N° d'ordre : 4994

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Nathalie DARO

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

POLYMERES DE FE(II) A TRANSITION DE SPIN A BASE DE TRIAZOLE : SYNTHESE, ETUDE DES PROPRIETES ET NOUVELLES POTENTIALITES

Directeur de thèse : Jean-François LETARD

Soutenue le 18 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Marylise BURON	Professeur	Université de Rennes 1	Rapporteurs
Mme Valérie MARVAUD	Directrice de Recherche	Université P. et M. Curie – Paris 6	
M. Epiphane CODJOVI	Ingénieur de Recherche	Université de Versailles	Examinateurs
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	
M. Cyril AYMONIER	Chargé de Recherche	ICMCB-CNRS	
M. Jean-François LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	

Le chemin importe peu, la volonté d'arriver suffit à tout.

Albert Camus

Remerciements

Cette thèse est le résultat de près de dix années de travail sur la thématique des polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole. De nombreuses personnes ont contribué à ce travail, et je tiens à les remercier.

En préambule, je souhaite rendre hommage au *Professeur Olivier Kahn*, responsable du groupe Sciences Moléculaires au moment de mon entrée au CNRS en 1996, avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je tiens à exprimer mon profond respect pour l'être humain et le grand scientifique qu'il a été.

J'adresse mes premiers remerciements aux directeurs successifs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux : *Jean Etourneau* (directeur au moment de mon recrutement), *Claude Delmas* et *Mario Maglione,* pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, en me dégageant du temps sur mes activités d'ingénieur d'étude CNRS.

J'exprime toute ma gratitude à *Marylise Buron*, Professeur à l'Université de Rennes, et *Valérie Marvaud*, Directrice de recherche à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (Université P. et M. Curie Paris 6), pour m'avoir fait l'honneur d'être rapportrices de ce travail de thèse. Je suis également très sensible à l'honneur que m'ont fait *Epiphane Codjovi*, Ingénieur de recherche C.N.R.S. au sein du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (Université de Versailles Saint Quentin) et *Cyril Aymonier*, Chargé de recherche à l'ICMCB, pour avoir jugé ce travail de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à *Jean-François Létard*, Directeur de recherche et responsable du groupe Sciences Moléculaires, pour toutes ces années de collaboration sur les composés de Fe(II) à transition de spin à base de triazole et pour m'avoir encouragée à m'inscrire en thèse.

Une partie de ce manuscrit décrit le travail réalisé conjointement avec *Sabine Saint Martin* et *Cyril Aymonier*, respectivement doctorante et responsable du groupe Fluides Supercritiques de l'ICMCB. Je les remercie pour cette collaboration fructueuse, avec un message particulier à *Sabin*e avec qui j'ai eu grand plaisir d'interagir et de discuter des résultats expérimentaux.

La grande majorité des composés présentés dans ce manuscrit ont été obtenus par des étudiants (que j'ai encadrés ou co-encadrés) de BTS Chimie, IUT Mesures Physiques, Licence Chimie et Licence Professionnelle « Gestion de Projets Innovants », lors de leurs stages dans l'équipe. Je tiens à les remercier tous : *Sylvain Pineau*, *Céline Baguenard*, *Benoît Armand*, *Damien Hélix*, *Claire Bergognon*, *Damien Chauvin*, *Philippe Rougegrez*, *Maxime Lemer*, *Jérôme Coutant*…et surtout *Cindy Mauriac* !

L'étude et la compréhension des propriétés de ces matériaux moléculaires ne sont possibles qu'à partir des résultats de caractérisations physico-chimiques. Je remercie toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à ce travail : *Philippe Dagault* et *Dominique Denux* (Analyses thermiques), *Arnaud Grosjean*, *Eric Lebraud*, *Stanislav Pechev*, *Philippe Guionneau* (Diffraction des rayons X), *Olivier Nguyen* (Spectroscopie UV-Vis, Mesures Magnétiques, Réflectivité), *Alain Wattiaux* (Spectroscopie Mössbauer), *Laetitia Etienne*, *Patrick Rosa* (Analyses chimiques), *Sonia Gomez*, *Mélanie Majimel*, *Jérôme Majimel* et les services du CREMEM et du BIC (Microscopie Electronique).

Je souhaite également remercier les personnes des services communs, si importants dans la vie quotidienne d'un institut tel que l'ICMCB : Bibliothèque - *Stéphane Toulin*, Missions - *Carole Malburet*, Gestion - *Christine Sanz*, *Gérard Lebreton*, Secrétariat - *Sylvie Létard*, *Frédérique Bonnet*, *Virginie Cosseron*, Infrastructure - *Sandrine Quillateau*, *Laurent Smialy*, *Bernard Clavel*, *Jacques Domingie*, Cryogénie - *Christophe Cona*, Informatique - *Cyril Dufourc*, *Fabien Palencia*, *Michel Gonzalez*.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Sciences Moléculaires, que j'ai intégrée il y a plus de quinze ans. Je tiens à remercier tous les membres permanents du groupe Sciences Moléculaires, depuis mon arrivée à l'ICMCB jusqu'à aujourd'hui : *Jean-Pascal Sutter*, *Françoise Brinquin*, *Epiphane Codjovi*, *Jean-François Létard*, *Philippe Guionneau*, *Cédric Desplanches*, *Guillaume Chastanet*, *Georges Bravic, Samir Matar*, *Corine Mathonière*, *Patrick Rosa*, *Daniel Chasseau*, sans oublier mon collègue de bureau *Olivier Nguyen* ! Je remercie également tous les étudiants, les doctorants, les chercheurs en séjour post-doctoral, « anciens » et présents, qui, avec leur dynamisme, leur jeunesse, apportent un perpétuel renouveau dans l'équipe.

Toutes ces années passées au sein du groupe Sciences Moléculaires m'ont permis de côtoyer de nombreuses personnes provenant des quatre coins du monde. Grâce à elles, travailler dans un laboratoire de recherche est un enrichissement à la fois scientifique et culturel. Merci à vous tous de m'avoir fait connaître vos cultures et en particulier à mes amies *Maria* (Brésil), *Tatiana* (Moldavie), *Chiara* (Italie),…pour leur soutien, depuis l'autre coté des frontières.

Un grand Merci à tous les autres collègues de l'ICMCB qui m'ont soutenue dans cette démarche, avec une mention pour les collègues ITA : *Carole*, *Christine*, *Eric*, *Etienne*, *Gérard*, *Laetitia*, *Laurent*, *Lydia*, *Sandrine*, *Sébastien*, *Stan*, *Stéphane*,…

Un Merci chaleureux à mes amis *Isabelle* (pour le « coaching »), *Aline*, *Pierre*, *Fabienne*, *Nathalie*, *Marie-France,…* pour leurs encouragements durant la période de rédaction.

Enfin, je remercie très affectueusement toute ma famille et mes proches pour leur soutien dans cette aventure et dans tout ce que j'entreprends.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE I : Transition de spin : Etat de l'art 3

Chapitre I.1. Généralités sur le phénomène de la transition de spin 4

I.1.1. L'ion Fe(II) et le champ de ligand 4

I.1.2. Aspect thermodynamique de la transition de spin 7

I.1.2.1. Système sans interaction : approche de Gibbs-Boltzmann 7

I.1.2.2. Système avec interactions : approche de Sclichter et Drickamer 9

I.1.2.3. Modèles théoriques – Origines de la coopérativité 11

I.1.3. Les différentes voies de commutation 12

I.1.3.1. Effet de la pression 12

I.1.3.2. Effet d'un champ magnétique 12

I.1.3.3. Effet de la lumière 12

I.1.4. Remarques conclusives 13

Chapitre I.2. Complexes de Fe(II) à base de 4R-1,2,4-triazole 14

I.2.1. Intérêts du ligand dérivé du 1,2,4-triazole 14

I.2.1.1. Synthèse 14

I.2.1.2. Modes de coordination 15

I.2.2. Oligomères à base de 4R-1,2,4-triazole 15

I.2.2.1. Dimères 16

I.2.2.2. Trimères 17

I.2.3. Complexes polymériques monodimensionnels 19

I.2.3.1. Aspects structuraux 20

I.2.3.2. Diversité des matériaux polymériques 21

I.2.3.3. Différents types de transition 28

I.2.3.4. Modulation des propriétés 30

I.2.4. Mise en forme : du complexe polymérique au dispositif 31

I.2.4.1. Nanoparticules à transition de spin 31

I.2.4.2. Auto-assemblage des polymères à transition de spin 34

I.2.4.3. Incorporation dans une matrice 39

I.2.4.4. Du matériau moléculaire au dispositif 40

Chapitre I.3. Objectifs de la thèse 43

Bibliographie 44

PARTIE II : Influence du degré d'hydratation sur les propriétés de transition de spin dans les complexes polymériques de Fe(II) à base de triazole 53

Chapitre II.1. Etude de quatre composés « type » $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$ (où X^- : BF_4^-,Br^-, Cl^-, NO_3^-) 55

II.1.1. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ 56

I.1.1.1. Historique 56

I.1.1.2. Etude du composé « référence » 56

a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau 56

b. Propriétés de commutation 57

c. Etude du phénomène de déshydratation 58

d. Etude de la réversibilité ou de l'irréversibilité du phénomène de déshydratation 60

I.1.1.3. Comparaison avec les données de la littérature 62

II.1.2. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ 63
I.1.2.1. Historique 63
I.1.2.2. Etude du composé « référence » 64
a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau 64
b. Propriétés de commutation 65
c. Etude du phénomène de déshydratation/réhydratation 68
I.1.2.3. Comparaison avec les données de la littérature 68
II.1.3. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ 69
I.1.3.1. Historique 69
I.1.3.2. Etude du composé « référence » 71
a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau 71
b. Propriétés de commutation 72
c. Etude du phénomène de déshydratation/réhydratation 72
I.1.3.3. Comparaison avec les données de la littérature 74
II.1.4. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ 74
I.1.4.1. Historique 74
I.1.4.2. Etude du composé « référence » 75
a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau 75
b. Propriétés de commutation 76
c. Etude du phénomène de déshydratation/réhydratation 77
I.1.4.3. Cas spécifique d'un monocristal de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ 78
I.1.4.4. Bilan et comparaison avec les données de la littérature 80
II.1.5. Conclusions 80

Chapitre II.2. Etude de la déshydratation pour les composés $[Fe(hydroxyalkyltrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ (où alkyl : éthyl, propyl, $3NO_2ps$: 3-nitrophénylsulfonate) 84

II.2.1. Etude de l'influence de la longueur et de la nature de la chaîne 85
II.2.1.1. Synthèse 85
II.2.1.2. Caractérisation physico-chimique des matériaux 86
II.2.1.3. Etude des propriétés de commutation 87
a. Propriétés thermochromes 87
b. Propriétés magnétiques - Etude du caractère irréversible 88
II.2.1.4. Discussion 90
II.2.2. Etude de l'influence du solvant 91
II.2.2.1. Etude du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ 92
a. Caractérisation physico-chimique des matériaux 92
b. Etude des propriétés de commutation 94
c. Etude de la réversibilité 95
II.2.2.2. Etude du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ 97
a. Caractérisation physico-chimique des matériaux 97
b. Etude des propriétés de commutation 99
II.2.2.3. Comparaison entre les deux séries de composés 101
II.2.3. Etude de l'influence de la nature de l'anion pour les séries de complexes $[Fe(hyetrz)_3]X_2.nH_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3]X_2.nH_2O$ 103
II.2.3.1. Synthèse et étude des propriétés 103
II.2.3.2.Cas particulier : étude de la réversibilité du $[Fe(hyetrz)_3]Br_2.nH_2O$ 105
II.2.3.3. Discussion 106
II.2.4. Bilan 107

Chapitre II.3. Conclusion 109
Bibliographie 110

PARTIE III Elaboration de composés $[Fe(Rtrz)_3]X_2.nH_2O$ par alliage de ligands et/ou d'anions 113

