O. Roubeau, M. Kalisz, N. Bréfuel, C. Coulon, E. Harté, X. Liu, C. Mathonière, R. Clérac, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1237.
- [25]. H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2622.

Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce manuscrit, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse qui avait pour but de synthétiser et d'étudier les propriétés magnétiques et photomagnétiques de matériaux formés par réaction entre plusieurs précurseurs moléculaires, connus soit pour leurs propriétés magnétiques originales (molécules-aimants), soit pour leur photoactivité.

Dans le premier chapitre introductif, nous avons défini les aspects théoriques sur les thèmes molécules-aimants, chaînes-aimants et composés moléculaires photomagnétiques ayant une importance pour la compréhension des résultats présentés ensuite. Différents exemples de la littérature ont été décrits pour illustrer la richesse de la chimie de coordination pour obtenir ce type de composés mais aussi pour les organiser dans le but d'obtenir des propriétés nouvelles et/ou améliorées. Cependant, l'interprétation et la modélisation de ces propriétés restent le point primordial puisqu'il fait le lien entre la synthèse et les applications potentielles, comme par exemple le « stockage de l'information ». Cette vue d'ensemble de la littérature a montré que l'association de briques magnétiques de type molécules-aimants avec des systèmes dont les propriétés magnétiques peuvent être modulées, par exemple par la lumière, n'était quasiment pas explorée au début de ces travaux de thèse.

Le second chapitre a décrit les synthèses et les propriétés physico-chimiques des précurseurs choisis pour construire nos systèmes photomagnétiques par combinaison de SMMs et de liens photo-commutables. Afin d'obtenir de nouveaux systèmes magnétiques et plus particulièrement photomagnétiques, notre choix s'est porté sur la combinaison de molécules-aimants avec des complexes à transfert de charge $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$. Parmi les systèmes SMMs couramment employés dans l'équipe M^3 du CRPP, le choix du système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{BS}$ (BS – base de Schiff) s'est révélé judicieux du fait que ce système est parfaitement adapté pour être organisé au sein de réseaux de coordination comme l'ont démontré plusieurs exemples de la littérature. En effet, ces complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ peuvent être considérés comme des précurseurs moléculaires de coordination de type accepteur avec deux sites labiles sur les ions Mn^{III} .

Concernant le précurseur à transfert de charge $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, nous avons pu caractériser de façon complète les propriétés optiques par réflectivité mettant en évidence son comportement thermo- et photo-chromique. Le précurseur $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ a été quant à lui cristallisé pour la première fois donnant accès à sa structure cristallographique sous deux formes d'hydratation validant les résultats décrits dans les travaux de Nelson sur un échantillon de poudre polycristalline.¹ Le comportement magnétique et photomagnétique de ce composé sur un échantillon cristallin s'est révélé identique à celui observé sur une poudre polycristalline par J. Sanchez-Costa.² En ce qui concerne le deuxième précurseur à conversion de spin choisi $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$, son comportement magnétique a été réétudié pour essayer de mieux comprendre son comportement magnétique et les différentes

transitions de phase observées. Un nouveau diagramme de potentiel chimique schématique a ainsi été proposé.

Dans le chapitre III, nous avons montré qu'il était possible d'organiser les complexes de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$ via le précurseur à transfert de charge $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$. En jouant sur la nature du ligand BS utilisé, nous avons obtenu trois architectures différentes : un composé trinucéaire **1**, deux réseaux bidimensionnels **2** et **3** à base de monomères de Mn^{III} et de dimères de Mn^{III} , respectivement. Les nouveaux composés montrent pratiquement tous des propriétés magnétiques intéressantes. La formation d'arrangement bidimensionnel des dimères des $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{BS})_2]^{2+}$ via les liens $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ diamagnétiques a en effet conduit à un comportement magnétique original, puisqu'à basse température, ce composé montre une relaxation lente de l'aimantation caractéristique des unités SMMs. L'étude photomagnétique de ces trois nouveaux systèmes n'a pas permis de détecter de modifications des propriétés magnétiques sous irradiation. Ce comportement a été attribué au fait que le ligand NO du complexe de Fe^{II} est peu mobile car impliqué dans des interactions intramoléculaires dans le cas du composé **1**, ou encagé par des noyaux aromatiques des ligands BS dans le cas des composés **2** et **3**. Le manque de flexibilité entre le groupement NO et l'ion Fe^{2+} empêchant le transfert de charge par irradiation avait déjà été mis en cause dans les travaux de M. Clemente-León et al.,³ nos travaux semblent le confirmer également.

