

Université de Montréal

**Spectroscopie Raman de complexes de fer(II) et fer(III) à
transition de spin**

Par

Frédéric-Guillaume Rollet

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Science (M.Sc.) en chimie

Juin 2012

© Frédéric-Guillaume Rollet, 2012

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Spectroscopie Raman de complexes de fer(II) et fer(III) à transition de spin

Présenté par :
Frédéric-Guillaume Rollet

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

.....

Michel Lafleur, président-rapporteur

.....

Christian Reber, directeur de recherche

.....

Matthias Ernzerhof, membre du jury

Résumé

Les transitions de spin provoquent des changements de propriétés physiques des complexes de métaux du bloc d les subissant, notamment de leur structure et propriétés spectroscopiques. Ce mémoire porte sur la spectroscopie Raman de composés du fer(II) et du fer(III), pour lesquels on induit une transition de spin par variation de la température ou de la pression. Trois complexes de fer(II) de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ avec des comportements de transition de spin différents ont été étudiés : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ (Phen : 1,10-Phénanthroline), $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ (Btz : 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine) et $\text{Fe}(\text{pyridine})_4(\text{NCS})_2$. Un décalage de l'ordre de 50 cm^{-1} est observable pour la fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate des complexes $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$, lors de la transition de spin induite par variation de la température ou de la pression. Il est possible d'utiliser cette variation de fréquence afin de tracer un profil de transition. Quatre complexes isomères de type $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ (L_{222} : 2,13-diméthyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]-octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène) ont également été étudiés. Un taux de décalage de l'ordre d'environ $0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ est observé pour plusieurs bandes du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$. La bande à 1415 cm^{-1} disparaît à plus haute température au profit d'une bande à 1400 cm^{-1} . Pour le complexe de chiralité R,R', les bandes à 1008 cm^{-1} et 1140 cm^{-1} se déplacent vers des fréquences plus élevées à partir de 223 K. Les transitions de spin sont observées dans certains complexes de fer(III). Dans cette famille de composés, le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ (EtDTC : N,N-diéthylthiocarbamate) a été étudié. Aucun changement n'a été observé dans l'intensité des bandes d'étirement fer-soufre sur les spectres à température variable. Cependant, la bande Fe-S associée à la forme bas-spin à 530 cm^{-1} augmente en intensité au profit de la bande associée à la forme haut-spin à 350 cm^{-1} lors des mesures à haute pression, passant d'un rapport d'amplitude de 50% à pression ambiante à 80% à 21 kbar. Un dédoublement de la bande d'étirement C-N du ligand dithiocarbamate à 1495 cm^{-1} est également observé à des pressions supérieures à 5 kbar. Une comparaison des changements des fréquences de vibration de tous les complexes est effectuée.

Mots-clés : Transition de spin; spectroscopie Raman; thiocyanate; pression variable; complexe Fe(II); complexe Fe(III);

Abstract

Spin crossover processes lead to significant changes of molecular structures and spectroscopic properties measured for complexes of d-block transition metals. This thesis focuses on vibrational Raman spectroscopy of iron(II) and iron(III) compounds with spin transitions induced through temperature and pressure variations. Three iron(II) complexes of type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ with different spin transition patterns have been studied: $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ (Phen: 1,10-Phenanthroline), $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ (Btz: 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine) and $\text{Fe}(\text{pyridine})_4(\text{NCS})_2$. A 50 cm^{-1} shift has been found for the C-N stretching frequency of the thiocyanate ligand in these compounds as a consequence of the spin transition induced by temperature or pressure. These frequency variations have been used to trace different transition profiles. Four different isomers of $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ (L_{222} : [2,13-dimethyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]-octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene]) type complexes have also been studied. A variation with temperature of approximately $0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ has been observed for a few bands for the $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ complex. A band at 1415 cm^{-1} decreases in intensity in favour of a band at 1400 cm^{-1} as temperature rises. The bands at 1008 cm^{-1} and 1140 cm^{-1} for the complex of R,R' configuration shift to higher frequencies around 223 K. Spin transitions have also been investigated in some iron(III) complexes. In this family of compounds, the $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ (EtDTC: N,N-diethyldithiocarbamate) complex has been studied. No change has been observed in the intensity of the iron-sulphur stretching bands in spectra measured at variable temperature. However, at high pressure the low-spin Fe-S band at 530 cm^{-1} gains intensity compared to the high spin band at 350 cm^{-1} . A splitting of the C-N stretching band of the dithiocarbamate ligand at 1495 cm^{-1} is observed at pressures above 5 kbar. A comparison of all changes in vibrational spectra is presented.

Keywords : Spin crossover; Raman spectroscopy; thiocyanate; variable pressure; iron(II) complexes; iron(III) complexes.

Table des matières

Résumé.....	v
Abstract.....	vi
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	x
Liste des abréviations.....	xiv
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1. Spectroscopie de vibration de complexes de métaux de transition.....	2
1.2. Transition de spin.....	5
1.3. Changement de structure et propriétés pour complexes à transition de spin.....	9
1.4. Plan du mémoire.....	14
Chapitre 2 : Partie expérimentale.....	18
2.1. Instrumentation.....	18
2.2. Préparation des composés.....	19
2.3. Diffraction sur poudre des complexes de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$	23
Chapitre 3 : Transition de spin dans les complexes $\text{FeL}_4(\text{NCS})_2$	27
3.1 Introduction et présentation des complexes étudiés.....	27
3.2. Résultats spectroscopiques pour $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$	29
3.3. Résultats spectroscopiques pour $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$	37
3.4. Résultats spectroscopiques pour le complexe $\text{Fe}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$	43
3.5. Discussion.....	49
Chapitre 4 : Transition de spin dans les complexes de fer(II) à géométrie de coordination variable.....	65
4.1. Présentation des complexes.....	65
4.2. Spectres Raman à température variable.....	68
4.3 Discussion.....	74
Chapitre 5 : Transition de spin dans les complexes de fer(III).....	83
5.1. Présentation du complexe.....	83

5.2. Spectres Raman en fonction de la température	85
5.3. Spectres Raman en fonction de la pression.....	87
5.4. Discussion	90
Chapitre 6 : Conclusion.....	97
Remerciements	100
Bibliographie.....	i
Annexe 1 : Comparaison des spectres Raman à analyse élémentaires différentes	v

Liste des tableaux

Tableau I : Fréquence de vibration Raman de certains complexes hexa-amine et tétra-amine.....	3
Tableau II: Configurations électroniques pour complexes octaédriques qui peuvent montrer une transition de spin.....	8
Tableau III : Fréquences de vibration pour le complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$	36
Tableau IV : Variation des fréquences de vibration principales en fonction de la température du complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ entre 80 et 298 K.....	36
Tableau V : Fréquences de vibration pour le complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$	42
Tableau VI : Attribution des fréquences de vibration du complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	47
Tableau VII Taux de variation et position des bandes d'étirement C-N du thiocyanate en fonction de la température.....	51
Tableau VIII Taux de variation et position des bandes d'étirement C-N du thiocyanate en fonction de la pression.	51
Tableau IX : Taux de variation des fréquences de vibration du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ en fonction de la température.....	80
Tableau X : Taux de variation des fréquences de vibration du complexe Fe(EtDTC)_3	92
Tableau XI : Taux de variation des fréquences de vibration du complexe Fe(EtDTC)_3 en fonction de la pression	96

Liste des figures

- Figure 1.1 :** Mesure du produit de susceptibilité magnétique molaire et température en fonction de la température pour deux complexes de fer(II) à transition de spin²⁵ 6
- Figure 1.2 :** Configurations électroniques pour composés octaédriques de configuration d⁶6
- Figure 1.3 :** Représentation des puits d'énergie potentielle des états haut et bas-spin 8
- Figure 1.4 :** Structures schématiques des trois complexes FeN₄(NCS)₂ étudiés. De gauche à droite : *cis*-Fe(Phen)₂(NCS)₂, *cis*-Fe(Btz)₂(NCS)₂, *trans*-Fe(py)₄(NCS)₂ 15
- Figure 1.5 :** Structure schématique des complexes de type FeL₅(CN)₂ 16
- Figure 1.6 :** Structure schématique du complexe Fe(EtDTC)₃ 17
- Figure 2.1 :** Diffractogramme de poudre de Fe(Btz)₂(NCS)₂ enregistré sur le diffractomètre Discover à la longueur d'onde du Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å) et affiné dans le groupe d'espace *Pbcn*. 24
- Figure 2.2 :** Diffractogramme de poudre de Fe(Phen)₂(NCS)₂ enregistré sur le diffractomètre Discover à la longueur d'onde du Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å) et affiné dans le groupe d'espace *Pbcn*. 25
- Figure 2.3 :** Diffractogramme de poudre de Fe(py)₄(NCS)₂ enregistré sur le diffractomètre Discover à la longueur d'onde du Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å) et affiné dans le groupe d'espace C2/c. 26
- Figure 3.1 :** Spectres Raman à température variable du complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂ 31
- Figure 3.2 :** Spectres Raman à basse fréquence à température variable du complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂. Cercle : ν Fe-N(phen), Astérisque : ν Fe-NCS Carré : δ NCS, Triangle : ν C-S 32
- Figure 3.3 :** Évolution de la fréquence ν C-N du ligand thiocyanate en fonction de la température pour le complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂. 32
- Figure 3.4 :** Changement de la fréquence diimine du ligand phénantroline en fonction de la température pour le complexe Fe(phen)₂(NCS)₂ 33
- Figure 3.5 :** Spectres Raman à pression variable du complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂ 34

Figure 3.6 : Spectres à basse fréquence à pression variable du complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$. Cercle : $\nu\text{Fe-N(phen)}$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$ Carré : δNCS , Triangle : $\nu\text{C-S}$	35
Figure 3.7 : Évolution de la fréquence CN en fonction de la pression pour le complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$	35
Figure 3.8 : Spectres Raman à température variable du complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$	38
Figure 3.9 : Spectres Raman à basse fréquence à température variable du complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$ Cercle : $\nu\text{Fe-N(phen)}$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$, Carré : δNCS	39
Figure 3.10 : Spectres Raman à pression variable du complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$	40
Figure 3.11 : Spectre Raman à basse fréquence à pression variable du complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$ Cercle : $\nu\text{Fe-N(phen)}$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$, Carré : δNCS	41
Figure 3.12 : Spectres Raman à pression variable; domaine de l'étirement C-N pour le complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$	42
Figure 3.13 : Spectres à température variable du complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	44
Figure 3.14 : Spectres Raman à pression variable du complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	46
Figure 3.15 : Évolution de la fréquence CN en fonction de la pression du complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	47
Figure 3.16 : Spectre d'absorption UV-Vis du complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$ en solution d'acétonitrile	48
Figure 3.17 : Fréquence d'étirement C-N dans le complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$ après irradiation et acquisition par laser 488 nm.	49
Figure 3.18 : Évolution des maxima de la bande C-N haut-spin en fonction de la pression. Carré : $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$, Triangle : $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$, Cercles : $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	52
Figure 3.19 : Évolution des maxima de la bande C-N haut-spin en fonction de la température. Carrés : $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$, Triangles : $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$, Cercles : $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	53
Figure 3.20 : Évolution des maxima de la bande d'étirement C-N bas-spin en fonction de la pression. Carrés : $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$, Triangles : $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$	54
Figure 3.21 : Évolution de la bande d'étirement C-N bas-spin en fonction de la température. Carrés : $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$, Triangles : $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$	55
Figure 3.22 : Corrélation entre la longueur de liaison C-N thiocyanate et fréquence de vibration $\nu\text{C-N}$	57

Figure 3.23: Corrélation entre la longueur de liaison Fe-N thiocyanate et la fréquence de vibration ν_{C-N} . 1 : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ BS P; 2 : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ BS T; 3 : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ BS P; 4 : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ BS T.	57
Figure 3.24 : Rapport d'amplitude des bandes d'étirement C-N haut-spin / (haut-spin+bas-spin) du $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ hydraté (cercles) et sec (triangle) comparé à γ_{HS} (losange, axe de droite) en fonction de la température ⁹²	61
Figure 3.25 : Rapport d'amplitude des bandes d'étirement C-N haut-spin / (haut-spin+bas-spin) en fonction de la pression. Carrés : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$; Cercles : $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$; triangles : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$. Losange : γ_{HS} pour $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (axe de droite) ⁷⁹ ..	63
Figure 4.1 : Structure schématique des complexes de type $\text{FeL}_5(\text{CN})_2$	67
Figure 4.2. Spectre à température variable du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	69
Figure 4.3. Spectre à basse fréquence du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	70
Figure 4.4. Spectre à fréquence moyenne du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	70
Figure 4.5. Évolution de la bande à 1400 cm^{-1} en fonction de la température pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	71
Figure 4.6. Spectre à température variable du composé $\text{R}_2\text{R}'$	72
Figure 4.7. Spectre Raman à température variable pour le composé méso.	73
Figure 4.8. Spectre Raman à température variable pour le composé racémique	74
Figure 4.9 Évolution de la fréquence CN du cyanate en fonction de la température pour le composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	75
Figure 4.10. Évolution de la fréquence CN du cyanate en fonction de la température pour le composé $\text{R}_2\text{R}'$	76
Figure 4.11. Évolution des fréquences entre 1540 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} en fonction de la température pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	77
Figure 4.12. Rapport d'amplitude des bandes $1400 / (1400+1415)$ en fonction de la température pour le composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	79
Figure 4.13. Évolution des fréquences des bandes 1400 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} en fonction de la température pour le composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$	79
Figure 4.14. Évolution de la fréquence de 1008 cm^{-1} en fonction de la température pour le composé $\text{R}_2\text{R}'$	81

Figure 4.15. Évolution de la fréquence 1140 cm^{-1} en fonction de la température pour le composé R_2R'	81
Figure 5.1. Structure schématique du complexe $Fe(EtDTC)_3$	84
Figure 5.2. Spectres Raman à température variable pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	86
Figure 5.3. Spectres Raman à pression variable pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	88
Figure 5.4 : Spectre à basse fréquence à pression variable du $Fe(EtDTC)_3$	89
Figure 5.5 : Évolution de la fréquence de vibration C-N du ligand dithiocarbamate en fonction de la pression pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	89
Figure 5.6 : Évolution des fréquences d'étirement Fe-S haut-spin (cercle, axe de gauche) et bas-spin (carré, axe de droite) en fonction de la température pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	91
Figure 5.7 : Évolution de la fréquence C-N du ligand dithiocarbamate en fonction de la température pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	91
Figure 5.8 : Rapport d'amplitude des bandes bas-spin/haut-spin pour la fréquence de vibration Fe-S en fonction de la température pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	92
Figure 5.9 : Rapport d'amplitude des bandes bas-spin/haut-spin pour la fréquence de vibration Fe-S en fonction de la pression pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	94
Figure 5.10 : Évolution du doublet associé à la fréquence d'étirement C-N en fonction de la pression pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	95
Figure 5.11 : Évolution des fréquences d'étirement Fe-S haut-spin (cercle, axe de gauche) et bas-spin (carré, axe de droite) en fonction de la pression pour le complexe $Fe(EtDTC)_3$	96
Figure A1 : Spectre Raman du $Fe(phen)_2(NCS)_2$ à analyse élémentaire sans équivalent d'eau à température ambiante	v
Figure A2 : Spectre Raman du $Fe(phen)_2(NCS)_2$ à analyse élémentaire avec un équivalent d'eau à température ambiante	v
Figure A3 : Spectre Raman du $Fe(py)_4(NCS)_2$ à analyse élémentaire sans équivalent d'eau à température ambiante	vi
Figure A4 : Spectre Raman du $Fe(py)_4(NCS)_2$ à analyse élémentaire avec un équivalent d'eau à température ambiante	vi

Liste des abréviations

${}^2E_g, {}^4A_{2g}$	Étiquette de symétrie des transitions électroniques.
Δ_{rTS}	Variation de la distance métal-ligand associé à la transition de spin
ΔE_{TS}	Différence d'énergie entre les formes haut-spin et bas-spin
Δ_{oct}	Énergie de stabilisation du champ cristallin
γ_{HS}	Fraction de population haut-spin
δ	Vibration de déformation
ε	Coefficient d'absorptivité molaire
λ_{rubis}	Longueur d'onde d'émission du rubis
$\lambda_{rubisPamb}$	Longueur d'onde d'émission du rubis à pression ambiante (694,2 nm)
μ_B	Magnéton de Bohr
μ_{eff}	Moment magnétique expérimental
μ_{spin}	Moment magnétique calculé à partir du spin total
ν	Vibration d'étirement
π	Énergie d'appariement moyen de spin
χ_M	Susceptibilité magnétique molaire
Bpy	bipyridine
BS	État bas-spin
Bt	2,2'-bi-2-thiazoline
Btr	4,4'-bis-1,2,4 triazole
Btz	2,2' bi-4,5-dihydrothiazine
Dppa	3-aminopropyl bis(2-pyridylméthyl)amine
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
e_1'', e_2', a_1'	Étiquette de symétrique des orbitales d en système bipyramidale à base pentagonale D_{5h}
e_g, t_{2g}	Étiquettes de symétrie des orbitales d en système octaédrique O_h
EtDTC	diéthylthiocarbamate

HS	État haut-spin
L	Ligand
L ₂₂₂	2, 13-diméthyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène
LIESST	Piégeage d'état de spin excité induit par la lumière (Light Induced Excited Spin State Trapping)
M	Métal
P	Pression
P amb.	Pression ambiante
Phen	1,10 phénanthroline
pm	picomètre
ptz	Propyltétrazole
Py	pyridine
S	Spin total
T ^{1/2}	Température de demi-transition de spin
Tdap	1,2,5-thiadiazolo 3,4-f-1,10-phénanthroline
Tpa	tri(2-pyridilméthyl)amine
u.a	unité arbitraire
XANES	Spectroscopie de structure près du fond d'absorption de rayon-X (X-ray absorption near edge structure)

À la mémoire de Marcel Rollet

Chapitre 1 : Introduction

Le développement de nouvelles technologies et la miniaturisation d'appareils électroniques nécessitent l'exploitation de propriétés électroniques et magnétiques de matériaux et molécules organiques et inorganiques. L'un des objectifs de cette sphère de recherche est de parvenir à trouver des matériaux dotés de bistabilité. Ce phénomène est la capacité par laquelle une molécule peut exister sous deux états électroniques différents en modifiant des conditions externes (telle la température ou la pression)^{1,2}. L'exploitation de systèmes avec cette propriété ouvre un éventail d'applications possibles dans le domaine de la nanotechnologie et des matériaux moléculaires³⁻⁵, dans le stockage de données^{3,5}, d'interrupteurs moléculaires^{6,7} et pour l'affichage électronique⁸.

Plusieurs familles de matériaux inorganiques présentent différentes capacités de bistabilité. Par exemple, certains sels de l'ion CuCl_4^{2-} peuvent changer de couleur en fonction de la température ou de la pression^{9,10}. Ce phénomène, le thermochromisme, est dû à un changement de la géométrie de coordination de l'ion cuivre(II) et de l'état électronique de ce dernier. Cette propriété est également modulable selon le cation utilisé. Il est possible d'augmenter ou réduire la température à laquelle on observe la transition⁹⁻¹². À titre d'exemple, le complexe bis diéthylammonium tétrachlorocuprate est un composé présentant la propriété de thermochromisme. À la température de la pièce, le complexe est de couleur verte et possède une géométrie de coordination plane carrée. En augmentant la température au-delà de 43 °C, le complexe devient de couleur jaune et adopte une géométrie de coordination tétraédrique^{11,12}.

D'autres systèmes de complexes inorganiques peuvent changer d'état électronique par l'interaction avec des groupements moléculaires complémentaires¹³. Certains complexes métalliques peuvent absorber des vapeurs de solvant, changeant ainsi leur configuration électronique et leur structure¹⁴. Cette propriété est le vapochromisme. Le complexe $\text{Fe}(\text{tpa})(\text{NCS})_2$ (tpa : tri(2-pyridylméthyl)amine) présente une telle propriété, subissant des variations de structure moléculaire, ainsi que de propriétés électroniques et

magnétiques selon les vapeurs de solvants absorbés. Le complexe absorbe des vapeurs de méthanol ou d'éthanol pour passer à une couleur rouge. Ces alcools peuvent également être substitués en exposant le solide à des vapeurs de dichlorométhane ou chloroforme, où le complexe devient jaune¹⁵.

Des réarrangements dans les matériaux inorganiques mènent à des changements d'états électroniques et de propriétés magnétiques. Certains complexes diamagnétiques de nickel(II) de structure planes carrées peuvent subir une distorsion suffisamment grande pour promouvoir une transition d'un état diamagnétique à un état paramagnétique^{1,16}. À titre d'exemple, les complexes de nickel(II) avec des ligands 1,2-diphényléthylènediamine ou phényléthylènediamine peuvent exister sous forme paramagnétique ou diamagnétique, selon le contreion du complexe. Les complexes sont diamagnétiques en présence d'anions d'acides forts, tels les perchlorates ou les nitrates. Ces anions sont des bases faibles, et provoquent donc une distorsion plus faible autour des ligands du nickel. Les anions de bases plus fortes, quant à eux, provoquent une distorsion plus importante autour des ligand, menant à une distorsion de la structure plane carrée qui existe dans un état paramagnétique¹⁶.

Ces transitions d'état magnétique sont aussi appelées des transitions de spin. En général, les transitions de spin sont des changements de structure qui sont accompagnés par un changement des propriétés magnétiques de certains complexes de métaux de transition.

1.1. Spectroscopie de vibration de complexes de métaux de transition

La caractérisation par spectroscopie de vibration des complexes contenant des métaux de transition peut apporter des informations très intéressantes. Il est possible d'identifier certaines liaisons caractéristiques, comme la liaison du ligand carbonyle qui peut être détectée par la fréquence d'étirement ν_{C-O} . Ces assignations peuvent être pratiques lorsque des techniques de caractérisation, comme la diffraction des rayons-X ou

bien la résonance magnétique nucléaire, ne sont pas disponibles, comme dans le cas de solides non cristallins ou bien pour beaucoup de composés paramagnétiques.

Pour l'étude des complexes de métaux de transition, la spectroscopie Raman offre des avantages intéressants. Les atomes métalliques possèdent des masses élevées, et les vibrations métal-ligand sont donc à faible fréquence, souvent inférieure à 500 cm^{-1} . La spectroscopie Raman permet de mesurer des spectres dans ces régions de fréquences. La spectroscopie infrarouge est également utilisée dans la caractérisation de ces complexes à métaux de transition, mais surtout pour sonder les vibrations à fréquences plus élevées, comme les vibrations centrées sur les ligands. Pour les molécules à symétrie élevée, par exemple les complexes à géométrie octaédrique O_h , les fréquences de vibration observées en infrarouge ne le sont pas en Raman, et vice-versa. Les deux techniques sont donc complémentaires.

Complexes	$\nu_{M-N}(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ¹⁷	335
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ¹⁷	330
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ¹⁷	357
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ¹⁷	370
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ¹⁸	505
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ¹⁸	548

Tableau I : Fréquence de vibration Raman de certains complexes hexa-ammine et tétra-ammine.

Le tableau I présente les fréquences de vibration métal-ligand pour certains complexes hexa-ammine et tétra-ammine, plus particulièrement pour les étirements symétriques (a_{1g} dans les groupes O_h et D_{4h}). On remarque que la fréquence d'étirement métal-azote augmente à mesure que l'on se déplace vers la droite de la première rangée des

éléments du bloc d. Pour le magnésium(II) et le manganèse(II), la fréquence d'étirement est rapprochée. Dans le cas du manganèse(II), l'énergie de stabilisation du champ cristallin est nulle, et le magnésium(II) ne contient pas d'électron d. On remarque également que l'écart entre les fréquences des métaux de première et deuxième rangée est élevé, et que la différence est moins importante entre ceux de la deuxième et troisième rangée. On observe une différence de 135 cm^{-1} entre les complexes de nickel(II) et de palladium(II), mais seulement de 43 cm^{-1} entre le palladium(II) et le platine(II).

La spectroscopie vibrationnelle apporte également des informations sur les liaisons métal-ligand, la force des liaisons ainsi que les effets des autres ligands¹⁹. À titre d'exemple, les variations de la fréquence d'étirement C-O du ligand carbonyle indiquent des changements au niveau des propriétés de rétro-liaison du complexe. La rétro-liaison est une liaison entre le métal et un ligand π accepteur, où il y a liaison entre une orbitale d pleine du métal et une orbitale π^* vide du ligand. Plus la rétro-liaison entre métal et ligand est forte, plus la liaison du ligand est affaiblie. Des changements de ligand ou de centre métallique peuvent augmenter ou diminuer la valeur de la fréquence $\nu_{\text{C-O}}$. Le déplacement de la fréquence indique les changements dans la densité électronique du complexe ainsi que ses propriétés de rétro-liaison. À titre d'exemple, la fréquence d'étirement C-O dans le monoxyde de carbone est de 2143 cm^{-1} ²⁰, mais la fréquence $\nu_{\text{C-O}}$ au sein du complexe octaédrique $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ est de 2241 cm^{-1} tandis que pour le complexe $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, la fréquence se situe à 2020 cm^{-1} ¹⁷. On observe une différence d'environ 200 cm^{-1} entre le complexe de fer et celui de vanadium. Ceci est dû à la différence de densité électronique autour des centres métalliques. Les deux métaux sont de configuration d^6 , cependant, le vanadium possède un degré d'oxydation de -1 . Cette charge négative augmente le caractère π donneur du métal, ce qui affaiblit la liaison carbone-oxygène du ligand carbonyle par rétro-liaison. Dans le cas du complexe de fer(II), la charge positive renforce le caractère σ donneur du ligand, ce qui explique l'augmentation de la fréquence $\nu_{\text{C-O}}$ par rapport à la valeur du CO gazeux.

Les variations de fréquences peuvent être sondées par spectroscopie vibrationnelle en fonction de la température ou de la pression pour déceler des changements au niveau

moléculaire. À titre d'exemple, des complexes de platine(II) et palladium(II) avec des ligand dithiocarbamate montrent des variations de leur fréquence de vibration métal-soufre en fonction de la pression de l'ordre de $+0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ et $+0,37 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ respectivement²¹. Il est également possible de sonder les variations dans les liaisons multiples métal-ligand, comme dans le cas des complexes dioxyde de rhénium(VI) et d'osmium(VI). La variation des fréquences métal-oxo dans des complexes sont de $+0,29 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ et de $+0,37 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ respectivement²¹. La gamme de variation est plus grande pour les liaisons multiples, et chevauche celle des liaisons simples. L'assignation de l'ordre de liaison ne peut donc pas être déterminée seulement par la variation de la fréquence.

Les décalages de fréquences de vibration au sein de complexes, comme dans le cas des ligands CO ou de la variation des fréquences en fonction de la pression, comme dans le cas des complexes dioxyde de rhénium ou osmium, peuvent être utilisés pour sonder des changements de structures, comme dans le cas des transitions de spin.

1.2. Transition de spin

Dans plusieurs complexes de métaux de transition de la première rangée, il est possible d'observer un changement de structure associé à une variation du spin total. Il s'agit d'une transition de spin. Les complexes métalliques de configuration $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ et $3d^7$ de structure octaédrique peuvent exister sous deux états fondamentaux différents. Dans un état dit haut-spin, les complexes sont caractérisés par une susceptibilité magnétique et un moment magnétique élevés. Dans un état dit bas-spin, les complexes montrent une susceptibilité magnétique et un moment magnétique moins importants, tel qu'illustré dans la figure 1.1. Ce changement provient de la levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ cristallin octaédrique. On peut observer deux types de remplissage des orbitales, comme le démontre la figure 1.2. Deux paramètres régissent dans quel état fondamental se trouve un complexe : l'énergie de stabilisation du champ cristallin (Δ_{oct}) et l'énergie d'appariement moyen de spin (π). Dans le cas de champ de ligands faibles, la valeur de Δ_{oct} est inférieure à π . Insuffisante pour balancer l'énergie de répulsion des électrons, c'est la

forme haut-spin qui constitue l'état fondamental. Dans le cas contraire, où la différence d'énergie Δ_{oct} est supérieure à π , la forme bas-spin correspond à l'état fondamental. Dans le cas des complexes susceptibles d'effectuer une transition de spin, les paramètres Δ_{oct} et π sont du même ordre de grandeur^{1,7,22-24}.

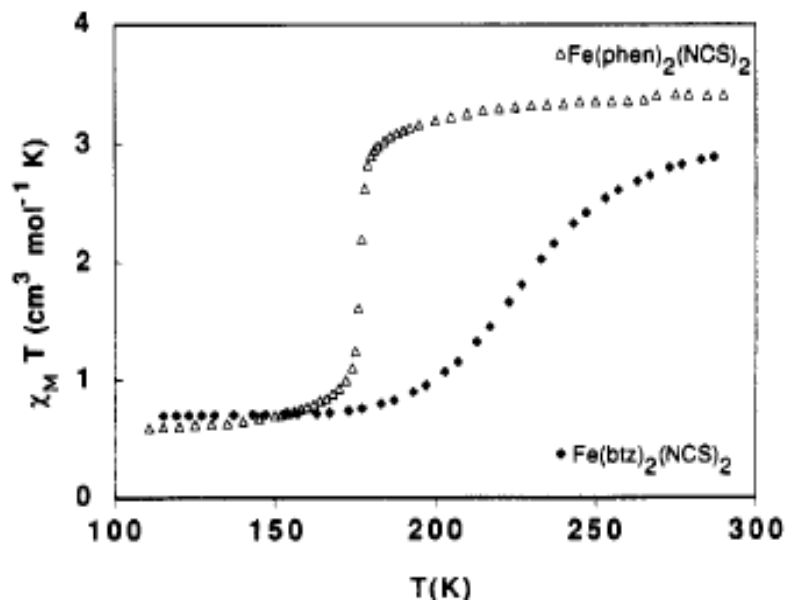


Figure 1.1 : Mesure du produit de susceptibilité magnétique molaire et température en fonction de la température pour deux complexes de fer(II) à transition de spin²⁵.

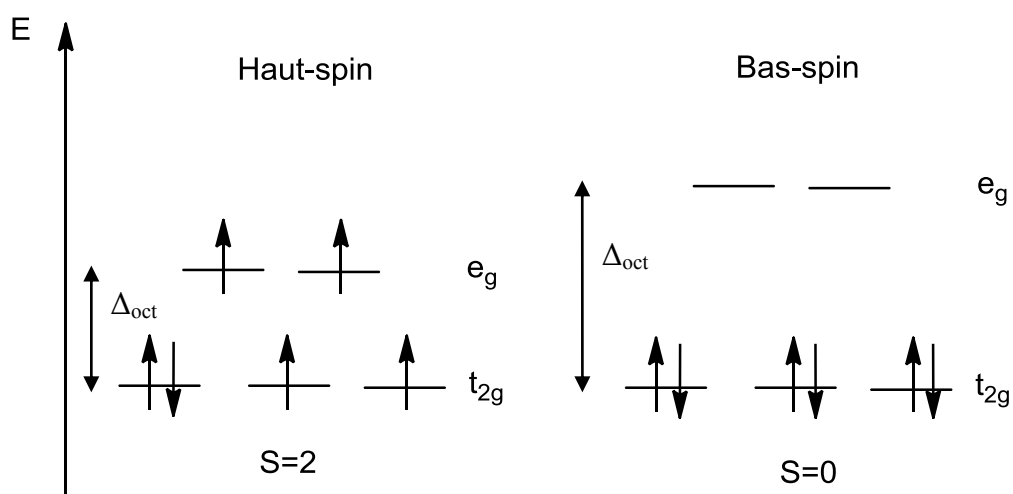


Figure 1.2 : Configurations électroniques pour composés octaédriques de configuration d^6

Il suffit alors d'une perturbation externe pour induire un changement de l'état de spin du complexe. Les cas les plus courants pour les transitions de spin s'effectuent par variation de la température. Une transition induite de cette façon est observée lorsque la différence d'énergie entre les deux états, ΔE_{TS} , tel qu'illustrée par la figure 1.3, devient du même ordre de grandeur que celui de l'énergie thermique^{23,26,27}. Les autres perturbations courantes sont les variations de la pression, l'irradiation et l'application d'un champ magnétique externe. Le phénomène de la transition de spin est observable à la fois dans l'état solide et en solution^{1,7,22,27,28}.

Le phénomène de transition de spin impliquent souvent des métaux avec une configuration d^6 , plus particulièrement l'ion fer(II)^{1,27} et des complexes de cobalt(III). Cependant, les complexes de cobalt(III) ont un champ des ligands fort, ce qui favorise la formation de complexes de forme bas-spin^{1,24}. Des complexes de manganèse(III), manganèse(II) et chrome(II) peuvent également présenter des transitions de spin^{24,29,30}, ainsi que les composés du fer(III)³¹⁻³³. Toutefois, les exemples sont moins nombreux que pour le fer(II), car la plupart des complexes du fer(III) octaédriques se trouvent sous forme bas-spin à température ambiante^{1,34}.

Quelques rares cas de transitions de spin sont possibles dans certains complexes de métaux de la seconde rangée. Cette rareté est due au champ des ligands plus fort qu'induisent les métaux $4d$.²⁴ Certains complexes de molybdène(II) présentent une variation graduelle du moment magnétique en fonction de la température, passant de $2 \mu_B$ à température ambiante à $1 \mu_B$ aux environs de 100 K ³⁵. Des agrégats de niobium(I) et d'iode peuvent également subir des transitions de spin en fonction de la température. Dans le cas précédent, la transition est accompagnée par d'importantes distorsions de la coordination octaédrique des ions de niobium(I)³⁶.

Le tableau II montre les valeurs de plusieurs paramètres magnétiques et de spin pour les complexes octaédriques de configuration $3d^4$ à $3d^7$. Les valeurs pour le moment magnétique et la susceptibilité magnétique sont celles calculés à partir du nombre de spin total S . On observe une différence avec les valeurs μ_{eff} trouvées expérimentalement et les valeurs de susceptibilités magnétiques présentées à la figure 1.1.

	État électronique HS	État électronique BS	S HS	S BS	μ_{spin} HS (μ_B)	μ_{spin} BS (μ_B)	χ_M^T HS ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$)	χ_M^T BS ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$)
$3d^4$	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	$(t_{2g})^4$	2	1	4,89	2,82	8,54	2,84
$3d^5$	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	$(t_{2g})^5$	5/2	1/2	5,91	1,73	12,47	1,07
$3d^6$	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	$(t_{2g})^6$	2	0	4,89	0	8,54	0
$3d^7$	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	$(t_{2g})^6 (e_g)^1$	3/2	1/2	3,87	1,73	5,35	1,07

Tableau II: Configurations électroniques pour complexes octaédriques qui peuvent montrer une transition de spin

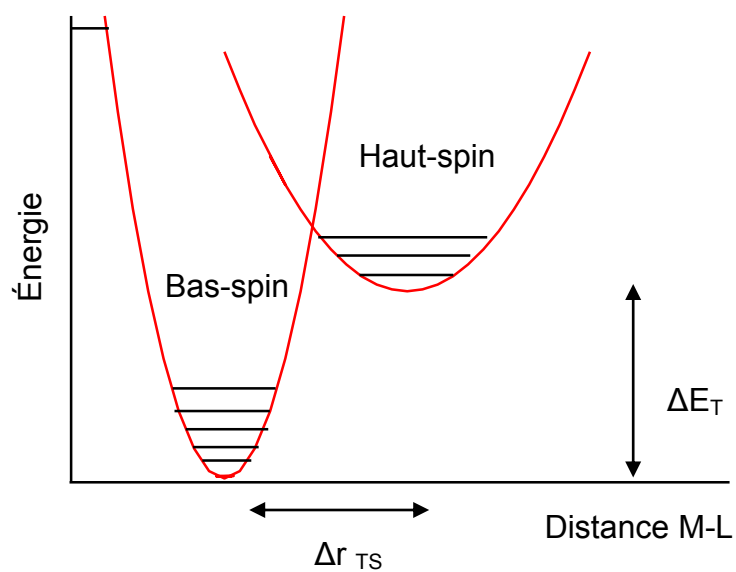


Figure 1.3 : Représentation des puits d'énergie potentielle des états haut et bas-spin

1.3. Changement de structure et propriétés pour complexes à transition de spin

Outre l'état de spin, la transition de spin mène à de nombreux changements de structure et des propriétés des complexes la subissant. De par ces nombreux changements, il existe plusieurs différentes méthodes pour caractériser les complexes à transition de spin. Ces techniques de caractérisation incluent des méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie UV-Vis⁷. À titre d'exemple, le complexe $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ (ptz : propyltétrazole) subit un changement important de couleur lors de transition de spin. Le complexe est quasi incolore à température ambiante sous forme haut-spin et devient mauve foncé à basse température³⁷.

Les spectroscopies vibrationnelles infrarouge³⁸⁻⁴⁴ et Raman^{28,42,43,45,46} sont également utilisées pour caractériser et détecter une transition de spin. Des travaux par Baker et coll. présentent une variation des intensités des bandes d'étirement C-N dans le ligand thiocyanate des complexes $\text{Fe}(\text{Bpy})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})$ et $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ par spectroscopie infrarouge³⁸. À mesure que la température augmente, la bande $\nu\text{C-N}$ associé à la forme bas-spin du ligand thiocyanate diminue en intensité au profit de celle associé à la forme haut-spin. Un profil de transition de ces trois complexes peut être obtenu en traçant l'intensité relative des bandes bas-spin en fonction de la température³⁸.

La détection de la transition de spin pour le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ a été effectuée par résonance magnétique nucléaire⁴⁷. On observe un élargissement des bandes du spectre RMN^1H à des températures supérieures à celle de la transition de spin, alors que la largeur est constante à des température inférieures à la température de transition de spin⁴⁷. La transition de spin est également détectable par résonance paramagnétique électronique⁴⁸.

La transition de spin est également observable par les mesures de susceptibilité magnétique à l'aide de magnétomètres. Un exemple de telles mesures est illustré à la figure 1.1, où l'on observe une décroissance du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour deux complexes de fer(II), indiquant la présence d'une transition de spin⁴⁹.