Chapitre III.1. Quelques rappels sur les alliages moléculaires à transition de spin 116
Chapitre III.2. Alliages de ligands : Combinaison de Rtrz (avec R = n-alkyl, NH_2, H) 120
III.2.1. Composés $[Fe(alkyltrz)_3]X_2.nH_2O$ 120
III.2.1.1. Etat de l'art 120
III.2.1.2. Etude des composés $[Fe(alkyltrz)_3]X_2.nH_2O$ avec alkyl = méthyl, éthyl, propyl et $X^- = Br^-$, Cl^-, BF_4^- et NO_3^- 122
a. Les polymères de coordination $[Fe(Metrz)_3]X_2.nH_2O$ 122
b. Les polymères de coordination $[Fe(Ettrz)_3]X_2.nH_2O$ 123
c. Les polymères de coordination $[Fe(Prtrz)_3]X_2.nH_2O$ 126
III.2.1.3. Analyse des résultats – Discussion 128
III.2.2. Alliages de ligands 131
III.2.2.1. Alliages de ligands 4-amino-1,2,4-triazole et 4-méthyl-1,2,4-triazole 131
III.2.2.2. Alliages de ligands 4-amino-1,2,4-triazole et 1*H*-1,2,4-triazole 132
III.2.2.3. Remarques – Discussion 133
Chapitre III.3. Alliages d'anions 135
III.3.1. Mise en œuvre du ligand 4-amino-1,2,4-triazole 135
III.3.1.1. Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3]Br_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ 135
III.3.1.2. Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ 137
III.3.1.3. Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ 138
III.3.2. Mise en œuvre des ligands 4-alkyl-1,2,4-triazole avec alkyl = méthyl, éthyl, propyl 139
III.3.3. Bilan – Discussion 141
Chapitre III.4. Vers la création de ponts interchaînes 144
III.4.1. Concept 144
III.4.2. Synthèse et étude des propriétés des matériaux dopés 146
III.4.2.1. Préparation des matériaux 146
III.4.2.2. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ dopés en bis-triazole 147
III.4.2.3. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ dopés en bis-triazole 148
III.4.2.4. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ dopés en bis-triazole 149
III.4.2.5. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ dopés en bis-triazole 149
III.4.3. Discussion 151
Chapitre III.5. Conclusion 152
Bibliographie 155

PARTIE IV Etude de l'influence des paramètres de synthèse pour quelques matériaux polymériques de Fe(II) à base de triazole 157

Chapitre IV.1. Contexte de l'étude 158
IV.1.1. Quelques rappels bibliographiques : la prise en compte des paramètres de synthèse 158
IV.1.2. Présentation de la démarche adoptée 162
Chapitre IV.2. Etude de l'influence des paramètres de synthèse pour une série de complexes à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole 165
IV.2.1. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ 165
IV.2.1.1. Effet de la concentration 165
IV.2.1.2. Effet de la température 166
IV.2.1.3. Effet de la vitesse d'addition 167

IV.2.1.4. Effet de la technique d'agitation 168
IV.2.1.5. Bilan 169
IV.2.2. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ 170
IV.2.2.1. Effet de la concentration 170
IV.2.2.2. Effet de la température 171
IV.2.2.3. Effet de la vitesse d'addition 172
IV.2.2.4. Effet de la technique d'agitation 173
IV.2.2.5. Bilan 174
IV.2.3. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ 174
IV.2.3.1. Première étude avec [Fe(II)] = 1,4 mmol/mL 176
a. Effet de la température 177
b. Effet de la vitesse d'addition 177
c. Effet de la technique d'agitation 178
d. Bilan 179
IV.2.3.2. Deuxième étude avec [Fe(II)] = 2 mmol/mL 180
a. Effet de la température 180
b. Effet de la vitesse d'addition 181
c. Effet de la technique d'agitation 182
d. Bilan 183
IV.2.3.3. Troisième étude avec [Fe(II)] = 3 mmol/mL 183
a. Effet de la température 184
b. Effet de la vitesse d'addition 185
c. Effet de la technique d'agitation 186
d. Bilan 187
IV.2.3.4. Conclusion 187
Chapitre IV.3. Cas du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ 189
IV.3.1. Bref rappel sur l'état de l'art de ce complexe 189
IV.3.2. Démarche adoptée 190
IV.3.3. Effet de la concentration 191
IV.3.4. Effet de la température 192
IV.3.5. Effet de la vitesse d'addition 193
IV.3.6. Effet de la technique d'agitation 194
IV.3.7. Bilan 195
Chapitre IV.4. Conclusion 197
Bibliographie 199

PARTIE V Matériaux moléculaires de Fe(II) à transition de spin en milieu supercritique 201

Chapitre V.1. Apport des fluides supercritiques pour la nanostructuration et l'ingénierie de surface des matériaux 203
V.1.1. Quelques généralités sur les fluides supercritiques 203
V.1.2. Principes des différents procédés utilisant une transformation physique 204
V.1.2.1. Le procédé R.E.S.S. (Rapid Expansion of Supercritical Solution) 204
V.1.2.2. Les procédés « antisolvant » : S.A.S. (Supercritical AntiSolvent) et variantes 205
V.1.2.3. Le procédé P.G.S.S. (Particles from Gas Saturated Solutions) 206
V.1.3. Exemples d'application pour la mise en forme des matériaux *via* une transformation physique 207
V.1.3.1. Elaboration de nanomatériaux 207
V.1.3.2. Modification de surface 208

V.1.4. Démarche adoptée 210
V.1.4.1. Sélection du matériau 211
V.1.4.2. Dispositif expérimental 211
V.1.4.3. Expériences préliminaires : comportement dans le CO_2 supercritique 212
a. Propriétés thermochromes et magnétiques 212
b. Analyses élémentaires 213
c. Morphologie des particules 214
d. Diffraction des rayons X sur poudre 214
V.1.4.4. Présentation de la stratégie adoptée 215
Chapitre V.2. Etude de l'influence des paramètres 216
V.2.1. Influence de la nature du solvant 216
V.2.1.1. Propriétés de transition de spin 216
V.2.1.2. Morphologie des particules 218
V.2.1.3. Conclusion 219
V.2.2. Influence des paramètres P et T d'une sélection de solvants 219
V.2.3. Influence du mélange de solvants 221
V.2.3.1. Propriétés de transition de spin 221
V.2.3.2. Morphologie des particules 222
V.2.4. Caractérisations physico-chimiques 224
V.2.4.1.Analyses centésimales 224
V.2.4.2. Diffraction des rayons X sur poudre 225
V.2.4.3. Analyse détaillée des propriétés magnétiques et spectroscopie Mössbauer 227
V.2.5. Discussion - Interprétation des résultats 228
V.2.6. Bilan 232
Chapitre V.3. Vers l'obtention de matériaux multifonctionnels 233
V.3.1. Combinaison de deux matériaux moléculaires à transition de spin par coprécipitation 233
V.3.2. Combinaison de matériau inorganique/moléculaire par enrobage 235
V.3.3. Combinaison d'un matériau moléculaire à transition de spin et d'un métal par nanostructuration de surface 237
Chapitre V.4. Conclusion 242
Bibliographie 244

CONCLUSION GENERALE 247

ANNEXES 251
Annexe 1 : Synthèse des ligands et des polymères de Fe(II) 253
Annexe 2 : Techniques expérimentales 264
Annexe 3 : Transition de spin et détection optique : quelques remarques 269
Annexe 4 : Choix de la procédure utilisée en analyse thermogravimétrique 271
Annexe 5 : Exemples d'applications de la mise en œuvre de milieu supercritique pour l'élaboration de matériaux 272

Introduction générale

Tout au long de l'histoire de l'humanité, l'homme a toujours cherché à créer de nouveaux matériaux pour répondre à ses besoins. Dans la société actuelle, les avancées technologiques s'appuient sur la conception et l'élaboration de matériaux de plus en plus performants, destinés à des applications de plus en plus précises. Dans ce contexte, les matériaux réalisés à partir de molécules ont de nombreux avantages : ils sont le plus souvent de faible densité, transparents ou colorés à la demande, solubles, biocompatibles, faciles à mettre en forme, intégrables dans des dispositifs miniaturisés,… La flexibilité de la chimie permet d'en moduler les propriétés en fonction des applications visées.

Parmi les diverses classes de matériaux moléculaires, les composés à transition de spin à base de Fe(II) sont particulièrement intéressants car ils sont commutables sous l'influence d'une perturbation extérieure (T, pression, lumière). Ils peuvent en effet exister sous deux formes, bas spin et haut spin, ce qui leur confère une propriété de bistabilité. Les transitions de l'état bas spin à l'état haut spin sont associées entre autres à la transition diamagnétique/paramagnétique, et à des changements optiques. Plus particulièrement, les polymères de Fe(II) à base de 1,2,4-triazole possèdent des propriétés intéressantes pour des applications potentielles : d'une part, la transition de spin s'accompagne d'un changement de couleur du rose au blanc ; d'autre part, les températures de commutation sont proches de la température ambiante. Tout ceci leur confère des propriétés intéressantes pour des applications très variées dans les domaines de l'affichage, du stockage de l'information, de l'électronique moléculaire,…. Depuis leur découverte dans les années 1980, l'engouement pour ces composés ne cesse d'augmenter, ce qui s'est traduit par le dépôt de nombreux brevets et la création de dispositifs. Ces composés ont pour formule générale $[Fe(Rtrz)_3]_2X_m.nS$, avec Rtrz : 4-R-1,2,4-triazole, X : anion mono- ou divalent, S molécule de solvant. Il est maintenant bien connu que chacun des constituants de ces matériaux a un impact sur les propriétés. De nombreux travaux ont rapporté l'enrichissement de la famille et plus récemment la mise en forme pour la création de dispositifs.

Après une première partie consacrée à la présentation du phénomène de transition de spin et à la famille de composés polymériques, nous aborderons différents aspects dans les parties suivantes.

La deuxième partie sera consacrée à étudier l'influence du taux d'hydratation sur les propriétés du matériau. Au travers de quelques composés $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$ ($X = BF_4^-$, Br^-, Cl^-, NO_3^-), nous examinerons l'impact du phénomène de déshydratation/réhydratation sur les propriétés de transition de spin. Nous considérerons aussi le critère de réversibilité/irréversibilité. Ensuite nous considèrerons le composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ (avec hyetrz : 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole et $3NO_2ps$: 3-nitrophénylsulfonate), connu pour présenter une hystérésis apparente large de plus de 270 K, attribuée à la déshydratation irréversible. Nous examinerons enfin l'effet des différents facteurs tels que la longueur et nature de la chaîne substituant le triazole, la nature de l'anion, le solvant de synthèse sur les propriétés.

La troisième partie décrira la méthode des alliages moléculaires pour enrichir la famille de matériaux. Nous aborderons dans un premier temps l'utilisation des alliages de ligands, puis d'anions. Enfin, nous tenterons d'utiliser le dopage par des ligands bis-triazole pour influer sur le caractère coopératif des matériaux et améliorer les propriétés.

La quatrième partie sera consacrée à l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés de transition de spin. A partir d'une sélection de quatre composés moléculaires $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).nH_2O$, nous considèrerons l'impact des conditions opératoires (concentration, température, vitesse d'addition, technique d'agitation) utilisées lors de la préparation sur les propriétés de commutation d'une part et sur la morphologie des particules d'autre part.

Enfin, dans la cinquième partie, nous envisagerons une voie alternative de traitement des matériaux en milieu solvant / CO_2 supercritique. Nous examinerons l'effet de ce type de traitement sur les caractéristiques morphologie et propriétés des matériaux.

Partie I : Transition de spin : Etat de l'art

Chapitre I.1. Généralités sur le phénomène de transition de spin

Historiquement, l'étude du phénomène de la transition de spin (TS) coïncide avec le développement de la chimie de coordination et surtout de la théorie du champ cristallin. Ce phénomène fut observé pour la première fois en 1931 par Cambi et *coll.*[1] lors de l'analyse d'une série de composés du Fe(III) ($3d^5$) à base de ligand dithiocarbamate. A cette époque, les auteurs ne décrivaient pas le phénomène de transition de spin mais un comportement magnétique « anormal ». Il faut attendre le début des années 60 pour que Martin et White[2] fassent des apports décisifs sur l'étude détaillée des propriétés magnétiques de ces complexes du fer(III)tris(dithiocarbamate), et établissent les bases conceptuelles de l'équilibre de la transition de spin. En 1964, le premier composé à transition de spin à base de Fe(II) ($3d^6$) est décrit, il s'agit du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$.[3]
Par la suite, le phénomène de TS a également été rencontré dans des composés à base de métaux de transition de configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$ tels que Fe(II), Fe(III)[1,4], Co(II)[5], Co(III)[6], Mn(II)[7], Mn(III)[8] et Cr(II)[9]. Généralement, ces composés sont en symétrie octaédrique (cf. les diagrammes de Tanabe-Sugano[10] correspondants). De nombreux ouvrages[11,12,13] et revues [14,15,16,17] ont été consacrés à ce phénomène.