Le quatrième chapitre est dédié à la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude des propriétés physiques de systèmes bimétalliques $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ obtenus à partir des précurseurs à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ avec des complexes de type $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BS})]^+$. Six nouveaux systèmes bimétalliques (**4** - **12**) ont ainsi été obtenus sous la forme de monocristaux, donnant accès à leur structure cristalline en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristal. Ces résultats ont permis de montrer que l'arrangement structural et la dimensionnalité des systèmes obtenus sont très différents puisqu'un complexe dinucléaire, deux trinucéaires et six chaînes ont été caractérisés. D'autre part, il est remarquable de pouvoir contrôler l'état de spin de l'ion Fe^{II} (BS ou HS) dans les composés finaux en jouant sur l'ordre d'addition des réactifs ($\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ soit $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$) et aussi de pouvoir prédire visuellement cet état de spin en se basant sur la couleur de la solution et des cristaux. Ainsi, les composés comportant des ions $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ (**5** - **8**) sont obtenus en ajoutant la solution de Fe^{II} sur la solution de Mn^{III} et la solution finale est de couleur verte, tout comme les cristaux. Avec l'ordre d'addition inverse, les systèmes (**4**, **9** - **12**) sont isolés et la couleur de la solution finale est marron foncée comme les cristaux. La spectroscopie Infra-Rouge est également une très bonne sonde pour déterminer l'état de spin du Fe^{II} ; en effet, la longueur d'onde de vibration du groupement CN est caractéristique de l'état bas spin ou haut spin.

Cependant un des objectifs de ce chapitre était de réussir à conserver la forme de dimère dans les composés de Mn^{III} afin de conserver les propriétés de molécule-aimant intrinsèques à ces précurseurs. Malheureusement, l'unité dimère est présente uniquement dans le composé **12**. À l'avenir, il faudra réfléchir à d'autres systèmes analogues pour résoudre ce problème.

Nous avons également remarqué l'influence du ligand de type base de Schiff sur l'arrangement structural de ces nouveaux systèmes ; par exemple, l'utilisation du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ mène à des composés sous une forme ondulée ou bien coudée (dimère **4**, trimères **5** - **6**, chaînes **7**, **8** et **12**), alors que lors de l'utilisation du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-MeO-saltmen})(\text{H}_2\text{O})]^+$, les composés cristallisent sous une forme plus linéaire (**9** - **11**). Dans le cas de ces trois dernières chaînes quasi-linéaires, nous avons aussi observé qu'une partie des ligands LN_5 ou LN_3O_2 est très désordonnée, probablement à cause de la linéarité des arrangements en chaîne. Au niveau des propriétés magnétiques, ces systèmes (**4** - **12**) montrent pratiquement tous des propriétés intéressantes. Aussi nous ne pouvons comparer nos résultats avec d'autres systèmes de ce type. Il est important de remarquer que les composés **5** - **6** et **7** - **8** sont caractérisés par des interactions antiferromagnétiques dominantes (avec des valeurs de J/k_B comprises entre - 1.5 K et - 0.8 K) entre les centres Mn^{III} - NC - $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ au sein des matériaux. A notre connaissance, aucun autre exemple de composés hétéronucléaires Mn^{III} - NC - $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ n'a été reporté dans la littérature. Dans les chaînes **9** - **11**, on observe des interactions plus faibles (avec des valeurs de J/k_B comprises entre - 0.09 K à - 0.13 K) entre les ions Mn^{III} *via* le pont Fe^{II} diamagnétique, comparables à ceux obtenus pour les composés **1** - **3** (chapitre III).

Au sujet de la chaîne **12**, nous pouvons dire qu'on observe deux types d'interactions différentes dans les unités $[\text{Mn}_2^{\text{III}}]$ cristallographiquement indépendantes, dont l'une avec une faible interaction d'échange ferromagnétique et l'autre avec une interaction antiferromagnétique plus forte. Les études réalisées sur ce composé montrent de façon claire la présence de phénomène de relaxation lente de l'aimantation typique d'un comportement SMM. Cette relaxation provient probablement de l'unité dimère "ferromagnétique" ($S_T = 4$) puisque l'autre unité est "diamagnétique" du fait de l'interaction antiferromagnétique. Le composé **7** est une chaîne dont les propriétés magnétiques sont les plus intéressantes. Des études préliminaires à basse température montrent un ordre antiferromagnétique suivi à plus basse température d'une relaxation lente de l'aimantation. Même si les propriétés de ce composé sont encore en cours d'investigation, nous avons déjà mis en évidence un nouveau comportement dérivant de celui observé dans les chaînes-aimants. Cependant, une bonne compréhension des données magnétiques nécessitera des études complémentaires sur monocristal.