La spectroscopie Mössbauer est souvent utilisée pour la caractérisation des complexes à transition de spin⁵⁰⁻⁵⁴. Le noyau ⁵⁷Fe est l'un des noyaux les plus actifs en spectroscopie Mössbauer et le plus étudié. De plus, mis à part la détection d'une transition de spin, la spectroscopie Mössbauer peut déceler d'autres propriétés des complexes, comme le degré d'oxydation, l'état de spin et la technique apporte de l'information sur les liaisons métal-ligand¹.

La caractérisation de structures par diffraction des rayons-X peut également servir à caractériser les transitions de spin^{25,55-59}. Au cours d'une transition de spin, les complexes subissent de légères variations au niveau de la structure, dans les longueurs et angles de liaisons, mais également dans leurs paramètres de mailles⁶⁰. L'évolution de la transition de spin peut être observée par la variation des paramètres ou du volume de mailles en fonction de la température²⁵.

1.3.1. Changement de structure moléculaire

Au cours d'une transition de spin, les niveaux e_g d'un complexe octaédrique sont peuplés ou dépeuplés selon le sens de la transition, tel qu'illustré à la figure 1.2. Dans un champ de ligand octaédrique, ces orbitales sont σ anti-liantes. On peut donc observer des changements significatifs de la structure moléculaire au moment d'une transition de spin. Le dépeuplement des orbitales e_g lors de la transition de la forme haut-spin vers bas-spin entraîne une diminution de la distance métal-ligand. Dans le cas des complexes de fer(II), on peut observer une contraction du lien Fe-L de l'ordre de 20 pm⁶¹. Dans les complexes de fer(III), la différence est en moyenne 15 pm³⁴. Le volume de l'octaèdre diminue également lors de la transition de spin : une réduction de 25% du volume lors du passage de l'état haut-spin vers l'état bas-spin. En plus des variations de longueurs de liaisons métal-ligand, on a observé une distorsion des angles ligands-métal-ligand^{27,62}.

Les transitions de spin provoquent des changements de la structure cristalline d'un complexe. En effet, la forme bas-spin possède souvent un volume de maille plus faible que la forme haut-spin. Dans le cas des complexes $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$, le

volume de la maille varie d'environ $1,50 \cdot 10^7$ et $1,24 \cdot 10^7$ pm³ lors de la transition de spin, soit une variation d'environ 5%. Les paramètres de maille varient en fonction de la température d'une façon très similaire au profil de transition du moment magnétique pour ces deux composés^{25,55}.

Les transitions de spin peuvent également influencer les interactions intermoléculaires, comme dans le cas du complexe Fe(Tdap)₂(NCS)₂ (Tdap : [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]Phénanthroline). On observe une augmentation des interactions intermoléculaires entre les atomes de soufre du ligand Tdap et du thiocyanate de complexes voisins. La distance entre les deux atomes de soufre passe de 351 pm pour la forme haut-spin à 338 pm pour la forme bas-spin⁵⁶.

1.3.2. Fréquences de vibration

Les changements de structure importants apportés par la transition de spin mènent à des modifications des fréquences de vibration des complexes. Les modifications des longueurs de liaison entraînent des variations des fréquences de vibration des complexes, tel qu'illustré à la figure 1.3. La longueur de liaison métal-ligand peut changer de l'ordre de 10 pm lors d'une transition de spin^{34,61}. La variation de longueur de liaison apporte des changements de recouvrements orbitaux entre métal et ligand⁶³, apportant des variations des fréquences de vibration métal-ligand. À titre d'exemple, dans les composés de fer(II), le décalage de la fréquence de vibration fer-azote peut être de l'ordre d'environ 200 cm⁻¹⁶⁴.

Certaines fréquences de vibration centrées sur des ligands sont aussi modifiées par la transition de spin. Cependant, les variations de longueurs de liaisons sont moins importantes que dans le cas des liaisons métal-ligand. Les variations de décalage peuvent venir du changement dans la rétro-liaison apporté avec le changement de la distance métal-ligand⁶³. Les changements de fréquences de vibration des ligands sont souvent moins importants que dans le cas des fréquences métal-ligand. Cependant, il est possible d'observer des déplacements en fréquence de certaines bandes. Le thiocyanate est un exemple de ligand qui peut être utilisé comme sonde pour les transitions de spin. La

fréquence d'étirement C-N dans le thiocyanate subit un décalage d'environ 50 cm^{-1} lors d'une transition^{28,38,64}. L'avantage d'utiliser cette vibration comme sonde est sa fréquence. Contrairement aux fréquences d'étirement métal-ligand qui sont généralement inférieures à 500 cm^{-1} , où l'on observe des recouvrements avec d'autres modes de vibration, l'étirement C-N se situe entre 2050 et 2110 cm^{-1} , une zone où il y a peu d'autres contributions moléculaires.

D'autres ligands exhibent des comportements similaires. À titre d'exemple, la fréquence d'étirement du groupement C=N dans les ligands de type diimine subit un décalage d'environ 30 cm^{-1} lors d'une transition de spin, passant d'environ 1650 cm^{-1} sous forme haut-spin à 1630 cm^{-1} sous forme bas-spin^{39,40}. Il est possible d'utiliser ces variations des fréquences de vibration non seulement pour détecter l'état dans lequel se trouve un complexe, mais également pour suivre une transition de spin^{38,41}.

1.3.3. Profil des transitions

Bien que toutes les transitions de spin provoquent un changement des propriétés magnétiques d'un complexe, on retrouve différents types de transition de spin. En observant un graphique de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, il est possible de classer les profils de transition. Selon le complexe étudié, la transition peut être graduelle^{25,65}, où la transition s'effectue graduellement sur une grande plage de température, abrupte^{29,55}, où la transition s'effectue sur une gamme étroite de température, ou par paliers⁶⁶⁻⁶⁸, où les complexes passent par un ou plusieurs états de spin intermédiaires stables au cours de la transition. Les deux premiers types sont montrés à la figure 1.1. Étant donné que les profils des transitions diffèrent d'un complexe à l'autre, la température de transition est donnée en utilisant le terme $T_{1/2}$. Ce paramètre est défini par la température à laquelle la moitié des molécules actives ont changé d'état de spin¹. Parfois, certains complexes peuvent présenter des variations de quelques degrés de leur $T_{1/2}$ lors du réchauffage et refroidissement. Ces hystérèses de température ainsi que l'allure de la pente de la transition dépendent des interactions et effets coopératifs retrouvés en phase solide

concentrée, par exemple, dans un cristal²⁷. À titre d'exemple, le complexe $\text{Fe}(\text{Btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Btr : 4,4'-bis-1,2,4-triazole), présente des transitions abruptes en fonction de la température avec une large hystérèse. La taille de cette hystérèse ainsi que les profils de transition ont été obtenus par spectroscopie infrarouge. Les auteurs ont mesuré une température de transition $T_{1/2}$ à 115 K en refroidissement et à 141 K en chauffage⁴¹.

Les transitions de spin peuvent également être incomplètes, où l'on trouve une fraction de l'état haut-spin à très basse température ou une fraction de l'état bas-spin à plus haute température^{1,27}. Plusieurs paramètres influencent les profils de transition, ainsi que la présence et la taille des hystérèses. À titre d'exemple, la solvataion, la préparation des complexes, les interactions intermoléculaires et la nature des ligands modifient la température de transition et son allure²⁶.

La structure moléculaire influence les profils de transition pour les complexes à transition de spin. Les interactions π - π présentes dans les complexes avec des ligands aromatiques influencent l'allure de la transition. Ainsi, deux complexes isostructuraux, tels que $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ (Phen : 1,10-Phénanthroline) et $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ (Btz : 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine), présentent des profils de transitions différents, tels qu'illustrés à la figure 1.1. Dans le cas du ligand Phen, un ligand aromatique, la transition est abrupte alors qu'elle est graduelle dans le cas du Btz, un ligand aliphatique^{25,57,62}.

Dans certains complexes où l'on observe du polymorphisme, les propriétés de la transition de spin peuvent varier selon les différents polymorphes étudiés^{48,54,69,70}. À titre d'exemple, le complexe $\text{Fe}(\text{Bpy})_2(\text{NCS})_2$ présente trois structures polymorphes. Les polymorphes I et III présentent des transitions abruptes en fonction de la température, tandis que la forme II présente une transition plus graduelle. Dans les trois cas, les transitions sont incomplètes et présentent une variation de $T_{1/2}$ de l'ordre de quelques degrés⁷⁰. Il est possible que le comportement des composés polymorphes varie de manière plus significative. Dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{Bt})_2(\text{NCS})_2$ (Bt : 2,2'-bi-2-thiazoline), deux structures polymorphes peuvent être obtenues. La première structure présente une transition de spin graduelle alors que la seconde ne présente aucune transition de spin en fonction de la température⁴⁸. Le complexe $\text{Fe}(\text{Dppa})_2(\text{NCS})_2$ (Dppa : 3-Aminopropyl bis(2-pyridylméthyl)amine) peut cristalliser sous trois structures polymorphes. Chacun de ces

trois polymorphes présente un comportement différent de transition de spin en fonction de la température. La première structure polymorphe présente une transition graduelle, la seconde aucune transition et la troisième présente une transition abrupte. La différence entre les trois structures polymorphiques se retrouve dans les longueurs de liaison métal-ligand. La longueur de la liaison Fe-N (aromatique) est plus courte dans les polymorphes 1 et 3 que dans le polymorphe 2⁵⁴.

1.4. Plan du mémoire

Ce mémoire présente une étude des transitions de spin de plusieurs complexes de fer(II) et fer(III) à l'aide de la spectroscopie vibrationnelle Raman. La caractérisation des transitions de spin par spectroscopie de vibration est une méthode peu utilisée pour étudier les changements dans les complexes lors d'une transition de spin. La caractérisation se limite bien souvent à la mesure de spectres vibrationnels dans une des deux formes extrêmes, comme par exemple à basse température ou à haute pression^{25,49,55,57}. Ici, il sera question de mesurer une série de spectres vibrationnels Raman en variant température et pression graduellement. De cette manière, il est possible de suivre l'évolution d'une transition de spin en observant les changements des fréquences de vibration et des intensités relatives des bandes. Les transitions de spin induites par changement de température sont les plus fréquemment étudiées et caractérisées. La caractérisation de composés à haute pression demeure moins répandue.

Le chapitre 2 résume les travaux expérimentaux effectués. Au chapitre 3, les résultats obtenus sur les transitions de spin des trois complexes de fer(II) de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ seront présentés. Ces trois composés sont le $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ et le $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ illustrés à la figure 1.4. Les transitions sont sondées par spectroscopie Raman à température et à pression variables. Ces trois complexes présentent des profils de transitions différents. Les différences de comportements dans les spectres Raman seront comparées. Pour les trois complexes, le déplacement de la fréquence d'étirement C-N du

ligand thiocyanate présente des décalages par lesquels il est possible de tracer des profils de transition en fonction de la température et de la pression.

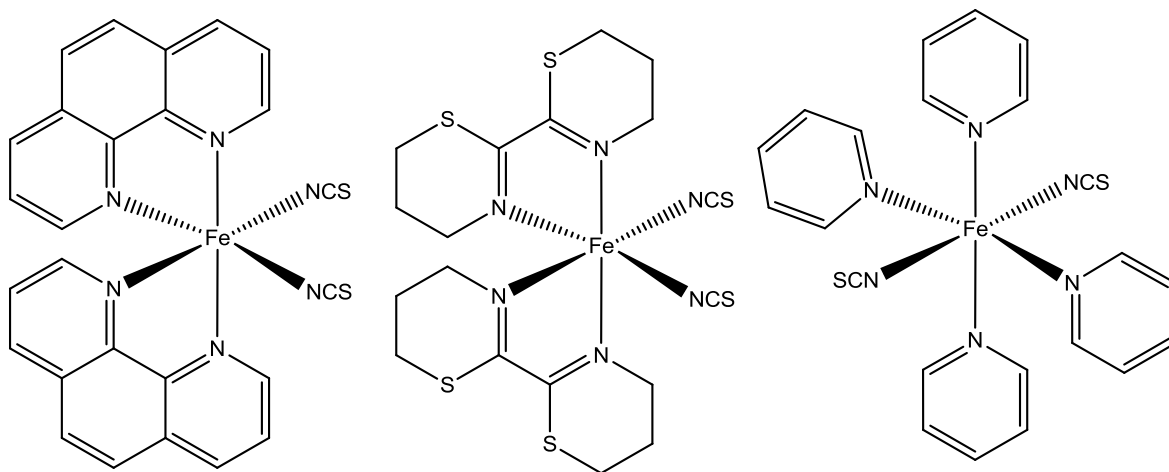


Figure 1.4 : Structures schématiques des trois complexes $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ étudiés. De gauche à droite : *cis*- $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$, *cis*- $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, *trans*- $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

Au cours du chapitre 4, la spectroscopie vibrationnelle d'une série de complexes de fer(II) à géométrie de coordination variable est présentée. Les structures des composés de type $\text{FeL}_5(\text{CN})_2$ étudiés sont présentées à la figure 1.5. Trois isomères ; les formes R,R', méso et racémique d'un complexe à géométrie variable sont étudiés par spectroscopie Raman à température variable. Afin de comparer les effets de la chiralité sur la transition de spin, des spectres d'un complexe analogue achiral ont également été mesurés en fonction de la température. Les complexes méso et racémique ne présentent pas de variations en fonction de la température. Le complexe R,R présente des variations dans les fréquences de vibration à des températures près de celle de transition de spin. Pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$, des changements sont visibles en fonction de la température, mais ne semblent pas être associés à une transition de spin.

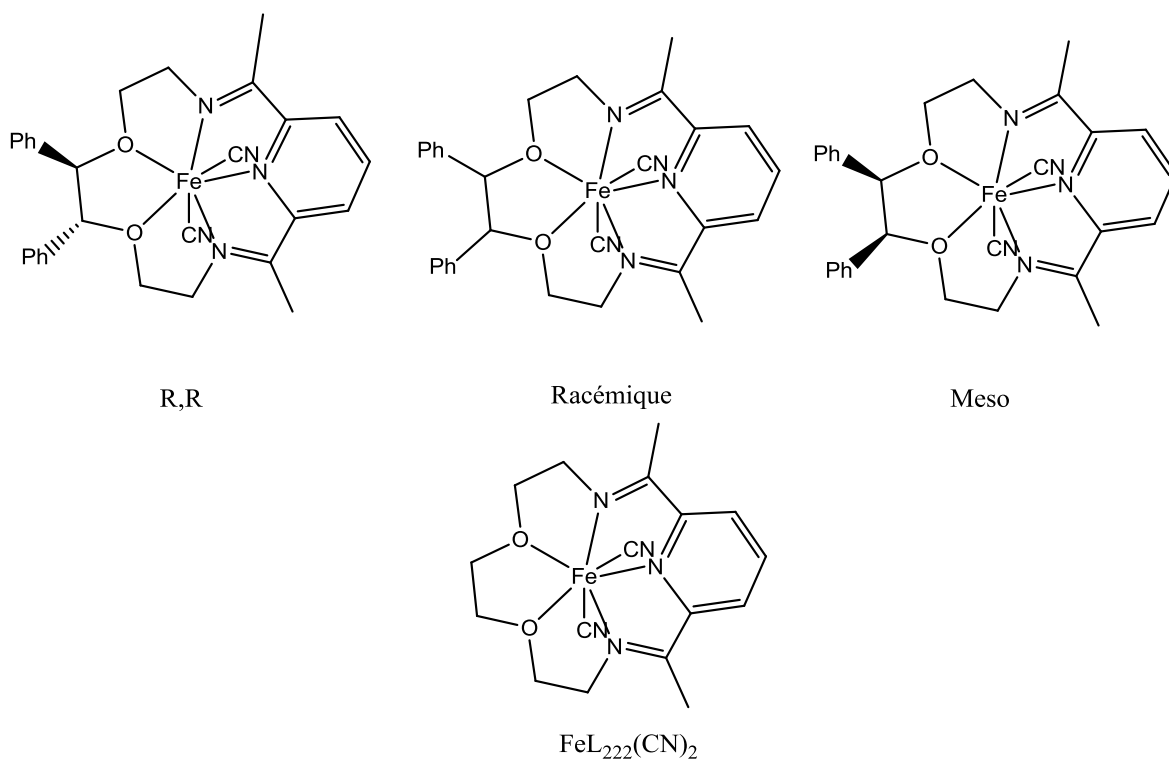


Figure 1.5 : Structure schématique des complexes de type $\text{FeL}_5(\text{CN})_2$

Le cinquième chapitre de ce mémoire porte sur l'étude d'un composé de fer(III). Le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$, illustré à la figure 1.6, est étudié à l'aide de la spectroscopie Raman à température et à pression variable. Les fréquences de vibration associées à l'étirement fer-soufre ne présentent pas de changement significatif en fonction de la température. Des changements plus significatifs ont été obtenus sur les spectres en fonction de la pression. Certaines bandes, dont l'étirement C-N du ligand dithiocarbamate, se divisent en doublet. Le décalage des bandes en fonction de la température est moins important que dans le cas des complexes de fer(II) des chapitres précédents. Dans le cas de la variation de la pression, le décalage est du même ordre de grandeur que les complexes de fer(II).

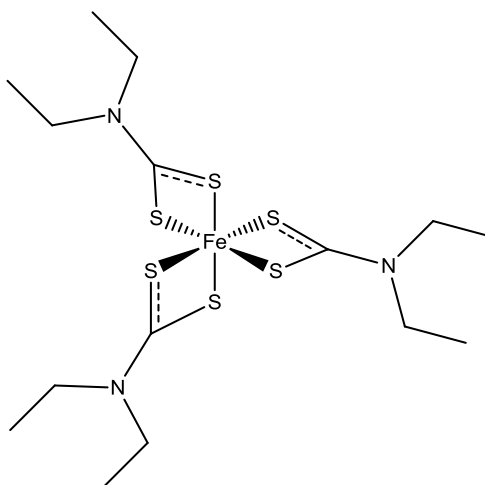


Figure 1.6 : Structure schématique du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

La caractérisation des complexes au cours de ce mémoire est effectuée à pression ou température variable. L'évolution de la fréquence d'étirement $\nu_{\text{C-N}}$ du ligand thiocyanate est sondée afin d'observer les changements au sein des vibrations. Le taux de variation en fonction de la température ou de la pression est mesuré pour les trois complexes de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ afin de comparer les différences du mode transition de spin. Les décalages de la fréquence $\nu_{\text{C-N}}$ lors de transition de spin permettent de tracer un profil de transition. La fréquence d'étirement du thiocyanate est sondée afin d'identifier les isomères géométriques *cis-trans* dans les complexes étudiés. Les effets d'isomérisation sont également étudiés pour des complexes de fer(II) à géométrie variable, afin d'investiguer leurs effets sur la transition de spin de ces complexes. Les variations causées par le degré d'oxydation du métal sont sondées par l'étude des complexes de fer(III). Les variations des fréquences de vibrations métal-ligand et des vibrations de ligands sont comparées avec celles du fer(II).

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1. Instrumentation

Les spectres Raman de vibration des composés solides ont été mesurés à l'aide d'un microscope Raman de modèle *Invia* de *Renishaw*. Les transitions de vibration ont été excitées avec des lasers de longueur d'onde de 488 ou 786 nm. L'enregistrement des spectres à basse température est effectué en utilisant un cryostat à azote liquide de modèle *Linkam*, permettant des mesures aux températures supérieures à 78 K. Une presse à diamant de la compagnie *High pressure diamond optics* est utilisée pour les mesures à pression variable. Les spectres d'absorption UV-Vis en solution ont été mesurés avec un spectrophotomètre UV-Vis-Nir à double faisceau *Cary 6000i* de *Varian*.

Les mesures de pression s'effectuent en plaçant un échantillon dans une microcavité d'une plaquette d'acier à l'aide du microscope du spectromètre. La plaquette est fixée à la presse en diamant par de la gomme. À l'échantillon est ajouté un morceau de rubis qui sert d'étalon pour déterminer la pression dans la cellule. Le doublet d'émission ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ du complexe $[CrO_6]^{9-}$ contenu dans le rubis subit des décalages caractéristiques en fonction de la pression, P. Celle-ci peut être quantifiée en kbar par la relation 2.1⁷¹. Le rubis est utilisé comme étalon, car la bande est très étroite, ce qui limite l'incertitude sur sa position. De plus, la bande subit un décalage plus important en fonction de la pression que les autres bandes.

$$P = 3808 \cdot [(\lambda_{\text{rubis}} / \lambda_{\text{rubisPamb}})^5 - 1] \quad (2.1)$$

Où λ_{rubis} représente la longueur d'onde d'émission du rubis en nanomètre et $\lambda_{\text{rubisPamb}}$ représente la longueur d'onde d'émission du rubis à pression ambiante qui est de 694,2 nm. Le décalage du doublet d'émission en fonction de la pression est de 0,04 nm / kbar (-0,8 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)⁷². La relation 2.1 est valide à partir de pression de l'ordre de 1 kbar et jusqu'à une pression d'environ 160 kbar. Au-delà de cette pression, la linéarité est perdue et la pression réelle est sous-estimée par l'équation 2.1⁷¹. Dans le cadre de ce travail, la pression ne dépasse jamais 40 kbar, la calibration de la pression est donc adéquate pour ces mesures

en pression. L'ajout de Nujol dans la cavité de l'échantillon assure une distribution hydrostatique de la pression sur l'échantillon.

2.2. Préparation des composés

La préparation des composés de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ étudiés au chapitre 3 est présentée ici. Le composé $\text{Fe}(\text{pyridine})_4(\text{NCS})_2$ a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature⁷³. Une petite quantité de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été ajoutée à une solution aqueuse de pyridine. Ce mélange est ensuite placé sous atmosphère d'azote par une ligne « Schlenk », afin d'éviter l'oxydation du fer(II) par l'air. Une solution aqueuse contenant une quantité stœchiométrique de KNCS est ajoutée lentement au mélange réactionnel. Un précipité jaunâtre se forme rapidement lors de l'ajout. Le mélange repose environ une heure à température de la pièce. Le précipité solide est ensuite filtré et lavé avec une solution 10% (volume) de pyridine/éthanol. Le solide jaune obtenu est séché sous vide pendant environ 24 heures. Le rendement final, déterminé par pesée, est de 84%. L'analyse élémentaire a été effectuée par le laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal. Les calculs de l'analyse élémentaire ont été effectués en incluant un équivalent d'eau par complexe. Expérimental : N : 16,73%; C : 52,52%; H : 4,06%; S : 14,24%. Calculé pour $\text{FeC}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: N : 16,59%; C : 52,18%; H : 4,38%; S : 12,66%, O : 3,16%

Le composé est obtenu avec un bon rendement et une pureté adéquate. L'analyse élémentaire présente des différences inférieures à 0,5% entre la valeur expérimentale et la valeur calculée, sauf pour le soufre où la variation est plus élevée. Le produit est légèrement instable à l'air. Lorsque laissé à l'air ambiant pendant plusieurs heures, le solide passe de jaune foncé à rouge-mauve. L'analyse élémentaire obtenue indique que le complexe est monohydraté.

Une seconde synthèse du complexe a été effectuée par Yan Suffren, du groupe Reber de l'Université de Montréal. En suivant le protocole, un complexe sec a été obtenu. Il est donc possible que l'hydratation du complexe ne soit pas causée par une étape de la synthèse. L'analyse élémentaire pour ce second complexe confirme l'absence d'eau et un faible écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées. Expérimental : N : 17,20%;

C : 53,94%; H : 4,12%; S : 13,21%. Calculé pour $\text{FeC}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2$: N : 17,21%; C : 54,10%; H : 4,13%; S : 13,13%. Il est à noter que, malgré les différences au sein de leur analyse élémentaire, les deux échantillons du complexe ne présentent aucune différence dans leurs spectres Raman. La comparaison est montrée en annexe.

La synthèse du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ est décrite ci-dessous. La préparation du ligand Btz a été effectuée selon la méthode décrite dans la littérature^{25,74}. La première étape consiste à former du N,N'-bis(3-hydroxypropyl)dithiooxamide. Du dithiooxamide (provenant de Sigma-Aldrich) est mis en suspension dans l'éthanol anhydre. À cette suspension est ajouté goutte à goutte du 3-aminopropanol (provenant de Sigma-Aldrich). Après 20 h de réaction, le mélange brun est concentré jusqu'au tiers de son volume. Après trois jours, on observe la formation d'aiguilles dorées. Le solide est filtré puis lavé avec de l'eau distillé, donnant un rendement final de 40%. Les résultats suivant de l'analyse élémentaire ont été obtenus. Expérimental : N : 11,76%; C : 40,38%; H : 6,60%; S : 27,54. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: N : 11,86%; C : 40,67%; H : 6,78%; S : 27,12%. La première étape de la synthèse du ligand semble donner le produit attendu. La variation dans l'analyse élémentaire des quatre éléments se trouve au-dessous de 0,5%.

La seconde étape de la synthèse consiste à faire une suspension de N,N'-bis(3-hydroxypropyl)dithiooxamide dans du toluène sec. Cette suspension est ensuite placée sous atmosphère d'azote par une ligne « Schlenk ». Un excès de chlorure de thionyle est ensuite ajouté en deux fractions sur un espace de 30 minutes. Le mélange réactionnel est chauffé à 50 °C environ pendant environ deux heures. Un solide beige dans une solution marron est obtenu, correspondant au cation Btz^{2+} dichlorure. Le rendement pour cette étape est de 39%. L'analyse élémentaire n'a pu être effectuée pour cette étape. Le parachèvement de la réaction s'effectue en ajoutant le solide obtenu lentement dans une solution aqueuse de bicarbonate de potassium. Le produit filtré puis séché à l'étuve est bleu. Le rendement exact de la réaction est de 3%. L'analyse élémentaire du produit obtenu est : Expérimental : N : 9,60%; C : 33,62%; H : 4,87%; S : 22,43%. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$: N : 13,98%; C : 47,95%; H : 6,04%; S : 32,01%. Les écarts entre les valeurs expérimentales et calculés montrent que le produit contient des impuretés ou que le produit isolé n'est pas celui ciblé.

Plusieurs difficultés dans les étapes d'extraction et de parachèvement peuvent expliquer le faible rendement et les différences dans l'analyse élémentaire.

La formation du complexe final s'effectue en solubilisant du $\text{Fe}(\text{pyridine})_4(\text{NCS})_2$ dans du méthanol. Le 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine est dissous dans du méthanol et ajouté goutte à goutte à la première solution de méthanol. Le mélange réactionnel passe de jaune à bleu foncé à l'ajout du ligand. Après filtration, aucun solide n'est récupéré. Le filtre en verre fritté est lavé avec de l'acétone. Après avoir laissé évaporer le solvant à température ambiante, on obtient un solide noir. Le rendement de cette réaction est de 31%. L'analyse élémentaire du produit obtenu est : Expérimental : N : 11,88%; C : 33,45%; H : 3,68%; S : 27,46%. Calculé pour $\text{FeC}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_6$: N : 14,68%; C : 37,75%; H : 4,22%; S : 33,60%.

Les deux premières étapes de la synthèse du ligand Btz mènent à des produits avec un bon rendement et une grande pureté. Les étapes de parachèvement du ligand et la formation du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ ont présenté des difficultés. Les produits sont obtenus en petite quantité, difficiles à purifier et les expériences peu reproductibles. L'analyse élémentaire du ligand et du complexe final démontrent ces problèmes. Une expérience de diffraction sur poudre a été effectuée afin de vérifier si le produit obtenu correspond au complexe. Les détails expérimentaux sont donnés dans la section 2.3.

La préparation du composé $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ implique la préparation d'une solution aqueuse de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec du chlorure d'hydroxylamine, afin d'entraver l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). Une quantité stœchiométrique de KNCS est dissoute dans de l'éthanol 95%, puis ajoutée à la solution aqueuse du sel de fer. La solution devient rouge. Une quantité stœchiométrique de 1,10-phénanthroline est dissoute dans un minimum d'eau puis ajoutée au mélange réactionnel. Le mélange devient bleu foncé. Le mélange réactionnel est ensuite réfrigéré pendant 3 jours. Le précipité rouge formé est filtré et séché à l'étuve. Le rendement exact de la réaction n'a pu être calculé. Les calculs de l'analyse élémentaire ont été effectués en incluant un équivalent d'eau par complexe. De manière similaire au complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, un meilleur accord entre l'analyse expérimentale et les pourcentages calculés est obtenu. Résultat de l'analyse élémentaire : Expérimental : N : 14,99%; C : 56,33%; H : 3,41%; S : 11,30%. Calculé pour $\text{FeC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: N :

15,27%; C : 56,73%; H : 3,30%; S : 11,65%; O : 2,91%. L'analyse élémentaire montre un très bon accord entre les valeurs trouvées et celle calculées. Dans tous les cas, la différence ne dépasse pas 0,4%.

Une seconde synthèse du complexe a été effectuée par Yan Suffren. Comme dans le cas du $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, le protocole suivi a été le même et une phase anhydre a été obtenue. L'analyse élémentaire pour ce second complexe confirme l'absence d'eau et un faible écart entre les valeurs expérimentales et celles calculés. Expérimental : N : 15,45%; C : 57,86%; H : 3,15%; S : 12,34%. Calculé pour $\text{FeC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_2$: N : 15,78%; C : 58,65%; H : 3,03%; S : 12,04%. Les spectres Raman de cet échantillon sec sont identiques à ceux obtenus avec l'échantillon hydraté. La comparaison est montrée en annexe.

Les composés de fer(II) à géométrie de coordination variable qui seront étudiés au cours du chapitre 4 ont été préparés par le groupe de recherche du professeur Melanie Pilkington (Brock University).

La préparation du composé de Fe(III) présenté au cours du chapitre 5, le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ (EtDTC : N,N-diéthylthiocarbamate) est décrite dans la littérature³¹. Une quantité de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est mélangée à une quantité stœchiométrique de N,N-diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté (provenant de Sigma-Aldrich) dans l'eau. Le solide noir rapidement formé est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée. Le filtrat est ensuite dissous dans du chloroforme. Le complexe final précipite par l'ajout d'éthanol 95% à la solution. Le produit est laissé pendant une semaine à température ambiante afin de provoquer la précipitation du complexe final. Le produit final forme des aiguilles noires. Le rendement final pour cette réaction est 50%. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants : Expérimental : N : 8,20%; C : 35,48%; H : 5,96%; S : 38,36%. Calculé pour $\text{FeC}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{S}_6$: N : 8,39%; C : 35,99%; H : 6,04%; S : 38,43%.

La précipitation du complexe final est particulièrement lente, car le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ est très soluble dans le chloroforme. Le solide cristallin est toutefois obtenu avec une grande pureté. L'analyse élémentaire montre peu d'écart entre valeurs expérimentales et calculées. Pour les quatre éléments, l'écart ne dépasse pas 0,5%.

2.3. Diffraction sur poudre des complexes de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$

La diffraction sur poudre a été effectuée par Yan Suffren. L'enregistrement du diagramme de poudre a été réalisé sur un diffractomètre D8 *Discover* θ - 2θ fonctionnant en mode réflexion avec un générateur *Kristalloflex 780* à la longueur d'onde du cuivre $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) avec un détecteur 2D. Pour la caractérisation du composé $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, l'enregistrement a été réalisé sur un domaine angulaire allant de 10 à 80° en 2θ . Le diffractogramme est présenté à la figure 2.1.

Les paramètres de maille pour ce composé ont été affinés selon le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pbcn*, avec les données cristallographiques publiées pour ce complexe²⁵. Les paramètres de maille obtenus après affinement sont : $a = 13,17(2) \text{ \AA}$, $b = 10,69(2) \text{ \AA}$, $c = 17,02(2)$ et $V = 2397 \text{ \AA}^3$. Ces résultats d'affinement obtenus avec le logiciel Fullprof⁷⁵ par la méthode Le Bail, qui consiste en la prise en compte des intensités diffractées, du groupe d'espace et des paramètres de maille uniquement, donnent les facteurs suivants : $R_p = 21,5$; $R_{wp} = 18,9$; $R_{exp} = 22,25$ et $\chi^2 = 0.724$.

Les paramètres de structures décrits en littérature pour ce complexe sont les suivants: $a = 13,2880(11) \text{ \AA}$, $b = 10,8610(11) \text{ \AA}$, $c = 16,9199(19) \text{ \AA}$ et $V = 2441,9 \text{ \AA}^3$ ²⁵.

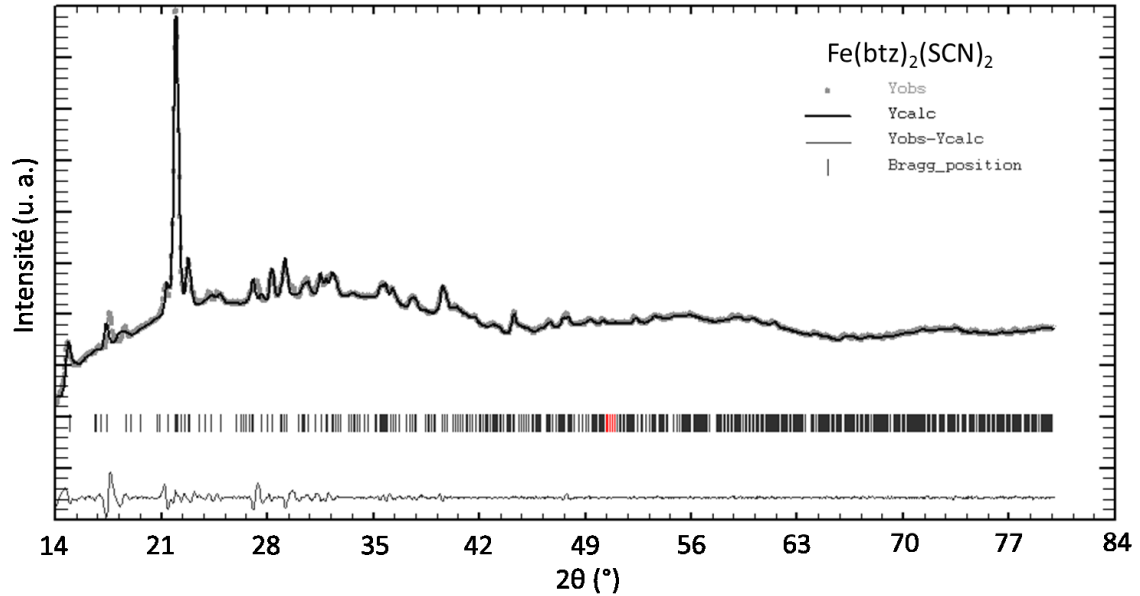


Figure 2.1 : Diffractogramme de poudre de $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ enregistré sur le diffractomètre Discover à la longueur d'onde du $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) et affiné dans le groupe d'espace $Pbcn$.

Le diffractogramme de poudre obtenu pour le complexe confirme la présence d'un composé cristallin. On observe un écart entre les paramètres de maille caractérisés sur monocristal et ceux affinés sur poudre avec des variations de l'ordre de 1 à 2% pour les paramètres a , b et c et d'environ 2% pour le volume V . Ces différences pourraient s'expliquer par l'obtention d'une phase cristalline proche de celle de la littérature avec cependant quelques différences. La présence éventuelle de solvant dans la phase caractérisée dans la littérature peut expliquer l'écart entre les paramètres de mailles obtenus sur poudre et sur monocristal. La figure 2.1 montre un affinement de bonne qualité de la phase $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, avec un accord entre les diagrammes expérimental (points gris) et calculé (courbe noire) ainsi qu'une courbe différence (courbe grise en bas de la figure) ne montrant que très peu de résidus. Une analyse par diffraction sur monocristal pour le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ permettrait d'affirmer sans erreur que la phase obtenue est bien la même que celle de la littérature. Aucun cristal de taille et de qualité suffisante n'a pu être

isolé pour ce composé. Plusieurs tentatives de synthèses ont été réalisées, seule une poudre cristalline noire a été obtenue.

Les diffractogrammes pour les complexes $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ secs ont également été enregistrés selon les paramètres identiques au complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$. Ces diffractogrammes sont présentés aux figures 2.2 et 2.3. Un excellent accord entre les patrons de diffractions calculés et expérimentales est obtenu pour les deux complexes. La différence est illustré aux figure 2.2 et 2.3 par la trace inférieure avoisinant zéro. Les paramètres de maille obtenus pour les complexes $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$ sont rapprochés de ceux préalablement publiés pour ces complexes^{55,59}. On observe un écart inférieur à 0,5% pour les paramètres a, b, c du complexe $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ et inférieur à 0,1% pour le $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$.

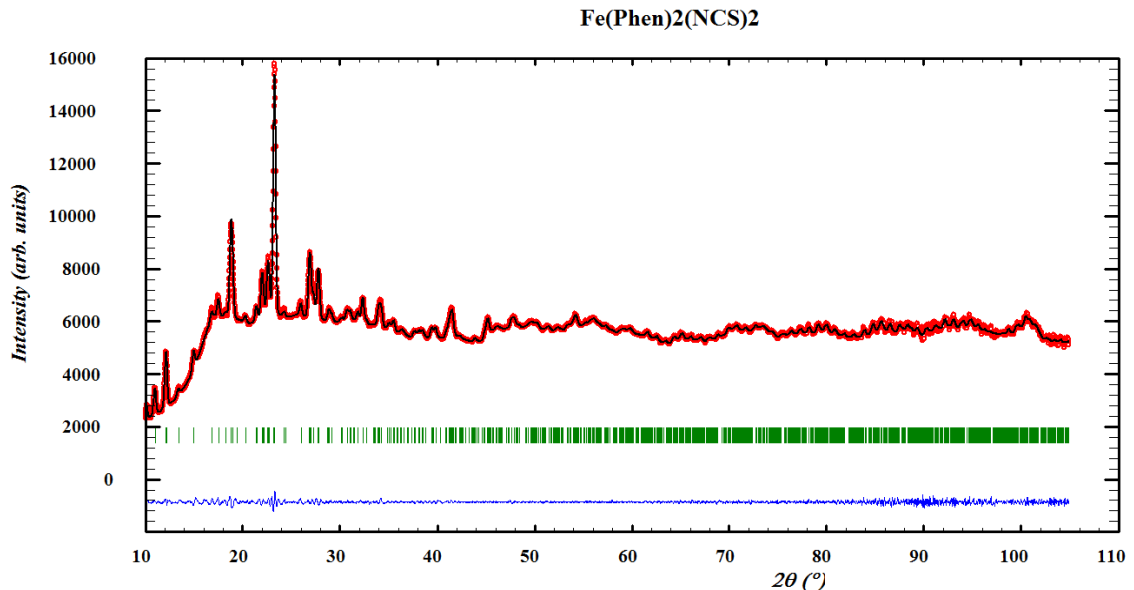


Figure 2.2 : Diffractogramme de poudre de $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ enregistré sur le diffractomètre Discover à la longueur d'onde du $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) et affiné dans le groupe d'espace $Pbcn$.