L'un des intérêts des matériaux à TS est la possibilité d'accéder à différents états électroniques par différentes perturbations physiques, comme la température, la pression, le champ magnétique ou une irradiation lumineuse. Le cas du Fe(II) est particulièrement intéressant avec une transition entre un état haut spin (HS) magnétique et un état bas spin (BS) non magnétique. Dans la suite, nous allons décrire brièvement les différents critères qui contrôlent le phénomène de TS : le champ cristallin de l'ion métallique, le réseau moléculaire et l'aspect thermodynamique.

I.1.1. L'ion Fe(II) et le champ de ligand

L'ion Fe(II), dans son état d'ion libre, possède la configuration électronique $[Ar]3d^6$. Une fois complexé par six ligands, en symétrie octaédrique, la dégénérescence des cinq orbitales d est levée en deux niveaux : 3 orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) et 2 orbitales e_g (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$). La différence d'énergie Δ qui sépare ces deux niveaux t_{2g} (non-liant/faiblement liant - niveau de plus basse énergie) et e_g (anitiliant - niveau de plus haute énergie) est corrélée au champ cristallin $\Delta = 10Dq$, et dépend de la symétrie (ici octaédrique) et de la nature des ligands impliqués dans le complexe (Figure I.1.a). Ainsi, selon la force du champ de ligand (Δ) et l'énergie d'appariement (Π) des électrons, plusieurs cas sont possibles :

- Quand $\Delta >> \Pi$, les six électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie t_{2g}. La règle de Hund n'est pas respectée : c'est le cas d'un champ cristallin fort. Le spin électronique résultant est nul S = 0. C'est l'état Bas Spin (BS, $^1A_1$), diamagnétique.
- Quand $\Delta << \Pi$, les électrons occupent le maximum d'orbitales possibles suivant la règle de Hund : c'est le cas d'un champ cristallin faible. Il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant S est égal à 2. C'est l'état Haut Spin (HS, $^5T_2$), paramagnétique.
- Quand $\Delta \approx \Pi$, le système peut exister dans les deux états (HS ou BS). Dans ce cas, un système à base de Fe^{2+} peut passer d'un état de spin vers un autre sous l'effet d'une perturbation extérieure telle que la température, le champ magnétique, la pression ou l'irradiation lumineuse.

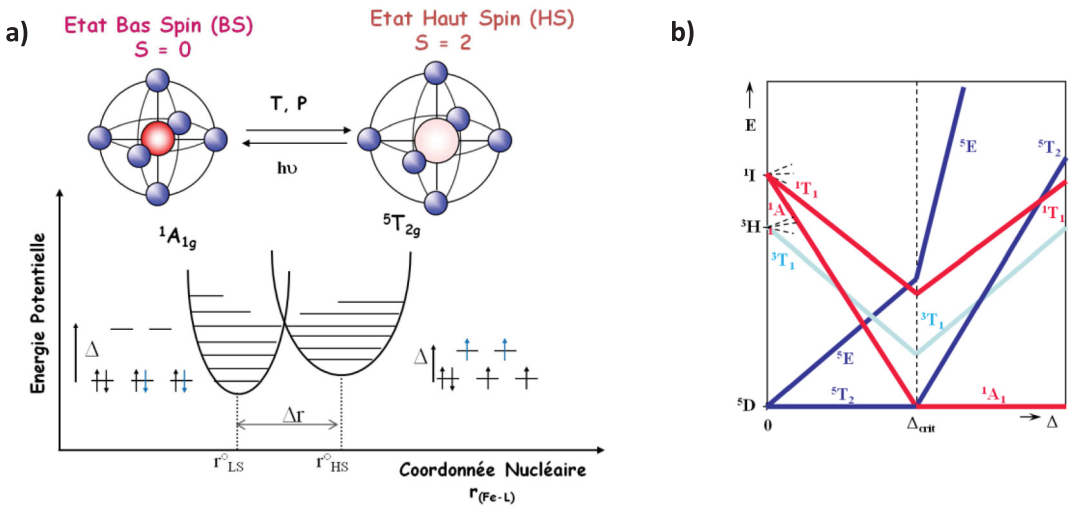


Figure I.1 : **a)** Diagramme de niveaux d'énergie et états de spin de l'ion Fe(II) ; **b)** Diagramme de Tanabe-Sugano simplifié pour un ion Fe(II) en symétrie octaédrique.

Pour les complexes de Fe(II), d'un composé à l'autre Π varie peu et a une valeur d'environ 15000 cm^{-1}. Il est en conséquence possible de déterminer si un composé va présenter une transition de spin à partir de la valeur de Δ. En effet le diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion d^6 ($\Delta = 10D_q$) donne accès aux différentes valeurs du champ de ligand pour lesquelles un complexe peut présenter une transition de spin ou rester haut spin ou bas spin (Figure I.1.b). Par exemple, le complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ reste dans l'état HS ($10D_q^{HS}$ = 10400 cm^{-1}) : les molécules d'eau sont placées aux sommets de l'octaèdre FeO_6 et induisent un champ de ligand faible. A l'opposé, le composé $[Fe(CN)_6]^{4-}$ est dans l'état BS sur tout l'intervalle de T : l'ion Fe(II) est coordiné à CN^-, ligand fort d'après la série spectrochimique ($10D_q^{BS}$ = 33000 cm^{-1}).

La transition de spin pour l'ion Fe(II) peut être détectée par différentes techniques, telles la spectroscopie Mössbauer ou la mesure de la susceptibilité magnétique. Certains complexes du Fe(II) présentent une modification de leur spectre d'absorption dans la gamme UV-visible lors de la transition de spin. A titre d'exemple, nous rapportons ici une expérience UV-visible réalisée par Hauser sur des monocristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ [18]. Ce complexe est caractérisé par une transition abrupte avec une hystérésis de 7 K ($T_{1/2\downarrow}$ = 128 K, $T_{1/2\uparrow}$ = 135 K) accompagnée par un changement de phase cristallographique et un changement de couleur entre le rose et le blanc. La Figure I.2 représente les spectres d'absorption dans l'état haut spin (à 293 K) et dans l'état bas spin (à 20 K). A 293 K, le complexe présente une seule bande d'absorption proche de l'infrarouge attribuée à la transition de spin interdite de symétrie $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ des espèces HS. L'absorption maximale est à 11760 cm^{-1} (λ = 850 nm, $\varepsilon^{HS,850}$ = 4.8 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$, ε = coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée). A 20 K, la bande proche de l'infrarouge a disparu pour laisser place à deux nouvelles bandes dans le visible : l'une à 18210 cm^{-1} (λ = 549 nm, $\varepsilon^{BS,549}$ = 27,5 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$) et l'autre à 26400 cm^{-1} (λ = 379 nm, $\varepsilon^{BS,379}$= 42,5 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$), correspondant respectivement aux transitions $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ et $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ de l'état BS. Cette modification des bandes d'absorption dans le visible explique le changement de couleur observé : rose à l'état BS et blanc à l'état HS.

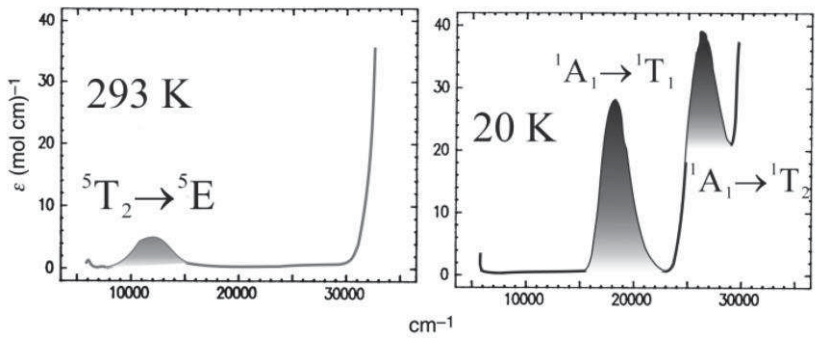


Figure I.2 : Spectres d'absorption de monocristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ à 293 K et à 20 K[18]

La Figure I.3 présente les spectres d'absorption des configurations HS et BS, respectivement pour les ions Fe(II) coordinés à des molécules d'eau ou des ions cyanures. Cet exemple révèle l'importance du champ de ligand sur l'état de spin. Pour le complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, les auteurs ont également pu attribuer deux bandes larges d'intensité très faible aux transitions d-d de spin dites interdites $^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$ et $^1A_1 \rightarrow {}^3T_2$. Ces bandes intrinsèques à l'ion Fe(II) et à la TS ont été confirmées par l'absence de bandes d'absorption dans le composé isomorphe $[Zn(ptz)_6](BF_4)_2$ (Figure I.3). Il est à noter que les transitions ainsi observées grâce aux spectres d'absorption sont en adéquation avec celles prévues par le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure I.1.b).

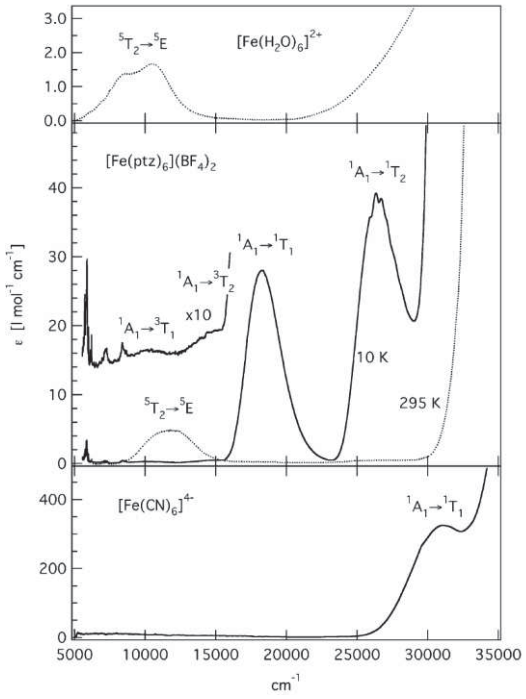


Figure I.3 : Spectres d'absorption de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$ en solution aqueuse à 295 K et spectre d'absorption d'un monocristal de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ à 295 K et 10 K. [18]

Sur la base de ces spectres d'absorption, il est possible de calculer la force de champ de ligand pour les espèces HS : $10Dq^{HS} = E(^5E) - E(^5T_2) = 11760$ cm^{-1}. De même, la force de champ de ligand de l'état BS peut être estimée en utilisant l'expression $10Dq^{BS} = E(^1T_1)-E(^1A_1)+\{E(^1T_2)-E(^1T_1)\}/4$, ce qui donne une valeur approchée de $10Dq^{BS} \approx 20200$ cm^{-1}. Le Tableau I.1 définit les gammes de 10Dq et les différences d'énergie associées $\Delta E° = E°_{HS} - E°_{BS}$, pour lesquelles un complexe peut se trouver dans l'état HS, dans l'état BS ou présenter une transition de spin. Ainsi un écart énergétique $\Delta E°$ de l'ordre de 0 à 2000 cm^{-1} correspond à l'intervalle de champ de ligand pour lequel le phénomène de TS thermo-induite peut avoir lieu. Le domaine énergétique relatif à une transition de spin est très étroit, 10% comparé au $10Dq^{HS}$. Ainsi, on comprend aisément qu'une modification, même mineure de la

nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion, ou du solvant) peut entraîner un changement drastique des propriétés de transition de spin, disparition d'une transition de spin, modification des caractéristiques de la transition.