Les études du comportement magnétique sous irradiation lumineuse et par réflectivité ont été menées pour les systèmes constitués de Mn^{III} et $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ (composés **4**, **9** - **12**) les systèmes avec l'ion $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ étant en effet non photo-actifs. Les complexes de Fe^{II} sont diamagnétiques dans toute la gamme de température étudiée, et passent à un état paramagnétique ($S = 2$) sous irradiation à 5 K, générant un couplage antiferromagnétique entre les ions Fe^{II} $S = 2$ photo-induits et les unités voisines de Mn^{III} . Les ions Fe^{II} retrouvent leur état bas spin quand les composés sont réchauffés. Ces propriétés sont réversibles et reproductibles. Il est intéressant de noter que l'arrangement structural du système influence les comportements photo-induits des différents composés. Ces expériences montrent qu'il est possible de conserver les propriétés photo-actives des précurseurs même après les avoir coordonnés aux complexes Mn^{III} .

Pour conclure sur ces résultats par rapport à nos objectifs, la chaîne **12** est pour le moment le système le plus en adéquation avec nos objectifs : le composé présente un arrangement unidimensionnel, il est construit à partir de dimères de Mn^{III} (à l'origine du phénomène de relaxation lente à basse température caractéristique d'un comportement SMM) et ces dimères de Mn^{III} sont liés au sein du matériau par un complexe de Fe^{II} , qui est diamagnétique et sous irradiation, devient paramagnétique générant ainsi des interactions antiferromagnétiques avec les ions Mn^{III} .

À l'issue de ce travail, nous pouvons envisager quelques perspectives à ce projet :

Les conditions de synthèse et les techniques de caractérisation sont à présent maîtrisées. Nous avons observé d'après les études magnétiques que dans les systèmes $\text{Mn}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ l'interaction est antiferromagnétique, ce qui est confirmé avec les études photomagnétiques qui ont montré que lors de l'irradiation les systèmes $\text{Mn}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ passent à l'état $\text{Mn}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ et que de nouvelles interactions antiferromagnétiques sont générées. Ceci montre que les spins de Mn^{III} et de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ égaux à 2 se compensent et peuvent donc conduire à un état fondamental antiferromagnétique, dans le cas d'une chaîne 1 :1. A la suite de cette constatation, pour l'avenir dans un premier temps, nous devons améliorer les conditions synthétiques pour garder la forme dimère de $[\text{Mn}_2(\text{BS})_2]$, ($S_T = 4$). La versatilité de cette famille de complexes ouvre de nombreuses possibilités en modifiant le ligand BS autour de l'ion Mn^{III} . Les conditions de synthèse et de cristallisation peuvent également être modulées : par exemple le temps d'agitation de la réaction ou la température de cristallisation,... Une autre voie est d'utiliser d'autres molécules SMM avec un spin fondamental plus grand. Comme déjà décrit dans le chapitre II les premières tentatives pour connecter d'autres SMM ont été réalisées avec le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ (Hhmp - ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine avec $S_T = 9$) qui a deux positions labiles faciles à substituer par des liens pontants,⁴ et également avec le composé $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{X})(\text{dbm})_3]$ (dbm étant l'anion dibenzoylméthane ; $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \dots$) qui possède un $S_T = 9/2$. Toutefois aucun de nos essais n'ont pas donné de cristaux. Avec le précurseur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ nous avons même remarqué une décomposition du cœur de ce complexe. Le deuxième précurseur $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}$ est lui plus robuste, mais le fait qu'il ne soit pas soluble que dans le dichlorométhane réduit la probabilité de pouvoir trouver des conditions favorables pour la connexion avec les liens à base de Fe^{II} . Il est envisageable de poursuivre ce travail avec ces deux SMM mais il faudra repenser aux conditions réactionnelles. Pour la réaction avec $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ il faut éviter la méthode où on mélange les solutions de deux précurseurs (Fe^{II} et Mn^{III}) mais plutôt utiliser une méthode en tube « H » afin d'éviter la décomposition du composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Ensuite, pour le deuxième précurseur $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}$, on peut s'inspirer des travaux réalisés par Aromí et al.⁵ où ils décrivent que la solubilité dépende du groupe fonctionnalisé du ligand dbm, pour pouvoir mener d'autres tentatives dans des solvants différents.