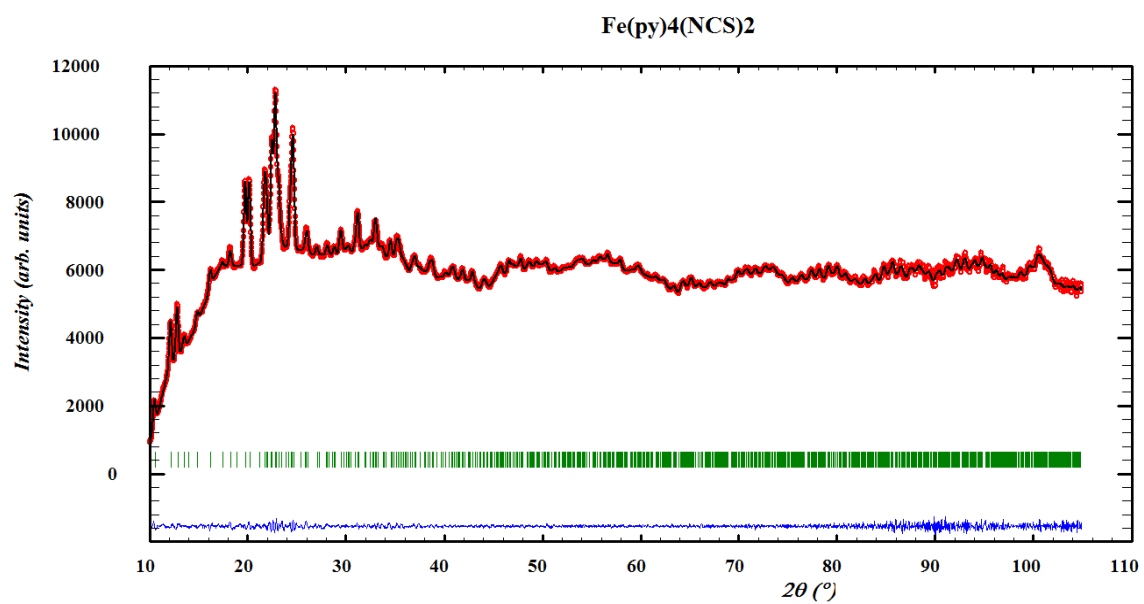


Figure 2.3 : Diffractogramme de poudre de Fe(py)₄(NCS)₂ enregistré sur le diffractomètre Discover à la longueur d'onde du Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) et affiné dans le groupe d'espace C2/c.

Chapitre 3 : Transition de spin dans les complexes

$\text{FeL}_4(\text{NCS})_2$

3.1 Introduction et présentation des complexes étudiés

Les propriétés magnétiques des complexes de type $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{X})_2$ (où X est un halogénure ou pseudo halogénure) sont connues depuis les années 1960, grâce aux travaux de Baker et collaborateurs et de König et collaborateurs qui ont présenté les variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la température^{76,77}. L'un des pseudo-halogénures présenté est le thiocyanate (NCS^-). Le ligand thiocyanate coordonné par l'atome d'azote présente des propriétés intéressantes pour la caractérisation de la transition de spin par spectroscopie vibrationnelle, car la fréquence d'étirement du lien C-N subit un décalage au cours de la transition de spin. Dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, la fréquence d'étirement C-N est d'environ 2060 cm^{-1} pour la forme haut-spin et passe à 2110 cm^{-1} pour la forme bas-spin^{28,38}. Ce type de décalage d'une fréquence de vibration localisée sur un ligand NCS^- est également observable pour d'autres ligands. Afin d'étendre la comparaison, le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ a été préparé et étudié. Les complexes de $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ sont isostructuraux et cristallisent selon le groupe d'espace Pbcn ²⁵. Cependant, ils ont des propriétés électroniques différentes dues, entre autres, à l'absence d'aromaticité du ligand Btz. De plus, ils présentent des profils de transition différents, comme l'illustre la figure 1.1. Ces différences sont possiblement dues à la présence d'empilements π - π que l'on retrouve dans le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ^{25,55}.

Le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ a été caractérisé par plusieurs méthodes et sous différentes conditions^{28,30,38,43,47,69,76-80}. La température de transition, déterminée par variation de la susceptibilité magnétique est 176 K ⁵⁵, à pression ambiante. La caractérisation du $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, décrite en littérature n'est pas aussi détaillée que celle du complexe précédent^{25,81,82}. La température de transition, déterminée également par la

variation de la susceptibilité magnétique, est de 230 K^{25,81}. Ces deux complexes présentent des transitions de spin en fonction de la température et de la pression^{30,49}. Le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ présente une transition graduelle et incomplète en fonction de la température²⁵. Deux différents polymorphes sont connus pour le composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Pour ces deux formes, la transition est abrupte, et la température de transition varie de quelques degrés. Cependant, à basse température, le moment magnétique du polymorphe II est $3 \mu_{\text{B}}$, comparativement à $1 \mu_{\text{B}}$ pour le polymorphe I⁷⁷. La transition est incomplète dans le cas du polymorphe II. Les structures déterminées par diffraction des rayons-X pour les formes haut-spin et bas-spin des deux complexes sont également présentées en littérature. Les deux complexes présentent des changements de structures similaires lors de la transition de spin induite par variation de température ou bien par variation de pression^{25,49,55}.

La caractérisation du complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ inclut la spectroscopie de vibration. Des spectres Raman à haute et basse température, ainsi qu'à température avoisinant la température de transition (173 K) sont publiés²⁸. Des fréquences de vibration ont été obtenues par modélisation théorique DFT^{43,83}. Les résultats obtenus par ces calculs théoriques sont comparables aux fréquences expérimentales⁸³. Toutefois, on retrouve des divergences importantes en comparant les spectres expérimentaux et calculés si l'on compare les régions des vibrations à basse fréquence^{43,83}. La spectroscopie de vibration du $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ a attiré moins d'attention. Un bref sommaire des transitions observées en spectroscopie infrarouge à température et pression ambiante a été publié pour une série de complexes de ce type⁸¹.

Le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ a aussi été préparé. Ce complexe ne présente pas de transition de spin en fonction de la température, restant sous forme haut-spin dans toute la gamme de température étudiée, et les structures à basse température et température ambiante sont publiées^{53,59}. Malgré l'absence de transition de spin en fonction de la température, il est possible de l'induire en appliquant de la pression. Cette transition a été observée et suivie par spectroscopie XANES, et est complète aux environs de 8 GPa (80 kbar). En comparaison, le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ subit une transition complète aux environ de 0,8 GPa (8 kbar)⁸⁴.

Ces trois complexes ont été étudiés par spectroscopie Raman à température et à pression variable afin de comparer l'évolution de la fréquence d'étirement C-N et le comportement au cours de la transition de spin. Une partie de ces résultats sont publiés⁸⁵. Les structures schématiques de ces complexes sont présentées à la figure 1.4.

3.2. Résultats spectroscopiques pour $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$

3.2.1. Spectres Raman en fonction de la température

L'ensemble des spectres du complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ en fonction de la température est présenté à la figure 3.1. Ces spectres sont enregistrés sur une plage de 180 à 2500 cm^{-1} , domaine qui inclut les fréquences de vibration d'intérêt. Les figures 3.2, 3.3 et 3.4 présentent des sections des spectres Raman. La figure 3.3 présente deux agrandissements de la région entre 180 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Dans cette région, on retrouve les fréquences de vibration métal-ligand, ainsi que d'autres fréquences associées aux ligands, dont deux fréquences caractéristique du ligand thiocyanate : l'élongation carbone-soufre est observée à 810 cm^{-1} , et la déformation NCS à 410-450 cm^{-1} ⁴³. Dans le cas de l'élongation C-S, cette fréquence ne varie que très peu lors de la transition de spin. On n'observe qu'un décalage de 2 cm^{-1} entre les formes bas-spin et haut-spin. La déformation NCS subit par contre un plus grand changement, passant de 413 cm^{-1} sous forme bas-spin à 446 cm^{-1} sous forme haut-spin. Les variations des fréquences en fonction de la température pour ces vibrations sont présentées au Tableau III de la section suivante.

La figure 3.3 présente l'évolution de la fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate. On observe un décalage de la fréquence de vibration, passant de 2112 cm^{-1} à 80 K à 2067 cm^{-1} à température ambiante. Ces valeurs sont similaires à celles préalablement publiées pour les spectres Raman du complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$, où elles sont de 2114 cm^{-1} à 100 K et 2070 cm^{-1} à 300 K²⁸. Sur les spectres à température intermédiaire, on observe les deux bandes simultanément. À mesure que la température augmente, l'intensité de la bande à 2112 cm^{-1} diminue au profit de la bande à 2067 cm^{-1} .

Des changements dans les fréquences de vibration du ligand diimine sont aussi observables. Un décalage dans deux bandes autour de 1400 cm^{-1} se produit en fonction de la transition de spin en fonction de la température. À température ambiante, on retrouve une bande autour de 1420 cm^{-1} et une seconde à 1450 cm^{-1} , toutes deux à intensité similaire. Lors du passage à l'état bas-spin, la première bande passe de 1420 cm^{-1} à 1430 cm^{-1} avec une grande diminution d'intensité en comparaison avec la bande à 1450 cm^{-1} . Cette dernière bande subit également un décalage pour atteindre une fréquence de 1455 cm^{-1} à basse température. Ce changement est visible à la figure 3.4.

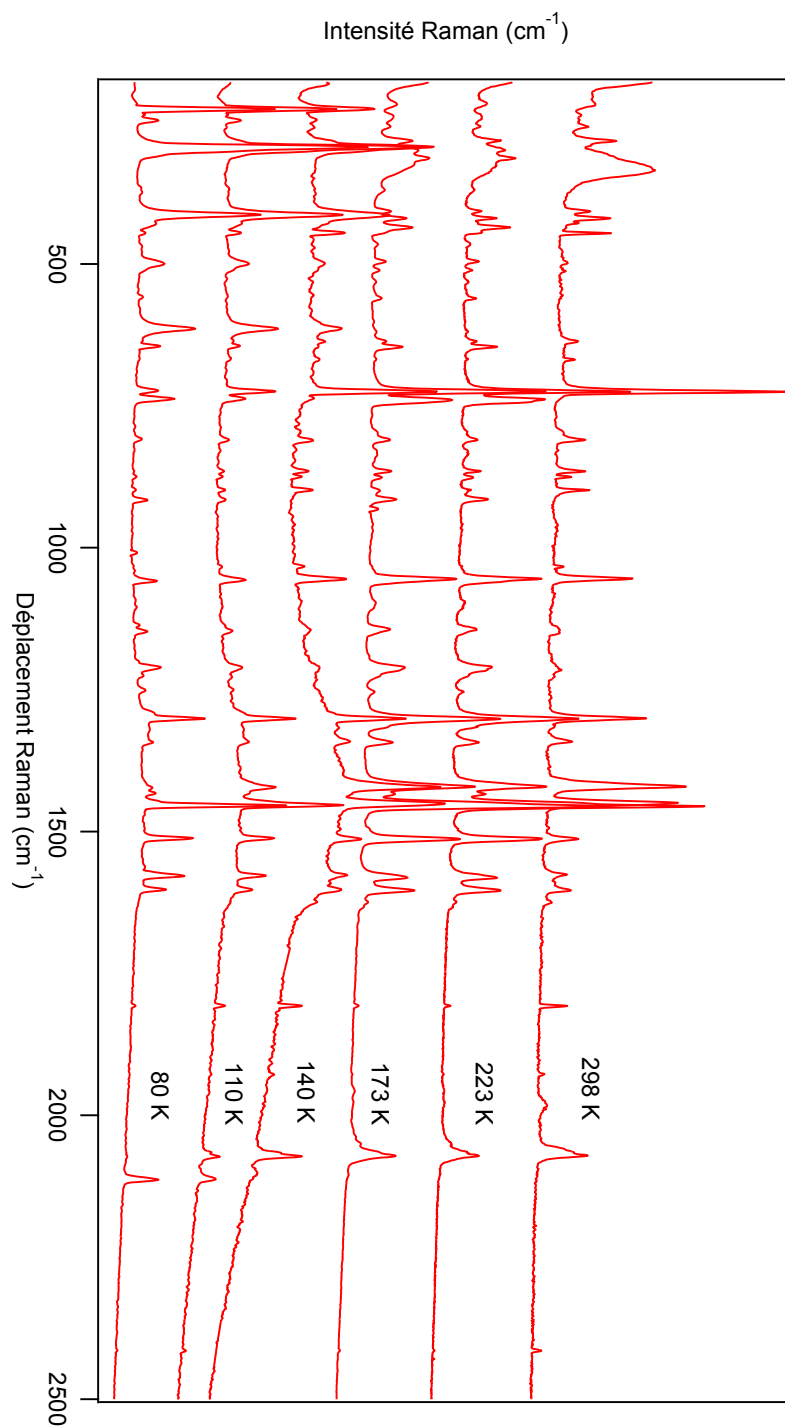


Figure 3.1 : Spectres Raman à température variable du complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$

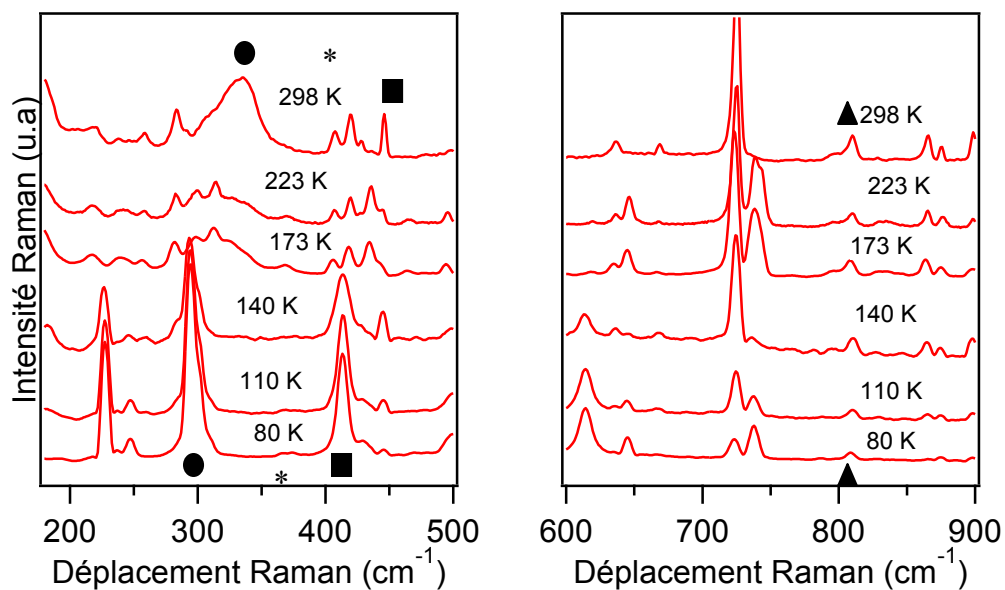


Figure 3.2 : Spectres Raman à basse fréquence à température variable du complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$. Cercle : $\nu\text{Fe-N}(\text{phen})$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$ Carré : δNCS , Triangle : $\nu\text{C-S}$

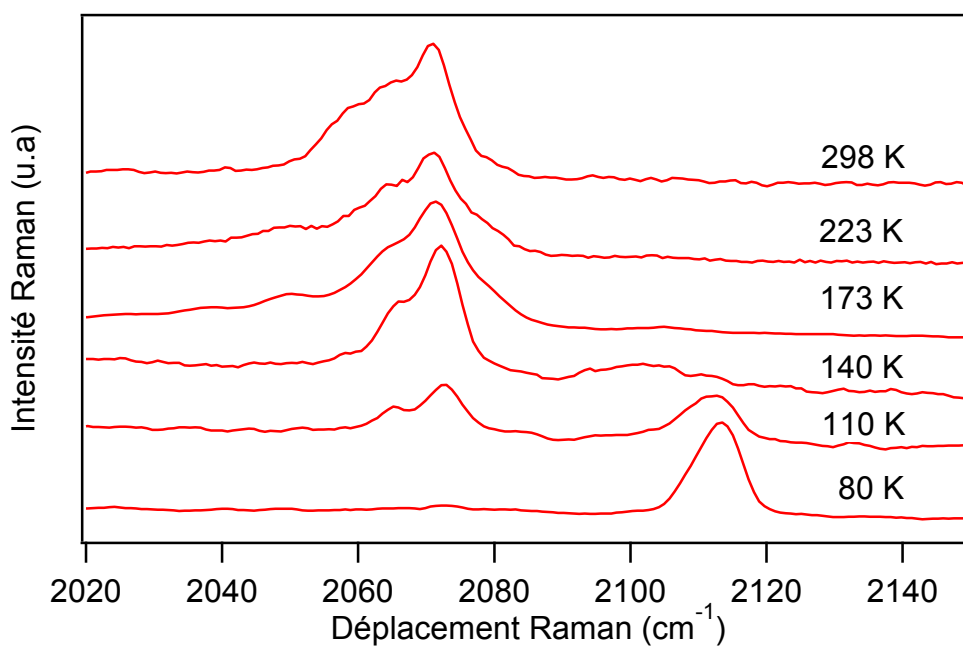


Figure 3.3 : Évolution de la fréquence $\nu\text{C-N}$ du ligand thiocyanate en fonction de la température pour le complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$.

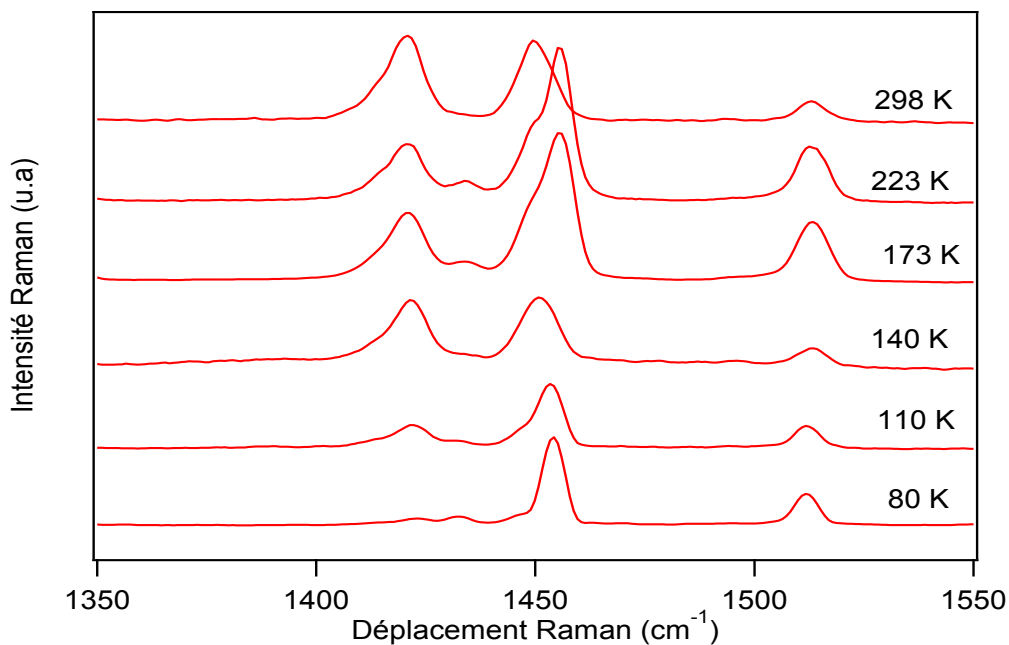


Figure 3.4 : Changement de la fréquence diimine du ligand phénantroline en fonction de la température pour le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

3.2.2. Spectre Raman en fonction de la pression

Les spectres du complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ à pression variable sont présentés aux figures 3.5, 3.6 et 3.7. La section du spectre entre de 1300 et 1375 cm^{-1} a été coupée. Dans cette région, on observe l'apparition d'une bande très intense provenant du diamant, avec une fréquence de 1335 cm^{-1} ⁸⁶. Ce pic domine sur tous les spectres mesurés à pression variable. Pour les spectres enregistrés à une pression supérieure à 15 kbar, des variations similaires à celles observées dans les spectres à 80 K sont obtenues. L'ensemble des spectres en fonction de la pression est présenté à la figure 3.5. Les décalages des fréquences en fonction de la pression sont présentés dans le Tableau III. La figure 3.6 présente les changements en fonction de la pression pour les bandes à basse fréquence. Les bandes d'étirement Fe-N du ligand phen et thiocyanate subissent un décalage en fonction de la pression similaire à celui observé en fonction de la température. Les décalages sont plus importants en fonction de la pression, particulièrement pour l'étirement Fe-N du ligand

thiocyanate. L'évolution de l'étirement C-N du ligand thiocyanate est présentée à la figure 3.7. À pression ambiante et jusqu'à 6 kbar, la fréquence de vibration demeure de l'ordre de 2067 cm^{-1} . Cette valeur passe à 2115 cm^{-1} à une pression supérieure à 15 kbar.

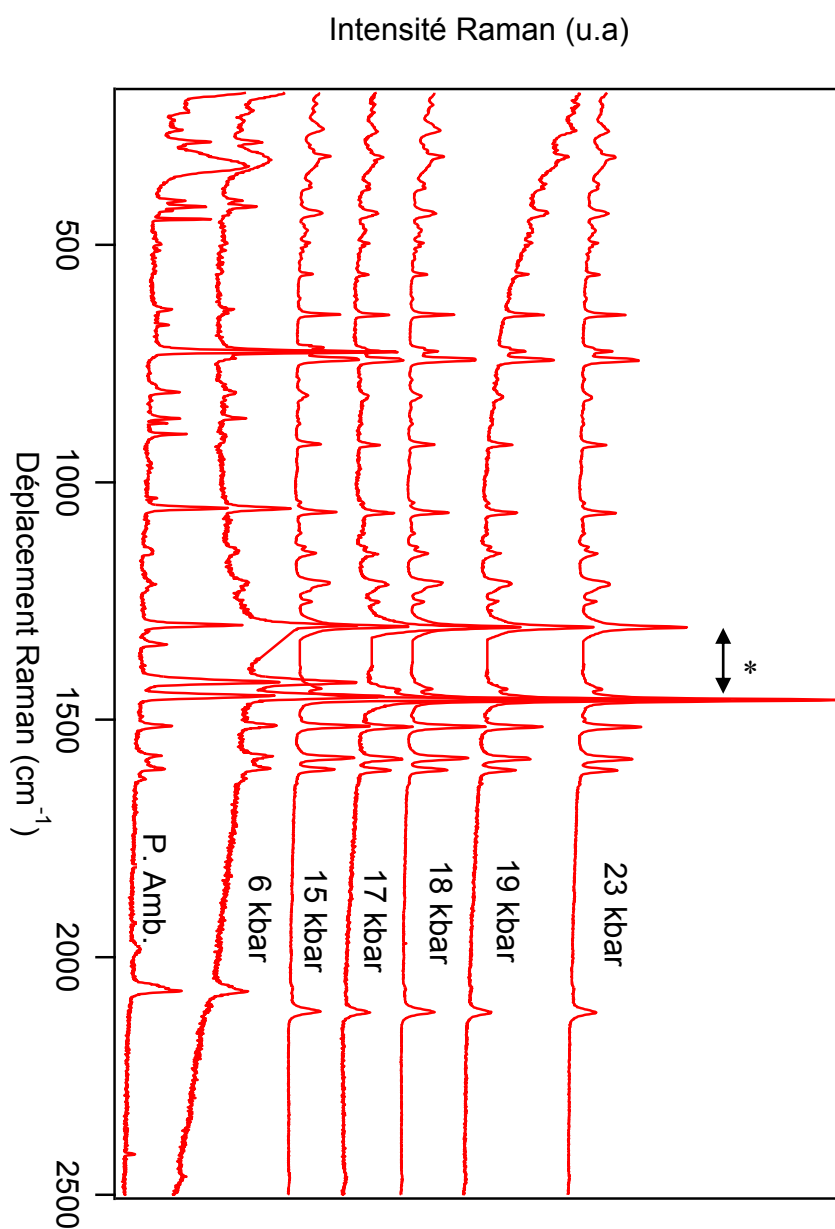


Figure 3.5 : Spectres Raman à pression variable du complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$

*Section correspondant à la transition vibrationnelle du diamant retirée du spectre.

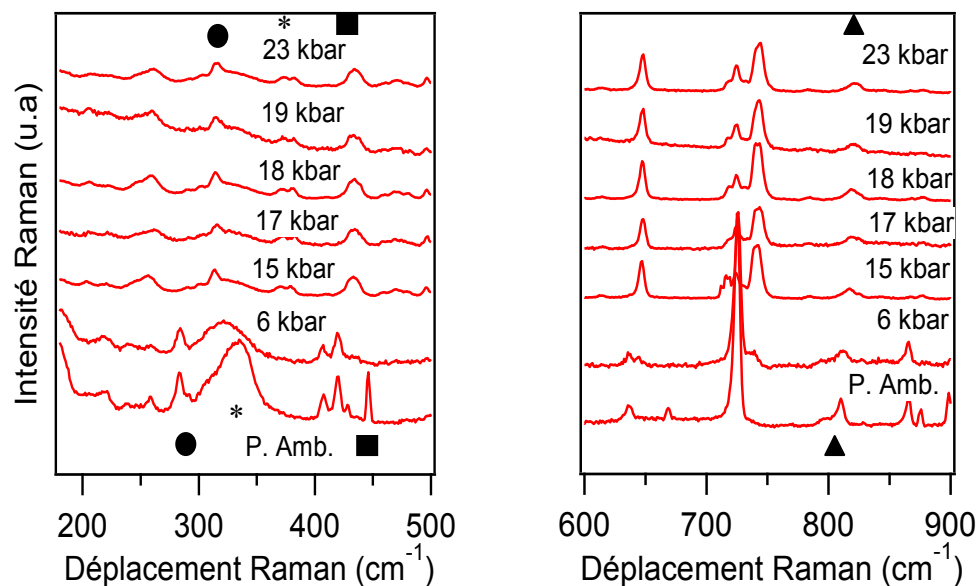


Figure 3.6 : Spectres à basse fréquence à pression variable du complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$. Cercle : $\nu\text{Fe-N}(\text{phen})$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$ Carré : δNCS , Triangle : $\nu\text{C-S}$

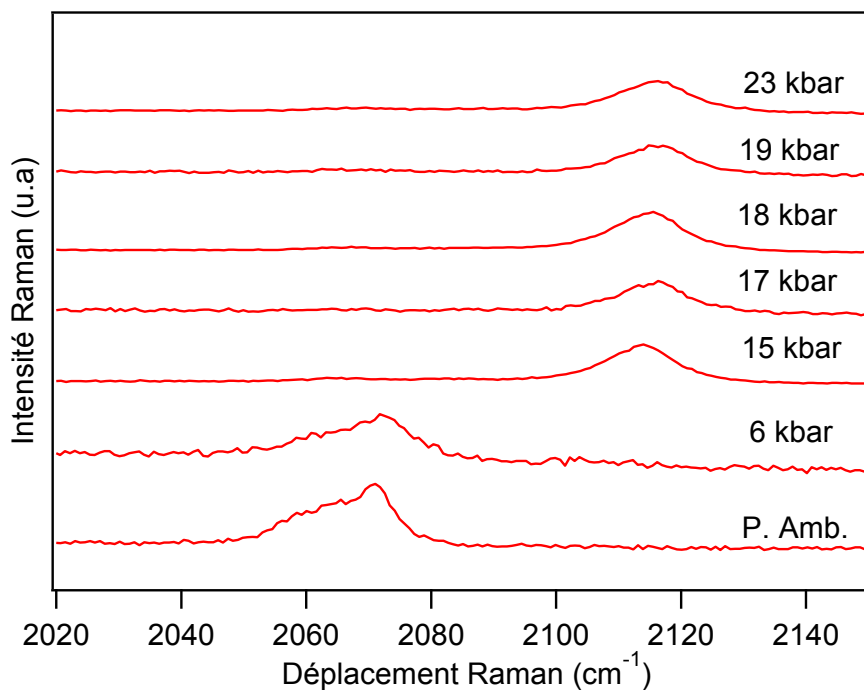


Figure 3.7 : Évolution de la fréquence CN en fonction de la pression pour le complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$

Mode de vibration	Fréquence à température et pression ambiante (cm ⁻¹)	Basse température (cm ⁻¹)	Haute pression (cm ⁻¹)
vC-N (NCS)	2067	2112	2115
vC-S (NCS)	810	808	821
δNCS	446	413 / 445 ^a	434
vFe-N (Phen)	284	295	315
vFe-N (NCS)	331	371	376

^a ratio d'intensité 10 : 1

Tableau III : Fréquences de vibration pour le complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Taux de variation (cm ⁻¹ /K)	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Taux de variation (cm ⁻¹ /K)
245	0,009	1211	0,007
302	-0,027	1302	-0,001
498	-0,007	1456	-0,009
615	0,019	1345	-0,007
646	-0,012	1513	0,001
724	0,022	1580	-0,002
738	0,007	1603	-0,001
1058	-0,008	1806	0,002
1144	0,000	2074	-0,040

Tableau IV : Variation des fréquences de vibration principales en fonction de la température du complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂ entre 80 et 298 K

3.3. Résultats spectroscopiques pour $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$

3.3.1. Spectres Raman en fonction de la température

Les spectres du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ en fonction de la température sont présentés dans la figure 3.8. Le spectre présente très peu de changements en fonction de la température. La fréquence de vibration du ligand thiocyanate se situe dans les environs de 2060 cm^{-1} , ce qui indique que le complexe maintient la configuration haut-spin, même à des températures aussi basses que 80 K. Les spectres ne montrent aucune intensité correspondant au thiocyanate non coordonné. L'anion NCS^- non coordonné possède une fréquence d'étirement C-N de 2053 cm^{-1} ¹⁷.

Une bande de très faible intensité à 2116 cm^{-1} indique la présence d'une faible quantité de complexe à l'état bas-spin. Le rapport d'intensité entre les bandes de la forme haut-spin et bas-spin reste constant sur toute la gamme de température étudiée. À température ambiante, le bruit de fond masque la fréquence correspondant à la forme bas-spin, ce qui ne permet pas de déterminer un rapport d'amplitude précis. De manière similaire, on observe deux bandes correspondantes à la forme haut-spin et bas-spin pour la fréquence de vibration Fe-NCS à 310 et 349 cm^{-1} . L'intensité relative des deux bandes reste similaire jusqu'à une température de 243 K. À des températures plus élevées, l'élargissement de la bande voisine masque la bande à 349 cm^{-1} . La fréquence de déformation NCS du ligand thiocyanate présente également un tel comportement. La fréquence bas-spin à 412 cm^{-1} , ainsi que celle haut-spin à 439 cm^{-1} , sont présentes à toutes les températures. L'intensité relative des deux bandes reste similaire sur toutes les températures sondées. La région à basse fréquence du spectre est présentée à la figure 3.9. La fréquence d'étirement $\nu_{\text{C-S}}$ n'est pas visible sur les spectres du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$.

En comparant haute et basse température, on observe des décalages de l'ordre de quelques cm^{-1} pour toutes les fréquences. Ces variations sont dues à des changements de structure causées par la température plutôt qu'à un effet de transition de spin. On observe un décalage de 5 cm^{-1} pour la fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate.

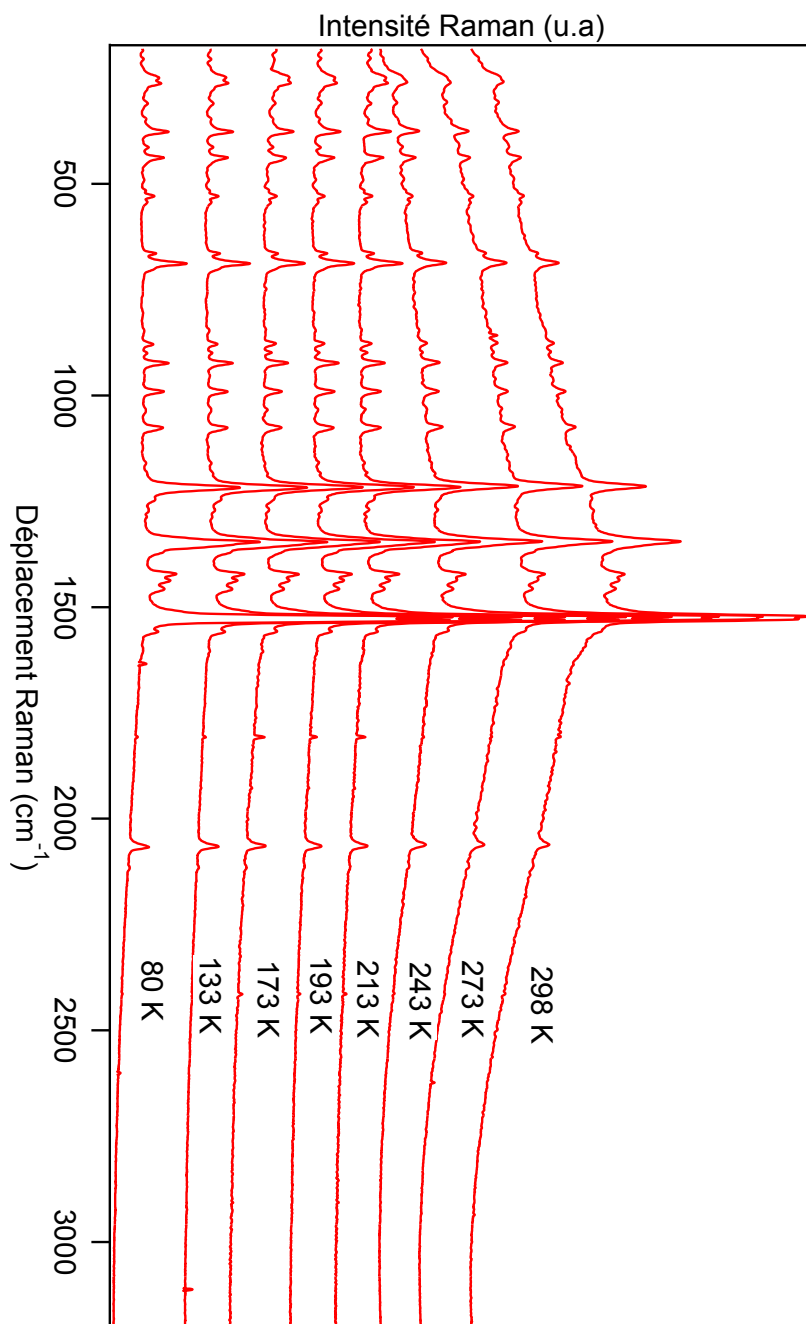


Figure 3.8 : Spectres Raman à température variable du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$

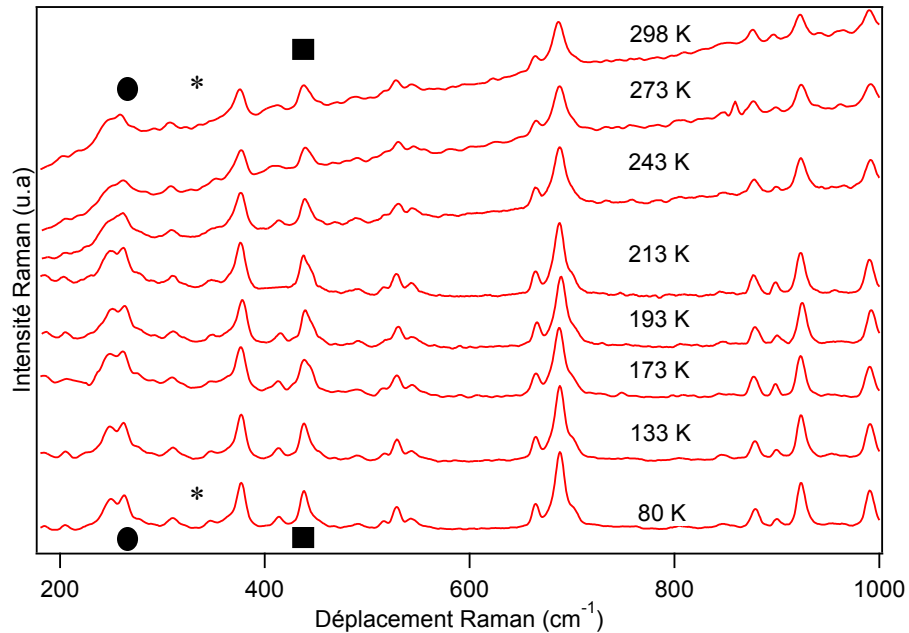


Figure 3.9 : Spectres Raman à basse fréquence à température variable du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$
 Cercle : $\nu\text{Fe-N}(\text{phen})$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$, Carré : δNCS

3.3.2. Spectres Raman en fonction de la pression

Les spectres mesurés en fonction de la pression montrent certaines caractéristiques différentes des effets observés par variation de température. Les spectres complets à pression variable sont présentés à la figure 3.10. L'application de pression sur le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ provoque l'apparition de la fréquence associée à la forme bas-spin de l'étirement C-N du thiocyanate à 2120 cm^{-1} . Cette bande gagne en intensité à mesure que la pression augmente au profit de la bande de la forme haut-spin à 2070 cm^{-1} . Ce comportement est illustré à la figure 3.12. L'augmentation en intensité de la bande associée à la forme bas-spin avec la pression confirme un comportement de transition de spin qui peut être associé au complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$.