Complexe BS	Complexe à TS	Complexe HS
$10Dq^{BS} > 21500$ cm^{-1}	$10Dq^{BS} \approx 19000 - 21000$ cm^{-1} $10Dq^{HS} \approx 11500 - 12500$ cm^{-1}	$10Dq^{HS} < 11000$ cm^{-1}
$\Delta E° > 2000$ cm^{-1}	$\Delta E° \approx 0 - 2000$ cm^{-1}	$\Delta E° < 0$ cm^{-1}

Tableau I.1 : Champ cristallin associé aux états HS et BS.

Au travers de cette brève introduction, nous venons d'illustrer les principes généraux du phénomène de transition de spin. Dans le paragraphe suivant, nous allons ajouter à ce raisonnement la dimension thermodynamique, qui permet notamment d'expliquer la nature des différentes transitions observées : graduelle, abrupte sans hystérésis et avec hystérésis.

I.1.2. Aspect thermodynamique de la transition de spin

Le phénomène de transition de spin peut être décrit thermodynamiquement comme un équilibre physique entre l'espèce BS et l'espèce HS :

$$HS \leftrightarrow BS$$

Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre ΔG, ou énergie de Gibbs:

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

où ΔH (= H_{HS}-H_{BS}) et ΔS (= S_{HS}-S_{BS}) sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie, toutes deux positives.

Dans la suite, nous examinerons tout d'abord un système sans interaction intermoléculaire, puis un système présentant ce type d'interactions. Enfin, nous verrons, de façon succincte, l'apport des modèles théoriques dans la compréhension de l'origine de la coopérativité.

I.1.2.1. Système sans interaction : approche de Gibbs-Boltzmann

Considérons tout d'abord le cas d'un ensemble de complexes isolés (complexes en solution ou systèmes solides hautement dilués) où les centres métalliques sont éloignés les uns des autres.[11] Dans ce cas, en négligeant les interactions intermoléculaires, les termes ΔH et ΔS se décomposent en deux contributions principales : l'une électronique ($\Delta H_{él}$ et $\Delta S_{él}$) et l'autre vibrationnelle (ΔH_{vib} et ΔS_{vib}).[19,20,21] Plus précisément, la variation d'enthalpie ΔH est la somme de plusieurs contributions :

$$\Delta H = \Delta H_{él} + \Delta H_{vib}(intra) + \Delta H_{vib}(inter)$$

La contribution électronique a été estimée à 1000 cm^{-1} environ, les contributions vibrationnelles ont été estimées à 100 cm^{-1} pour la composante intramoléculaire et 10 cm^{-1} pour la composante intermoléculaire. Ainsi, en première approximation, la variation d'enthalpie ΔH peut être directement reliée à la contribution électronique $\Delta H_{él}$, estimée à 1000 cm^{-1}.[22,23]

Concernant la variation d'entropie ΔS, le terme $\Delta S_{él}$ est subdivisé en deux contributions qui tiennent compte respectivement, des changements de spin ($\Delta S_{él}^{spin}$) et de moment orbital ($\Delta S_{él}^{orb}$) :

$$\Delta S_{él} = \Delta S_{él}^{spin} + \Delta S_{él}^{orb}$$

La contribution orbitalaire est généralement négligée du fait de l'abaissement de la symétrie autour de l'ion Fe(II). Ainsi, lorsque S=0 ou 2 :

$$\Delta S_{él} = \Delta S_{él}^{spin} = R[\ln\{(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}\}] = R\ln 5 = 13{,}38 \text{ J.K.mol}^{-1}.$$

La contribution d'origine électronique est donc constante, seule la contribution d'origine vibrationnelle influe sur la variation totale de l'entropie.[22,23]
Etant donné que $\Delta S_{él}$ et ΔS_{vib} sont toujours positives, ΔS totale peut être considérée comme la force motrice de la TS. La transition de spin est ainsi un processus moléculaire piloté par l'entropie. Le terme $T\Delta S$ module la différence d'énergie entre G_{HS} et G_{BS}. Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS associés à la TS sont expérimentalement obtenus à partir des mesures calorimétriques pour lesquelles une anomalie de capacité calorifique est observée autour de $T_{1/2}$.

Dans le cas d'un système sans interaction intermoléculaire constitué par les fractions molaires γ et $(1 - \gamma)$ associées respectivement aux états HS et BS, il est nécessaire d'introduire le terme d'entropie de mélange S_{mix}. :

$$S_{mix} = -R[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)] \text{ où R est la constante des gaz parfaits.}$$

L'enthalpie libre du système s'exprime alors sous la forme :

$$G = \gamma G_{HS} + (1 - \gamma)G_{BS} - TS_{mix}$$

Si l'on prend G_{BS} comme origine des énergies ($G_{BS} = 0$) et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$, l'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = \gamma\Delta H + RT[(1 - \gamma)\ln(1 - \gamma) + \gamma\ln\gamma - \gamma\Delta S/R]$$

A l'équilibre, la condition $(\partial G/\partial\gamma)_{T,P} = 0$ permet d'exprimer la fraction molaire en espèces HS en fonction de la température :

$$\gamma = \frac{1}{1 + exp[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\frac{1}{2}}}\right)]}$$

La Figure I.4 représente la fraction molaire HS (γ) en fonction de la température : la TS est graduelle et s'étend sur une large gamme de température.

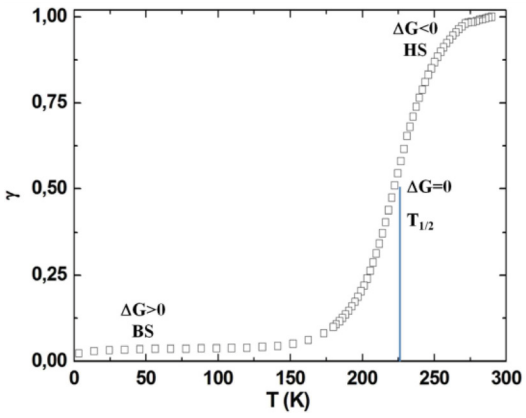


Figure I.4 : Schéma représentant une conversion de spin thermique graduelle de type Gibbs-Boltzmann en fonction de la température T

A l'équilibre, ΔG s'annule, les enthalpies libres des formes HS et BS sont égales. La température d'équilibre ou température de transition $T_{1/2}$ est égale à :

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

A la température de transition $T_{1/2}$, il y a autant de molécules BS que de molécules HS. Au-dessous de la température de transition $T_{1/2}$, ($\Delta H > T\Delta S$ d'où $\Delta G > 0$) ΔG est positif, le facteur enthalpie domine et l'état BS est le plus stable. Au-dessus de $T_{1/2}$ ($\Delta H < T\Delta S$ d'où $\Delta G < 0$) ΔG est négatif, le facteur entropie domine et l'état HS est le plus stable. Plus la température augmente, plus l'état HS est favorisé, car il y a gain d'entropie du passage de l'état BS à l'état HS. La TS est donc un processus moléculaire gouverné par l'entropie.[19]

I.1.2.2. Système avec interactions : approche de Slichter et Drickamer

A l'état solide, la plupart des transitions de spin ne correspondent pas à une statistique de type Gibbs-Boltzmann et les interactions intermoléculaires (provenant de l'arrangement cristallin ou de la structure parfois polymérique) jouent un rôle prépondérant. Ce type d'interactions plus ou moins fortes est à l'origine de l'effet de coopérativité, entraînant ainsi un écart au simple peuplement thermique. Afin de rendre compte de ces interactions, un terme de coopérativité, noté Γ, a été introduit par Slichter et Drickamer.[24] Ce modèle sert de base pour un bon nombre de modèles macroscopiques qui tentent de spécifier l'origine des interactions (couplage atome-phonon, énergie élastique).

Si l'on considère un ensemble de molécules réparties aléatoirement dans le solide avec des fractions molaires, γ et (1 - γ), associées respectivement aux états HS et BS, l'enthalpie libre du système constitué d'ions Fe(II) en interaction s'exprime sous la forme :

$$G = (1 - \gamma)G_{BS} + \gamma G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma\gamma(1 - \gamma)$$

avec S_{mix} l'entropie de mélange : $S_{mix} = -R[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)]$ où R est la constante des gaz parfaits.

Si l'on prend G_{BS} comme origine des énergies ($G_{BS} = 0$) et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$, l'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = \gamma\Delta H + \Gamma\gamma(1 - \gamma) + RT[(1 - \gamma)\ln(1 - \gamma) + \gamma\ln\gamma - \gamma\Delta S/R]$$

A l'équilibre $(\partial G / \partial\gamma)_{T,P} = 0$, la condition $(\partial G/\partial\gamma)_{T,P}=0$ permet d'exprimer la température en fonction de la fraction molaire γ associée à l'état HS. Cette équation permet par construction graphique de rendre compte de l'évolution de γ en fonction de T.

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma)}{Rln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S}$$

A γ = 0.5, lorsqu'il y a autant d'entités BS que HS, nous retrouvons l'expression de la température de transition $T_{1/2}= \Delta H/\Delta S$.

Plusieurs types de transitions peuvent être envisagés suivant la valeur du coefficient d'interaction intermoléculaire Γ, et donc suivant la nature des interactions au sein du système. (Figure I.5)

1. Quand $\Gamma < 2RT_{1/2}$, la transition est graduelle ce qui est caractéristique d'interactions moléculaires faibles.
2. Quand $\Gamma = 2RT_{1/2}$, la transition est abrupte ce qui est caractéristique d'interactions moléculaires fortes.
3. Quand $\Gamma > 2RT_{1/2}$, la transition est abrupte avec hystérésis ce qui correspond à des interactions moléculaires très fortes. Plus les interactions sont importantes, plus l'hystérésis thermique sera prononcée.

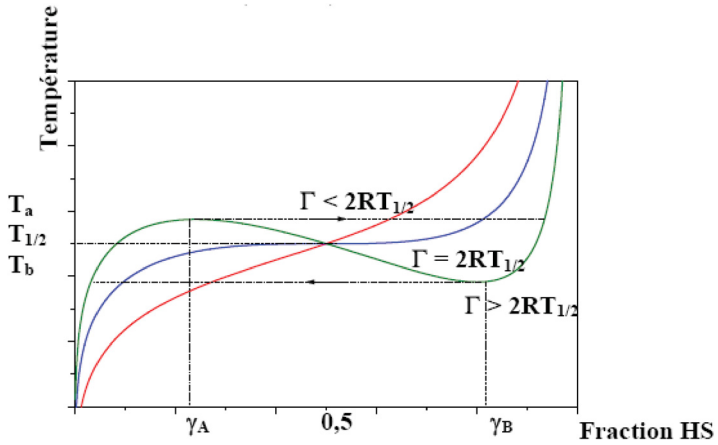


Figure I.5 : Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de Γ (ΔH = 600 cm^{-1}, ΔS = 4 $cm^{-1}.K^{-1}$) :
Γ = 104 cm^{-1} ($\Gamma < 2RT_{1/2}$),
Γ = 208,5 cm^{-1} ($\Gamma = 2RT_{1/2}$) et
Γ = 300 cm^{-1} ($\Gamma > 2RT_{1/2}$)[11]

Ces différents types de transition sont représentés sur la Figure I.6 par les courbes $\gamma_{HS} = f(T)$.
La courbe **(1)** montre une transition graduelle rencontrée généralement pour les systèmes présentant des interactions faibles entre les centres métalliques ou des systèmes fortement dilués. Les courbes suivantes montrent des comportements plus coopératifs : **(2)** une transition abrupte et **(3)** une hystérésis. Dans cette configuration, les interactions au sein du matériau sont fortes et chaque centre métallique subit l'influence de la modification de spin de ses voisins. L'origine de ces interactions est élastique, à savoir directement liée au changement de volume des molécules lors de la TS[25]. Ce point sera présenté plus en détail dans la section suivante consacrée aux modèles théoriques. Les courbes **(4)** et **(5)** correspondent à des transitions particulières, respectivement en deux étapes et incomplète.