Une autre démarche consisterait aussi à modifier la longueur des chaînes aliphatiques du ligand LN_3 autour de l'ion Fe^{II} pour essayer de garder intact dans les composés finaux l'état BS du précurseur photoactif.

Dans cette optique également, nous pouvons prévoir d'utiliser d'autres précurseurs photomagnétiques que le nitroprussiate et les systèmes à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{LN}_5)(\text{CN})_2]$, $[\text{Fe}(\text{LN}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$. En s'inspirant des travaux⁶ sur les réseaux et les molécules à base de Fe^{III} et Co^{II} liés par des ligands CN, on peut imaginer faire des paires à transfert de charge $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{CN} - \text{Co}^{\text{II}}$. Leurs connexions avec des molécules-aimants permettraient d'obtenir de nouveaux matériaux à base de SMM photoactifs. Le schéma de principe d'un tel système est donné sur le Figure 1. Avant irradiation, les SMM n'interagissent car l'ion Fe^{II} est diamagnétique (dans un environnement champ fort créé par le ligand CN). Après irradiation, l'ion Fe est oxydé en Fe^{III} par transfert de charge avec le cobalt qui passe d'un état d'oxydation + 3 à + 2. Dans ce cas, des interactions (notées J) apparaissent entre les molécules-aimants avec l'ion Fe^{III} ($S = 1/2$).

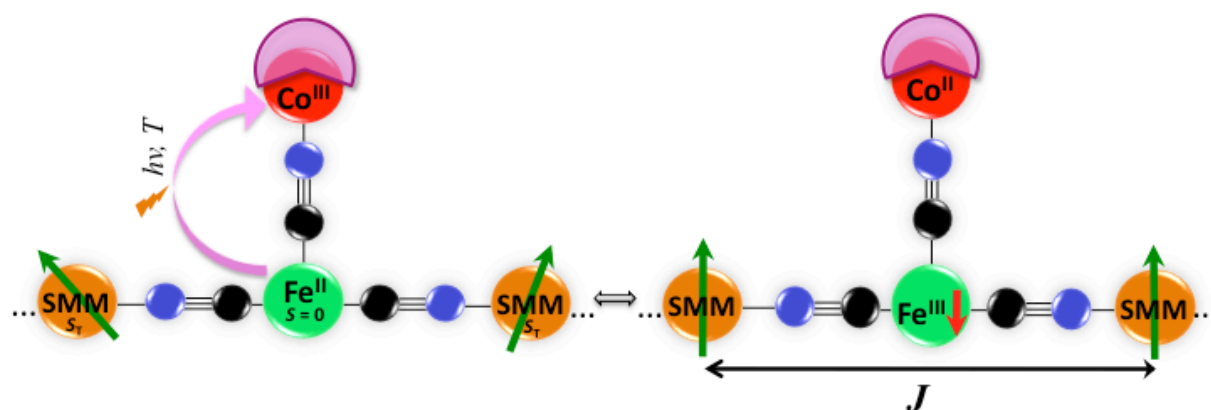


Figure 1 : Schéma de principe de molécules-aimants liées par des paires Fe - Co.

En conclusion, ces résultats sont très encourageants et montre que la synthèse de la première chaîne-aimant photomagnétique reste un objectif accessible dans un avenir proche.

-
- [1]. S. Nelson, P. Mclroy, C. Stevenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 991.
 [2]. J. Sánchez-Costa, *Thèse de doctorat*, Bordeaux 1, **2005**.
 [3]. M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gómez-García, Th. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 87.
 [4]. O. Roubeau, R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4325.
 [5]. G. Aromí, S. Bhaduri, P. Arts, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 805.
 [6]. a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704 ; b) T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8250 ; c) Y. Zhang, D. Li, R. Clérac, M. Kalisz, C. Mathonière, S. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3752.