Des changements dans les bandes à plus basse fréquence sont également présents en fonction de la pression. La région entre 180 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} est présentée à la figure 3.11.

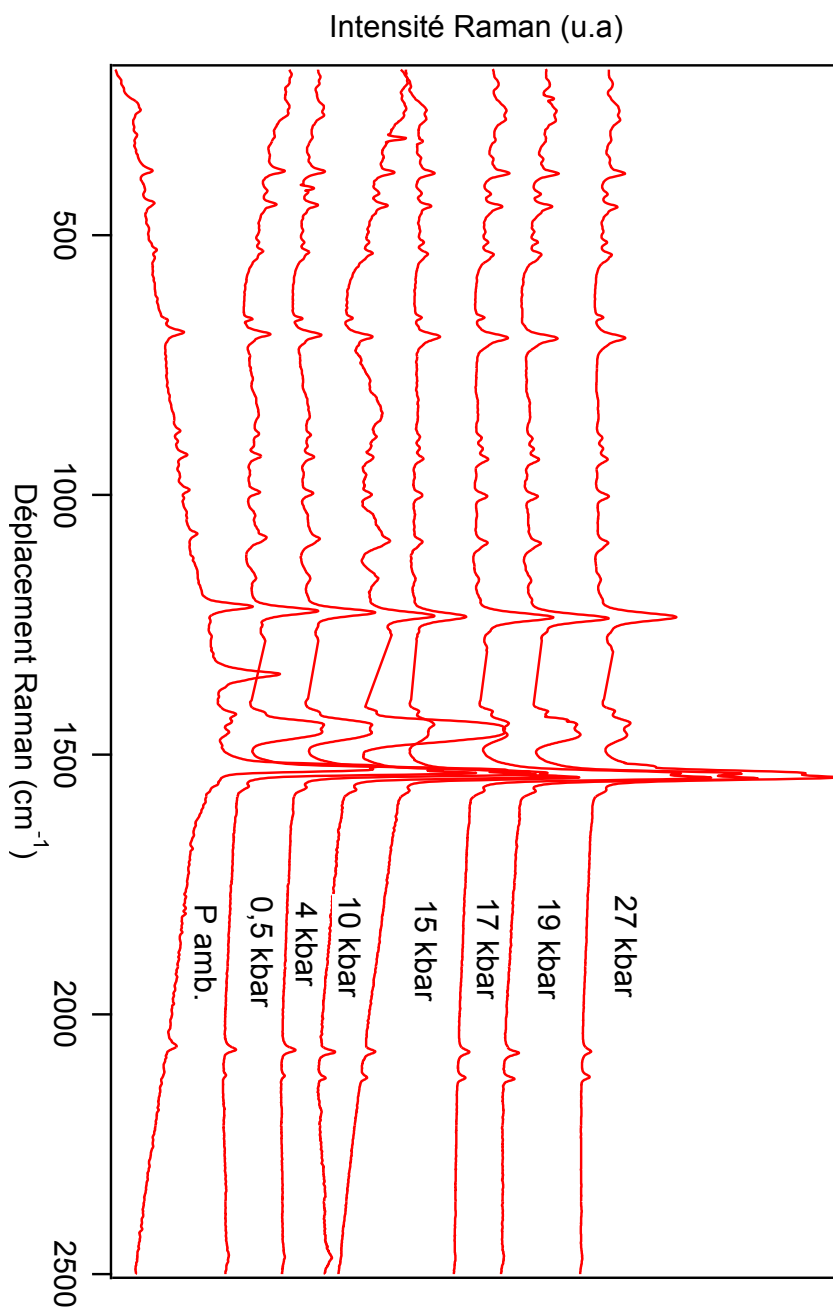


Figure 3.10 : Spectres Raman à pression variable du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$

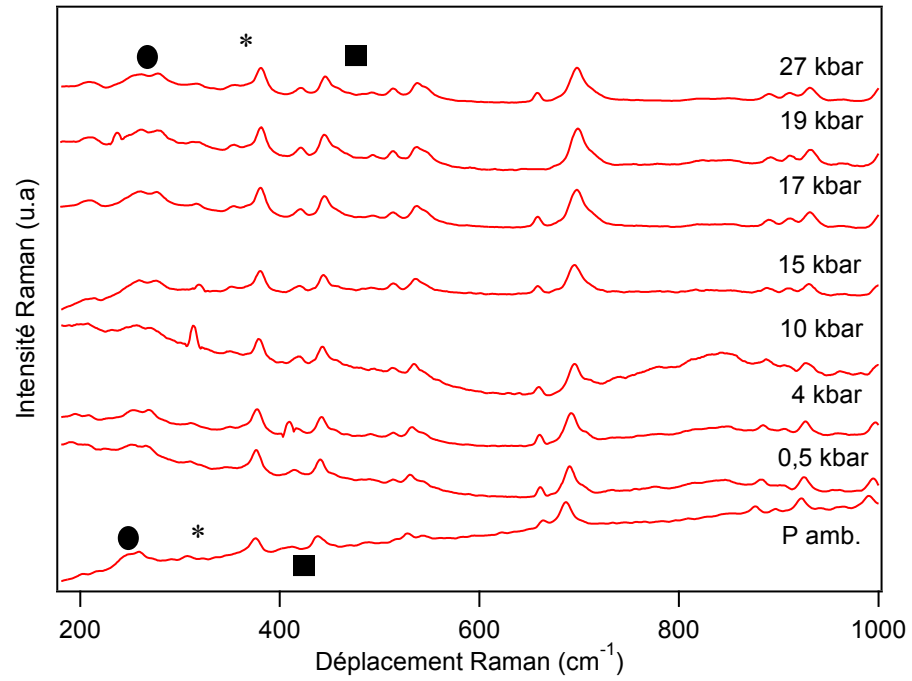


Figure 3.11 : Spectre Raman à basse fréquence à pression variable du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$
 Cercle : $\nu\text{Fe-N(phen)}$, Astérisque : $\nu\text{Fe-NCS}$, Carré : δNCS

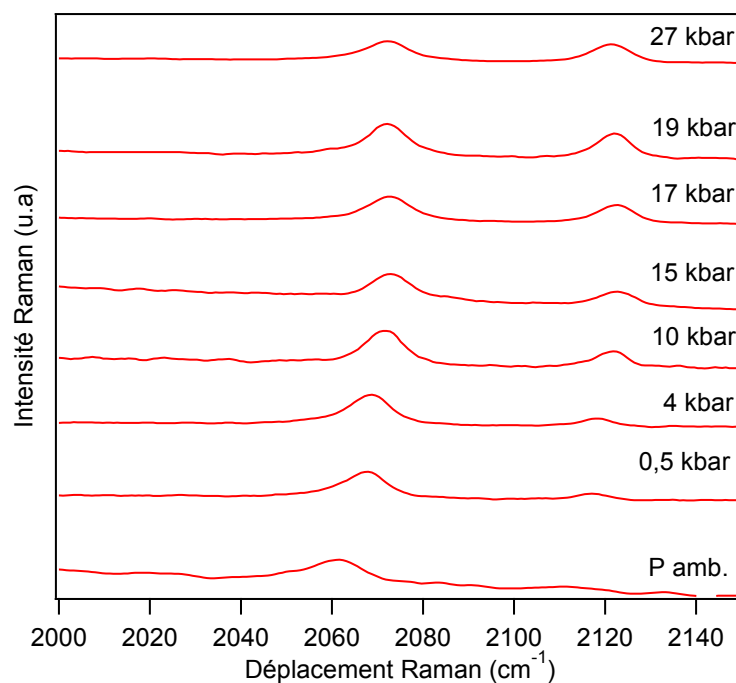


Figure 3.12 : Spectres Raman à pression variable; domaine de l'étirement C-N pour le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$

Mode de vibration	Fréquence de vibration à température et pression ambiante (cm^{-1})	Basse température (cm^{-1})	Haute pression (cm^{-1})
$\nu\text{C-N}$ (NCS)	2060	2065 / 2116 ^a	2070 / 2120 ^b
$\nu\text{C-S}$ (NCS)	-	-	-
δNCS	411 / 439 ^c	413 / 438 ^d	420 / 446 ^e
$\nu\text{Fe-N}$ (Btz)	256	258	270
$\nu\text{Fe-N}$ (NCS)	310	310 / 347 ^f	356

^a ratio d'intensité 6 : 1, ^b ratio 1 : 1, ^c ratio 2 : 3, ^d ratio 1 : 4, ^e ratio 3,1 : 10, ^f ratio 1 : 1

Tableau V : Fréquences de vibration pour le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$

3.4. Résultats spectroscopiques pour le complexe $\text{Fe(Py)}_4(\text{NCS})_2$

3.4.1. Spectres Raman en fonction de la température

Les spectres du complexe $\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$ à température variable sont présentés dans la figure 3.13. Les spectres à haute et basse température ne présentent pas de changement significatif. Il n'y a aucun changement observable en fonction de la température dans ces spectres pouvant être associé à une transition de spin. Un léger décalage de l'ordre de quelques cm^{-1} est observable pour toutes les fréquences de vibration. Cependant, comme dans le cas du complexe $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$, cet effet est possiblement dû à des changements apportés par variation de la température plutôt qu'à un effet de transition de spin.

La fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate est de 2063 cm^{-1} à température ambiante. Elle augmente à 2065 cm^{-1} à 80 K. Ces fréquences ont été déterminées par affinement d'un profil de Gauss avec une erreur de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ pour le maximum. L'augmentation de 2 cm^{-1} entre les températures ambiante et 80 K est donc significative, et une variation de $-0,01 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ est obtenu. Ce taux de variation est du même ordre de grandeur que pour le complexe $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ au tableau III.

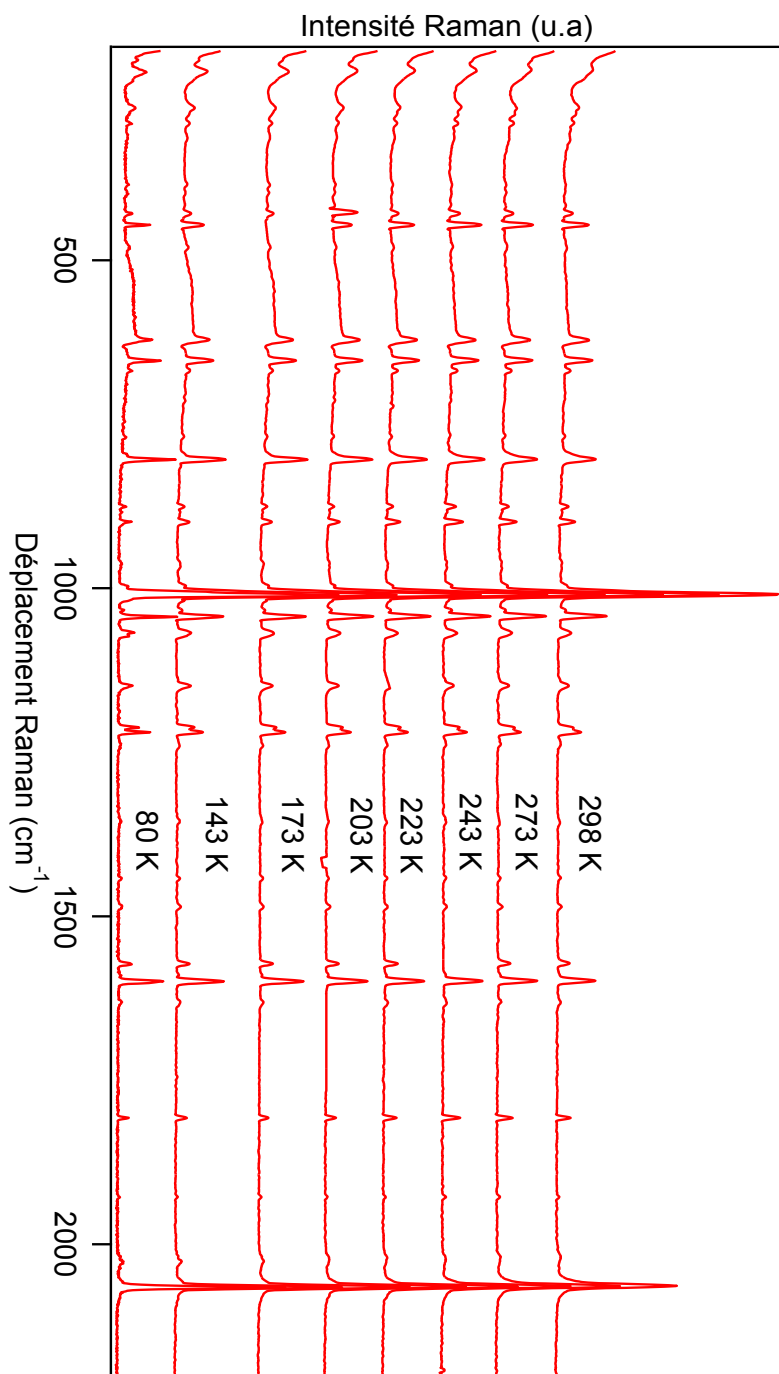


Figure 3.13 : Spectres à température variable du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

3.4.2. Spectre Raman en fonction de la pression

Les spectres du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ en fonction de la pression sont présentés à la figure 3.14. Ces spectres montrent des changements au niveau de la fréquence de vibration C-N du ligand thiocyanate, indiquant le début d'une transition de spin. À partir de 9 kbar, on observe l'apparition d'une bande associée à la forme bas-spin autour de 2100 cm^{-1} qui augmente en intensité à mesure que la pression augmente. Le comportement de cette bande est présenté à la figure 3.15. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande de la forme haut-spin. Cependant, une partie des fréquences à plus basse énergie sont perdues. Ces bandes à fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} sont masquées par un haut signal de fond à mesure que la pression augmente.

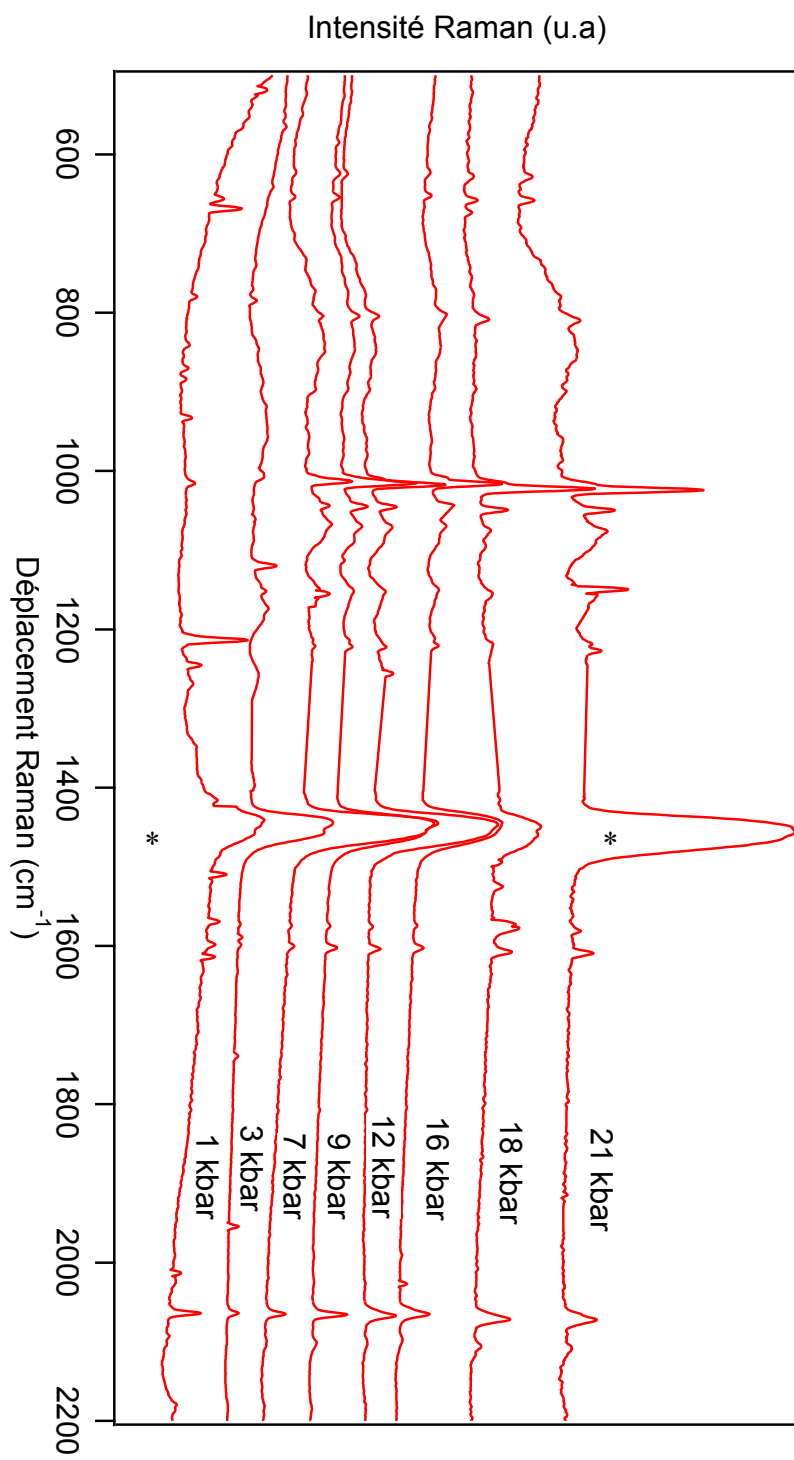


Figure 3.14 : Spectres Raman à pression variable du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

* Bande associé au nujol dans la cellule.

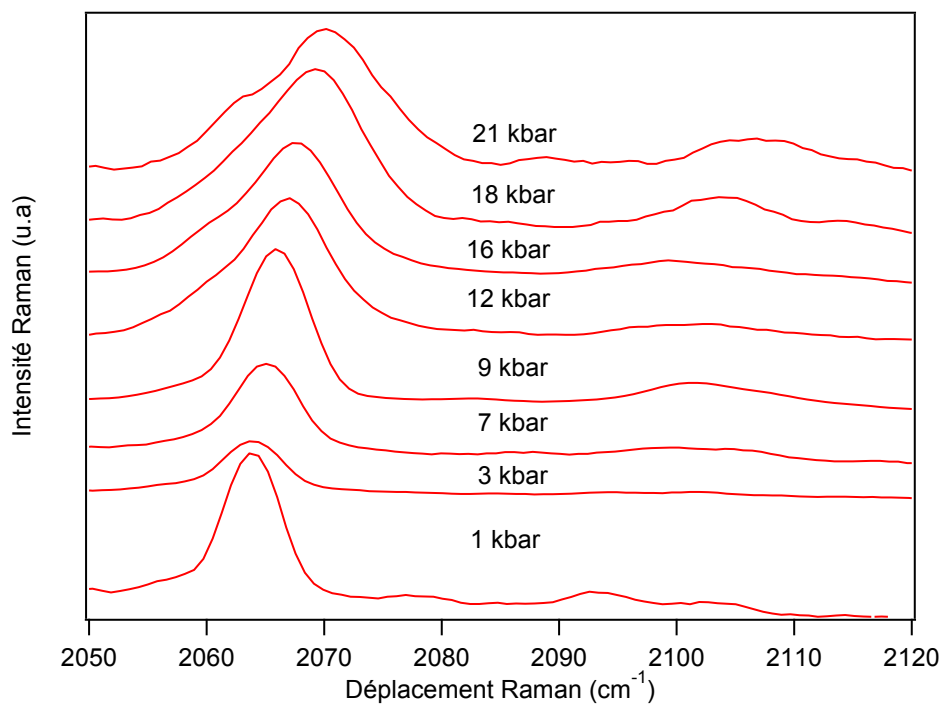


Figure 3.15 : Évolution de la fréquence CN en fonction de la pression du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

Mode de vibration	Fréquence de vibration à température et pression ambiante (cm^{-1})	Basse température (cm^{-1})	Haute pression (cm^{-1})
vC-N (NCS)	2063	2065	2069 / 2106 ^a
vC-S (NCS)	802	804	-
δNCS	446	446	-
Fe-N (Py)	291	291	-
Fe-N (NCS)	321	314	-

^a ratio d'intensité 5 : 2

Tableau VI : Attribution des fréquences de vibration du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

3.4.3. Transition par photo-irradiation

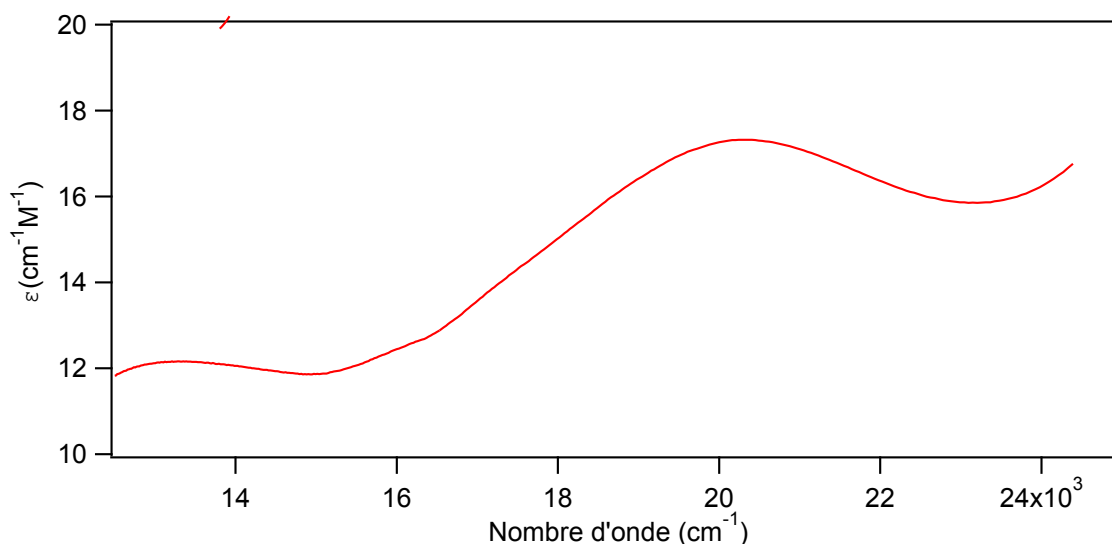


Figure 3.16 : Spectre d'absorption UV-Vis du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ en solution d'acétonitrile

Les transitions de spin induites par irradiation permettent de piéger un complexe dans un état de spin métastable. Ce phénomène est nommé « Light induced excited spin state trapping » (LIESST)²⁷. Dans le cas d'un complexe octaédrique de configuration d^6 sous forme haut-spin, une irradiation d'excitation suivie par une relaxation vers l'état bas-spin permet de le piéger dans cet état. La conversion entre les formes haut-spin et bas-spin peut être très lente, ce qui donne la possibilité de piéger un complexe dans une configuration particulière^{7,87}. Le phénomène de LIESST a déjà été investigué par spectroscopie Raman⁸⁸.

Pour cette expérience, le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ a été refroidi à 80 K et irradié avec un laser de longueur d'onde 488 nm pendant 15 minutes. Le choix de laser provient du maximum observé dans le spectre d'absorption UV-Vis en solution présenté à la figure 3.16, se situant à 20445 cm^{-1} (489 nm). L'intensité faible de cette bande indique qu'il s'agit d'une transition d-d. Plusieurs transitions sont possibles pour ce complexe de symétrie D_{4h} , mais la faible résolution du spectre ne permet pas d'attribution fiable. L'acquisition de spectre a été effectuée en utilisant un laser infrarouge de 785 nm ou un laser 488 nm. Dans les deux cas, aucune évidence de transition de spin n'est visible. On n'observe aucun

changement dans la région de la fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate. Toutefois, des changements dans le spectre sont visibles pour la longueur d'onde d'excitation de 488 nm. Une bande aux alentours de 2080 cm^{-1} apparaît et gagne en intensité après chaque mesure effectuée sur l'échantillon. De tels changements ne sont pas visibles lors de l'acquisition de spectre avec le laser 785 nm. L'apparition de cette bande est possiblement due à la dégradation du composé par le laser. Il est également possible que l'apparition de cette bande soit amplifiée par un phénomène de Raman de résonance.

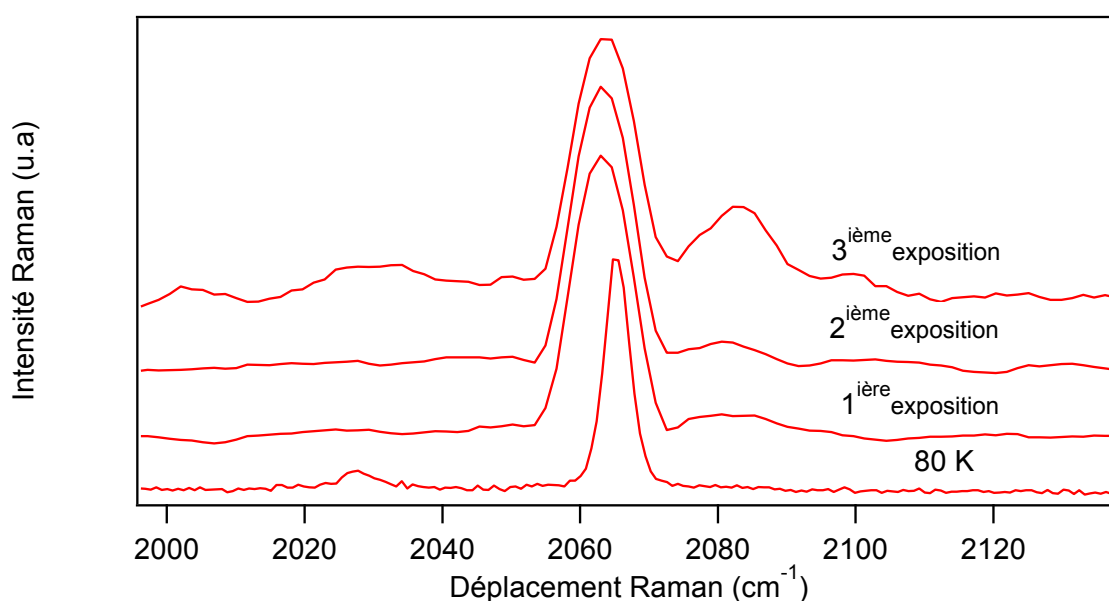


Figure 3.17 : Fréquence d'étirement C-N dans le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ après irradiation et acquisition par laser 488 nm.

3.5. Discussion

Certaines fréquences de vibration changent lors du changement de l'état fondamental d'une molécule, tel que lors d'une transition de spin. La caractérisation de la forme bas-spin des complexes est effectuée sous des conditions extrêmes, soit à basse température ou à haute pression. La caractérisation de la forme haut-spin s'effectue à température et à pression ambiante. La variation de certaines bandes en fonction de la

température ou de la pression permet d'observer la conversion de la forme haut-spin vers la forme bas-spin et vice-versa. Les variations de la bande $\nu_{\text{C-N}}$ sont illustrées aux figures 3.18, 3.19 et 3.20. Les structures de ces complexes sont déjà décrites dans la littérature^{49,55,59}. Une corrélation entre les longueurs de liaisons et les fréquences de vibration est présentée dans la dernière section de cette discussion. Les effets d'isomérisation cis-trans seront également étudiés en comparant les complexes *cis*-Fe(phen)₂(NCS)₂ et *cis*-Fe(Btz)₂(NCS)₂ avec le *trans*-Fe(py)₄(NCS)₂. Les changements en intensité des bandes des formes haut-spin et bas-spin en fonction de la pression ou de la température permettent de tracer un profil de la transition de spin à partir des spectres Raman.

La bande d'étirement C-N du ligand thiocyanate de la forme haut-spin subit un décalage de l'ordre de quelques cm^{-1} lors de la variation de la pression ou de la température. Ce changement est illustré aux figures 3.18 à 3.20, ainsi qu'aux tableaux VII et VIII. Pour vérifier s'il s'agit d'une tendance associée à la transition de spin, l'évolution de ces décalages en fonction de la pression et de la température a été comparée pour les complexes étudiés. Ces comparaisons sont illustrées aux figures 3.18 et 3.19. Les changements en fonction de la température sont présentés dans le tableau VIII. Pour les trois complexes, le taux de variation est du même ordre de grandeur et indique une diminution de la fréquence de vibration lorsque la température augmente.

Dans le cas de la variation en fonction de la pression, l'évolution de la fréquence est directement proportionnelle à la pression. De plus, le taux de variation pour les trois complexes est du même ordre de grandeur et très similaire. Cette augmentation de la fréquence n'est donc probablement pas une conséquence de la transition de spin. Les trois composés présentent des transitions de spin différentes en fonction de la pression, tel qu'illustré à la figure 3.18. Le décalage de la fréquence s'effectue toutefois de manière similaire dans les trois cas. Cependant, dans le cas du complexe Fe(Phen)₂(NCS)₂, seul deux valeurs sont disponibles pour la comparaison, car la fréquence d'étirement C-N associée à la forme haut-spin n'apparaît pas sur les spectres à plus haute pression. Les changements en fonction de la pression sont présentés dans le tableau VIII.

Complexes	Fréquence $\nu_{\text{C-N}}$ haut-spin		Fréquence $\nu_{\text{C-N}}$ bas-spin	
	Taux de variation (cm^{-1}/K)	T. amb. (cm^{-1})	Taux de variation (cm^{-1}/K)	Basse température (cm^{-1})
$\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$	-0,03	2067	-0,03	2112
$\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$	-0,01	2060	-0,02	2116
$\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	-0,03	2063	-	-

Tableau VII Taux de variation et position des bandes d'étirement C-N du thiocyanate en fonction de la température.

Complexes	Fréquence $\nu_{\text{C-N}}$ haut-spin		Fréquence $\nu_{\text{C-N}}$ bas-spin	
	Taux de variation ($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	P. amb. (cm^{-1})	Taux de variation ($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	Haute pression (cm^{-1})
$\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$	0,30	2067	0,25	2110
$\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$	0,34	2060	0,32	2117
$\text{Fe(py)}_4(\text{NCS})_2$	0,31	2063	-	-

Tableau VIII Taux de variation et position des bandes d'étirement C-N du thiocyanate en fonction de la pression.

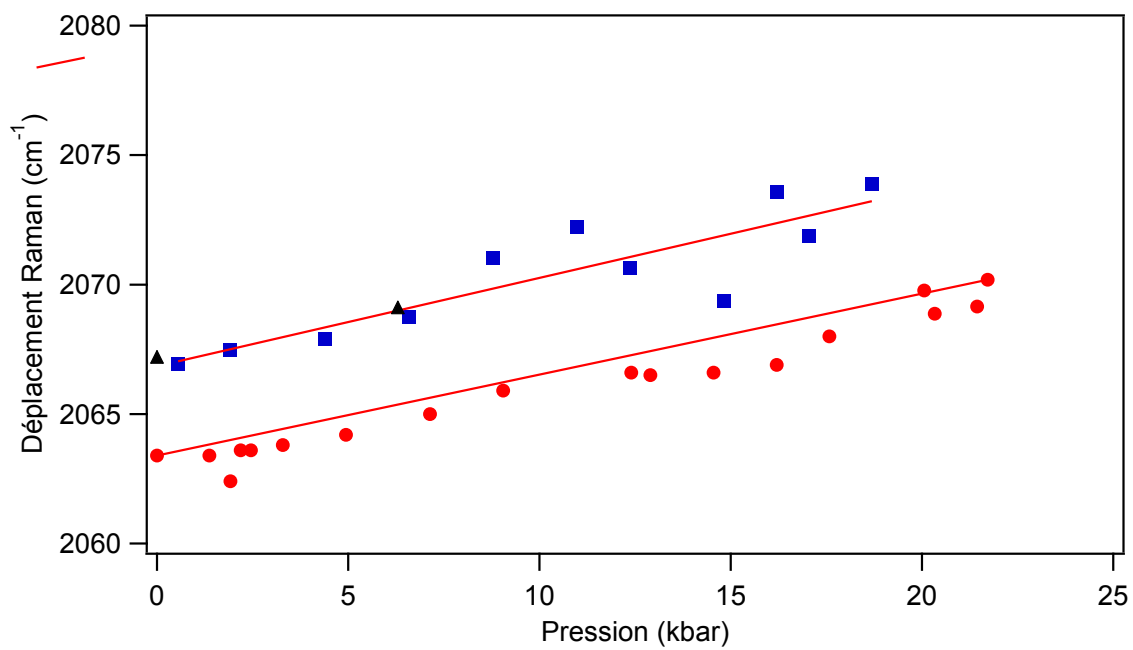


Figure 3.18 : Évolution des maxima de la bande C-N haut-spin en fonction de la pression. Carré : Fe(Btz)₂(NCS)₂, Triangle : Fe(Phen)₂(NCS)₂, Cercles : Fe(py)₄(NCS)₂

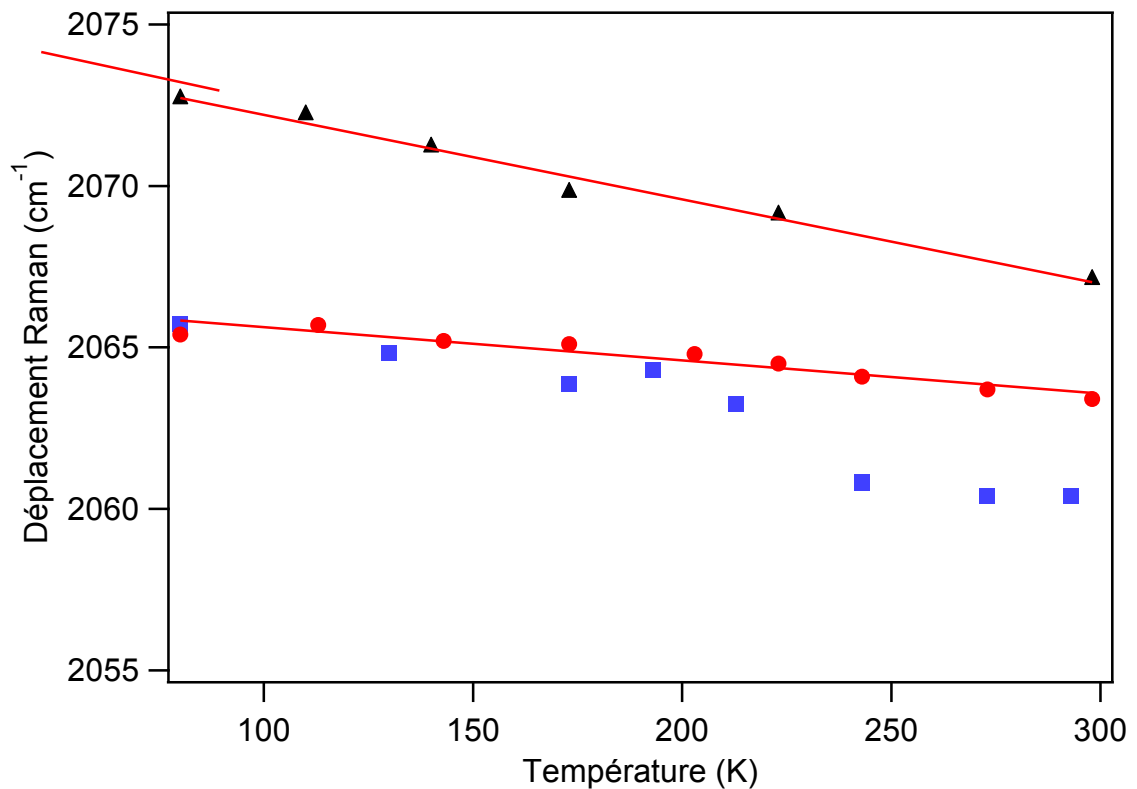


Figure 3.19 : Évolution des maxima de la bande C-N haut-spin en fonction de la température.
Carrés : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, Triangles : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$, Cercles : $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

Une analyse des variations en fonction de la température ou de la pression a été effectuée avec la bande d'étirement C-N de la forme bas-spin. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.20 et 3.21. En fonction de la température, aucune donnée ne peut être recueillie pour le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, car la fréquence bas-spin n'est pas observée pour la gamme de température sondée, tel qu'illustré à la figure 3.13. Dans le cas du $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ et du $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$, la tendance est très similaire à celle observée pour la fréquence haut-spin en fonction de la température. La fréquence semble augmenter de manière linéaire proportionnellement à la pression. Les variations dans les deux cas sont comparables à celles observées pour la fréquence haut-spin. Le décalage de la forme bas-spin est probablement dû à un effet de la pression. Pour le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, le taux de variation du décalage de la fréquence C-N bas-spin en fonction de la pression et sa fréquence exacte n'ont pas été calculés. La bande associée à cette vibration est de faible

intensité et très large. Il est donc impossible de déterminer avec précision le maximum de la bande.