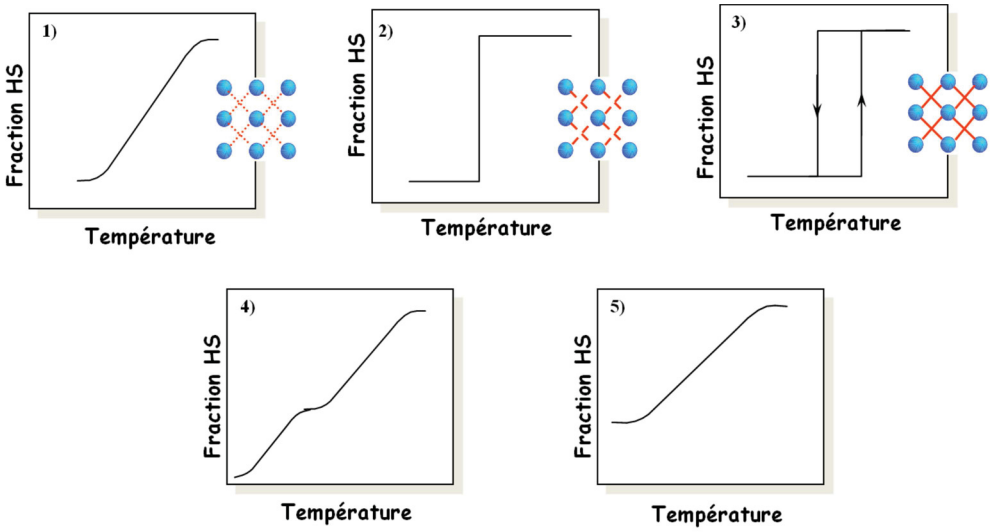


Figure I.6: Variation de la fraction haut spin en fonction de la température pour une transition **1)** graduelle **2)** abrupte **3)** avec hystérésis **4)** en deux étapes **5)** incomplète

La courbe **(2)** correspond à une transition de spin abrupte, signature d'un système coopératif possédant des interactions intermoléculaires prononcées. La modification de l'état de spin entre chaque site métallique dans le matériau est transmise grâce à la présence de ce type d'interaction (intermoléculaire forte).
La courbe **(3)** représente une transition de spin avec une hystérésis thermique. La réponse du système lors de l'augmentation de température ne suit pas le même chemin que lors du refroidissement. L'obtention d'une hystérésis thermique est associée à une très forte coopérativité et/ou une transition

de phase cristallographique. Ce type d'hystérésis thermique est une facette importante du phénomène de TS, qui confère des potentialités d'applications, par exemple dans le domaine du stockage de l'information. Dans la littérature, deux approches sont utilisées pour accroître les interactions intermoléculaires entre les sites de Fe(II) afin d'obtenir une hystérésis la plus large possible. La première utilise des interactions faibles comme des liaisons de type hydrogène ou de type π-π et la deuxième utilise des liaisons covalentes. Nous reviendrons sur cette dernière approche ultérieurement.

Aujourd'hui sur la base des travaux décrits dans la littérature, il est bien connu qu'une transition de spin abrupte ou la présence d'hystérésis reflète une certaine coopérativité au sein du solide, entre les centres métalliques. Cette coopérativité est véhiculée au travers des différentes interactions intermoléculaires telles : van der Waals, liaisons hydrogène, interaction de type π-π, liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires)… A l'état solide, ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvant, des contre-anions utilisés… Autrement dit, chaque type d'interaction présente dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et inter-moléculaires et au final le comportement de la transition de spin. Le contrôle complet de ces variables est encore une problématique ouverte et leurs effets sur les corrélations structurales et la nature de la TS sont encore imprévisibles.

I.1.2.3. Modèles théoriques - Origines de la coopérativité

La compréhension de l'origine de la coopérativité dans les matériaux à TS a suscité de nombreux travaux tant d'un point de vue expérimental que théorique. Cette problématique reste toujours d'actualité.[26,27] Le but de ce paragraphe n'est en aucun cas de présenter tous les modèles théoriques existants mais d'indiquer les principales conclusions.
Dès les années 1970, de nombreux modèles ont été proposés pour expliquer l'origine des interactions coopératives dans un solide. Deux approches principales ont été développées :

- l'approche moléculaire où les interactions entre les molécules perturbent le système moléculaire de base et la thermodynamique statistique permet de corréler les paramètres microscopiques avec les expériences. Citons les modèles de Wajnflasz (1970)[28], Bari et Sivardière (1972)[29], Zimmermann et König (1977)[30], ainsi que Bousseksou (1992)[31]
- l'approche macroscopique : les lois de la thermodynamique classique (équations phénoménologiques et/ou théorie des mélanges) sont appliquées, mais ne tiennent pas compte de la structure intrinsèque de la molécule. Il s'agit des modèles de Slichter et Drickamer (1972)[24], Purcell et Edwards (1984)[32] et Spiering (1982).[33]

Signalons par ailleurs le modèle thermodynamique alternatif, émis initialement par Sorai et Seki,[19,34] basé sur la formation de domaines. Les molécules présentant le même état de spin s'organisent sous forme de domaines, supposés indépendants. Les complexes présents dans un domaine changent d'état de spin de façon spontanée. Le caractère abrupt de la transition est alors dépendant de la taille des domaines : plus la taille des domaines est grande, plus la transition est abrupte.

Enfin, le modèle d'élasticité prend en compte les effets stériques.[35] Ce modèle décrit les interactions à longue distance entre les molécules. Les centres métalliques de transition de spin, non isolés, sont assimilés à des sphères reliées entre elles par des ressorts (correspondant au réseau moléculaire) (Figure I.7). Lors de la transition de spin, un changement de volume de la sphère de coordination s'opère, ce qui engendre une pression interne au système se propageant dans l'ensemble du réseau cristallin : ceci traduit la coopérativité du réseau moléculaire.

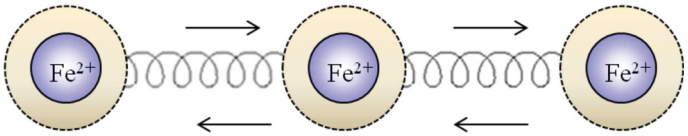


Figure I.7 : Représentation schématique des effets stériques

Cet examen de la littérature montre la difficulté à expliquer l'origine des interactions coopératives. La coopérativité dépend de nombreux facteurs, et l'élasticité les interactions de type élastique entre sites métalliques est souvent le facteur prédominant. Toutefois, cette notion reste sujette à discussion. Il ressort néanmoins de tous ces modèles que la coopérativité dépend des interactions entres les centres métalliques, et donc du nombre de molécules en interaction.

I.1.3. Les différentes voies de commutation

Par ces quelques rappels, nous venons d'illustrer la modification de l'état de spin induite par un changement de température. Au fil des années, il a été montré que les perturbations extérieures telles la pression, le champ magnétique ou l'action de la lumière pouvaient également induire une transition de spin.

I.1.3.1. Effet de la pression

L'application d'une pression hydrostatique induit un déplacement de la température de transition vers les hautes températures.[24,36,37] Cette modification est intimement liée aux propriétés intrinsèques du complexe à TS, à savoir le changement de longueur de liaison entre l'état BS et HS (typiquement de l'ordre de 10 % [38]). La pression appliquée sur l'échantillon stabilise l'état BS de plus petit volume et conduit à une augmentation de la température de transition.[25] Il doit être noté toutefois que cette stabilisation de l'état BS n'est pas générale. Expérimentalement, il a été montré que la pression pouvait induire le passage BS → HS en raison d'une variation de l'intensité de la liaison π- π sous pression[24], ou d'un changement de phase cristallographique[39]. Cet effet reste cependant marginal car peu d'exemples ont été publiés.

I.1.3.2. Effet d'un champ magnétique

L'influence du champ magnétique est reliée à la stabilisation de l'état le plus magnétique, à savoir l'état HS pour l'ion Fe(II). Bousseksou et *coll*.[40] par exemple ont rapporté l'étude du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ soumis à un champ magnétique pulsé de 32 T. Ils ont ainsi démontré que l'application d'un pulse magnétique permettait d'accroître la proportion d'état HS. Ce phénomène a également été observé tout au long de la branche ascendante BS → HS.

I.1.3.3. Effet de la lumière

L'action de la lumière est également un moyen d'induire la commutation en agissant soit sur le ligand, soit sur le métal. Dans le premier cas, il s'agit de l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) : la transition de spin photo-induite résulte de la modification photochimique du ligand (telle qu'une isomérisation *cis*→*trans*)[41], ce dernier être sensible à la lumière. Dans le second cas, le phénomène est appelé effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping)[42]. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des processus d'excitation et de relaxation à basse température et l'enjeu actuel est d'accroître la température limite de photo-inscription.[43] Par ailleurs,

il a été observé que l'application d'une irradiation continue pouvait influer sur le positionnement de la boucle d'hystérésis thermique, cet effet a été nommé Light Perturbed Thermal Hysteresis (LiPTH).[44] L'effet d'une irradiation pulsée (8 ns) sur un complexe à TS au centre de l'hystérésis thermique, observé pour la première fois sur le composé $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ (où PM-BiA = *N*-(2-pyridylméthylène)-*N*-(4-biphényl)amine, a conduit à la photoconversion BS → HS vers 170 K.[45] Après une première photo-excitation dans l'état HS, le système relaxe en un état intermédiaire BS/HS. Il a également été mentionné qu'aucun phénomène inverse n'a pu être détecté.
Par la suite, une étude par spectroscopie Raman a été réalisée à température ambiante sous un pulse Laser sur le matériau à TS $[Fe(pyrazine)\{Pt(CN)_4\}]$ par l'équipe de Bousseksou. Les auteurs ont rapporté une photocommutation totale et réversible mesurée sur des cristaux.[46] Cette même équipe a reproduit cette même expérience sur le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, et ont rapporté que le phénomène de photocommutation se produisait uniquement au voisinage des branches de l'hystérésis.[47]
Des résultats ont également été obtenus par Freysz et *coll.*[48] sur des complexes à base de 1,2,4-triazole. La photocommutation est observée dans la boucle d'hystérésis et à température ambiante. D'après les expériences réalisées, les auteurs concluent qu'à température ambiante, la transition de spin photo-induite est due à l'échauffement provoqué par le Laser.

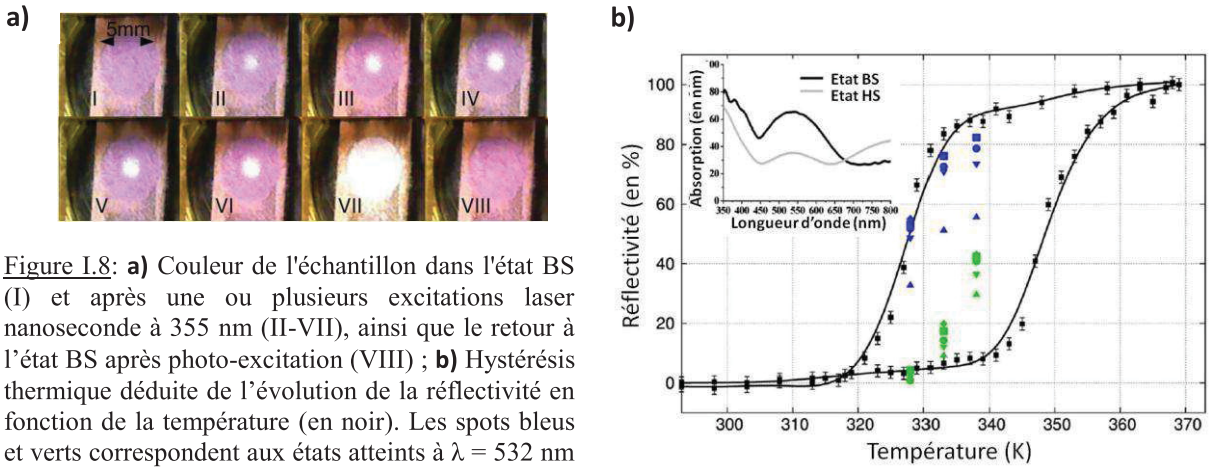


Figure I.8: **a)** Couleur de l'échantillon dans l'état BS (I) et après une ou plusieurs excitations laser nanoseconde à 355 nm (II-VII), ainsi que le retour à l'état BS après photo-excitation (VIII) ; **b)** Hystérésis thermique déduite de l'évolution de la réflectivité en fonction de la température (en noir). Les spots bleus et verts correspondent aux états atteints à λ = 532 nm et λ = 355 nm respectivement, en fonction du nombre de pulses Laser[48b]

I.1.4. Remarques conclusives

Au travers de ces brefs rappels bibliographiques, nous venons de présenter les principes généraux du phénomène de transition de spin. Nous avons aussi décrit l'aspect thermodynamique de cette propriété. Enfin, nous avons exposé les différentes perturbations extérieures connues à ce jour pour induire une conversion de spin.