Annexe

Mesures Physico-Chimiques

a) Caractérisations physico-chimiques. Les analyses élémentaires C, H, N et S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA™ 1112. Les résultats de ces microanalyses sont exprimés en % atomique, en gramme de l'élément dosé pour 100 g d'échantillon. Les spectres Infra-rouge des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Nicolet 750 Magna-IR (4000 – 400 cm⁻¹) en pratiquant l'échantillonnage avec une pastille en KBr.

b) Diffraction des rayons X sur monocristal : détermination de la structure cristalline. Les données cristallographiques pour les composés **1** et **2** ont été collectées avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD muni d'un monochromateur graphite centré sur la raie K α de Mo ($\lambda = 0,71073$ Å). Un monocristal de bonne qualité maintenu par de la graisse est placé sur une fibre de verre puis transféré sur le goniomètre. Le programme Denzo-SMNⁱ est utilisé pour l'intégration des données. Le logiciel Scalepackⁱ permet de corriger les données des effets de polarisation de Lorentz. Les structures ont été résolues par des méthodes directes puis affinées par une méthode des moindres carrés sur F² en utilisant le logiciel SHELXTL.ⁱⁱ Pour le composé **3** les données cristallographiques ont été collectées à Berkeley National Laboratory au centre ``11.3.1 of the Advanced Light Source at Lawrence'', avec un diffractomètre Bruker Apex II CCD muni d'un monochromateur silicium 111, avec le rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.7749$ Å). Cette structure (**3**) a été résolue par des méthodes directes puis affinée par une méthode des moindres carrés sur F² en utilisant le logiciel SHELXTL.ⁱⁱⁱ L'ensemble des structures a été résolue en collaboration avec Dr. Yang-Guang Li (Northeast Normal University, Changchun, Chine), Dr. Phillippe Guionneau (ICMCB, Pessac) et Dr. Olivier Roubeau (Institut de Science des Matériaux de Aragon (ICMA), Zaragoza, Espagne).

c) Mesures magnétiques. Les mesures des propriétés magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre - SQUID Quantum Design (MPMS-XL) et un susceptomètre PPMS-9. Les échantillons se présentent en général sous forme de poudre polycristalline. Les données expérimentales ont été corrigées des contributions diamagnétiques du porte-échantillon et des composés. Deux types de mesures sont possibles : dc (direct current) et ac (alternating current). En mode dc et ac, la gamme de températures accessible va de 400 K à 1.85 K et le champ peut varier de -7 à 7 T (MPMS-XL) et -9 à 9 T (PPMS-9). Pour les mesures ac, la fréquence d'oscillation du champ magnétique peut varier de 0.01 à 10000 Hz avec une amplitude de ± 3 G (MPMS-XL) et ± 1 G (PPMS-9).

d) Mesure optique. L'appareil de réflectivité, mis au point au CRPP, est constitué d'une lampe halogène Leica CLS 150 XD. La lampe est équipée de 9 filtres Oriel passe-bande centrés à 254 nm, 298 nm, 314 nm, 334nm, 366nm, 406 nm, 437nm, 547nm, 579nm, 850 nm. La lampe est fibrée. L'échantillon, placé dans un porte échantillon en aluminium fixé au bout de la fibre optique, est continûment éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène. L'appareil est équipé d'un spectromètre Hamamatsu C10083CA et couplé à un système cryogénique à hélium. On se

sert du gradient de température dans la bouteille pour faire varier la température de l'échantillon. Cet équipement permet d'enregistrer les spectres de réflexion diffuse entre 200 nm et 1100 nm en fonction de la température (10 – 290 K). La vitesse de balayage est programmable. Le spectre de la lumière réfléchi a été calibré avec la référence NIST (Sphere Optics, ref SG3054) comme standard blanc.

d) Mesure photomagnétique. Les propriétés photomagnétiques ont été enregistrées à l'aide magnétomètre à détection SQUID Quantum Design (MPMS-XL) entre 5 K - 300 K à une vitesse de balayage de température de 0.35 K min⁻¹ pour tous les échantillons. Le champ magnétique appliqué est de 1 T. L'irradiation des composés a été réalisée à l'aide d'une fibre optique (source) connectée soit à la lampe halogène Leica CLS 150 XD soit à des diodes qui permet d'accéder pour notre étude aux différentes longueurs d'onde avec des puissances efficaces sur les échantillons. Pour la longueur d'onde 850 nm, nous avons adapté un filtre à la lampe Leica. Le produit est déposé en fine couche ($m \sim 2 - 3$ mg) dans la paille scellée perpendiculaire au faisceau lumineux. L'estimation précise de la masse est réalisée par comparaison de la réponse magnétique avec celle correspondant à une mesure préalablement enregistrée avec une masse connue.

[i]. Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **1996**, 32, 5697.

[ii] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[iii]. G. M. Sheldrick, *SHELXTL* : Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2001**.