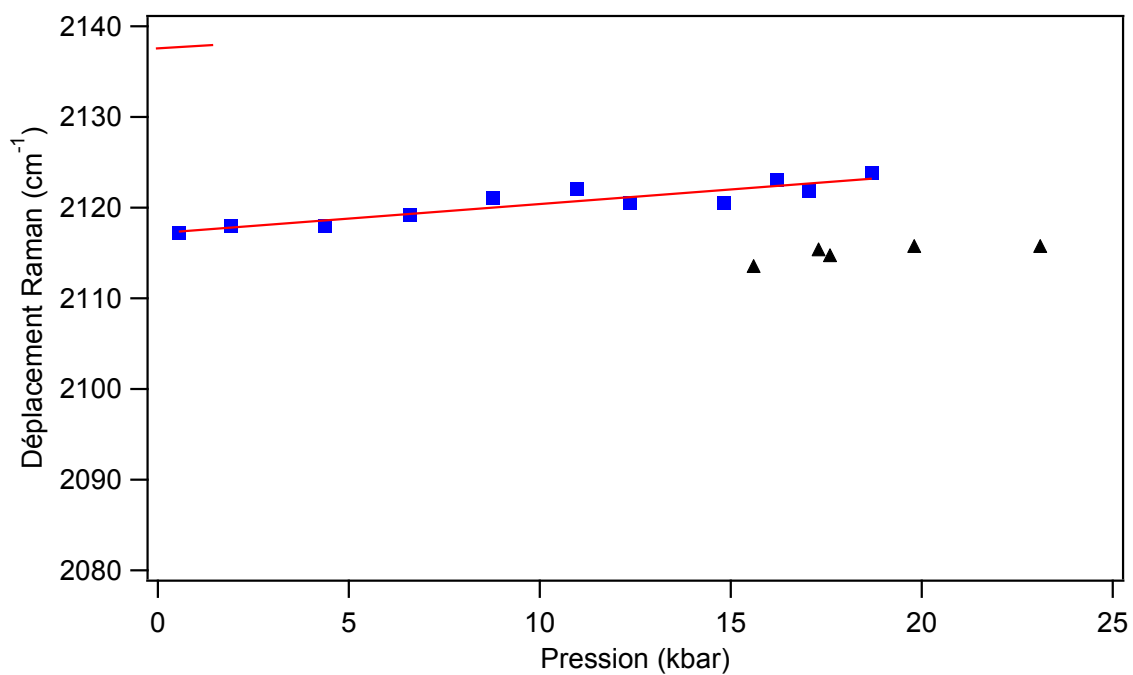


Figure 3.20 : Évolution des maxima de la bande d'étirement C-N bas-spin en fonction de la pression. Carrés : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, Triangles : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$

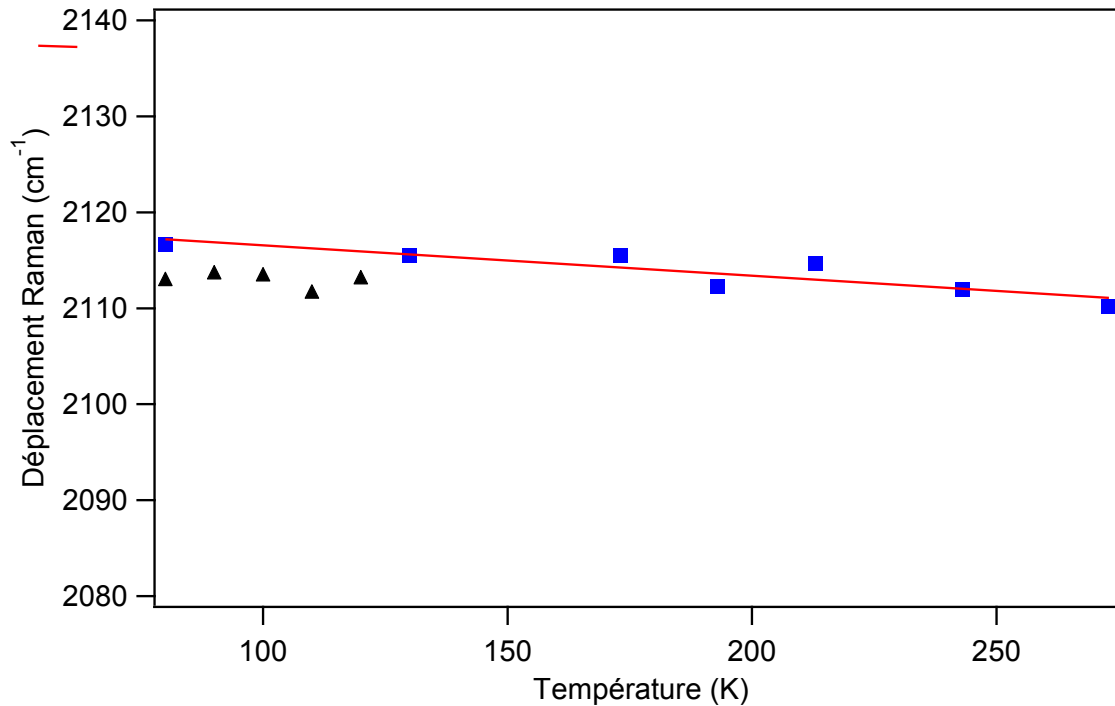


Figure 3.21 : Évolution de la bande d'étirement C-N bas-spin en fonction de la température.

Carrés : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, Triangles : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$

La figure 3.22 présente la fréquence de vibration C-N du ligand thiocyanate des complexes étudiés sous forme haut-spin et bas-spin, en relation avec la longueur de liaison carbone-azote. Les données de structures de ces complexes proviennent de la littérature^{25,49,55,59,89}. Les valeurs pour les complexes $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ haut-spin, $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ et le thiocyanate de potassium présentent une tendance linéaire, tel qu'illustré à la figure 3.22. Cependant, aucune autre évidence de tendance linéaire n'est observable pour les autres valeurs. Des équations et modèles théoriques décrivent le comportement de la longueur de liaison entre éléments différents en fonction de la constante de force. Une approximation de la relation entre la constante de force et la longueur de liaison est illustrée par l'équation 3.1⁹⁰.

$$r = r_{\min} + \Delta r \cdot e^{\frac{-k}{\tau k}} \quad (3.1)$$

Où r représente la distance internucléaire, r_{\min} le r minimum pour une constante de force infini, Δr la gamme totale des valeurs de r , allant de $k=0$ à k infini, k est la constante

de force et τ_k est une constante associée à la décroissance de k . D'après ce modèle, il est possible de déterminer que la fréquence de vibration suit une tendance similaire à celle de la constante de force en fonction de la longueur de liaison. Dans le cas de la figure 3.22, la variation de longueur de liaison est très faible. De plus, l'incertitude sur ces valeurs est très élevée, en particulier pour les structures à haute pression²⁵. En comparaison avec l'échelle théorique publiée pour la relation 3.1⁹⁰, la variation de longueur de liaison dans le cas de la distance carbone azote du thiocyanate se situe de l'ordre de 1 pm, soit 20 fois plus faible que celle illustré en littérature. La plage de longueur de liaison impliquée est possiblement trop faible pour suivre la tendance théorique. En revanche, une tendance est observée lorsque l'on compare les fréquences de vibration C-N du thiocyanate en fonction de la longueur de liaison fer-azote. Cette relation est présentée à la figure 3.23. La fréquence de vibration C-N du thiocyanate augmente à mesure que la distance fer-azote diminue. Les quatre structures bas-spin se situent autour de 195 pm et 2115 cm⁻¹. Les quatre structures haut-spin sont situées au-dessus de 205 pm. L'échelle de longueur de liaison fer-azote est du même ordre de grandeur que dans le cas du modèle théorique publié. De plus, les valeurs et l'allure générale de la courbe présentée à la figure 3.23 semblent indiquer que la fréquence C-N varie de manière similaire à la tendance décrite par l'équation 3.1. La valeur de fréquence diminue en fonction de la longueur de liaison. La fréquence d'étirement ν_{CN} du sel KNCS est montrée à la figure 3.23. Cette valeur est inférieure aux autres et peut correspondre à une distance métal-ligand infini.

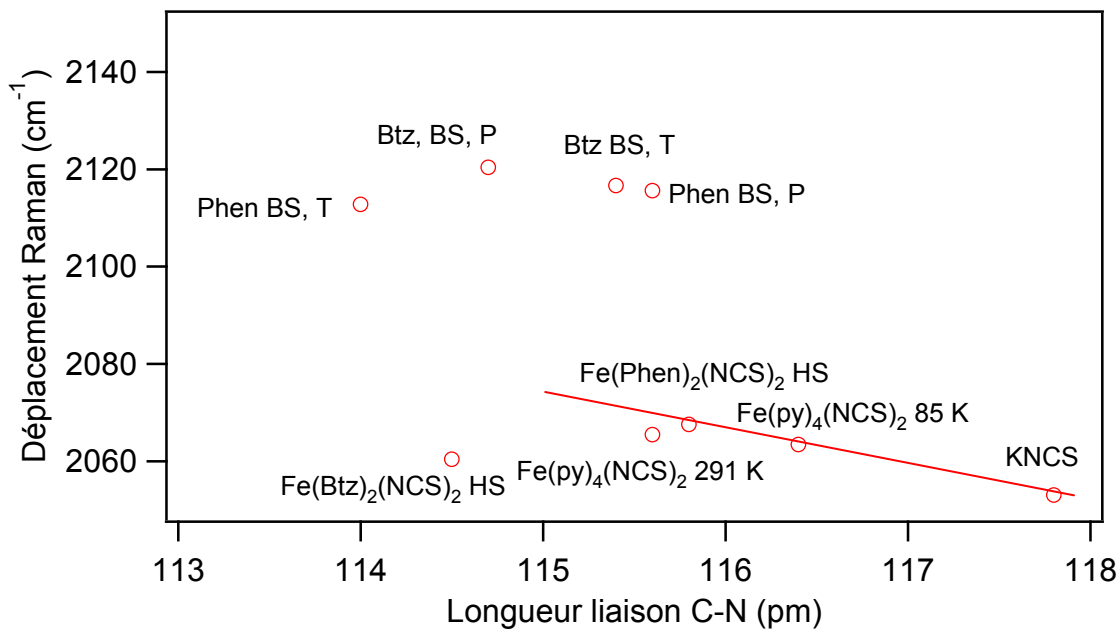


Figure 3.22 : Corrélation entre la longueur de liaison C-N thiocyanate et fréquence de vibration $\nu_{\text{C-N}}$.

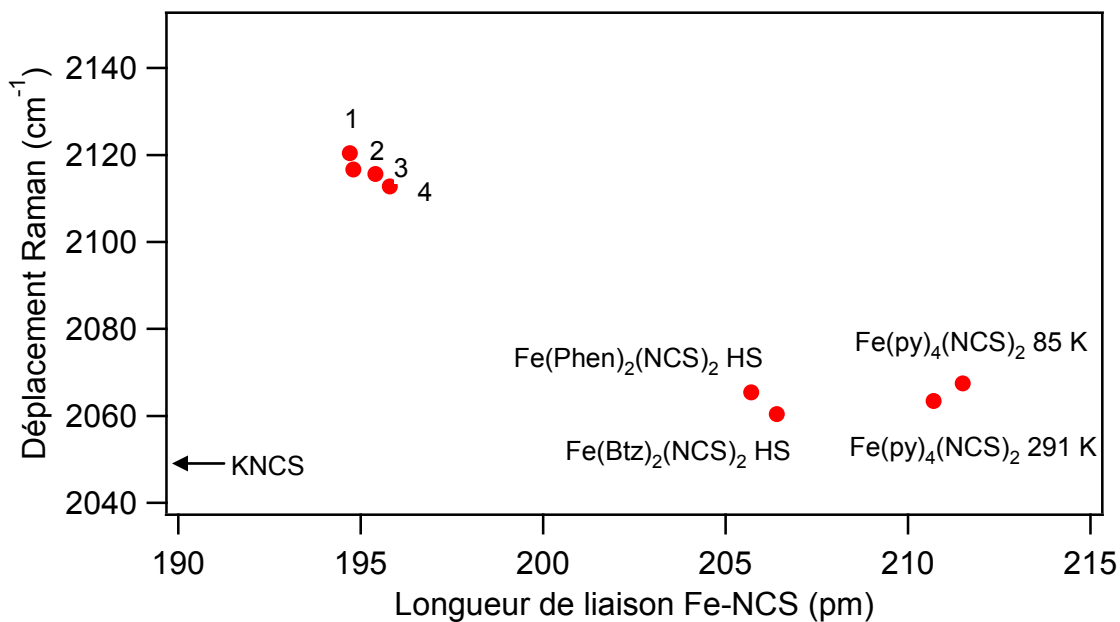


Figure 3.23: Corrélation entre la longueur de liaison Fe-N thiocyanate et la fréquence de vibration $\nu_{\text{C-N}}$. 1 : Fe(Btz)₂(NCS)₂ BS P; 2 : Fe(Btz)₂(NCS)₂ BS T; 3 : Fe(Phen)₂(NCS)₂ BS P; 4 : Fe(Phen)₂(NCS)₂ BS T.

Les variations dans les fréquences de vibration de certains ligands peuvent être causées par un changement de polarisation des liaisons du ligand, tel qu'illustré en littérature avec des complexes contenant des ligands L, et des ligands CO¹⁹. L'augmentation du caractère anionique d'un ligand L augmente la polarisation du lien C-O, ce qui entraîne une diminution de la fréquence d'étirement C-O. Dans le cas contraire, un ligand neutre augmente le caractère covalent de la liaison métal-ligand et augmente la fréquence d'étirement¹⁹. Ce phénomène n'entre en jeu que très peu pour expliquer les changements observés pour la fréquence d'étirement C-N du thiocyanate, car le caractère des ligands ne change pas durant la transition de spin, seulement les longueurs de liaisons métal-ligand. Le décalage des fréquences au cours de la transition de spin n'est donc pas dû à cet effet de polarisation des ligands.

Les complexes Fe(phen)₂(NCS)₂ et Fe(Btz)₂(NCS)₂ sont des isomères géométriques de configuration *cis*, tandis que le complexe Fe(py)₄(NCS)₂ est de configuration *trans*. Les différences causées par cet isomérisation peuvent être sondées par spectroscopie Raman, tel qu'il a été fait pour les isomères *cis-trans* des complexes Mo(CO)₄[P(OC₆H₅)₃]₂ par spectroscopie infrarouge⁹¹. Une étude similaire a également été effectuée sur les complexes *cis-trans* des complexes [Cu(glycinato)₂].H₂O²¹. Les complexes Fe(phen)₂(NCS)₂ et Fe(Btz)₂(NCS)₂ appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} alors que le complexe Fe(py)₄(NCS)₂ est de groupe D_{4h}, ce qui conduit à un changement dans la région de la fréquence νC-N du ligand thiocyanate.

Dans le cas du complexe Fe(phen)₂(NCS)₂, le spectre Raman à température ambiante montre une bande large à 2067 cm⁻¹ avec un épaulement pour la fréquence d'étirement C-N. La largeur à mi-hauteur de cette bande est de 10 cm⁻¹. À des températures plus basses, on obtient une meilleure résolution sur la bande et deux bandes sont visibles, l'une à 2066 cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur de 4 cm⁻¹ et une seconde à 2072 cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur de 5 cm⁻¹. Ces bandes correspondent à la l'étirement symétrique et antisymétrique respectivement. Dans le cas du complexe Fe(Btz)₂(NCS)₂, le spectre à température ambiante montre une bande associée à la fréquence C-N centrée à 2060 cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur de 7 cm⁻¹. On observe également un épaulement faible qui pourrait être associé à la fréquence d'étirement symétrique, cependant, la résolution est trop

faible pour en déterminer la position et largeur exacte. En comparaison, le spectre à température ambiante du complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ ne présente qu'une seule bande étroite à 2063 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 4 cm^{-1} . La fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate peut donc être utilisé pour identifier les isomères *cis-trans* dans les complexes à transition de spin.

Les profils de transition pour les trois complexes sont obtenus en sondant l'intensité de la fréquence d'étirement C-N du ligand thiocyanate. En comparant les ratios d'intensités entre les bandes de forme haut-spin et bas-spin, il est possible de tracer un profil de transition, tel qu'il est illustré à la figure 3.24 et 3.25 pour la transition induite par la variation de la température et à la figure 3.25 pour la transition induite par variation de la pression.

Le complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ présente une transition abrupte en fonction de la température, tel qu'attendu par les mesures de susceptibilité magnétique présentée dans la figure 1.1²⁵. Le profil de transition obtenu par les rapports des intensités des bandes haut-spin et bas-spin du spectre Raman est présenté à la figure 3.24. La température de transition $T_{1/2}$ obtenue pour le composé se situe entre 120 et 140 K, une valeur inférieure à celle publiée précédemment qui est dans les environs de 170 K^{55} . La valeur de $T_{1/2}$ obtenue pour le $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ dans le cadre de ce travail est nettement inférieure à celle préalablement publié. Le profil de transition a également été mesuré avec le complexe sec. Ce profil est également montré à la figure 3.24. On observe une transition autour de 176 K, ce qui est plus rapproché de la valeur publié en littérature^{55,92}. De plus, les valeurs obtenus en fonctions de la température sont en accord avec les fractions de population de la forme haut-spin (γ_{HS}) calculé par spectroscopie Mössbauer⁹². Le profil de transition thermique et la fraction de population sont comparés à la figure 3.24. Le profil de transition obtenu pour le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ est donc en bon accord avec mesures magnétiques et γ_{HS} , tel que présenté à la figure 1.1. Les profils de transition tracée par Raman ne sont pas toujours aussi près des mesures magnétiques. Certains profils en littérature présentent des transitions moins abruptes en fonction de la température⁸⁸.

Outre les différences dans le profil de transition, les spectres du complexe hydraté et sec sont identique, tel que montré dans l'annexe. La différence dans la température de

transition $T_{1/2}$ provient possiblement du rythme de refroidissement employé des mesures. Dans le cas du complexe sec, les mesures à chaque température étaient à intervalle d'une heure. Le temps d'attente pour les mesures du complexe hydraté était plus court. Un plus grand nombre de spectre et une période d'attente plus longue pour permettre un meilleur équilibre thermique permettraient de déterminer avec plus de certitude à quelle température la transition s'effectue pour le complexe hydraté. Cependant, le nombre de mesure pris sur ce complexe est limité, car le complexe s'oxyde dans l'espace de quelque jour et ne présente plus aucune transition de spin.

Les complexes $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ ne présentent pas de transition de spin en fonction de la température, comportement attendu pour le dernier composé^{53,84}. Dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, une transition graduelle avec la température devrait être observée, tel qu'illustré à la figure 1.1²⁵. Les bandes caractéristiques de certaines vibrations associées au ligand thiocyanate des formes bas-spin et haut-spin sont présentes à 80 K. Pour la fréquence d'étirement C-N du thiocyanate, la bande haut-spin est environ six fois plus intense que la bande bas-spin. Ce rapport d'intensité demeure constant pour toute la gamme de température étudié, à l'exception des spectres à 273 et 298 K, où la bande bas-spin disparaît. D'autres fréquences de vibration présentent des comportements similaires à celle de l'étirement C-N du thiocyanate. La fréquence de déformation NCS du ligand thiocyanate se retrouve sur le spectre sous la forme haut-spin et bas-spin de manière simultanée à 438 cm^{-1} et 413 cm^{-1} respectivement. Pour la fréquence Fe-N associée au ligand thiocyanate, des bandes à 310 cm^{-1} et 349 cm^{-1} apparaissent sur le spectre. Pour ces trois modes de vibration, les rapports d'intensité demeurent relativement constants sur toute la gamme de température étudiée. On obtient trois rapports d'amplitude différents pour les bandes. La détection de la transition de spin par les basses fréquences, comme les liaisons métal-ligand, peut être problématique. La proximité de bandes voisines rend difficile l'interprétation, en particulier à température plus élevée, par l'élargissement des bandes. La détermination de la position et de l'amplitude des bandes devient alors plus difficile⁹³. Ces difficultés sont démontrées dans la figure 3.25. Les deux fréquences de vibration inférieures à 1000 cm^{-1} présentent des variations plus importantes dans les rapports d'amplitude que celle de la fréquence de vibration C-N du ligand thiocyanate. Malgré la présence des

fréquences de la forme bas-spin, aucune évidence de transition de spin n'est observable dans le cas du $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ par spectroscopie Raman.

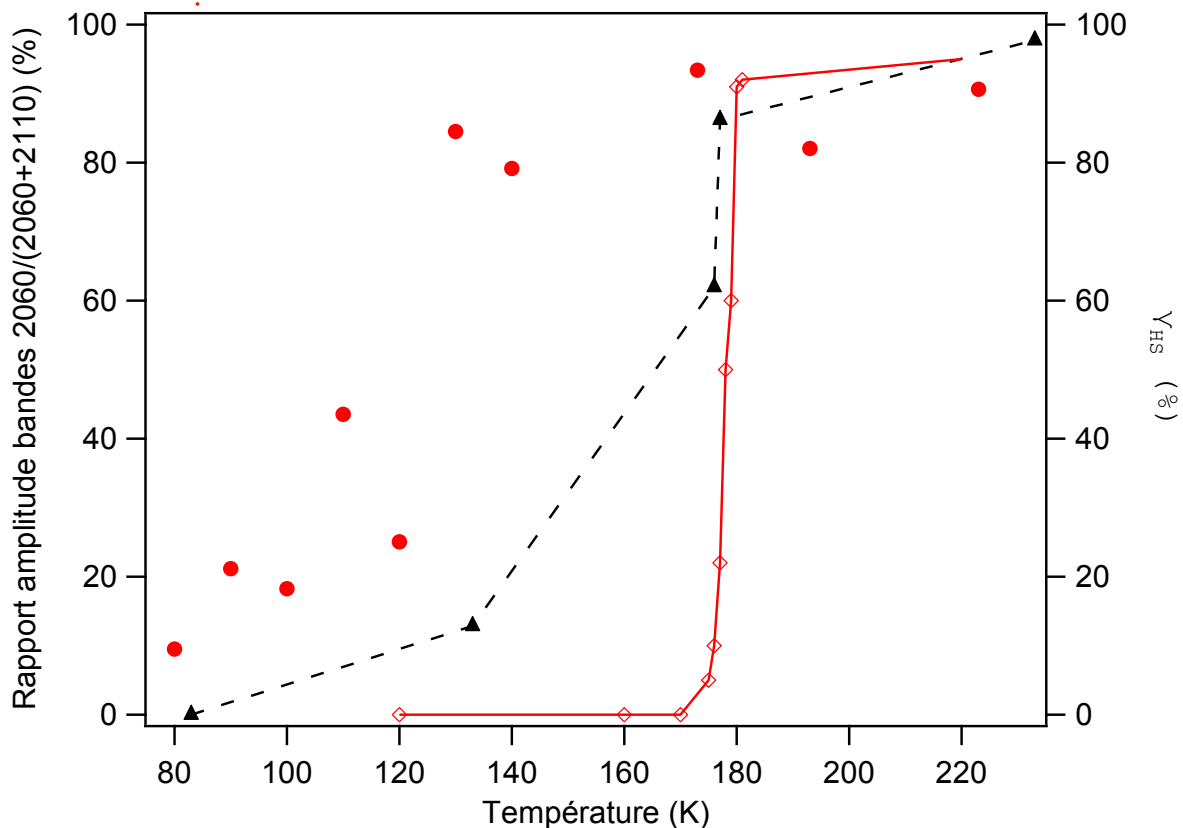


Figure 3.24 : Rapport d'amplitude des bandes d'étirement C-N haut-spin / (haut-spin+bas-spin) du $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ hydraté (cercles) et sec (triangle) comparé à γ_{HS} (losange, axe de droite) en fonction de la température⁹²

Tous les complexes étudiés présentent des transitions de spin en fonction de la pression. Pour le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, on observe l'apparition graduelle de la fréquence C-N de la forme bas-spin dès l'application de la pression. Cette fréquence gagne en intensité de façon soutenue à mesure que la pression augmente. À 27 kbar, le rapport des intensités des bandes atteint 50%, ce qui signifie que l'intensité de la forme bas-spin et haut-spin sont égales, le point de demi-transition est atteint. Selon les résultats publiés, la transition en fonction de la pression du complexe Btz est complète à 0,6 GPa⁴⁹, ce qui équivaut à une pression de 6 kbar. Toutefois, seules des mesures cristallographiques ont été

publiées pour la caractérisation de ce complexe en fonction de la pression⁴⁹. Il est possible qu'une population du complexe demeure sous forme haut-spin à ces pressions sans être visible par diffraction des rayons-X. Les différences dans le comportement en fonction de la pression proviennent possiblement de présence d'impureté dans l'échantillon, comme la présence d'une molécule d'eau dans le complexe.

Pour le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, on observe l'apparition de la bande caractéristique bas-spin à des pressions d'environ 7 kbar. À une pression de 21 kbar, le rapport des deux bandes C-N du thiocyanate est encore représentatif de la forme haut-spin. La pression où la transition est complète pour ce complexe a été mesurée à 8 GPa⁸⁴, qui correspond à une pression de 80 kbar. Selon ces mêmes résultats publiés, la transition de spin pour le complexe débute à une pression avoisinante de 3 GPa (30 kbar)⁸⁴. La transition en fonction de la pression est donc un processus graduel s'échelonnant sur une plage d'au moins 50 kbar. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman montrent l'apparition d'une bande caractéristique à la forme bas-spin à une pression nettement inférieure à celle trouvée par XANES⁸⁴. L'interprétation des spectres XANES à haute pression et à basse énergie est problématique, car la résolution ne permet pas une interprétation idéale de structures obtenues⁸⁴. Selon la spectroscopie Raman, à une pression de 7 kbar, la forme haut-spin est environ dix fois plus intense que la forme bas-spin et augmente de manière lente et graduelle en fonction de la pression. Il est donc possible que la méthode XANES ne puisse pas détecter ce début de transition spin, car l'intensité demeure très faible à cette pression. Pour les complexes $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, l'évolution du rapport d'intensité en fonction de la pression est illustrée à la figure 3.25, en employant le rapport d'amplitude des formes bas-spin et haut-spin. Dans les deux cas, la transition suit un profil linéaire et graduel en fonction de la pression. Pour le complexe $\text{Fe}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$, la transition s'effectue de manière plus lente, avec un taux de variation trois fois plus faible que pour le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$. Ce comportement s'explique par la différence dans les pressions de transition des complexes, où celle du composé tétrapyrindine est plus élevée que celle du complexe Btz^{49,84}. La figure 3.25 présente également la transition du complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ en fonction de la pression. Contrairement aux deux complexes précédents qui présentent des profils de transition graduels en fonction de la pression, le complexe $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ subit une transition de spin abrupte similaire à celle observée en fonction

de la température. Pour les spectres à pression inférieure à 6 kbar, le rapport d'amplitude pour les formes bas-spin et haut-spin est avoisinant de 100%, signifiant que la forme haut-spin est favorisé et que la contribution de la forme bas-spin au ratio est presque nulle. Pour les pressions supérieures à 15 kbar, le rapport d'amplitude indique que la forme bas-spin est favorisée. Selon les mesures en pression par XANES, la transition débute à une pression de 8 kbar et se termine à 13 kbar⁸⁴. Les résultats obtenus suivent cette tendance. De plus, le profil est également en accord avec le γ_{HS} présenté en littérature⁷⁹.

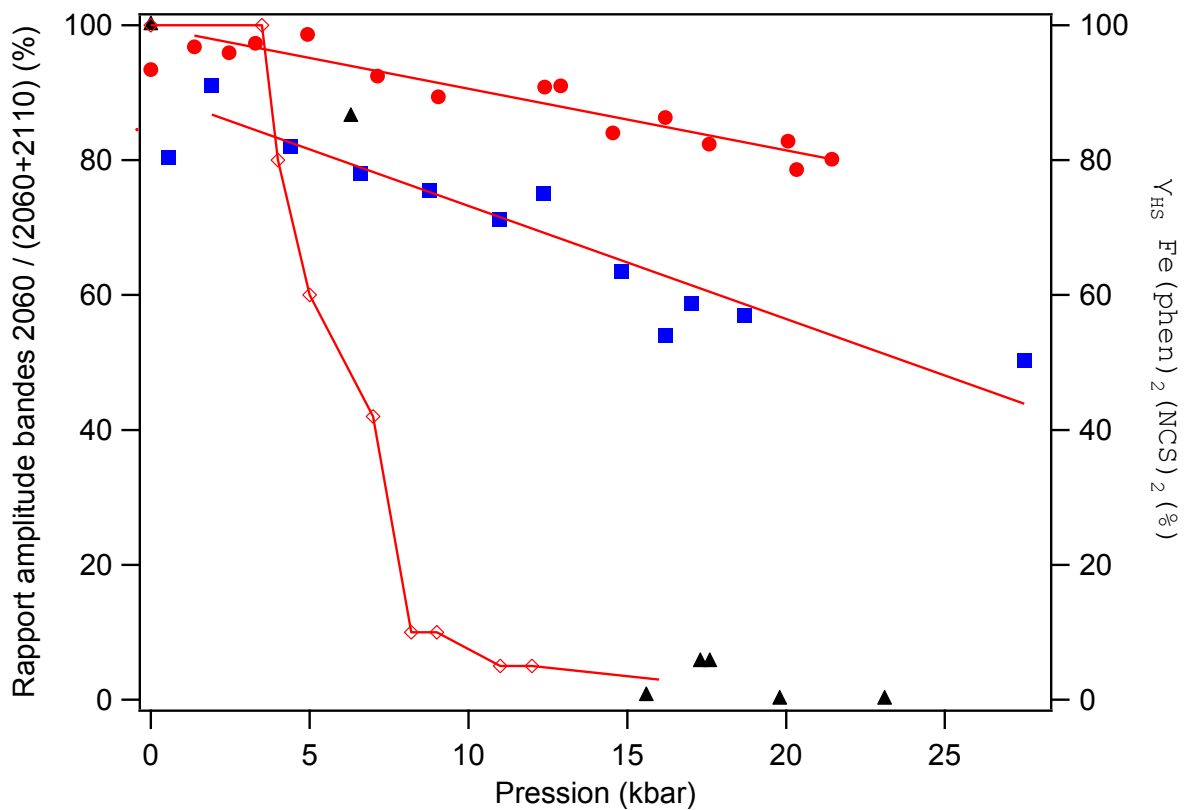


Figure 3.25 : Rapport d'amplitude des bandes d'étirement C-N haut-spin / (haut-spin+bas-spin) en fonction de la pression. Carrés : $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$; Cercles : $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$; triangles : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$. Losange : γ_{HS} pour $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (axe de droite)⁷⁹

En somme, les déplacements des fréquences d'étirement C-N en fonction de la température et de la pression montrent des légers décalages. Le déplacement de fréquence

augmente en fonction de la pression et diminue en fonction de la température. Dans tous les cas, il s'agit d'un taux de variation similaire pour les trois complexes. Cependant, un taux de variation précis n'a pas pu être calculé pour le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, car l'incertitude était trop importante sur la fréquence ν_{CN} de la forme bas-spin. Les variations des fréquences d'étirement du thiocyanate peuvent sonder les différents états de spin des complexes et permettent également d'identifier les isomères géométriques *cis-trans* au sein de complexes à transitions de spin. Une corrélation entre la longueur de liaison Fe-N et la fréquence de vibration C-N du ligand thiocyanate a été obtenue. Une étude plus approfondie sur cette corrélation pourrait permettre d'estimer les longueurs de liaisons métal-ligand en utilisant la valeur de fréquence de vibration.

Les profils de transitions tracés par spectroscopie Raman pour les complexes $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ suivent les tendances attendues. Le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ présente une transition abrupte en fonction de la pression et de la température. Toutefois, cette dernière se produit à une température plus faible que celle préalablement reporté en littérature⁵⁵. Cependant, un profil similaire à celui de la figure 1.1 a été obtenu avec le complexe sec de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Le complexe $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ ne montre pas de transition en fonction de la température, mais on observe le début d'une transition de spin graduelle lors de l'application de pression. Dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, on obtient quelques différences de comportement pour les spectres en fonction de la température et de la pression. Cependant, les résultats obtenus suivent les tendances d'une transition graduelle en fonction de la pression, tel qu'attendu.

Chapitre 4 : Transition de spin dans les complexes de fer(II) à géométrie de coordination variable

4.1. Présentation des complexes

Le chapitre précédent portait sur trois complexes avec un nombre de coordination de six de géométrie octaédrique. Au cours de ce chapitre, des complexes de fer(II) avec un nombre de coordination sept et à géométrie de coordination variable seront étudiés. Les comportements de transition de spin des complexes macrocycliques de fer(II) dérivés de ligands imines sont étudiés depuis 1986, où des variations de susceptibilité magnétique et mesures par spectroscopie Mössbauer ont été effectués pour des complexes macrocycliques de type $\text{Fe}(\text{N}_5)(\text{CN})_2$ et $\text{Fe}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2$ ⁹⁴. Le complexe adopte une géométrie bipyramidale à base pentagonale de symétrie D_{5h} où les cinq coordinations équatoriales sont comblées par les azotes et oxygènes du macrocyle^{68,94}. La configuration électronique de ces complexes est de $(e_1'')^3(e_2')^2(a_1')^1$ sous forme haut-spin et $(e_1'')^4(e_2')^2$ sous forme bas-spin⁹⁵.

Le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L_{222} : 2,13-diméthyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1] octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène), ainsi que trois dérivés, sont présentés à la figure 4.1. Ce complexe présente une transition de spin complète en fonction de la température⁶⁸. On observe une transition abrupte et complète à 155 K lors du refroidissement. Le passage de la forme bas-spin vers la forme haut-spin en augmentant la température s'effectue en deux étapes. La première à 170 K correspond à la rupture d'une liaison fer-oxygène de manière à former un complexe octaédrique, qui est la géométrie favorisée pour la forme bas-spin. La seconde transition à 212 K forme un complexe octaédrique haut-spin métastable. La géométrie à nombre de coordination sept est régénérée après quelques heures à température ambiante^{58,67,68,94,96,97}. Ce complexe est le seul cas connu où la transition de spin est accompagnée d'un changement réversible du nombre de coordination⁹⁷.

Selon le taux de refroidissement, il est possible d'obtenir deux états magnétiques métastables distincts. Les expériences publiées montrent qu'avec un taux d'environ 3 K/min, la forme bas-spin est obtenue, mais avec un taux de 1 K/min, une phase intermédiaire est obtenue^{67,98}. Le produit $\chi_M T$ pour la phase intermédiaire est d'environ $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit environ $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ de plus que la forme bas-spin.

Des expériences du phénomène LIESST ont également été présentées dans la littérature^{96,98}. Il est possible d'obtenir des complexes sous forme haut-spin à température très basse. Le complexe demeure sous forme haut-spin jusqu'à environ 135 K avant de subir une relaxation et d'être converti vers la phase bas-spin plus stable. Le complexe de $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ possède la température de relaxation la plus élevée de tous les composés connus de fer(II) mononucléaire^{67,99}.

La transition de spin ainsi que les changements dans le nombre de coordination du métal ont été étudiés par diffraction des rayons-X. À température ambiante, le complexe adopte une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Le complexe adopte le groupe d'espace $P2_{1/c}$ sous forme bas-spin. Le changement dans le groupe d'espace correspond à la rupture du lien fer-oxygène. La distance Fe-O est de 233,4 pm sous forme haut-spin et augmente à 320,2 pm sous forme bas-spin. En revanche, il y a contraction de la seconde liaison fer-oxygène, passant de 233,4 pm sous forme haut-spin à 224,3 pm sous forme bas-spin⁶⁷. Les liaisons fer-azote montrent une contraction typique pour les complexes de fer(II) lors du passage à la forme bas-spin. De plus, on observe une contraction du volume de la maille cristalline de l'ordre de 5,4%⁶⁷. Cette valeur est très similaire à celles observées pour les complexes de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$.

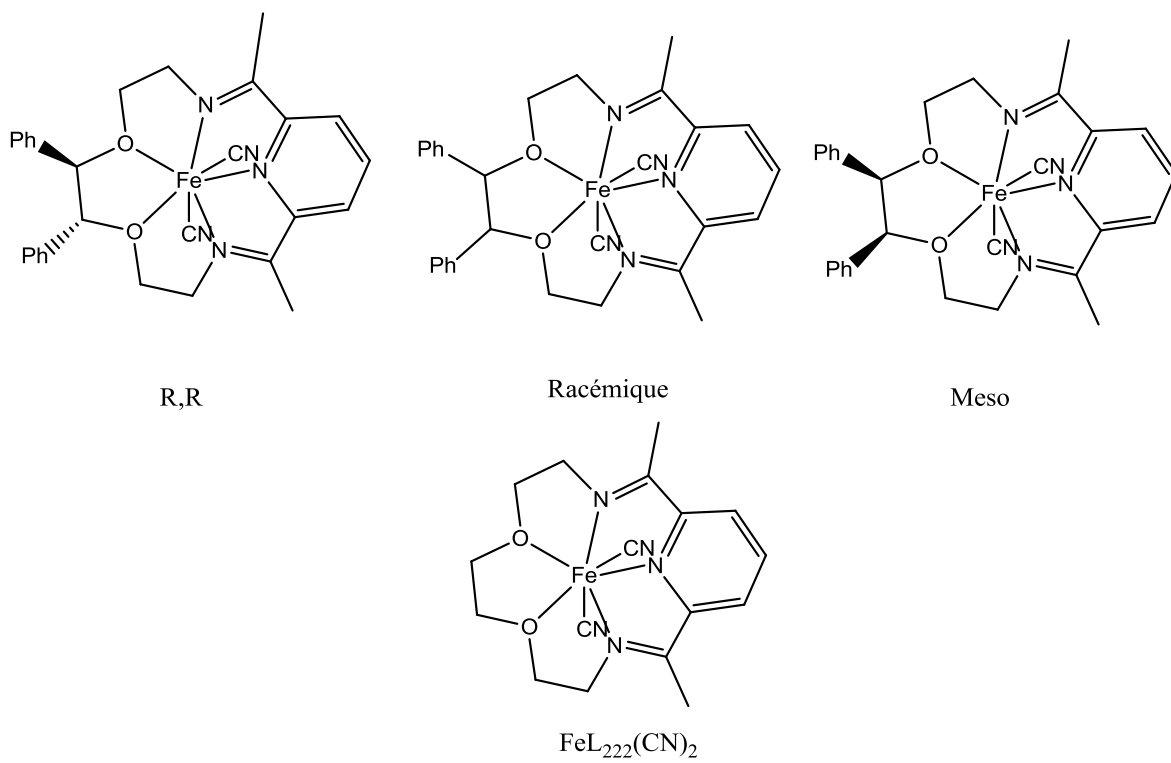


Figure 4.1 : Structure schématique des complexes de type $\text{FeL}_5(\text{CN})_2$

4.2. Spectres Raman à température variable

4.2.1. Spectres Raman du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

Le spectre du composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ à température variable est présenté à la figure 4.2. Pour la portion du spectre inférieur à 900 cm^{-1} , présenté à la figure 4.3, on observe peu de changements. Pour les trois bandes à 217 , 273 et 311 cm^{-1} , un léger décalage vers les plus hautes fréquences est obtenu lors de l'augmentation de la température. Les bandes sont de 217 , 273 et 305 cm^{-1} à 78 K et passent à 213 , 267 et 294 cm^{-1} à 298 K . D'autres fréquences subissent également des décalages de l'ordre de quelques cm^{-1} . Une partie du spectre entre 900 et 1800 cm^{-1} est présentée à la figure 4.4. La bande associée à la fréquence d'étirement C=N du ligand imine à 1620 cm^{-1} subit un décalage d'environ 5 cm^{-1} . Les deux autres fréquences voisines à 1588 et 1550 cm^{-1} subissent des décalages du même ordre en fonction de la température. La fréquence d'étirement C-N du ligand cyano subit également un décalage en fonction de la température. À 78 K , la fréquence de la bande se situe à 2107 cm^{-1} et diminue à 2096 cm^{-1} à température ambiante. À 78 K , on observe une bande à 1415 cm^{-1} avec un épaulement à 1400 cm^{-1} . À mesure que la température augmente, cet épaulement gagne en intensité. À des températures supérieures à 173 K , la bande à 1400 cm^{-1} devient plus intense que la bande à 1415 cm^{-1} . Cette dernière devient un épaulement à température ambiante. Ce comportement est illustré à la figure 4.5.