Dans le chapitre suivant, nous allons focaliser notre attention sur une famille de matériaux à transition de spin, à base de ligands 1,2,4-triazole. Nous décrirons les différents types de composés de coordination de Fe(II) à base de ces ligands, depuis les oligomères aux polymères 1D, en abordant les aspects synthèse et propriétés (magnétiques, thermochromes). Enfin, nous présenterons les diverses voies de mise en forme de ces matériaux, en vue d'applications.

Chapitre I.2. Complexes de Fe(II) à base de 4R-1,2,4-triazole

La plupart des composés à base de Fe(II) présentant des propriétés de transition de spin à l'état solide sont des molécules mononucléaires neutres ou cationiques. Bien que l'origine du phénomène de transition de spin soit moléculaire, la manifestation de la coopérativité dépend du couplage entre les espèces à transition de spin dans le réseau cristallin. Aujourd'hui, la communauté scientifique admet que les changements structuraux moléculaires ayant lieu pendant la transition de spin s'étendent de façon coopérative à travers l'ensemble du solide, quand les centres à transition de spin sont fortement couplés *via* des interactions moléculaires. Des transitions de phase de premier ordre et des hystérésis peuvent alors être observées : les propriétés magnétiques, optiques, et structurales changent brutalement, conférant un caractère bistable au composé. Ainsi, en jouant sur les interactions intermoléculaires fortes entre les espèces mononucléaires à transition de spin - provenant par exemple de la présence de liaisons hydrogène et/ou d'interactions de type π-π -, des transitions de spin abruptes[49] associées à une hystérésis[50] ont pu être obtenues. Cependant, la présence de molécules de solvant et/ou de contre-ion dans le réseau cristallin rend difficile le contrôle de ces forces.

Une approche alternative pour augmenter le couplage entre les centres actifs est d'utiliser des ligands capables de coordiner les centres métalliques. Des ligands connus pour de telles propriétés sont les 1,2,4-triazole, 1-R-tetrazole, des dérivés de type polypyridine ou des ligands complexes de type tétra- ou di-cyanométallates. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés principalement aux dérivés du 1,2,4-triazole, substitués en position 4. Nous présenterons tout d'abord les différents types de complexes moléculaires obtenus avec ce ligand, de l'oligomère au polymère de coordination. Pour ces derniers, nous examinerons la diversité de ces matériaux tant du point de vue de la nature chimique que des propriétés. Enfin, nous décrirons les potentialités en termes d'application.

I.2.1. Intérêts du ligand dérivé du 1,2,4-triazole

Le ligand 1,2,4-triazole présente deux avantages majeurs, d'une part, de pouvoir accéder par la synthèse à de nombreux dérivés substitués en position 4, et d'autre part, de posséder différents modes de coordination.

I.2.1.1. Synthèse

Plusieurs voies de synthèse peuvent être utilisées pour obtenir les différents analogues des 1,2,4-triazole, en fonction de la nature du substituant R. Les principales sont représentées sur la Figure I.9.

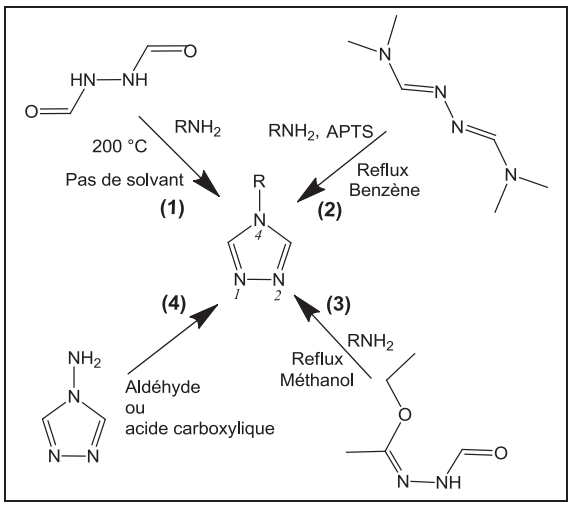


Figure I.9 : Principales voies de synthèse permettant d'obtenir des dérivés des 1,2,4-triazoles substitués en position 4

Pour la majorité des analogues, le groupement R est introduit lors de la formation du cycle triazole par la réaction avec une amine primaire. Plusieurs voies de préparation existent. L'une des méthodes **(1),** décrite par Wiley et *coll.*,[51] consiste à faire réagir la diformylhydrazine avec une amine primaire, à haute température et en l'absence de solvant. Une autre **(2),** rapportée par Bartlett et coll.,[52] repose sur la transamination du N,N'-diméthylformamide azine par l'amine primaire choisie, catalysée par un acide (tel l'acide p-toluènesulfonique ou APTS). Enfin, la synthèse la plus largement utilisée **(3)** est adaptée du brevet de Bayer[53] et comporte plusieurs étapes. Il s'agit de faire réagir l'orthoformate d'éthyle (ou de méthyle) avec la formylhydrazine (préalablement synthétisée) pour former le *N*-alkoxyméthylène-*N'*-formylhydrazine. L'addition de l'amine primaire sélectionnée permet d'aboutir à l'analogue 1,2,4-triazole substitué. Par ailleurs, pour les cas particuliers des substituants dérivés des amides, ils sont obtenus en une étape en fonctionnalisant le groupement amine du 4-amino-1,2,4-triazole par l'aldéhyde ou l'acide carboxylique correspondant **(4)**.[54] Il est donc possible de varier la nature et l'encombrement stérique de ces ligands dérivés des 4R-1,2,4-triazole. Ce point sera illustré dans le chapitre suivant.

I.2.1.2. Modes de coordination

La particularité du ligand 1*H*-1,2,4-triazole est la possibilité de se présenter sous la forme de 3 tautomères et donc de pouvoir aboutir à des modes de coordination monodente, bidente ou tridente (dans le cas où le cycle triazole est déprotoné) avec des ions métalliques (Figure I.10).

En ce qui concerne les analogues substitués en position 4 du cycle, seuls les deux modes de coordination monodente et bidente peuvent exister. Ainsi, par exemple, le mode de coordination bidente permet au ligand de former un pont entre deux ions métalliques et conduit à l'obtention de composés de coordination polynucléaires. Les ions métalliques ainsi triplement pontés par les ligands triazole sont éloignés de 3,4 à 4,1 Å. Dans ce type d'arrangement/structure, les valeurs des angles M-N-N et N-M-N sont théoriquement de 125,26°. Cette valeur est proche de 126°, comme habituellement dans les cycles à 5. Ainsi, la tension le long de ce triple pont est très faible, ce qui explique la stabilité de cet arrangement.

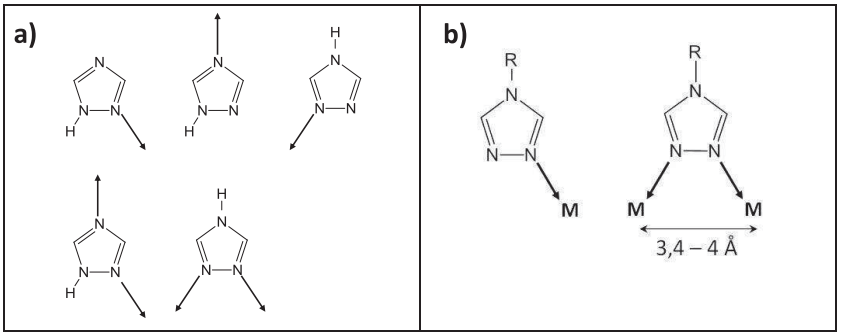


Figure I.10 : Différents modes de coordination des dérivés **a)** du 1,2,4-triazole : monodente *(haut)* et bidente *(bas)* et **b)** du 4R-1,2,4-triazole.

I.2.2. Oligomères à base de 4R-1,2,4-triazole

Les ligands contenant le cycle 1,2,4-triazole ont été largement utilisés pour la conception et la préparation de composés à transition de spin.[55,56,57,58,59] En particulier, le cycle triazole associé à une large gamme d'autres groupements donneurs a permis d'accéder à différents types de complexes moléculaires, du monomère au polymère 1D. Malgré les différents modes de coordination possibles du cycle 1,2,4-triazole et la mise en œuvre de ligands contenant plusieurs groupements 1,2,4-triazolyl, le nombre de réseaux de coordination étendus présentant des propriétés à transition de spin est limité,

excepté pour les systèmes 1D formés par les ligands pontants $\mu_{1,2}$(Figure I.10). Ceci est du au fait que les ligands triazole monocoordinés génèrent des champs de ligand faible, conduisant presque systématiquement à des composés de coordination HS. Pour les quelques exceptions présentant un comportement de transition de spin, le cycle triazole est impliqué dans des interactions supramoléculaires qui compensent cet effet par la modification de leur force donneur.

De nombreux complexes à transition de spin à base de ligand 1,2,4-triazole ont été synthétisés et étudiés. Nous porterons notre attention sur les composés obtenus à partir du 1*H*-1,2,4-triazole et des analogues 4R-1,2,4-triazole (où R est un groupement substituant le triazole en position 4),[60] non substitués en position 3 et 5. Des complexes à transition de spin avec des triazoles pontants N1,N2 impliquent des triples ponts de triazole. La stabilité de la conformation résultant des ponts triazole conduit dans la plupart des cas à systèmes 1D. Par conséquent, il est difficile d'isoler des systèmes oligomériques à transition de spin. Les exemples de dimères et trimères obtenus jusqu'à présent sont peu nombreux.

II.2.2.1. Dimères

De façon générale, les dimères présentent deux centres actifs coordinés *via* trois ponts triazole. Ils ont leurs sphères de coordination complétées par des triazoles monodentates, un anion coordinant (tel le thiocyanate) ou par des molécules d'eau. Ces molécules symétriques sont de composition générale $[Fe_2L_{5-y}(H_2O)_y(NCS)_4].xH_2O$, avec L : ligand triazole.

Les premiers dimères décrits dans la littérature ont été synthétisés à partir des ligands 1,2,4-triazole substitués en position 4 par les groupements amino[61] ($[Fe_2(NH_2trz)_5(NCS)_4].2H_2O$), éthyle[62] ($[Fe_2(Ettrz)_4(H_2O)(NCS)_4].2H_2O$), allyl[63] ($[Fe_2(Allyltrz)_5(NCS)_4]$) et *t*-butyle[64] ($[Fe_2(t\text{Butrz})_4(H_2O)(NCS)_4]$).

Les seules structures connues de dimères de Fe(II) sont celles de composés à base de triazole substitués par un groupement aryle, tel que le phényle[65] ($[Fe_2(Phtrz)_5(NCS)_4].2,5H_2O$), le *p*-tolyle[66] ($[Fe_2(p\text{-Toltrz})_5(NCS)_4]$). Plus récemment, deux analogues à base de *N*-salyciden-4-amino-1,2,4-triazole[67] ($[Fe_2(NSal\text{-}NHtrz)_5(NCS)_4].4MeOH$) et de 4-phénylimino-1,2,4-triazole[68] ($[Fe_2(PhImtrz)_5(NCS)_4].3,5MeOH$) ont également été rapportés.

Notons que dans le cas de l'analogue $[Fe_5(4\text{-}p\text{-Toltrz})_{12}(NCS)_{10}(H_2O)_2]$, rapporté par Kolnaar et *coll*.,[66] les deux espèces dinucléaires sont connectées à un complexe mononucléaire *via* des liaisons hydrogène fortes, conduisant à un arrangement supramoléculaire pentanucléaire (Figure I.11.a). Ce composé présente une transition de spin assez abrupte centrée à 111 K (Figure I.11.b).