Lexique et constantes physiques

Lexique

SMM	Single-Molecule Magnets (molécules-aimants)
ZFS	Zero Field Splitting
T_B	température de blocage
QTM	Quantum Tunnelling Magnetization
SCM	Single-Chain Magnets (chaîne-aimants)
SCO	spin crossover
HS	haut spin
BS	bas spin
HT	haute température
BT	base température
LIESST	Light-Induced Excited Spin-State Trappin
F	ferromagnétique
AF	antiferromagnétiques
AFc	antiferromagnétique canté
T_N	température de Neel
T_C	température de Curie
SF	Spin-Flop
Mesures <i>dc</i>	direct curent
Mesures <i>ac</i>	alternating curent
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
PPMS	Physical Properties Measurement System
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid
dbm ₂ H	dibenzoylméthane
hmpH	2-hydroxyméthylpyridine
BS	base de Schiff
H ₂ salen	<i>N,N'</i> -bis(salicylidène)éthylènediamine
3-MeO-H ₂ salen	<i>N,N'</i> -bis(3-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine
5-MeO-H ₂ salen	<i>N,N'</i> -bis(5-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine
5-Br-H ₂ salen	<i>N,N'</i> -bis(5-bromo-salicylidène)éthylènediamine
3,5-diBr-H ₂ salen	<i>N,N'</i> -bis(3,5-dibromo-salicylidène)éthylènediamine
H ₂ salpn	<i>N,N'</i> -bis(salicylidène)-1,3-propylènediamine
3-MeO-H ₂ salpn	<i>N,N'</i> -bis(3-méthoxy-salicylidène)-1,3-propylènediamine
5-MeO-H ₂ salpn	<i>N,N'</i> -bis(5-méthoxy-salicylidène)-1,3-propylènediamine
5-Br-H ₂ salpn	<i>N,N'</i> -bis(5-bromo-salicylidène)-1,3-propylènediamine
3,5-diBr-H ₂ salpn	<i>N,N'</i> -bis(3,5-dibromo-salicylidène)-1,3-propylènediamine

H ₂ saltmen	<i>N,N'</i> -bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
3-MeO-H ₂ saltmen	<i>N,N'</i> -bis(3-méthoxy-salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
5-MeO-H ₂ saltmen	<i>N,N'</i> -bis(5-méthoxy-salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
5-Me-H ₂ saltmen	<i>N,N'</i> -bis(3-méthyl-salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
5-MeO-3-NO ₂ -H ₂ saltmen	<i>N,N'</i> -bis(5-méthoxy-3-nitro-salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
5-Br-H ₂ saltmen	<i>N,N'</i> -bis(5-bromo-salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
H ₂ salmen	rac- <i>N,N'</i> -bis(salicylidène)-1-méthylènediamine
3-MeO-H ₂ salmen	rac- <i>N,N'</i> -bis(3-méthoxy-salicylidène)-1-méthylènediamine
5-MeO-H ₂ salmen	rac- <i>N,N'</i> -bis(5-méthoxy-salicylidène)-1-méthylènediamine
5-Br-H ₂ salmen	rac- <i>N,N'</i> -bis(5-bromo-salicylidène)-1-méthylènediamine
3,5-diBr-H ₂ salmen	rac- <i>N,N'</i> -bis(3,5-dibromo-salicylidène)-1-méthylènediamine
LN ₅	2,13-diméthyl-3,6,9,-12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène)
LN ₃ O ₂	3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),14,16-triène)
DMF	diméthylformamide
MeOH	méthanol
AcN	acétonitrile
CRPP	Centre de Recherche Paul Pascal (Pessac)
ICMCB	Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux (Pessac)
ICMA	Institut de Science des Matériaux de Aragon (Zaragoza) Espagne

Constantes physiques

Désignation	Symbole	Valeur	Unité	
			SI	CGS
Nombre d'Avogadro	<i>N</i>	6,02217	10 ²³ mol ⁻¹	
Constante de Boltzmann	<i>k_B</i>	1,38062	10 ⁻²³ J.K ⁻¹	10 ⁻²¹ erg.G ⁻¹
Magnéton de Bohr	<i>μ_B</i>	9,27410	10 ⁻²⁴ J.T ⁻¹	10 ⁻¹⁶ erg.K ⁻¹
1 Electron-volt	eV	1,60219	10 ⁻¹⁹ J	10 ⁻¹¹ erg
Perméabilité du vide	<i>μ₀</i>		4π10 ⁻⁷ N.A ⁻²	1

Conversion d'unités : <http://assocampus.ifrance.com/pages/util1.htm>