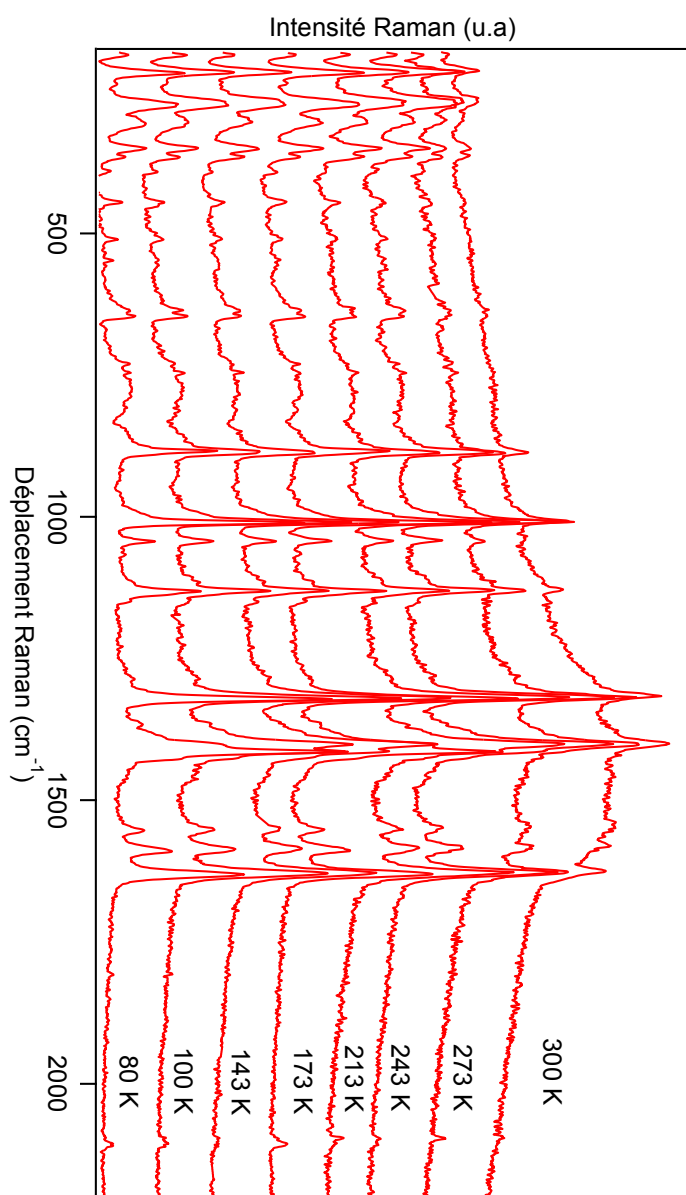


Figure 4.2. Spectre à température variable du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

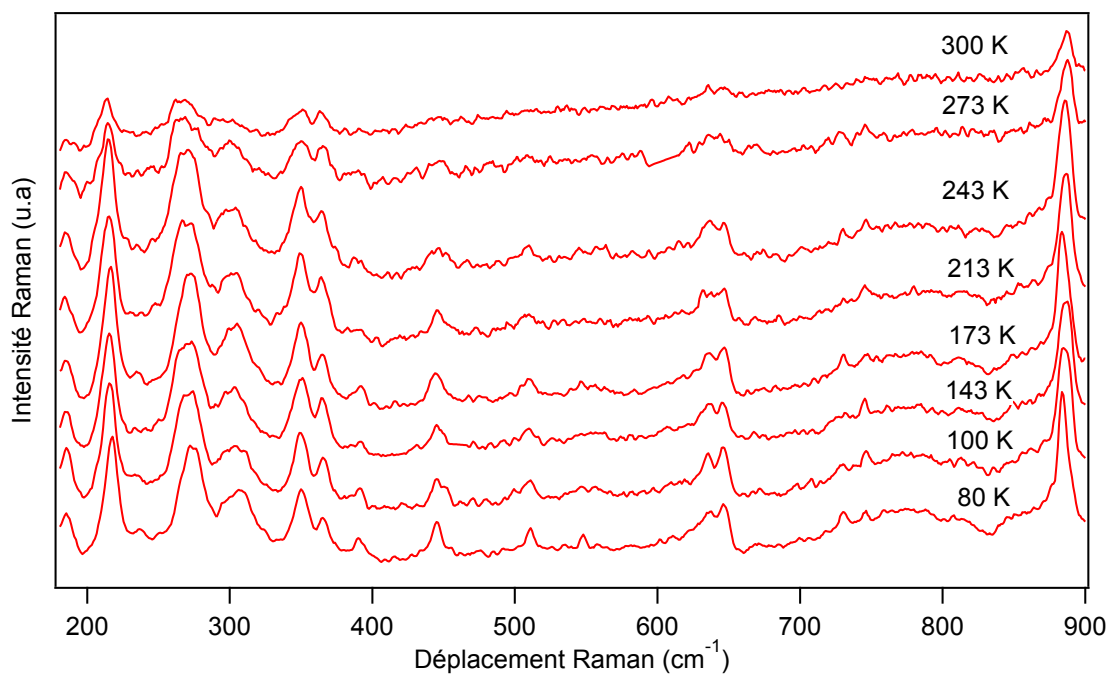


Figure 4.3. Spectre à basse fréquence du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

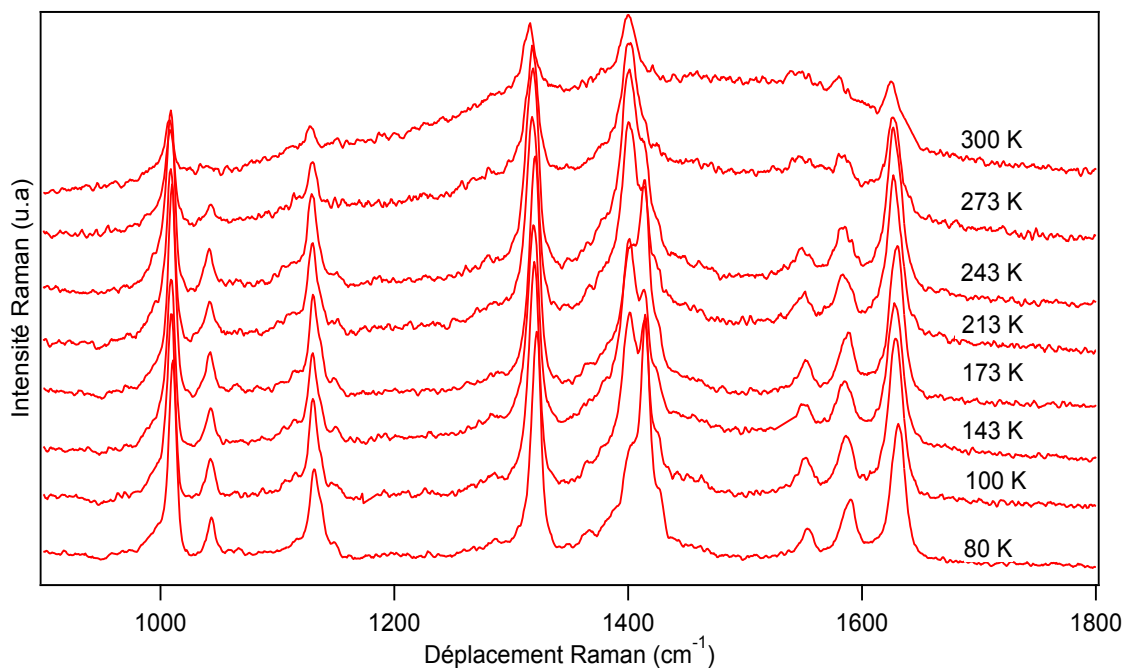


Figure 4.4. Spectre à fréquence moyenne du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

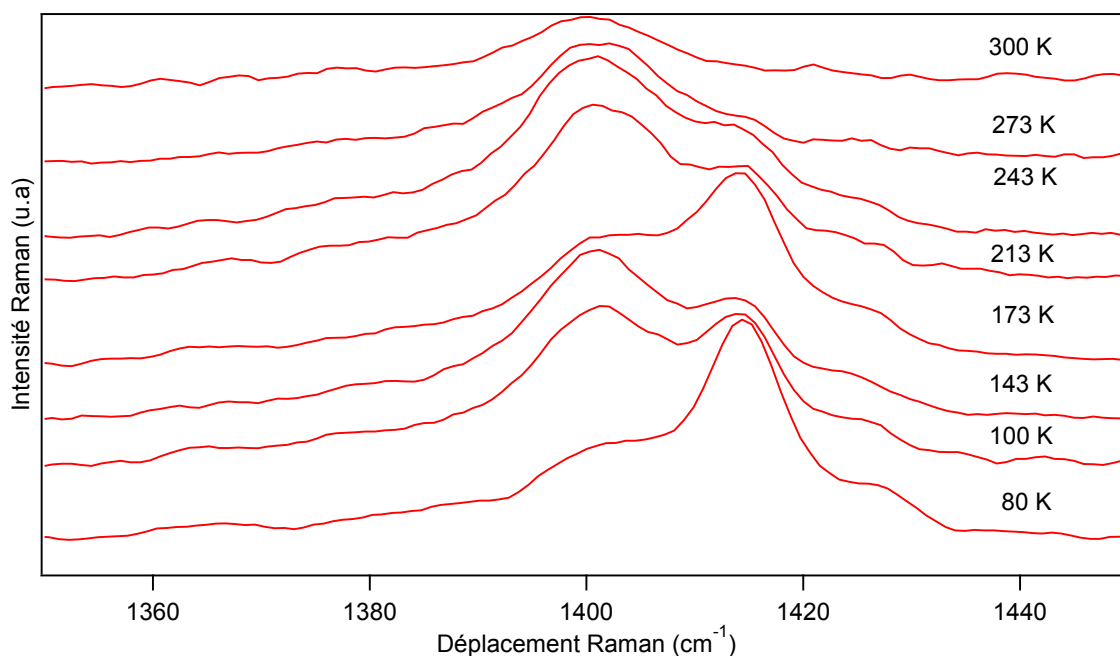


Figure 4.5. Évolution de la bande à 1400 cm^{-1} en fonction de la température pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

4.2.2 Spectres Raman du complexe R,R'

Les spectres du composés R,R' sont présentés à la figure 4.6. Cependant, on observe une perte de résolution pour les spectres à plus haute température. Les bandes à basses fréquences sont masquées par le signal de fond pour les températures près de 273 K. Les décalages dans les fréquences de vibrations sont moins importants que dans le cas du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$. La fréquence d'étirement C=N du ligand macrocyclique subit un décalage de l'ordre de quelques cm^{-1} , passant de 1629 cm^{-1} à 80 K à 1622 cm^{-1} à 298 K. Dans le cas de la fréquence d'étirement C-N du ligand cyano, les variations sont moins régulières que dans le cas du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$, où l'on obtient un décalage de seulement 2 cm^{-1} , passant de 2099 cm^{-1} à 80 K à 2097 cm^{-1} à température ambiante. On observe une bande plus large autour de 1410 cm^{-1} . Cependant, l'intensité relative de la bande ne change pas en fonction de la température. De plus, aucun épaulement n'est visible. On observe cependant un changement dans la bande autour de 1140 cm^{-1} . Elle

subit un décalage soudain vers les plus hautes fréquences à partir de 243 K, passant de 1137 cm^{-1} à 1160 cm^{-1} à température ambiante.

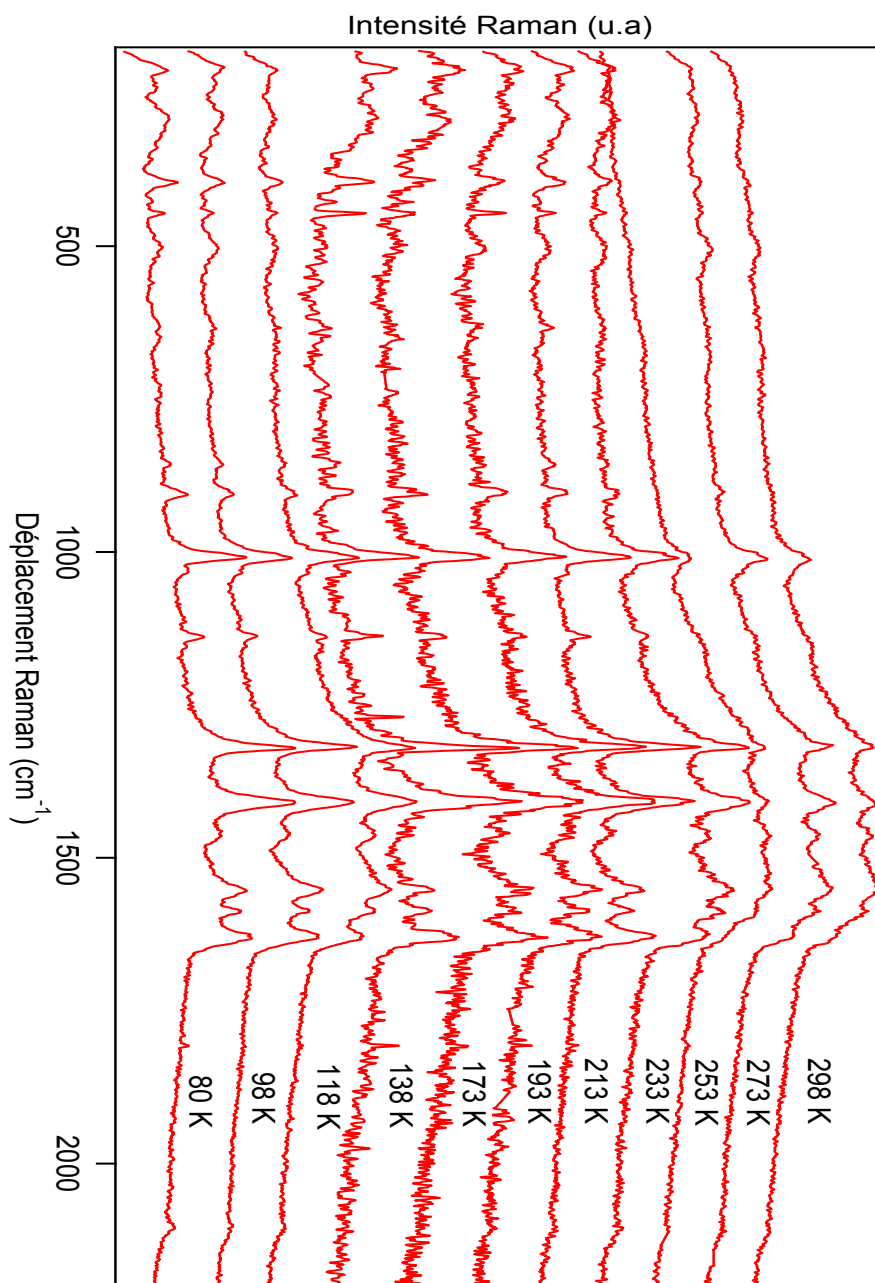


Figure 4.6. Spectre à température variable du composé R,R'

4.2.3. Spectres Raman des complexes méso et racémique

Les spectres enregistrés en fonction de la température pour les complexes méso et racémique sont présentés aux figures 4.7 et 4.8. La plupart des spectres obtenus affichent une très faible résolution des bandes, en particulier pour les fréquences plus élevées. De plus, la sensibilité des composés à l'air n'a pas permis d'enregistrer un grand nombre de spectres avant leur dégradation. Pour le composé racémique, on observe pratiquement aucune différence entre le spectre à 80 K et celui à température ambiante. Dans le cas du complexe méso, on observe un léger décalage vers les plus basses fréquences lors de l'augmentation de la température pour les bandes inférieures à 1000 cm^{-1} . La bande autour de 400 cm^{-1} subit un décalage d'environ 10 cm^{-1} , passant de 407 cm^{-1} à 80 K à 396 cm^{-1} à température ambiante.

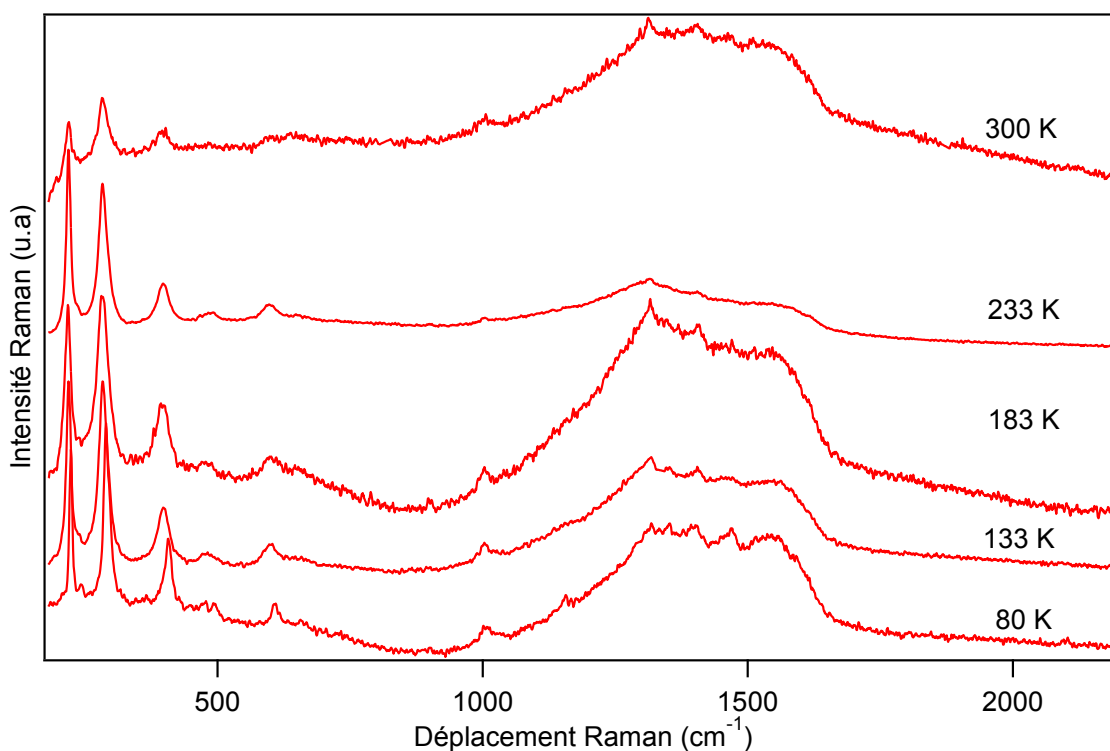


Figure 4.7. Spectre Raman à température variable pour le composé méso.

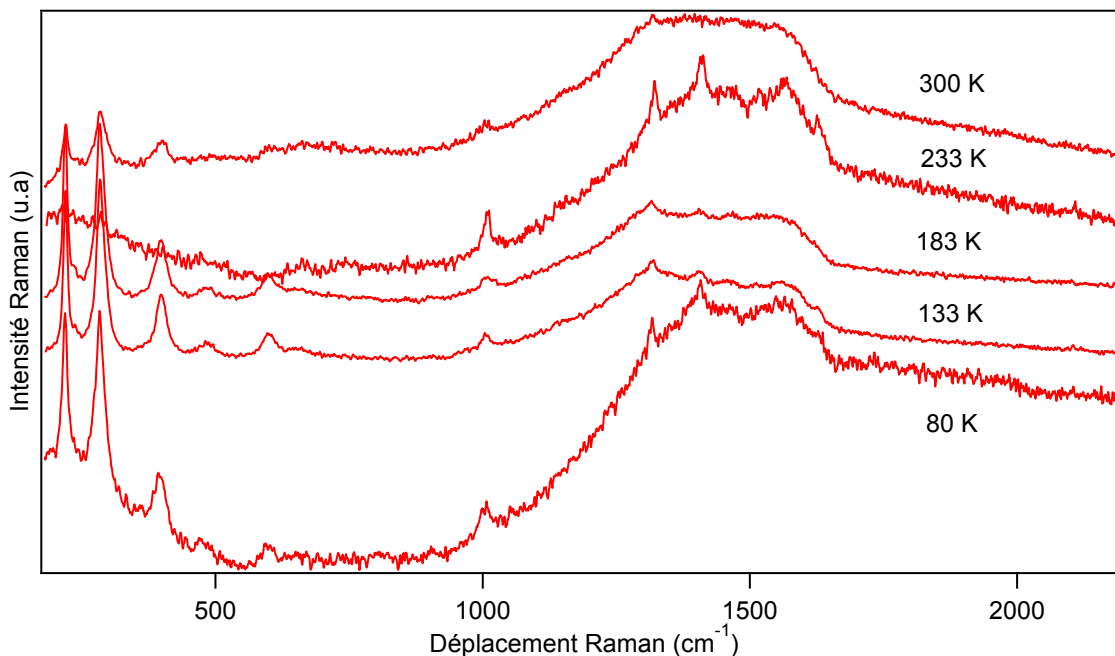


Figure 4.8. Spectre Raman à température variable pour le composé racémique

4.3 Discussion

Pour les quatre complexes étudiés, aucun changement significatif sur leurs spectres en fonction de la température ne permet de détecter une transition de spin. Contrairement aux complexes de la famille $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$ étudiés au chapitre précédent, aucune fréquence de vibration ne subit de décalages semblables à ceux de la fréquence d'étirement des ligands C-N du thiocyanate. Les mesures du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de la température précédemment publiées pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ présentent des transitions complètes et abruptes autour de 159 K^{96,98}.

L'évolution de la fréquence d'étirement C-N du ligand cyano est présentée à la figure 4.9 pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ et à la figure 4.10 pour le complexe R,R'. Dans le cas de $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$, on observe une décroissance de la fréquence en fonction de la température. Selon des résultats publiés précédemment, la fréquence se situe autour de 2105 cm^{-1} pour le composé sous forme haut-spin et diminue vers 2095 cm^{-1} lors de la transition de spin⁹⁶. Dans le cas présent, on observe une tendance inverse. À basse

température, la fréquence d'étirement C-N est plus élevée qu'à haute température. Cette valeur diminue à mesure que la température augmente. Le taux de variation de cette tendance est présenté dans le Tableau IX et correspond à un taux de $-0,05 \text{ cm}^{-1} / \text{K}$.

Certains complexes, dont le $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$, peuvent être figés sous forme haut-spin s'ils subissent un refroidissement trop rapide^{68,94,100}. Le complexe peut demeurer dans cette phase métastable pour une période de plusieurs jours. Un réchauffement à un taux lent permet d'obtenir la forme bas-spin⁹⁶. La valeur de la fréquence d'étirement C-N à 80 K se situe dans la même région que celle de la forme haut-spin. Il est donc possible que le complexe ait été figé sous forme haut-spin. Le décalage obtenu en fonction de la température est donc possiblement due à un effet de la température.

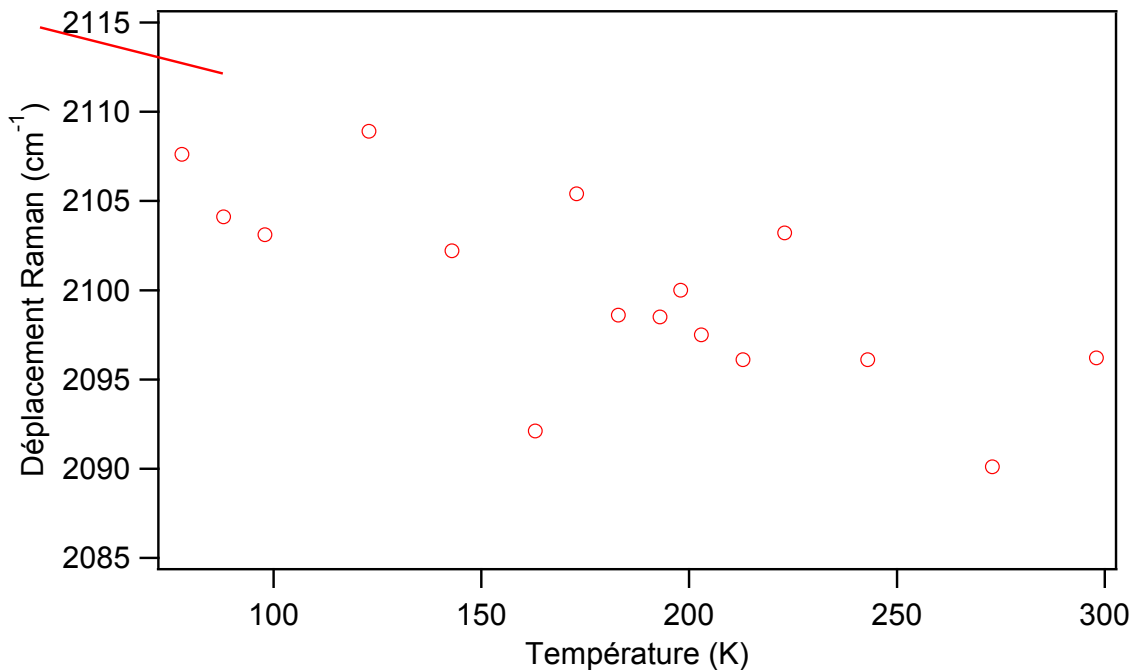


Figure 4.9 Évolution de la fréquence CN du cyanate en fonction de la température pour le composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

Dans le cas du complexe $\text{R,R}'$, l'évolution de la fréquence est différente. On observe une diminution de la fréquence aux températures inférieures à 150 K. Cela peut être dû à la forme haut-spin figée qui passe lentement à la forme bas-spin plus stable. À 128 K, la fréquence d'étirement est de 2091 cm^{-1} , valeur similaire à celle décrite en littérature

pour le complexe bas-spin. À température supérieure à 173 K, la variation de la fréquence est plus irrégulière et ne semble pas présenter de tendance. Ceci pourrait être causé par la régénération de la forme haut-spin à ces températures. Cependant, la résolution des spectres, particulièrement aux températures élevées, est très faible et la fréquence de vibration est perdue dans la ligne de base. L'élargissement des bandes cause possiblement ces changements dans la fréquence observée à plus haute température.

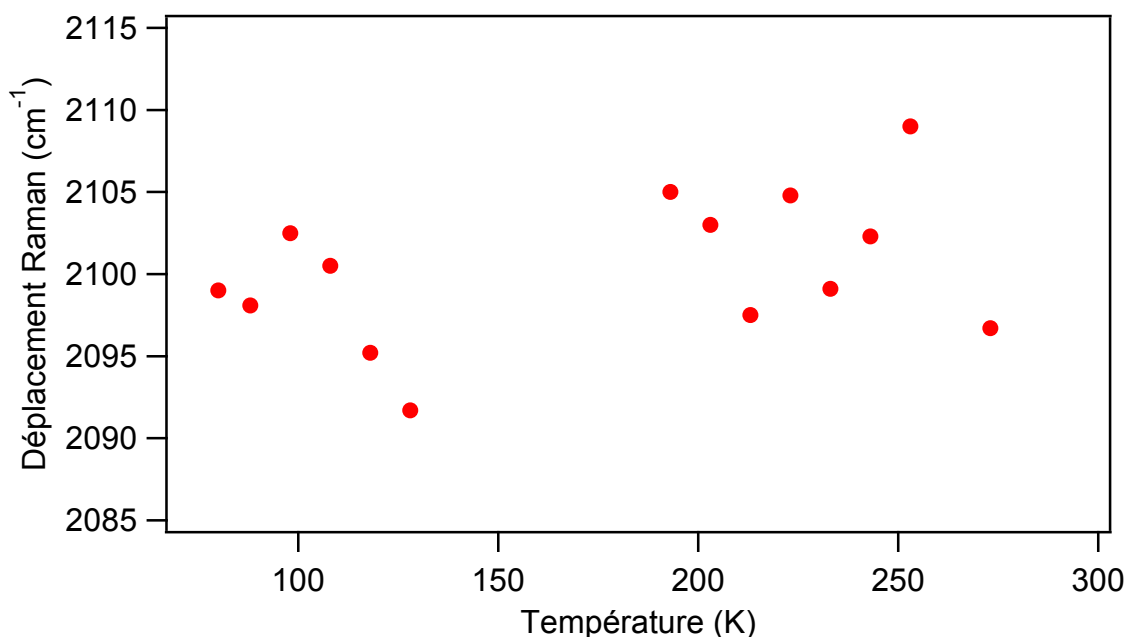


Figure 4.10. Évolution de la fréquence CN du cyanate en fonction de la température pour le composé R,R'

Dans le cas du composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$, plusieurs autres bandes présentent des résultats similaires à ceux obtenus pour la fréquence d'étirement C-N du ligand cyano. L'élongation C=N du ligand L_{222} subit un décalage similaire en fonction de la température. Ce changement est présenté à la figure 4.11. Deux fréquences voisines sont également présentées à la figure 4.11. Dans les trois cas, on observe une diminution des fréquences en fonction de la température. Le taux de variation de ces fréquences est donné dans le Tableau VII. Dans les trois cas, les taux des variations sont très similaires, et identique dans le cas de la fréquence à 1590 cm^{-1} , à la variation dans la fréquence d'étirement du cyanate.

Ces changements des fréquences sont donc possiblement causés par un effet de la température et n'indique pas nécessairement la présence d'une transition de spin. Entre 80 et 300 K, on observe un changement d'environ 7 cm^{-1} pour les fréquences de la figure 4.11. Ces décalages de fréquence sont comparables à ceux observés pour des complexes ne présentant pas de transition de spin. Le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ présente un décalage linéaire de l'ordre de 7 cm^{-1} entre 80 et 300 K pour la bande d'étirement symétrique Ni-N^{21} .

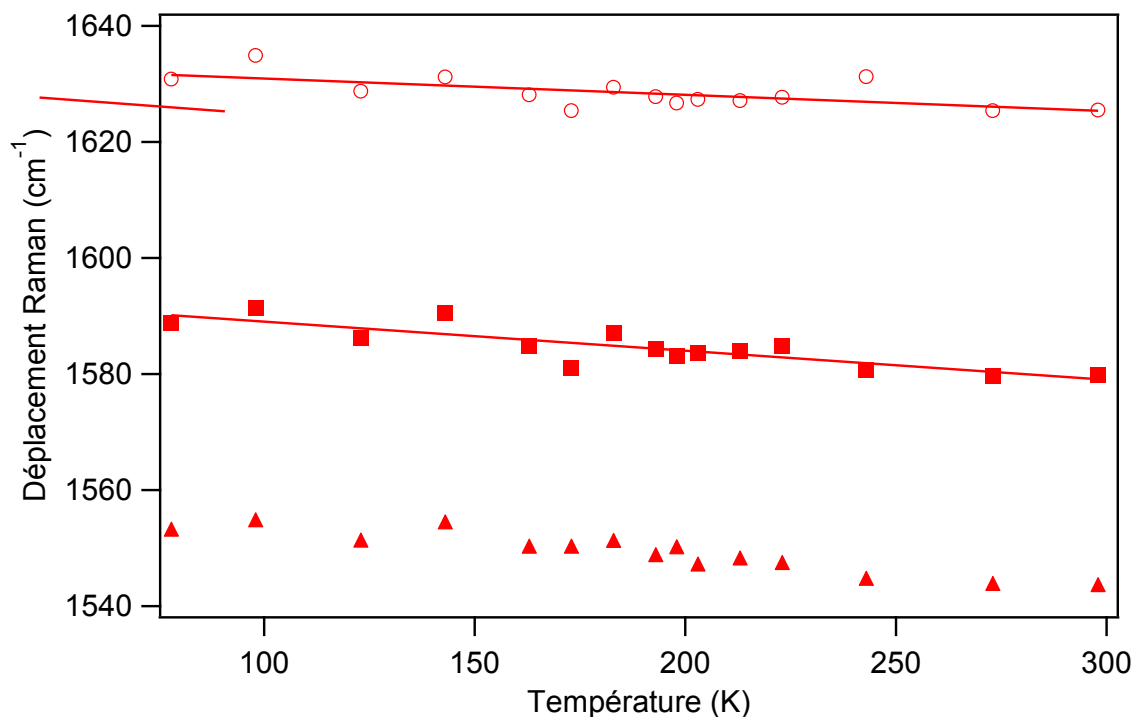


Figure 4.11. Évolution des fréquences entre 1540 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} en fonction de la température pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

L'un des changements les plus significatifs en fonction de la température pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ concerne la fréquence à 1400 cm^{-1} . À basse température, la fréquence est de 1415 cm^{-1} . Aux températures plus élevées, cette bande diminue en intensité au profit d'une bande à 1400 cm^{-1} . L'évolution du rapport d'amplitude de ces deux bandes en fonction de la température est présentée à la figure 4.12. La tendance générale démontre que la fréquence à 1400 cm^{-1} est favorisée à plus haute température. Ce changement ne semble être associé à la transition de spin. Selon les mesures magnétiques publiées

précédemment, la transition de spin en fonction de la température est abrupte autour de 165 K^{68,96,98}. Le changement devrait être similaire à celui observé pour le Fe(phen)₂(NCS)₂ en fonction de la température. La figure 4.12 présente un changement plus graduel et s'effectue en deux étapes. Ce changement est donc possiblement un autre mécanisme de transition de spin. Pour les complexes de ce type, le rythme de refroidissement et chauffage peut influencer la transition de spin^{67,98}. Le rythme de chauffage dans ce cas-ci peut possiblement conduire à une transition par pallier. Cependant, d'autres mesures à cet effet devront être faites pour confirmer ceci, car le changement dans les fréquences pourrait également indiquer la présence d'un changement de structure au sein du complexe, comme la rupture d'un lien métal-ligand ou le passage d'une coordination six à une coordination sept.

L'évolution de ces deux fréquences en fonction de la température est illustrée à la figure 4.13. Celles-ci évoluent de manière similaire aux autres fréquences de ce complexe en fonction de la température. Les taux de variation sont présentés au Tableau IX. Pour la bande à 1415 cm⁻¹, le taux de variation est trois fois plus faible, à la fréquence d'étirement C-N du cyanate et celle de l'étirement C=N du ligand. Cependant, le taux de variation de la bande à 1400 cm⁻¹ est environ 10 fois plus faible que pour les autres fréquences. Ceci est possiblement dû à l'élargissement des bandes à plus haute température.