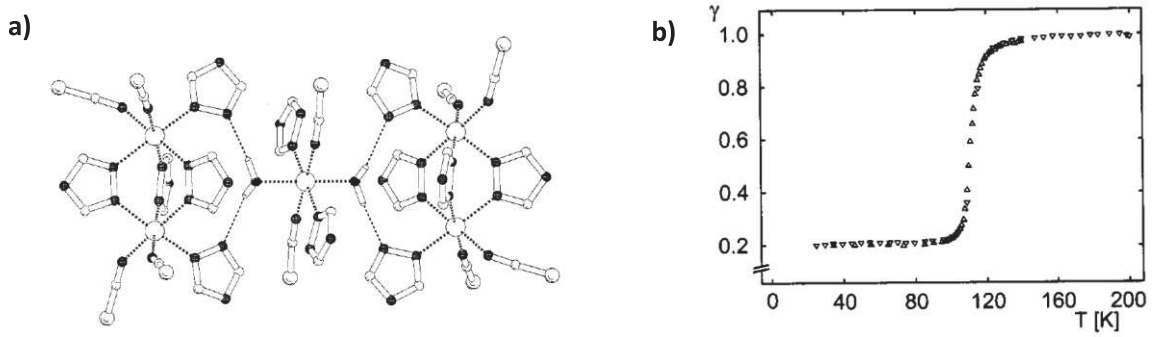


Figure I.11 : **a)** Assemblée pentanucléaire $[Fe_2(4\text{-}p\text{-Toltrz})_5(NCS)_4]_2[Fe(L)_2(NCS)_2(H_2O)_2]$, les atomes d'hydrogène (exceptés ceux de l'eau) et les atomes de carbone du groupement tolyl sont omis par souci de clarté ; **b)** Fraction molaire des molécules HS Fe(II), γ_{HS}, du composé $[Fe_2(p\text{-Toltrz})_5(NCS)_4]$ en fonction de la température ; les courbes de conversion en mode chauffage (▲) et en mode refroidissement (▼) se superposent parfaitement[66]

Enfin, le composé dinucléaire $[Fe_2(NSal\text{-}NHtrz)_5(NCS)_4].4MeOH$ (où NSal-NHtrz est le N-salyciden-4-amino-1,2,4-triazole), décrit récemment par Garcia et *coll.*[67] combine à la fois propriétés de transition de spin et thermochromisme. Par le choix judicieux d'un groupement fluorophore sur le cycle triazole, les auteurs ont obtenu un complexe avec une transition de spin à 150 K associée à un effet thermochrome réversible et bien marqué, entre le jaune-brillant (à 298 K) et le bordeaux foncé (à 77 K).

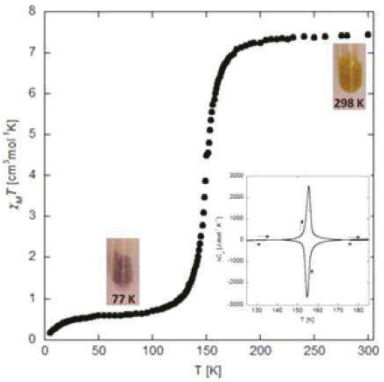


Figure I.12 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de T pour le composé $[Fe_2(NSal\text{-}NHtrz)_5(NCS)_4].4MeOH$, les photographies présentent les propriétés thermochromes (*en encart* : Pics DSC exothermiques et endothermiques en mode refroidissement et en mode chauffage).[67]

I.2.2.2. Trimères

En ce qui concerne les composés trinucléaires, ils ont pour formule générale $[Fe_3(4R\text{-}1,2,4\text{-triazole})_6(H_2O)_6](Anion)_6.nH_2O$, $[Fe_3(4R\text{-}1,2,4\text{-triazole})_8(H_2O)_4](Anion)_6.nH_2O$ et $[Fe_3(4R\text{-}1,2,4\text{-triazole})_{10}(H_2O)_2](Anion)_6.S$ (avec S = solvant) selon la nature des molécules coordinées aux extrémités Fe(II). Les disparités entre ces systèmes résultent de la différence des substituants R sur la position 4 du ligand 1,2,4-triazole, de l'anion A et du degré d'hydratation.

• La plupart des complexes trinucléaires rapportés sont de la forme $[Fe_3(4R\text{-}1,2,4\text{-triazole})_6(H_2O)_6](Anion)_6.nH_2O$. A titre d'exemple, le premier, obtenu avec le ligand 4-éthyl-1,2,4-triazole, a été publié en 1983 par Vos et *coll.* [69]. Les structures résolues à 300 K et à 105 K montrent une unité trinucléaire linéaire où les atomes de Fe(II) sont pontés par trois cycles triazoles en N1,N2. L'atome de Fe(II) central en coordinence octaédrique est entouré par six triazoles N-donneurs, ce qui est favorable pour la transition de spin (Figure I.13.a).

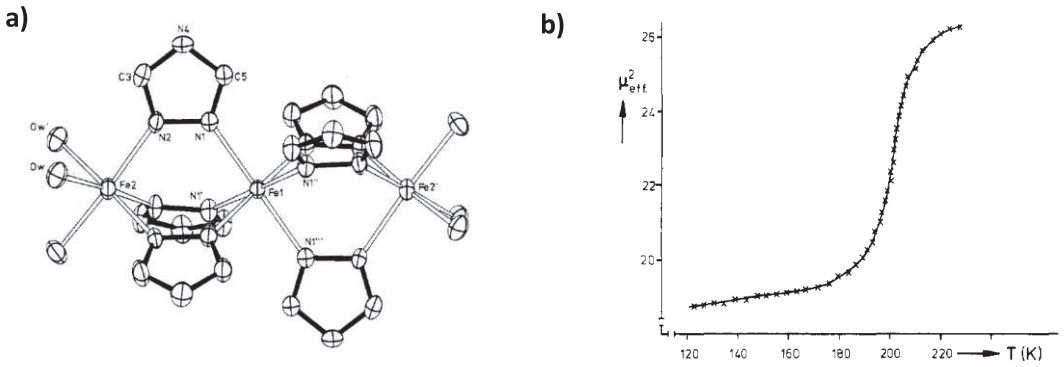


Figure I.13 : **a)** Représentation ORTEP du cation $[Fe_3(4Ettrz)_6(H_2O)_6]^{6+}$; les atomes d'hydrogène et les groupements éthyles sont omis par souci de clarté. Structure obtenue à 300 K, très similaire à celle obtenue à basse température ; **b)** Tracé de μ_{eff} (μ en μ_B/mol de Fe) de $[Fe_3(4Ettrz)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$ en fonction de la température.[69]

En fait, les variations les plus importantes lors du refroidissement est la diminution de la longueur de la liaison Fe-N centrale de 0,14 Å, associée à la transition de spin de cet ion et aux légères réorientations des cycles triazole induites par la réduction de volume de la sphère de coordination de l'ion Fe(II) central. L'environnement des ions Fe(II) aux extrémités est complété par trois molécules d'eau, qui forment des liaisons hydrogène avec les anions triflate du réseau. La variation de la susceptibilité magnétique vers 203 K correspond au changement de l'état HS vers BS d'un tiers des ions Fe(II), attribuée à l'ion central. La fraction HS importante (66%) est, quant à elle, attribuée aux ions Fe(II) des extrêmités coordinés à des molécules d'eau qui induisent un champ de ligand plus faible (Figure I.13.b).

• Concernant les composés $[Fe_3(4R\text{-}1,2,4\text{-triazole})_8(H_2O)_4](Anion)_6.nH_2O$, leur principale différence avec les précédents provient du remplacement d'une des molécules d'eau des extrêmités par un ligand triazole. A titre d'exemple, avec le 4-(*p*-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole (*p*-MeOptrz), Thomann et *coll.*[77] ont décrit les deux types de dimères en fonction de la nature de l'anion mis en jeu : l'anion tosylate (Tos^-) conduit au $[Fe_3(p\text{-MeOptrz})_6(H_2O)_6](Tos)_6.4H_2O$ tandis que l'anion BF_4^- mène à la formation de $[Fe_3(p\text{-MeOptrz})_8(H_2O)_4](BF_4)_6$. De telles modifications ont une influence notable sur les propriétés magnétiques, rassemblées sur la Figure I.14.

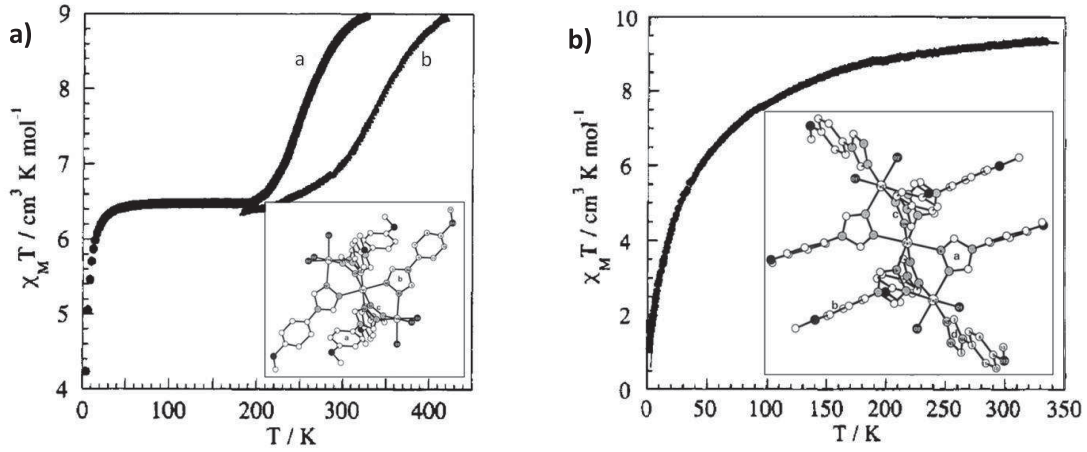


Figure I.14 : **a)** Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe_3(p\text{-MeOtrz})_6(H_2O)_4](Tos)_6.nH_2O$ (**a** : n = 4 et **b** : n = 0). *En encart* : Vue du cation trinucléaire $[Fe_3(p\text{-MeOtrz})_6(H_2O)_6]^{6+}$ dans le composé $[Fe_3(p\text{-MeOtrz})_6(H_2O)_6]\ (Tos)_6.2CH_3OH.8H_2O$; **b)** Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe_3(p\text{-MeOtrz})_8(H_2O)_4](BF_4)_6$. *En encart* : Vue du cation trinucléaire $[Fe_3(p\text{-MeOtrz})_8(H_2O)_4]^{6+}$ dans le composé $[Fe_3(p\text{-MeOtrz})_8(H_2O)_4](BF_4)_6.2H_2O$ (en noir : atomes d'oxygène, en gris : atomes d'azote))

Dans le premier composé (Figure I.14.a), l'ion central subit une conversion de spin graduelle centrée à 245 K ou à 330 K, selon le taux d'hydratation (n = 4 ou n = 0). Dans le second composé (Figure I.14.b), les trois Fe(II) restent HS sur la plage de température (la diminution de $\chi_M T$ à basse température est due à l'effet combiné des interactions antiferromagnétiques et des anisotropies locales). La différence de comportements a été attribuée à la variation de l'angle dihèdre dans les ligands pontants *p*-MeOptrz, causé dans ce cas par la nature de l'anion.

• Enfin, plus récemment, Garcia et *coll.*[76] ont mentionné deux complexes trinucléaires de type $[Fe_3(4R\text{-}1,2,4\text{-triazole})_{10}(H_2O)_2](Anion)_6.S$, avec Anion = SbF_6^{2-} et S = $1,5CH_3OH$ ou $0,5C_2H_5OH$. Les auteurs ont rapporté ces formules déduites des résultats des analyses centésimales et des spectres Mössbauer, mais ne décrivent ni leurs structures ni leurs propriétés magnétiques.

Pour résumer, le Tableau I.2 rassemble les compositions et les propriétés de transition de spin des différents composés trinucléaires obtenus jusqu'à présent. La transition de spin la plus coopérative est observée pour le ligand 4-éthyl-1,2,4-triazole (ΔT_{80} estimée à 20 K), tandis que les autres présentent des transitions beaucoup plus graduelles, à des températures allant de 175 à 330 K. Cette série de résultats démontre que pour un environnement de l'ion Fe(II) central quasi-similaire, les propriétés de transition de spin sont fortement dépendantes du substituant du ligand triazole et/ou de l'anion.