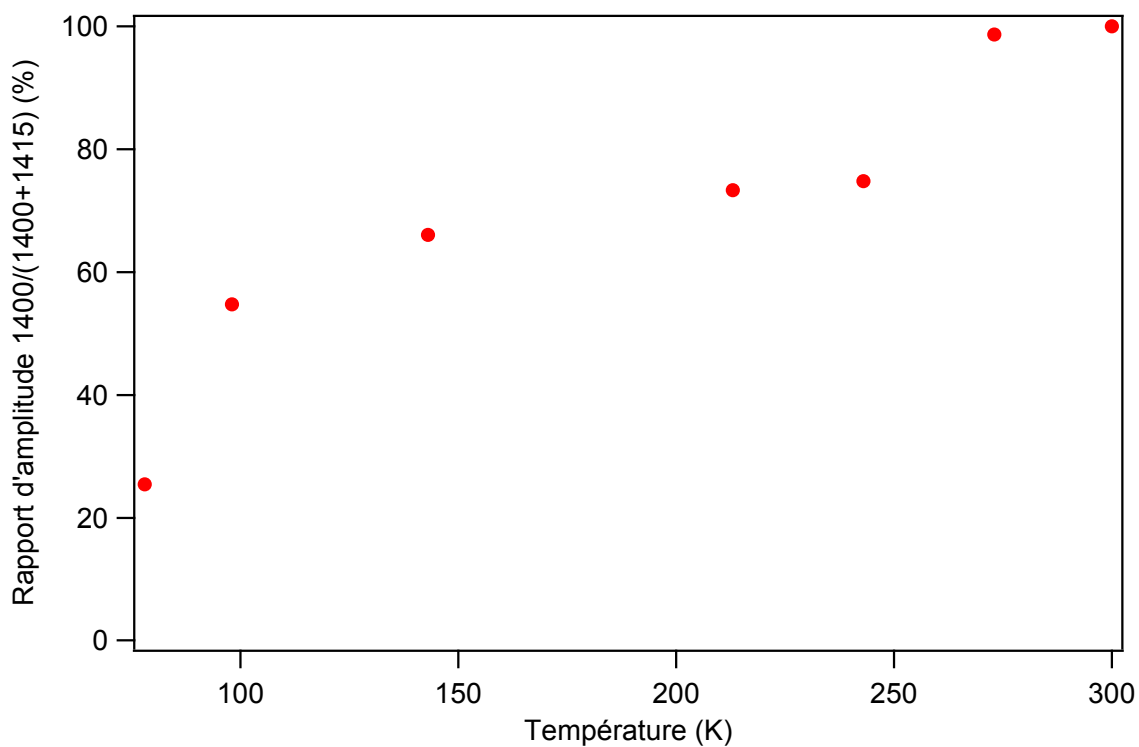


Figure 4.12. Rapport d'amplitude des bandes 1400 / (1400+1415) en fonction de la température pour le composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

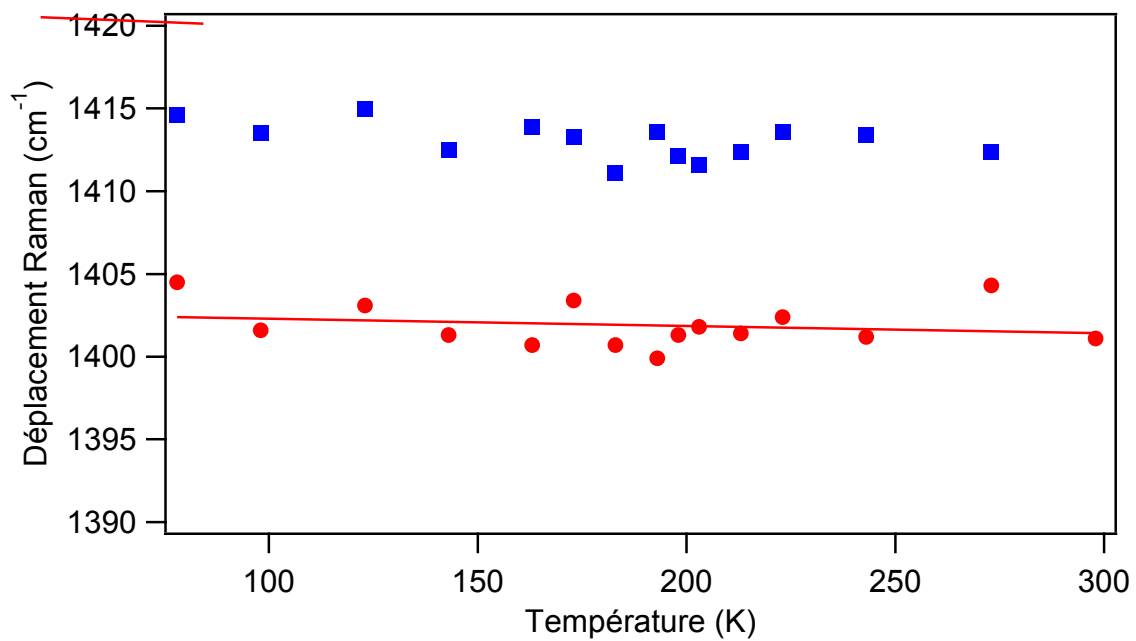


Figure 4.13. Évolution des fréquences des bandes 1400 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} en fonction de la température pour le composé $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Taux de variation ($\text{cm}^{-1} / \text{K}$)
1400	-0,004
1415	-0,01
1560	-0,03
1595	-0,05
1630	-0,03
2110	-0,05

Tableau IX : Taux de variation des fréquences de vibration du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ en fonction de la température

Le complexe R,R' présente trois changements importants de bandes en fonction de la température. L'évolution de la bande à 1008 cm^{-1} est présentée à la figure 4.14. La fréquence demeure constante autour de 1008 cm^{-1} jusqu'à 223 K. Après cette température, la fréquence augmente de manière soutenue pour atteindre une valeur de 1012 cm^{-1} à température ambiante. Un comportement similaire est observé pour la bande située à 1140 cm^{-1} . À partir de 233 K, la fréquence augmente, passant de 1140 cm^{-1} à 1160 cm^{-1} à température ambiante. Ce comportement est illustré à la figure 4.15. Selon les mesures magnétiques en fonction de la température, ce complexe effectue une transition de spin graduelle avec une température de $T_{1/2}$ autour de 225 K. La variation de ces fréquences est donc possiblement associée à la transition de spin.

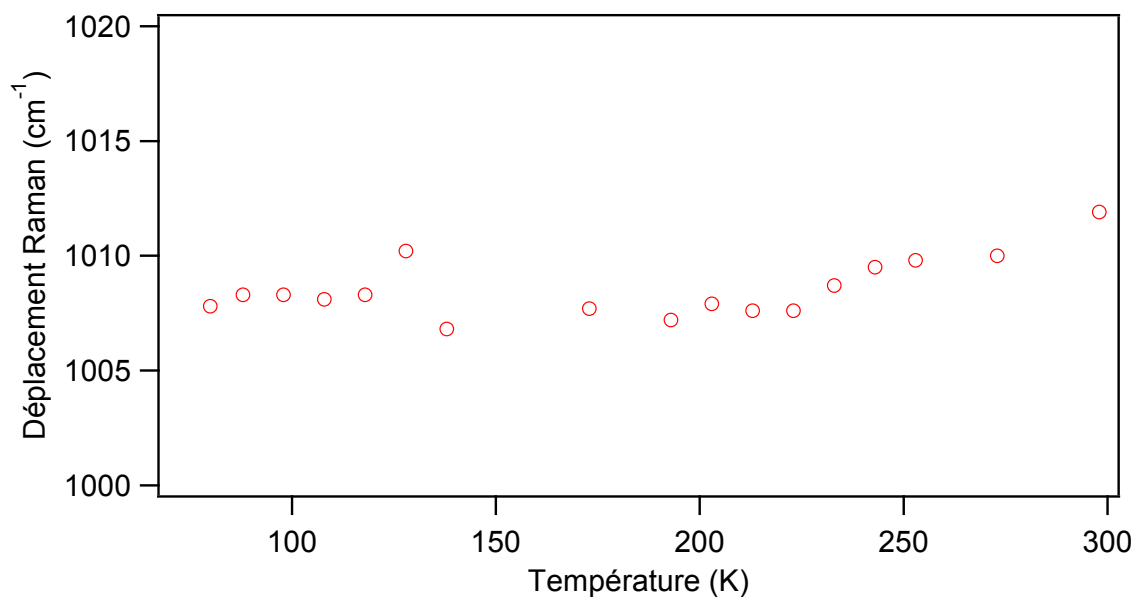


Figure 4.14. Évolution de la fréquence de 1008 cm^{-1} en fonction de la température pour le composé R,R'

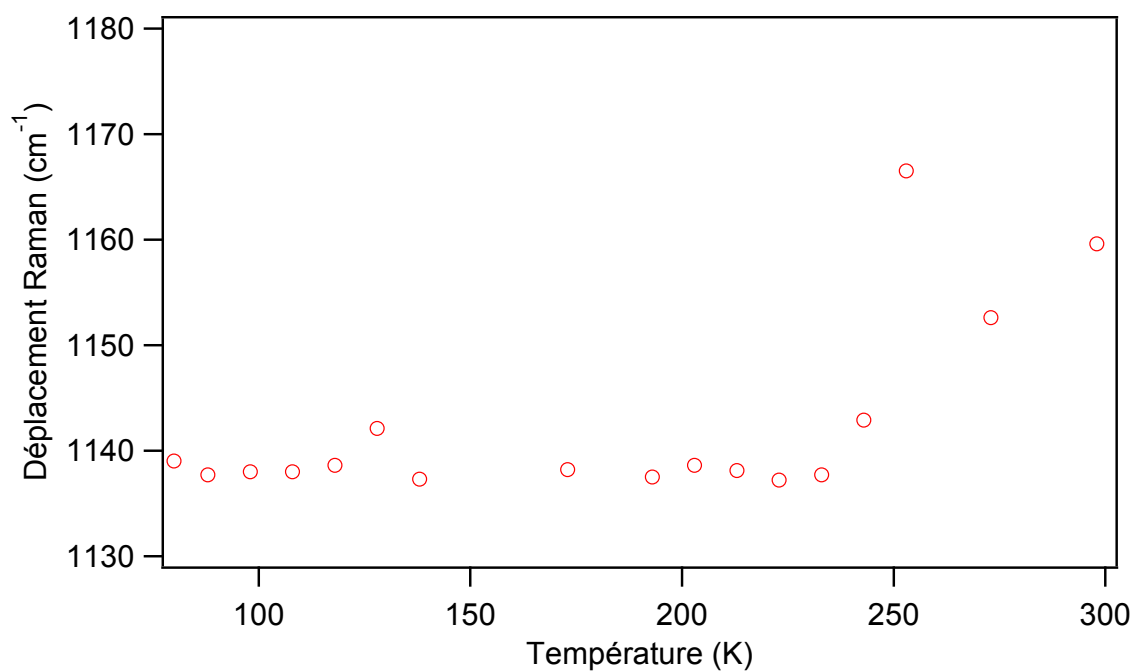


Figure 4.15. Évolution de la fréquence 1140 cm^{-1} en fonction de la température pour le composé R,R'

Les composés méso et racémique ne présentent pas de changement en fonction de la température, alors que ces composés devraient démontrer un comportement comparable aux résultats obtenus pour le composé R,R'. Ceci est probablement dû au nombre de spectres enregistrés inférieur et à un taux de refroidissement trop élevé pour ces deux composés. Il est donc probable que les complexes aient été figés sous la forme haut-spin.

Les changements observés pour les complexes présentés au cours de ce chapitre ne sont pas aussi marquants que dans le cas des transitions de spin des complexes de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$. L'évolution de la fréquence d'étirement C-N du ligand cyano ne présente pas de variation aussi marqué que dans le cas du ligand thiocyanate. Le décalage de certaines fréquences d'étirement en fonction de la température est similaire à celui observé dans le cas des complexes du chapitre 3 et avec un taux de variation similaire. Ces décalages sont donc possiblement un effet de température plutôt qu'un changement associé à la transition de spin. Le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ présente un changement dans la bande à 1415 cm^{-1} . Cette variation ne suit pas le profil de transition attendu pour la transition de spin. Cependant, la tendance démontre une augmentation soutenue de la bande 1400 cm^{-1} par rapport à celle de 1415 cm^{-1} , ce qui pourrait tout de même indiquer la présence d'un changement de structure. Deux bandes du complexe R,R' présentent des changements graduels autour de la température de transition. Ce déplacement en fréquence pourrait indiquer la présence d'une transition de spin au sein du composé.

Chapitre 5 : Transition de spin dans les complexes de fer(III)

5.1. Présentation du complexe

Les complexes de type N, N'-dialkyl-dithiocarbamate sont connus depuis les années 1930. Ce sont d'ailleurs les composés de cette famille qui ont permis de déceler l'existence du phénomène de transition de spin. Le groupe de Cambi a observé une variation dans le moment magnétique de ces complexes en fonction de la température¹⁰¹. Dans le cas présent, c'est le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ qui est étudié par spectroscopie Raman. La structure schématique de ce composé est représentée à la figure 5.1. La caractérisation de ce complexe a déjà été effectuée par mesure du moment magnétique et de la susceptibilité en fonction de la température^{33,102}, et la structure cristalline par diffraction des rayons-X¹⁰³. Pour ce complexe, la variation du moment magnétique en fonction de la température montre une transition graduelle. À température ambiante, le moment magnétique est de $4,3 \mu_B$ et diminue graduellement aux alentours de $2,2 \mu_B$ à une température d'environ 100 K ^{33,103,104}. Le moment magnétique pour ce complexe peut également augmenter à une valeur de $4,7 \mu_B$ à 373 K , due à l'augmentation de la proportion de complexe sous forme haut-spin par rapport à la forme bas-spin^{33,104}.

La structure du complexe a été déterminée à 297 K et à 79 K ¹⁰³. Les variations de distance métal-ligand pour Fe(III)-soufre sont moins importantes que dans le cas des systèmes Fe(II)-azote présentés au chapitre 3. Une contraction moyenne de $5,1 \text{ pm}$ des liens Fe-S est observée lors du passage de la forme haut-spin vers bas-spin¹⁰³, tandis que l'on observe une contraction moyenne de $16,4 \text{ pm}$ pour les liaisons Fe-N du $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ ⁵⁵. Les angles de l'octaèdre FeS_6 subissent également des changements lors de la transition de spin. Les angles diminuent et s'approchent de 90° pour la structure à 79 K , ce qui contribue à diminuer la déformation par rapport à une structure octaédrique parfaite. Les angles S-Fe-

S trans subissent également des variations lors du passage haut-spin vers bas-spin. La valeur de ces derniers augmente de quelques degrés et se rapproche de 180° ¹⁰³. Le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ subit également une transition de phase associée à un changement de structure. Le complexe est de groupe spatiale $P2_1/c$ à température ambiante et subit une transition de structure à température inférieure à 125 K pour adopter le groupe spatiale $C2/n$ ³⁴. Cette température de transition a été déterminée par analyse thermique et n'est causée par une transition de spin, mais plutôt par des légères modifications sur la sphère de coordination du métal¹⁰⁵.

La caractérisation du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ a également été effectuée par spectroscopie infrarouge à température variable. À basse température, on observe des changements sur des fréquences de vibration supérieures à 650 cm^{-1} . La bande associée à l'étirement C-N du ligand dithiocarbamate à 1495 cm^{-1} se divise en doublet à basse température¹⁰⁵. La fréquence d'étirement Fe-S subit un important décalage lors de la transition de spin. Sous forme haut-spin, la fréquence d'étirement est autour de 350 cm^{-1} . Elle diminue en intensité lors du refroidissement au profit de la bande à 550 cm^{-1} associée à la forme bas-spin^{34,105}. Les comportements de transition de spin de ce complexe sont sondés par spectroscopie Raman au cours de ce chapitre afin de comparer les résultats pour un complexe de fer(III) avec les résultats des complexes de fer(II) des chapitres précédents.

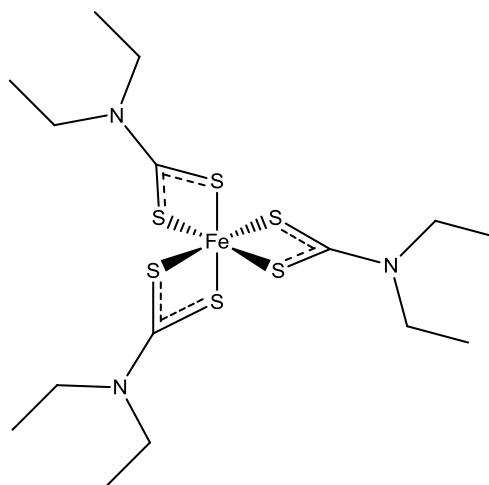


Figure 5.1. Structure schématique du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

5.2. Spectres Raman en fonction de la température

Les spectres Raman du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ en fonction de la température sont présentés à la figure 5.2. On n'observe que très peu de changements entre les spectres à 80 K et à 313 K. Les bandes d'étirement fer-soufre associées aux formes bas-spin et haut-spin sont présentes à toutes les températures. De plus, on n'observe aucun changement pour la bande d'élongation C-N du ligand dithiocarbamate autour de 1495 cm^{-1} autre qu'un décalage de l'ordre de quelque cm^{-1} . On n'observe pas de division en doublet pour cette bande¹⁰⁵. Certaines bandes, telles que celles entre 1000 et 1600 cm^{-1} semblent diminuer en intensité à mesure que la température augmente. Cependant, ceci est probablement dû à la diminution de la résolution spectrale.

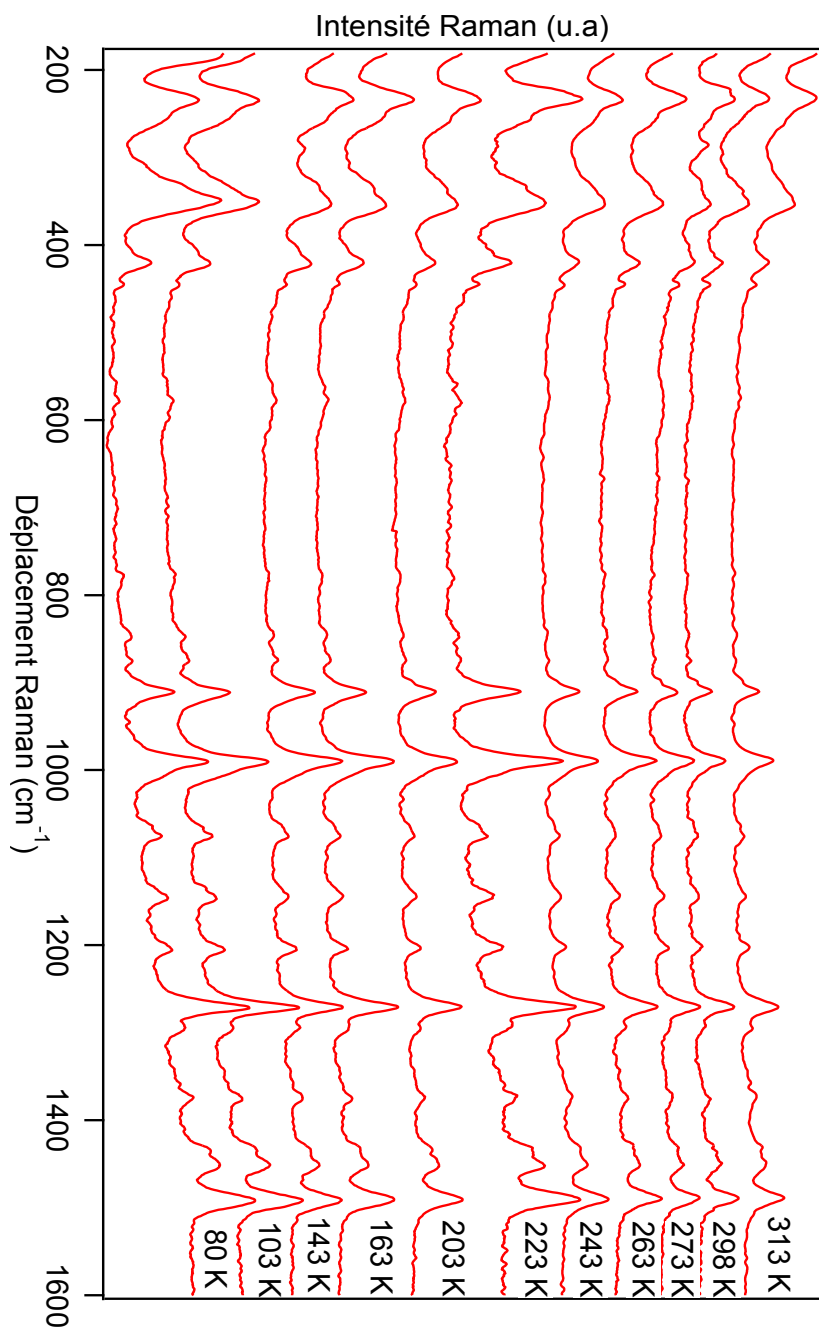


Figure 5.2. Spectres Raman à température variable pour le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

5.3. Spectres Raman en fonction de la pression

Les spectres en fonction de la pression sont présentés à la figure 5.3. Des changements plus importants qu'en fonction de la température sont observés. La plage de fréquence entre 1200 et 1400 cm^{-1} est masquée par la bande d'étirement associée au diamant. Avec la variation de la pression, on observe une diminution de la résolution, mais également des changements importants des fréquences de vibration. Les changements des fréquences inférieures à 600 cm^{-1} sont présentés à la figure 5.4. À une pression de 7 kbar, la fréquence d'étirement C-N du ligand dithiocarbamate se divise en doublet, où l'on aperçoit l'apparition deux bandes distinctes autour de 1490 et 1510 cm^{-1} . Ces changements sont illustrés à la figure 5.5 Il en est de même pour la fréquence de vibration autour de 1070 cm^{-1} , cependant, la séparation s'effectue à une pression moins élevée pour cette fréquence.

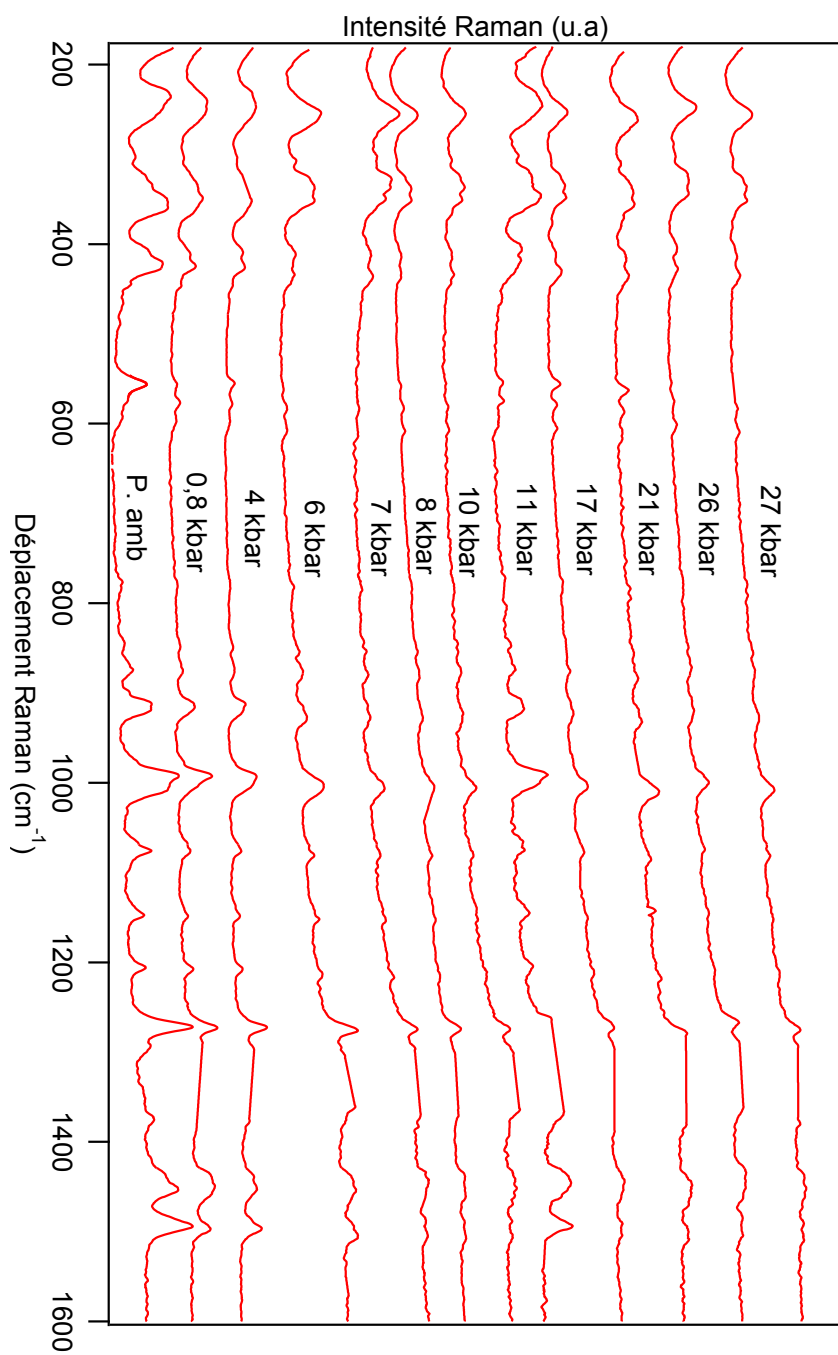


Figure 5.3. Spectres Raman à pression variable pour le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

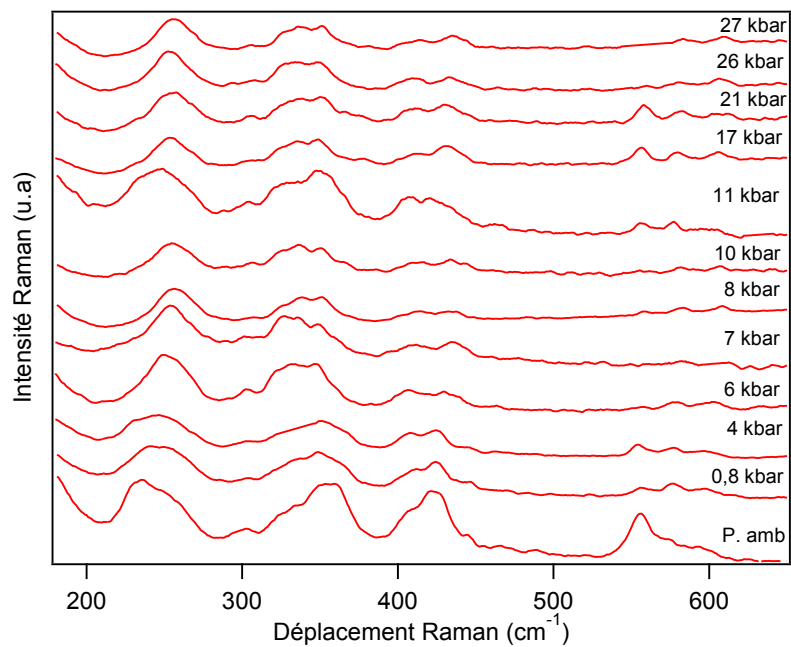


Figure 5.4 : Spectre à basse fréquence à pression variable du $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

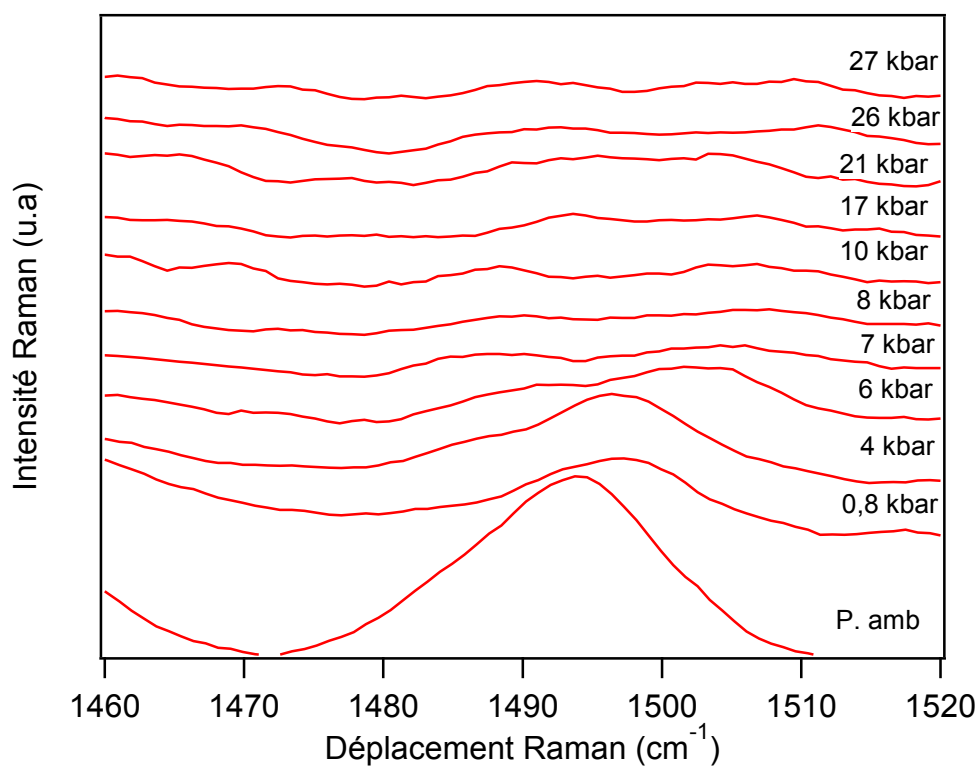


Figure 5.5 : Évolution de la fréquence de vibration C-N du ligand dithiocarbamate en fonction de la pression pour le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

5.4. Discussion

L'évolution de la position des fréquences d'étirement fer-soufre pour la forme haut-spin et bas-spin en fonction de la température est présentée à la figure 5.6. La position des bandes présente de légères variations en fonction de la température. L'étirement Fe-S associé à la forme haut-spin diminue très graduellement en fonction de la température. Inversement, l'étirement Fe-S de la forme bas-spin augmente avec la température. Toutefois, le taux de variation dans les deux cas demeure très faible : $-0,007 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour l'étirement haut-spin et $0,004 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour l'étirement bas-spin. Lors de l'augmentation de la température, on observe un élargissement des bandes. Dans le cas de la fréquence bas-spin de l'étirement Fe-S, l'amplitude est très faible et la bande très large. De plus, des bandes à énergie très similaire peuvent se confondre sur cette dernière. Ce qui peut expliquer la variation plus importante dans la position de la bande. L'évolution de la bande d'étirement C-N du ligand dithiocarbamate en fonction de la température est présentée à la figure 5.7. On observe un décalage de l'ordre de quelque cm^{-1} vers les plus basses fréquences pour l'étirement C-N. La variation est d'environ $-0,014 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, soit deux fois plus importante que dans le cas de l'étirement Fe-S. Cependant, le décalage demeure relativement faible en comparaison avec ceux observés dans les complexes de fer(II) pour le décalage C-N du thiocyanate. Les valeurs de variations sont montrées dans le tableau X.

Les spectres Raman du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ ne présentent pas de caractéristique attribuable à une transition de spin en fonction de la température. La bande d'étirement Fe-S caractéristique à la forme haut-spin à 350 cm^{-1} et celle de la forme bas-spin à 550 cm^{-1} ne présentent aucun changement significatif dans leurs intensités relatives en fonction de la température. Le rapport d'intensité entre l'amplitude de la bande de la forme bas-spin et celle de la forme haut-spin en relation avec la température trace le profil de transition illustré à la figure 5.8. Selon les études publiées précédemment sur ce complexe, celui-ci présente une transition de spin graduelle en fonction de la température³³. La figure 5.8 devrait présenter des valeurs faibles avoisinant 0% à basse température et augmenter

graduellement vers 100% en fonction de la température. D'après les résultats obtenus, le rapport d'amplitude demeure constant autour de 90% en faveur de la forme haut-spin.

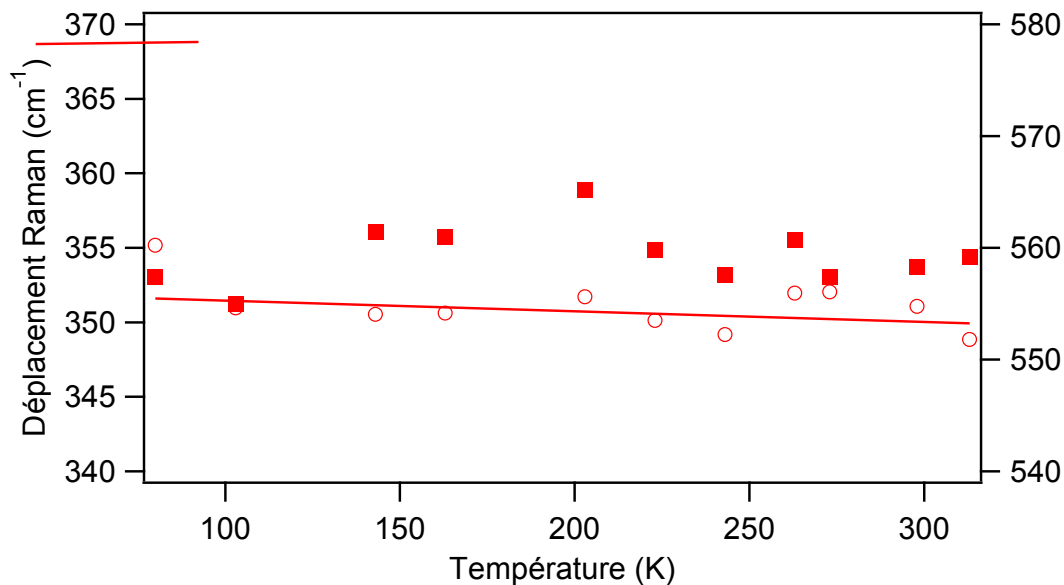


Figure 5.6 : Évolution des fréquences d'étirement Fe-S haut-spin (cercle, axe de gauche) et bas-spin (carré, axe de droite) en fonction de la température pour le complexe Fe(EtDTC)₃

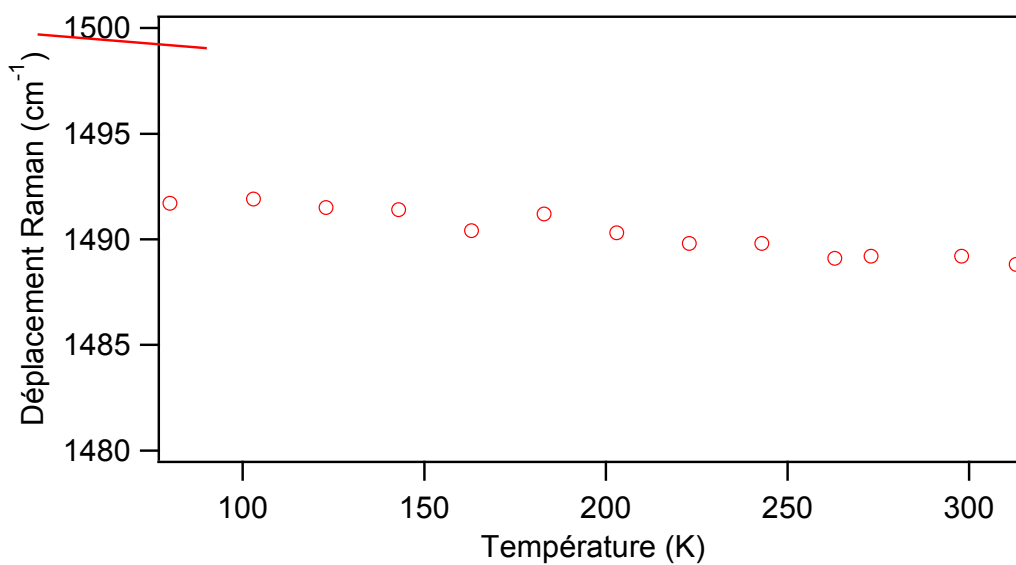


Figure 5.7 : Évolution de la fréquence C-N du ligand dithiocarbamate en fonction de la température pour le complexe Fe(EtDTC)₃

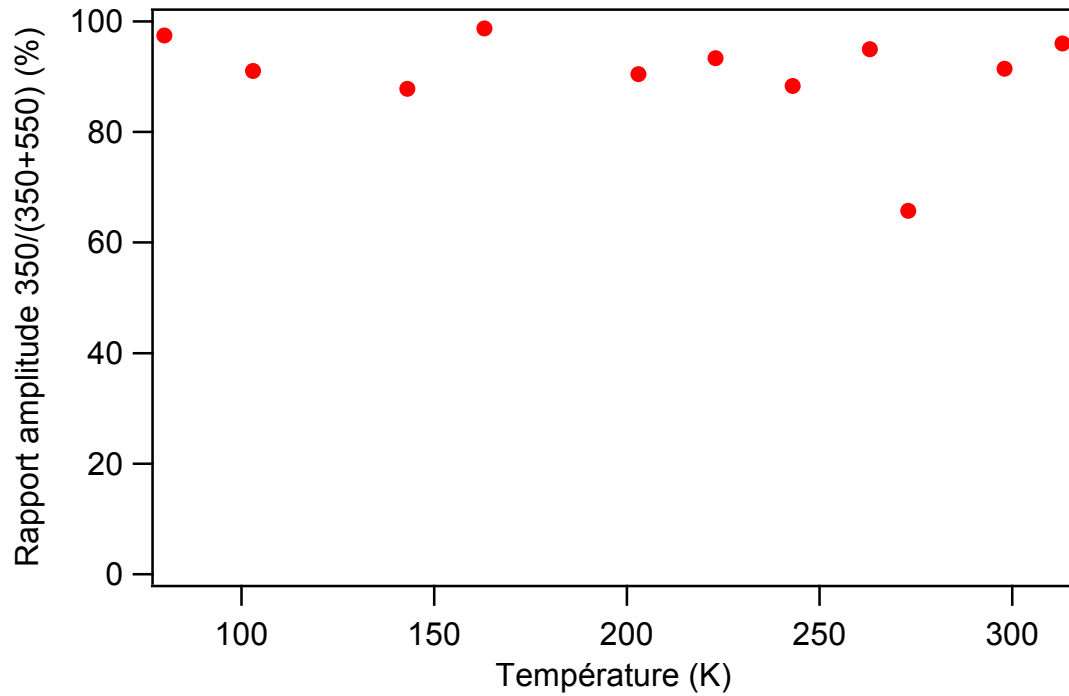


Figure 5.8 : Rapport d'amplitude des bandes bas-spin/haut-spin pour la fréquence de vibration Fe-S en fonction de la température pour le complexe Fe(EtDTC)₃

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Taux de variation (cm ⁻¹ / K)
350	-0,007
560	0,004
1493	-0,014

Tableau X : Taux de variation des fréquences de vibration du complexe Fe(EtDTC)₃

Le complexe Fe(DTC)₃ présente une transition de phase autour de 125 K, où le complexe change de groupe spatial et subit de faibles variations de ses paramètres de maille^{103,105}. Sur les spectres en fonction de la température, aucun changement significatif n'est observé entre les spectres enregistrés à 103 K et 143 K. De plus, l'évolution de la fréquence C-N ne semble pas montrer de changement ou discontinuité près de la température de transition. Dans le cas des fréquences d'étirement Fe-S haut-spin et bas-spin, aucun changement significatif n'est observé entre les températures 103 K et 143 K. La

transition de structure apporte des changements de l'ordre de 10 pm dans les paramètres de maille avec une contraction moyenne de 5 pm de la liaison Fe-S¹⁰³. Il est possible que ces changements de structures soient trop mineurs pour être observés par spectroscopie Raman.

Aucune évidence de transition de spin n'est observable en fonction de la température en comparant les bandes d'étirement Fe-S. Cependant, on observe des plus grandes variations dans les spectres en fonction de la pression. Le profil de transition obtenu par le rapport d'amplitude des bandes bas-spin / haut-spin pour les bandes d'étirement Fe-S est présenté à la figure 5.9. On observe une variation marquée du rapport d'intensité. D'abord, celui-ci augmente lors de l'application de la pression jusqu'à environ 7 kbar, avant de subir une diminution de 12 kbar jusqu'à 21 kbar. Peu de travaux ont été effectués sur la caractérisation des complexes dithiocarbamates en fonction de la pression³⁴. Une étude du moment magnétique du complexe Fe(EtDTC)₃ en solution en fonction de la pression montre une diminution graduelle de μ_B en fonction de la pression. Le moment magnétique est de 4,41 μ_B à pression ambiante et diminue à 3,85 μ_B lors de l'application d'une pression de 3 kbar³³. Dans le cas présent, les mesures ont été faites en phase solide, ce qui explique possiblement l'allure du profil de transition obtenu. À pression ambiante, le rapport d'amplitude se situe autour de 60%. Il s'agit du résultat escompté, puisque la transition est incomplète dans le cas du complexe. À température et pression ambiante, le moment magnétique est de 4,24 μ_B ³¹, valeur inférieure à la valeur attendue de 5,91 μ_B pour les complexes haut-spin 3d⁵. Il y a donc un mélange des populations haut-spin et bas-spin.

La figure 5.10 présente l'évolution de la fréquence vibration C-N du ligand dithiocarbamate. À une pression supérieure à 5 kbar, on observe une division en doublet de la bande avec deux sommets distincts à 1490 cm⁻¹ et 1510 cm⁻¹. Le déplacement de ces sommets en fonction de la pression est également illustré à la figure 5.10. Le taux de variation pour les deux bandes est similaire : 0,14 cm⁻¹/kbar pour la bande 1490 cm⁻¹ et 0,16 cm⁻¹/kbar pour la bande à 1510 cm⁻¹. Ce sont des variations 10 fois plus importantes que dans le cas des spectres à température variable. Cette division devrait également être observable à basse température¹⁰⁵.

L'évolution des bandes d'étirement fer-soufre est présentée à la figure 5.11. Le déplacement des fréquences semble suivre les mêmes tendances que dans le cas de

l'évolution en fonction de la température. La fréquence associée à la forme haut-spin diminue en fonction de la pression et la fréquence associée à la forme bas-spin augmente.

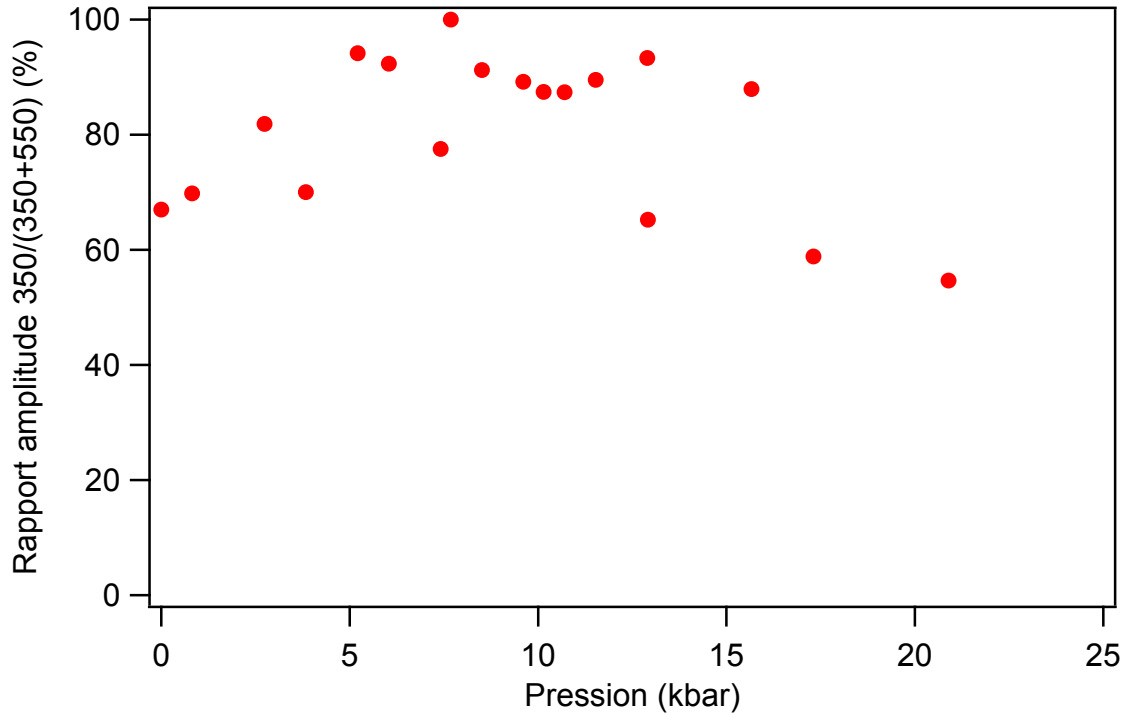


Figure 5.9 : Rapport d'amplitude des bandes bas-spin/haut-spin pour la fréquence de vibration Fe-S en fonction de la pression pour le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

Les résultats obtenus dans le cas des spectres à température variable ne montrent pas de transition de spin. Le rapport entre les bandes d'étirement fer-soufre demeure constant à toutes les températures sondées. Le décalage des fréquences de vibration est également très faible. Par contre, on observe des changements plus importants avec les variations de la pression. Le rapport d'amplitude des bandes d'étirement fer-soufre indique une augmentation de la forme bas-spin par rapport à la forme haut-spin à des pressions plus élevées. Dans le cas de ce complexe, la spectroscopie Raman permet d'observer les changements attribués à la transition de spin en fonction de la pression. Tel que mentionné plus haut, les fréquences d'étirements fer-soufre peuvent servir à détecter la transition de spin. Il est également possible de sonder la transition de spin par Raman en utilisant la fréquence d'étirement C-N du ligand dithiocarbamate. La division de la bande en doublet permet de détecter le début de la transition de spin. Le taux de variation de cette fréquence

est plus important que celui de l'étirement fer-soufre, autant en température qu'en pression et est comparable au taux de variation de l'étirement carbone-azote du ligand thiocyanate.

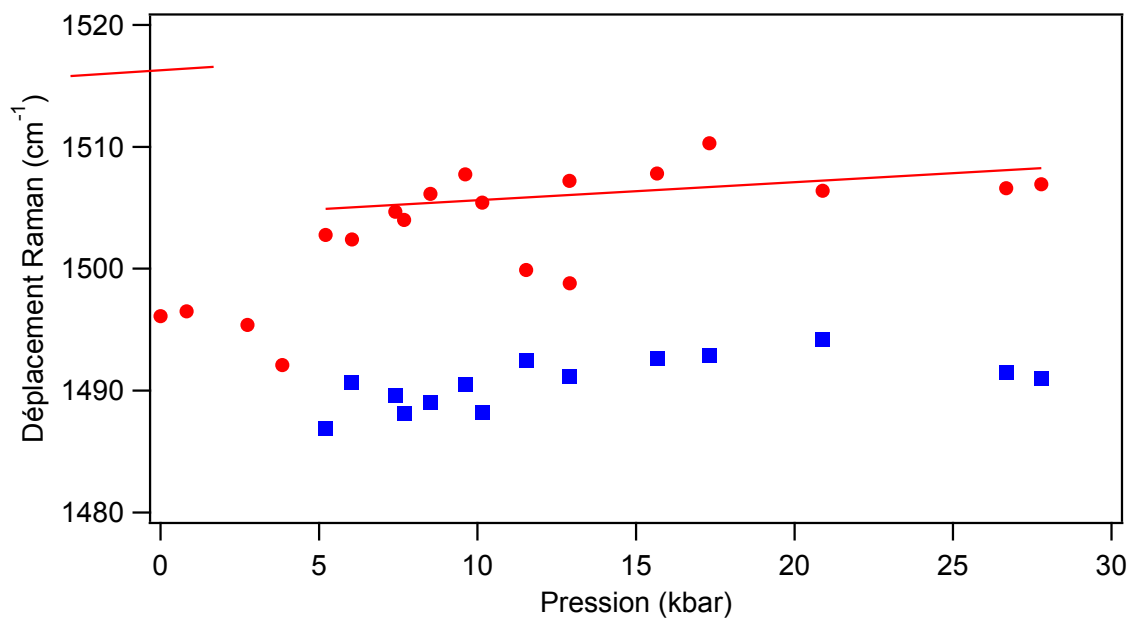


Figure 5.10 : Évolution du doublet associé à la fréquence d'étirement C-N en fonction de la pression pour le complexe Fe(EtDTC)₃

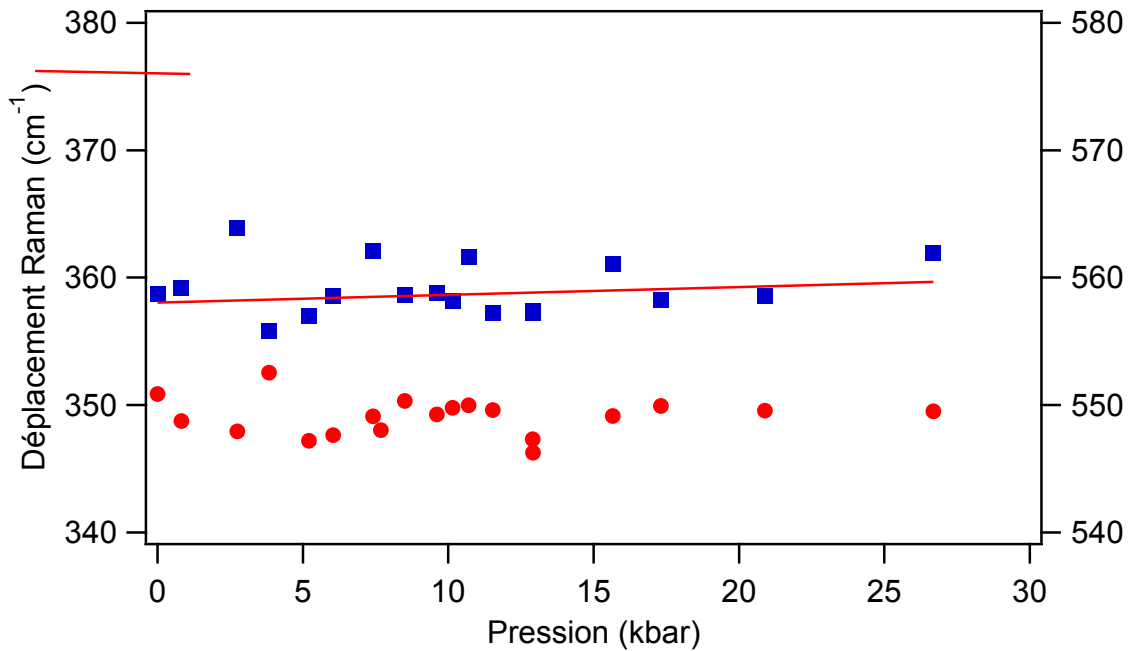


Figure 5.11 : Évolution des fréquences d'étirement Fe-S haut-spin (cercle, axe de gauche) et bas-spin (carré, axe de droite) en fonction de la pression pour le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Taux de variation ($\text{cm}^{-1} / \text{kbar}$)
350	-0,04
560	0,06
1490	0,16
1505	0,14

Tableau XI : Taux de variation des fréquences de vibration du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ en fonction de la pression

Chapitre 6 : Conclusion

La caractérisation des complexes à transition de spin peut être effectuée avec plusieurs techniques différentes dans le but d'apporter de nouvelles informations sur les changements que les complexes subissent lors de la transition. Dans ce mémoire, la spectroscopie Raman a été utilisée pour sonder quelques complexes de fer(II) et fer(III). La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation particulièrement intéressante, car elle apporte beaucoup d'information complémentaire aux autres méthodes. La plupart des techniques de mesures magnétiques, ou mesures par spectroscopie Mössbauer, permettent de déceler la présence d'une transition de spin, mais n'offrent pratiquement pas d'information supplémentaire sur les changements observés dans les complexes. La spectroscopie Raman permet de détecter la présence de transitions de spin et donner de l'information sur d'autres changements de structures apportés par la transition de spin sans avoir recours à des techniques de diffraction, en particulier pour les ligands. Par exemple, dans le cas du complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ où l'on observe un changement dans les bandes à 1400 et 1415 cm^{-1} qui peuvent être associées à un changement de fréquence du ligand suite à une autre coordination, ou bien de la division de la bande d'étirement C-N à 1490 cm^{-1} du ligand dithiocarbamate dans le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$, phénomène spectroscopique qui indique aussi un changement au niveau du ligand.

Des spectres Raman à température et pression variable ont été obtenus pour les trois complexes de la famille $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$. Dans le cas des complexes $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$, les résultats obtenus en fonction de la température et de la pression concordent bien avec les données magnétiques précédemment publiées, où l'on observe des profils de transitions similaires. Pour le complexe $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$, les résultats en fonction de la température et de la pression sont différents de ceux obtenus en littérature, mais suivent la tendance générale d'une transition graduelle en fonction de la température et de la pression. En utilisant les structures présentées en littérature, la possibilité qu'il existe une corrélation entre les fréquences de vibration du ligand thiocyanate et les longueurs de liaison a été examinée. Aucune corrélation simple n'est évidente entre les fréquences de

vibration C-N et la longueur de liaison carbone azote du thiocyanate. Les variations de ces longueurs sont très faibles. Par contre, une tendance a été trouvée pour la distance fer-azote et les fréquences de vibration C-N. Plus la longueur de liaison Fe-N diminue, plus la fréquence de vibration C-N se situe à fréquence élevée.

L'étude des complexes de fer(II) a également été effectuée sur les systèmes avec une géométrie de coordination variable. Le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ et trois dérivés chiraux ont été étudiés par spectroscopie Raman à température variable. Les changements observés pour certaines fréquences de vibration pour le complexe $\text{FeL}_{222}(\text{CN})_2$ sont relativement faibles et ne semblent pas indiquer une transition de spin. Le décalage observé en fonction de la température pour la bande à 1415 cm^{-1} semble présenter un profil comparable à celui d'une transition de spin plus graduelle. Pour le dérivé de chiralité R,R', des décalages des bandes à 1008 cm^{-1} et 1140 cm^{-1} à des températures similaires à celle de la transition de spin ont été observés. Cependant, seules ces deux bandes présentent de tels changements. Les spectres des composés méso et racémiques demeurent relativement invariable sur les quelques températures sondées. Des spectres mesurés sur une plus grande gamme de température ainsi qu'à des taux de chauffage et refroidissement variable permettraient une meilleure comparaison des complexes afin de déterminer les effets de la chiralité sur la transition de spin. Par contre, les changements des fréquences et intensités sont faibles, ce qui montre les limites de la spectroscopie Raman pour ces complexes.

Le dernier complexe du fer étudié est du degré d'oxydation de III. Contrairement aux données préalablement publiées, aucune transition de spin n'a été détectée pour le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ en fonction de la température. Les bandes associées aux fréquences de vibration fer-soufre de la forme haut-spin et la forme bas-spin maintiennent la même intensité relative sur toutes les températures investigués. Il a été possible d'observer une augmentation de l'intensité relative de la forme bas-spin lors des mesures à haute pression. De plus, une division en doublet de la bande carbone-azote du ligand dithiocarbamate est observée à haute pression. Le complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$ est donc plus sensible à la variation de pression qu'à la variation de température lors de la transition de spin. Des expériences de diffraction à haute pression seraient nécessaires pour obtenir une compréhension plus détaillée de ce complexe, mais dépasse le cadre de ce mémoire.

En somme, des spectres vibrationnels Raman à pression et à températures variables ont été obtenus pour tous les complexes étudiés. Ainsi, une nouvelle comparaison peut être effectuée entre des complexes ayant des profils de transition de spin différents, tel que les complexes de fer(II) étudiés. Pour tous les complexes étudiés au cours de ce mémoire, les variations de fréquences de vibration étudiées en fonction de la température et de la pression sont du même ordre de grandeur, mis à part la variation Fe(III)-S en fonction de la température. Le taux de variation de ces fréquences n'est donc pas caractéristique à un seul complexe, et ne semble pas être influencé par transitions de spin. Dans le cas des complexes de type $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$, une corrélation entre fréquence de vibration du ligand thiocyanate et longueur de liaison Fe-N a été observée. L'étude de nouveaux complexes de fer(II) et fer(III) permettrait d'approfondir les résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que confirmer les tendances observés.

La méthode de détection de transition de spin par spectroscopie Raman possède quelques limitations. L'identification de certaines bandes à des fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} peut être problématique à cause de la présence de nombreuses fréquences de vibration dans cette région. Cette limitation est d'autant plus importante si l'on souhaite suivre une transition de spin avec de telles fréquences, comme dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{EtDTC})_3$. La perte de résolution à cause de la détérioration des structures cristallines à haute pression ou température peut également rendre difficile le suivi d'une transition de spin. Pour tous ces complexes, une comparaison des variations des fréquences observées avec des fréquences calculées et attribuées par DFT pourrait être une suite intéressante.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Pr. Christian Reber pour m'avoir donné l'occasion de travailler au sein de son groupe de recherche ainsi que pour tout le soutien qu'il m'a donné tout au long de mes travaux.

Je tiendrais à remercier également Yan Suffren pour son aide avec la caractérisation et la préparation des complexes $\text{FeN}_4(\text{NCS})_2$. Je remercie également Elena Nadezhina pour les analyses élémentaires.

Je remercie également tous mes collègues actuels et passés du groupe de recherche : Alexandre Rodrigue-Witchel, Valérie Baslon, Mourad Intissar, Anthony Lanes, Kamila Bladek, Olivier Levasseur-Grenon, Alex Radtke. Je remercie également les collègues du groupe de Michel Lafleur : Robert, Alexandre, Thida, Cui, Nicolas.

En terminant, je remercie ma famille pour leur encouragement, support moral et financier tout au long de mes études. Et finalement, je remercie Russel T. Davies et Steven Moffat pour un divertissement inespéré au cours des derniers mois!

Bibliographie

1. Gütlich, P.; Goodwin, H. A., *Topics in Current Chemistry* **2004**, 233, 1.
2. Gütlich, P.; Goodwin, H. A.; Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L., *Topics in Current Chemistry* **2004**, 235, 1.
3. Cobo, S.; Molnár, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 5786.
4. Alam, M. S.; Stocker, M.; Gieb, K.; Müller, P.; Haryono, M.; Student, K.; Grohmann, A., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 1159.
5. Kepenekian, M.; Costa, J. S.; Le Guennic, B.; Maldivi, P.; Bonnet, S.; Reedijk, J.; Gamez, P.; Robert, V., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 11057.
6. de Silva, A. P.; Fox, D. B.; Huxley, A. J. M.; Moody, T. S., *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 205, 41.
7. Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H., *Angewandte Chemie International Edition* **1994**, 33, 2024.
8. Kahn, O.; Martinez, C. J., *Science* **1998**, 279, 44.
9. Day, J. H., *Chemical Reviews* **1968**, 68, 649.
10. Drickamer, H. G.; Bray, K. L., *Accounts of Chemical Research* **1990**, 23, 55.
11. Willet, R. D.; Ferraro, J. R.; Choca, M., *Inorganic Chemistry* **1974**, 13.
12. Willet, R. D.; Haugen, J. A.; Lebsack, J.; Morrey, J., *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, 2510.
13. Keefe, M. H.; Benkstein, K. D.; Hupp, J. T., *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 205, 201.
14. Kobayashi, A.; Dosen, M.-a.; Chang, M.; Nakajima, K.; Noro, S.-i.; Kato, M., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 15286.
15. Wei, R.-J.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S., *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 8553.
16. Ballhausen, C. J.; Liehr, A. D., *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, 538.
17. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B*. 6 ed.; John Wiley and Sons: 2009.
18. Chen, Y.; Christensen, D. H.; Nielsen, O. F.; Hyldtoft, J.; Jacobsen, C. J. H., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, 51, 595.
19. Zobi, F., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 10370.
20. Strauss, S. H., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 1.
21. Suffren, Y.; Rollet, F.-G.; Reber, C., *Comments on Inorganic Chemistry* **2012**, 32, 246.
22. König, E., *Structure and Bonding* **1991**, 76, 51.
23. König, E.; Kremer, S., *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1971**, 23, 12.
24. Garcia, Y.; Gütlich, P., *Topics in Current Chemistry* **2004**, 234, 49.
25. Real, J. A.; Gallois, B.; Granier, T.; Suezpanama, F.; Zarembowitch, J., *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 4972.
26. Bau, R.; Gütlich, P.; Teller, R., *Structure and Bonding* **1981**, 44, 83.
27. Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A., *Chemical Society Reviews* **2000**, 29, 419.
28. Bousseksou, A.; McGarvey, J. J.; Varret, F.; Real, J. A.; Tuchagues, J.-P.; Dennis, A. C.; Boillot, M. L., *Chemical Physics Letters* **2000**, 318, 409.

29. Halepoto, D. M.; Holt, D. G. L.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Povey, D. C.; Smith, G. W., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1989**, 1322.
30. Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Levchenko, G.; Fitzsimmons, B.; Gütlich, P., *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 7723.
31. White, A.; Roper, R.; Kokot, E.; Waterman, H.; Martin, R., *Australian Journal of Chemistry* **1964**, *17*, 294.
32. Martin, R. L.; White, A. H., *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 712.
33. Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Sinn, E.; White, A. H., *Inorganic Chemistry* **1969**, *8*, 1837.
34. Gütlich, P.; Goodwin, H. A.; van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *233*, 259.
35. Chisholm, M. H.; Kober, E. M.; Ironmonger, D. J.; Thornton, P., *Polyhedron* **1985**, *4*, 1869.
36. Imoto, H.; Simon, A., *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 308.
37. Hauser, A., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *234*, 786.
38. Baker, W. A.; Long, G. J., *Chemical Communications* **1965**, 368.
39. Batschelet, W. H.; Rose, N. J., *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 2078.
40. Batschelet, W. H.; Rose, N. J., *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 2083.
41. Zilverentant, C. L.; van Albada, G. A.; Bousseksou, A.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J., *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *303*, 287.
42. Brehm, G.; Reiher, M.; Guennic, B. L.; Leibold, M.; Schindler, S.; Heinemann, F. W.; Schneider, S., *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, *37*, 108.
43. Ronayne, K. L.; Paulsen, H.; Hofer, A.; Dennis, A. C.; Wolny, J. A.; Chumakov, A. I.; Schunemann, V.; Winkler, H.; Spiering, H.; Bousseksou, A.; Gütlich, P.; Trautwein, A. X.; McGarvey, J. J., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 4685.
44. Adams, D. M.; Long, G. J.; Williams, A. D., *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1049.
45. Molnar, G.; Niel, V.; Real, J. A.; Dubrovinsky, L.; Bousseksou, A.; McGarvey, J. J., *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3149.
46. Smit, E.; Manoun, B.; De Waal, D., *Journal of Raman Spectroscopy* **2001**, *32*, 339.
47. Rao, P. S.; Ganguli, P.; McGarvey, B. R., *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 3682.
48. Ozarowski, A.; McGarvey, B. R.; Sarkar, A. B.; Drake, J. E., *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 628.
49. Granier, T.; Gallois, B.; Gaultier, J.; Real, J. A.; Zarembowitch, J., *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5305.
50. Golding, R. M.; Mok, K. F.; Duncan, J. F., *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 774.
51. Bancroft, G. M.; Mays, M. J.; Prater, B. E., *Journal of the Chemical Society A* **1970**, 956.
52. Reiff, W. M.; Frankel, R. B.; Little, B. F.; Long, G. J., *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 2153.
53. Little, B. F.; Long, G. J., *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 3401.
54. Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; van Koningsbruggen, P. J.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A., *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5869.
55. Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J., *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1152.
56. Shuku, Y.; Suizu, R.; Awaga, K.; Sato, O., *Crystengcomm* **2009**, *11*, 2065.
57. Guionneau, P.; Brigouleix, C.; Barrans, Y.; Goeta, A. E.; Létard, J. F.; Howard, J. A. K.; Gaultier, J.; Chasseau, D., *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie* **2001**, *4*, 161.

58. Guionneau, P.; Sánchez Costa, J.; Létard, J. F., *Acta Crystallographica Section C* **2004**, *60*, m587.
59. Huang, W.; Ogawa, T., *Journal of Molecular Structure* **2006**, *785*, 21.
60. Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *234*, 785.
61. Gutlich, P.; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B., *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1811.
62. Gütlich, P.; Goodwin, H. A.; Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *234*, 785.
63. Toftlund, H., *Coordination Chemistry Reviews* **1989**, *94*, 67.
64. Gütlich, P.; Goodwin, H. A.; Tuchagues, J.-P.; Bousseksou, A.; Molnár, G.; McGarvey, J.; Varret, F., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *235*, 23.
65. Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gütlich, P.; Létard, J.-F.; Bouhedja, Y.; Kahn, O., *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 545.
66. Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Varret, F.; Zarembowitch, J., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 4650.
67. Guionneau, P.; Le Gac, F.; Kaiba, A.; Costa, J. S.; Chasseau, D.; Létard, J.-F., *Chemical Communications* **2007**, 3723.
68. König, E.; Ritter, G.; Dengler, J.; Nelson, S. M., *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 3582.
69. König, E.; Madeja, K., *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 48.
70. König, E.; Madeja, K.; Watson, K. J., *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1146.
71. Grey, J. K.; Butler, I. S., *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219-221*, 713.
72. Bray, K.; Yersin, H., High Pressure Probes of Electronic Structure and Luminescence Properties of Transition Metal and Lanthanide Systems
Transition Metal and Rare Earth Compounds. In Springer Berlin / Heidelberg: 2001; Vol. 213, pp 1.
73. Kauffman, G. B.; Albers, R. A.; Harlan, F. R., *Inorganic Syntheses* **1970**, *12*, 251.
74. Tomalia, D. A.; Paige, J. N., *The Journal of Organic Chemistry* **1973**, *38*, 3949.
75. Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program, version march 2009*, 3.5d; 2009.
76. Baker, W. A.; Bobonich, H. M., *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1184.
77. König, E.; Madeja, K., *Chemical Communications* **1966**, 61.
78. Takemoto, J. H.; Hutchinson, B., *Inorganic Chemistry* **1973**, *12*, 705.
79. Levchenko, G. G.; Bukin, G. V.; Gaspar, A. B.; Real, J. A., *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *83*, 951.
80. Collison, D.; David Garner, C.; M. McGrath, C.; Frederick W. Mosselmans, J.; D. Roper, M.; M. W. Seddon, J.; Sinn, E.; A. Young, N., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, *22*, 4371.
81. Bradley, G.; McKee, V.; Nelson, S. M.; Nelson, J., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1978**, *5*, 522.
82. Nelson, J.; Nelson, S. M.; Perry, W. D., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, *13*, 1282.
83. Wolny, J. A.; Paulsen, H.; Trautwein, A. X.; Schünemann, V., *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2423.
84. Roux, C.; Zarembowitch, J.; Itié, J.-P.; Polian, A.; Verdaguer, M., *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 574.

85. Suffren, Y.; Rollet, F.-G.; Levasseur-Grenon, O.; Reber, C., *Polyhedron* Publié en ligne le 4 juillet 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2012.06.070>.
86. Solin, S. A.; Ramdas, A. K., *Physical Review B* **1970**, *1*, 1687.
87. Gütlich, P.; Spiering, H.; Hauser, A., Spin transition in Iron(II) Compounds. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume II: Applications and Case Studies*, Solomon, E. I.; Lever, A. B. P., Eds. John Wiley & Sons: 1999; Vol. 2, pp 575.
88. Suemura, N.; Ohama, M.; Kaizaki, S., *Chemical Communications* **2001**, 1538.
89. Fuith, A., *Phase Transitions: A Multinational Journal* **1997**, *62*, 1
90. Dyer, R. B.; Woodruff, W. H., Vibrational Spectroscopy. In *Applications of physical methods to inorganic and bioinorganic chemistry*, Scott, R. A.; Lukehart, C. M., Eds. John Wiley & Sons: 2007; pp 489.
91. Darensbourg, D. J.; Darensbourg, M. Y., *Journal of chemical education* **1970**, *47*, 33.
92. Ganguli, P.; Gütlich, P.; Muller, E. W.; Irlner, W., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1981**, 441.
93. Oglezneva, I., *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2009**, *35*, 711.
94. Nelson, S. M.; McIlroy, P. D. A.; Stevenson, C. S.; König, E.; Ritter, G.; Waigel, J., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 991.
95. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*. 2nd ed.; Pearson: 2005.
96. Hayami, S.; Gu, Z.-Z.; Einaga, Y.; Kobayasi, Y.; Ishikawa, Y.; Yamada, Y.; Fujishima, A.; Sato, O., *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3240.
97. Halcrow, M. A., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4119.
98. Costa, J. S.; Guionneau, P.; Létard, J.-F., *Journal of Physics: Conference Series* **2005**, *21*, 67.
99. Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Nguyen, O.; Costa, J. S.; Marcén, S.; Chastanet, G.; Marchivie, M.; Goux-Capes, L., *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 4582.
100. Ritter, G.; König, E.; Irlner, W.; Goodwin, H. A., *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 224.
101. Cambi, L.; Szegö, L., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1931**, *64*, 2591.
102. Hall, G. R.; Hendrickson, D. N., *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 607.
103. Leipoldt, J. G.; Coppens, P., *Inorganic Chemistry* **1973**, *12*, 2269.
104. Hutchinson, B.; Neill, P.; Finkelstein, A.; Takemoto, J., *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 2000.
105. Sorai, M., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40*, 1031.

Annexe 1 : Comparaison des spectres Raman à analyse élémentaires différentes

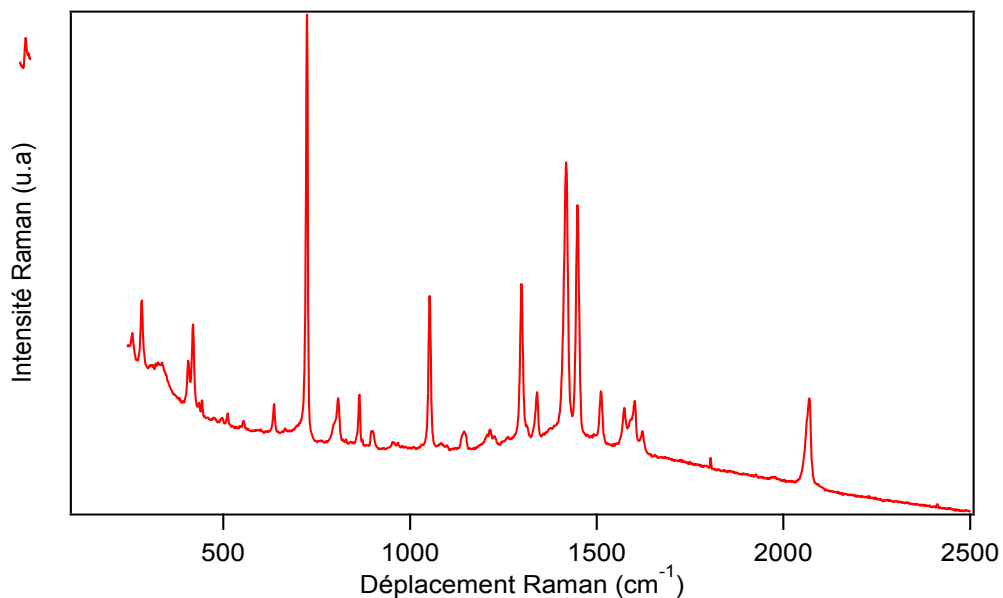


Figure A1 : Spectre Raman du $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ à analyse élémentaire sans équivalent d'eau à température ambiante

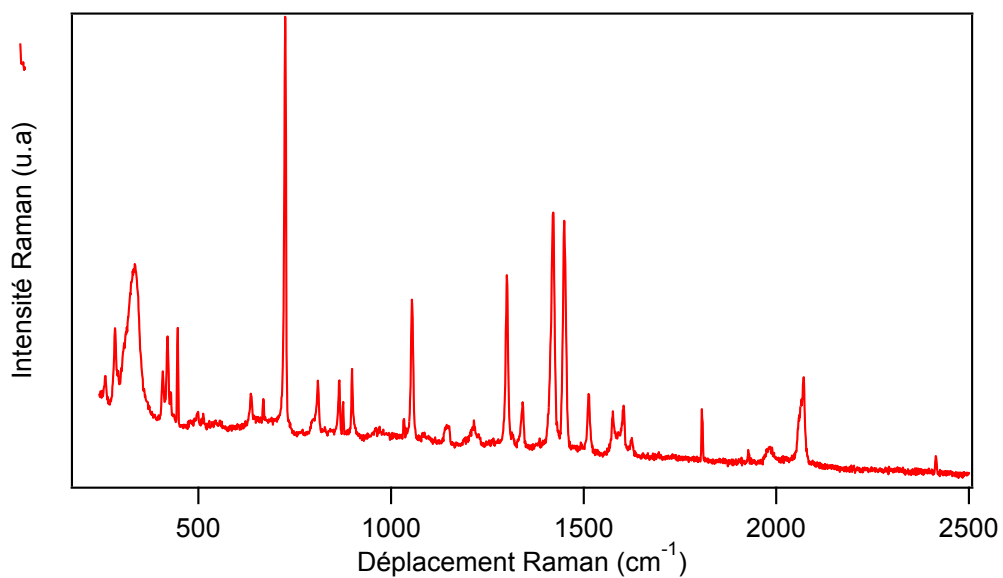


Figure A2 : Spectre Raman du $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ à analyse élémentaire avec un équivalent d'eau à température ambiante

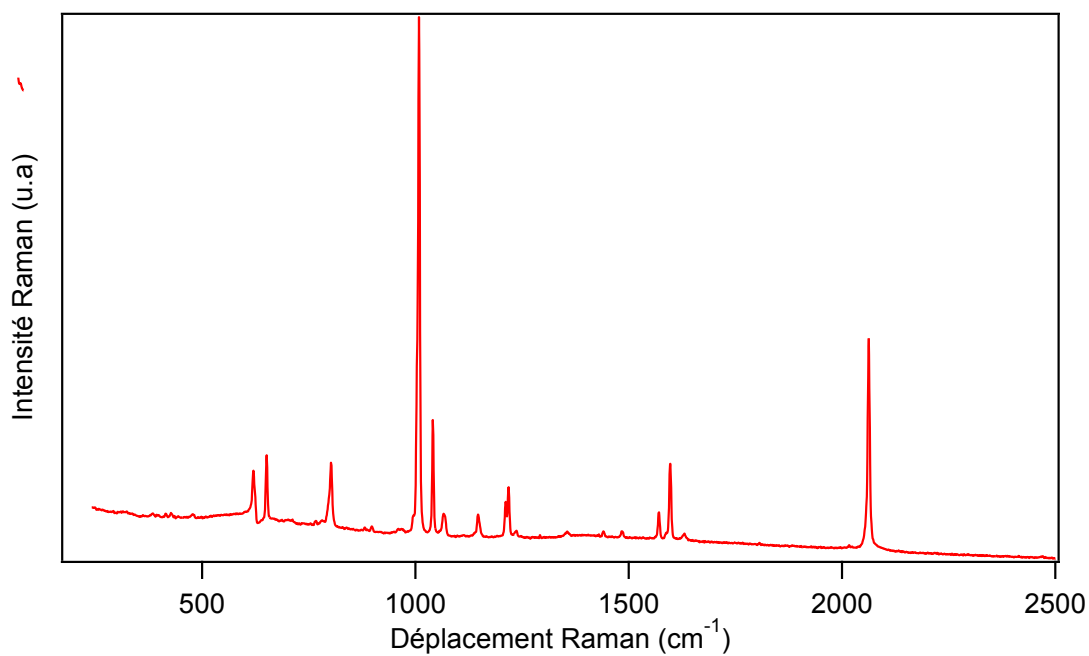


Figure A3 : Spectre Raman du $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ à analyse élémentaire sans équivalent d'eau à température ambiante

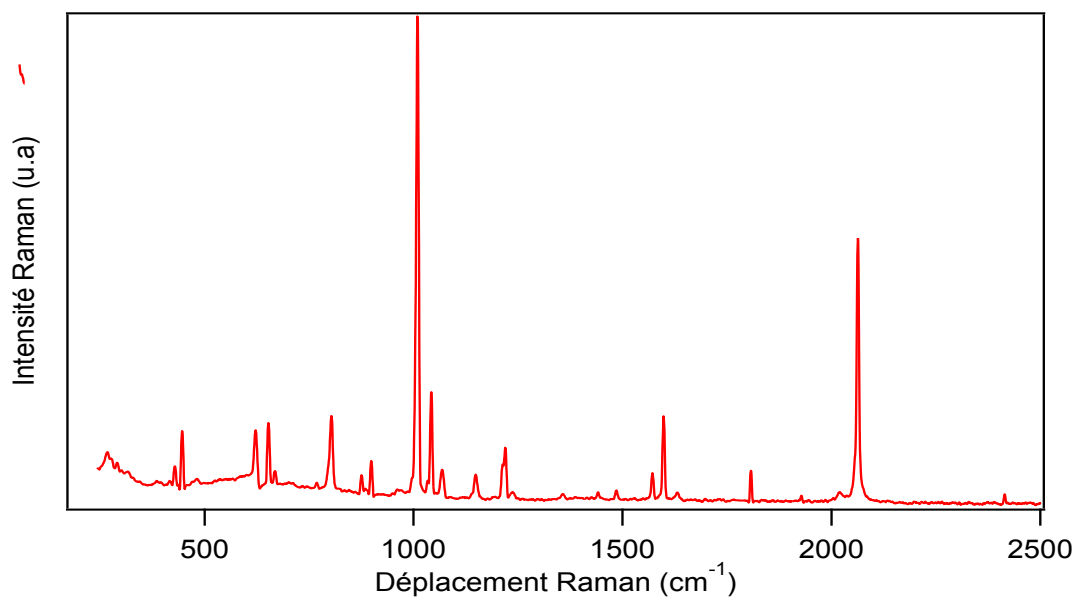


Figure A4 : Spectre Raman du $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ à analyse élémentaire avec un équivalent d'eau à température ambiante

Pour les deux complexes, on n'observe que des différences mineures entre les échantillons d'analyse élémentaires différents. Pour les composés avec un équivalent d'eau dans leur analyse élémentaire, on observe quelques différences mineures dans les bandes à plus basse fréquence. Cependant, la position et l'intensité relative des bandes est pratiquement identique pour les deux échantillons. De plus, la région de l'étirement C-N du ligand thiocyanate est identique.