$[Fe_3(Rtrz)_6(H_2O)_6](Anion)_6.nH_2O$				
R	Anion	n	$T_{1/2}$ (K)	Référence
Ethyl	$CF_3SO_3^-$	0	203	[69]
2'-Hydroxyéthyl	$CF_3SO_3^-$	0	290	[70]
n-propyl	ReO_4^-	1	-	[72]
Isopropyl	$CF_3SO_3^-$	0	187	[73]
Isopropyl*	I^-	0	195	[74]
Isopropyl	BF_4^-	0	194	[74]
Isopropyl	Tos^-	2	242	[73]
Isopropyl	Br^-	4	355	[74]
Diméthylamino	ClO_4^-	2	175	[75]
m-Tolyl	Tos^-	0	200	[77]
m-Tolyl	BF_4^-	0	-	[77]
p-Anisyl	Tos^-	4	245	[77]
p-Anisyl	Tos^-	0	330	[77]
p-Anisyl	BF_4^-	2	-	[77]

$[Fe_3(Rtrz)_8(H_2O)_4](Anion)_6.nH_2O$				
R	Anion	n	$T_{1/2}$ (K)	Référence
Isopropyl	I^-	8	195	[74]
2-Pyridyl	Br^- NO_3^- ClO_4^-		-	[71]
p-Anisyl	BF_4^-	2	-	[77]

$[Fe_3(Rtrz)_{10}(H_2O)_2](Anion)_6.S$				
R	Anion	S	$T_{1/2}$	Référence
Amino**	SbF_6^-	1,5MeOH	-	[76]
		2,5EtOH	-	[76]

Tableau I.2 : Composés trinucléaires de formule $[Fe_3(Rtrz)_6(H_2O)_6](Anion)_6.nH_2O$ et $[Fe_3(Rtrz)_8(H_2O)_4](Anion)_6.nH_2O$; * Mélange de 2 phases $[Fe_3(Rtrz)_6(H_2O)_6](Anion)_6.nH_2O$ et $[Fe_3(Rtrz)_8(H_2O)_4](Anion)_6$; ** La formule a été déduite des analyses centésimales et des spectres Mössbauer, et les propriétés magnétiques n'ont pas été rapportées.

I.2.3. Complexes polymériques monodimensionnels

Les composés polymériques à base de 1,2,4-triazole ont été rapportés pour la première fois en 1977 par Haasnoot et *coll*.[78] Il s'agissait du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, avec Htrz = 1*H*-1,2,4-triazole et trz = anion 1,2,4-triazolate. Par la suite, de nombreux autres dérivés polymériques ont été décrits. L'intérêt de cette famille de complexes réside dans le fait qu'ils possèdent des propriétés de transition de spin proches de la température ambiante, pouvant conduire à des applications potentielles. Depuis le premier dispositif décrit par Kahn et *coll*.[79] en 1992, l'engouement pour ces matériaux ne cesse de croître. Ceci s'est traduit notamment par la publication de nombreux articles et revues[55,58,59,60] et également par le dépôt de multiples brevets. Ces derniers portent sur l'enrichissement de la famille,[80] la mise en forme,[81] l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs[82] et plus récemment la combinaison avec d'autres propriétés (électriques, fluorescence…).[83]

Aujourd'hui, après plus de trente ans de travaux autour des 4R-1,2,4-triazoles, de nombreux complexes ont été décrits. Leur formule générale est $[Fe(Rtrz)_3](Anion)_2.nH_2O$. En jouant sur la nature du substituant en position 4 du cycle 1,2,4-triazole, sur la nature de l'anion principalement, il est possible de moduler les propriétés des matériaux finaux. Parallèlement à cette démarche, des efforts importants ont été consacrés à l'étude de ces composés sur le plan structural dans l'objectif de pouvoir établir des corrélations avec les propriétés.

I.2.3.1. Aspects structuraux

La topologie des ligands 1,2,4-triazole conduit à la formation de ponts triple $\mu_{1,2}$ entre les ions Fe(II), comme ce qui a été décrit précédemment dans le cas de complexes trinucléaires. Lorsque le ligand triazole porte des substituants peu encombrants en position 4, il est possible d'obtenir des polymères de coordination 1D à transition de spin. En effet, les modifications locales dues au phénomène de transition de spin se propagent le long de la chaîne, à travers les connections covalentes directes et favorisent ainsi la coopérativité du système. Ceci se traduit par des transitions abruptes, voire par la présence d'une hystérésis thermique.

Dès l'obtention des premiers composés de cette famille, l'interprétation des analyses spectroscopiques[78] a concordé avec une structure linéaire. Cependant, ces composés obtenus uniquement sous forme de poudres plus ou moins microcristallines ont longtemps empêché toute étude par rayons X sur monocristal. Des études EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure),[84,85] WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering),[86] XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy), et XAFS (X-Ray absorption fine structure)[87] ont toutefois permis de collecter des informations structurales. Ces données ont été comparées à celles des composés trinucléaires de Fe(II)[69] et des analogues de Cu(II).[88,89,90,91] En effet, les structures résolues du $[Cu(hyetrz)_3](ClO_4)_2.3H_2O$[88] et du $[Cu(NH_2trz)_3](NO_3)_2.H_2O$[91] montrent des arrangements linéaires des Cu(II), triplement pontés par des ligands triazoles, dans lesquels les contre-ions et les molécules d'eau non coordinées ont été localisés entre les chaînes polymériques et sont impliqués dans des liaisons hydrogène. Ainsi, par analogie, il est proposé que les composés $[Fe(Rtrz)_3][A]_x$ soient constitués de chaînes linéaires de Fe(II) triplement pontés par des cycles triazole (*via* les atomes N1et N2). Les ions Fe(II) sont séparés par une distance de 3,6-3,7 Å, qui dépend de l'état de spin du Fe(II).

Récemment, Urakawa et *coll.*.[92] ont rapporté la première ébauche de structure du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ déduite de l'étude de la diffraction sur poudre, couplée à la spectroscopie Raman. Les auteurs ont décrit une structure polymérique avec des interactions interchaînes courtes. Cependant, la faible qualité des spectres de diffraction sur poudre n'a pas conduit à une description très précise de la structure. Le groupe d'espace reste également discutable. Parallèlement à ce travail, Grosjean et *coll.*[93] ont également étudié ce composé par diffraction sur poudre et ont confirmé la structure polymérique. Ils ont pu, en raison de la bonne qualité des diffractogrammes, distinguer les deux ligands Htrz et trz^-. Les auteurs ont décrit deux types d'interactions interchaînes. Les premières sont des interactions directes *via* des liaisons hydrogène entre les ligands Htrz et trz^- de deux chaînes adjacentes. Les secondes sont des interactions indirectes *via* le site anionique BF_4^-, pour lesquelles des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène des ligands et les atomes de fluor de BF_4^- ont également été mises en évidence. De plus, la structure révèle l'absence de molécule d'eau dans le réseau. Ainsi, seules les interactions interchaînes seraient à l'origine de la coopérativité dans ce composé.

La première résolution structurale d'un complexe de la famille des 1,2,4-triazole a été rapportée par Grosjean et *coll.*.[94] La structure de l'état bas spin du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ a été résolue sur monocristal à basse température (120 K). Tous les ions Fe(II) à l'intérieur de la chaîne sont dans un environnement FeN6, proche d'un octaèdre parfait (la sphère de coordination présente une faible distorsion, illustrée par les faibles valeurs du paramètre $\Sigma = 15(1)°$ pour Fe1N6 et 11(1)° pour Fe2N6). La distance Fe-Fe le long de la chaîne est égale à 3,655(3) Å et correspond à la moitié du paramètre de maille. Les anions et les molécules d'eau participent à la cohésion du cristal, avec la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires : entre les molécules d'eau et les groupements NH_2 des ligands

triazole, entre les anions nitrate et les chaînes adjacentes et entre les groupements NH_2 et le cycle triazole des chaînes adjacentes le long de l'axe *b*.

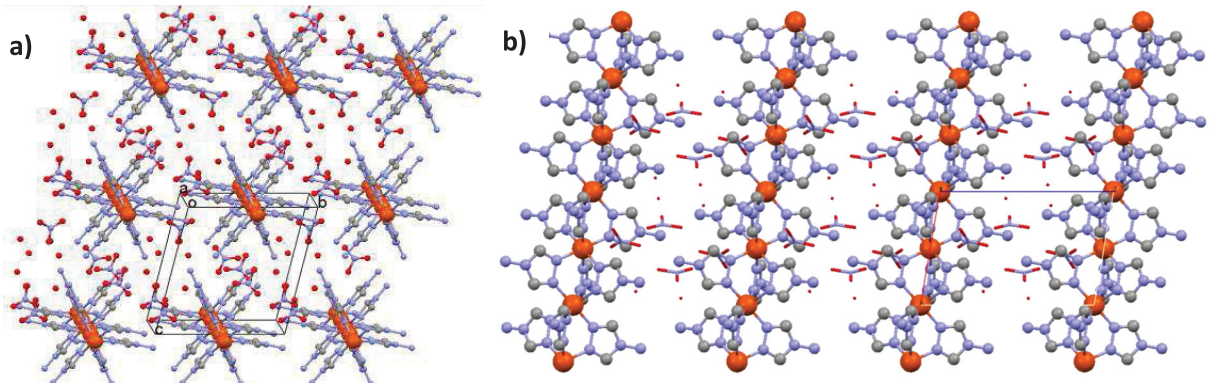


Figure I.15 : Vues des chaînes dans l'empilement cristallin dans $[Fe(NH_2Trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ **a)** le long de l'axe *b* et **b)** le long de l'axe a*. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

En conclusion, l'ensemble des études structurales confirment l'arrangement linéaire des ions Fe(II) pontés par les triazoles et le rôle primordial joué par les interactions interchaînes dans le caractère coopératif de ces matériaux.

I.2.3.2. Diversité des matériaux polymériques

Dans le but de comprendre l'influence des différents constituants sur les propriétés du matériau obtenu, de nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés différant par la nature du groupement R en position 4 du 1,2,4-triazole et/ou de l'anion et/ou le nombre de molécules d'eau (ou autre solvant organique) incorporées dans le réseau. Ces études ont également montré l'importance du solvant de synthèse, du taux de solvatation (hydratation) sur les propriétés du matériau final. Le Tableau I.3 regroupe l'ensemble des composés décrits dans la littérature, en précisant la nature du ligand, la nature de l'anion, le degré d'hydratation/solvatation *n*, l'état de spin à température ambiante *ES*, la classe de transition de spin, les températures de transition de la première montée $T_{1/2\uparrow 1}$ et du cycle stabilisé $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$, la largeur de l'hystérésis ΔT, les solvants utilisés pour la synthèse et les techniques utilisées pour mesurer les propriétés.

Dans cet ensemble de résultats, les ligands triazole sont substitués en position 4 par des groupements de nature variée et d'encombrement stérique plus ou moins important. La Figure I.16.a rassemble les différents dérivés. Globalement, nous pouvons distinguer, en fonction de la nature du substituant quatre principaux types de ligands :

- Tout d'abord, le Htrz et le NH_2trz sont les ligands de plus petites tailles, disponibles commercialement et à l'origine de la découverte de cette famille de polymères de coordination.
- Ensuite, les dérivés avec des chaînes alkyles C_nH_{2n+1}trz (n = 1 à 18), hydroxyalkyles HOC_nH_{2n}trz (n = 2 hyetrz et n = 3 hyptrz) et alkyloxy $C_nH_{2n+1}OC_2H_4$trz ont été mis en œuvre pour connaître l'influence de la longueur de la chaîne sur les propriétés.
- Puis, les divers analogues avec un groupement amido en position 4 ont, pour leur part, été synthétisés avec des substituants plus ou moins encombrants (souvent aromatiques) : depuis le formyl jusqu'au benzyl voire le 3,5-dialkoxy-benzyl et dérivés à longue chaîne alkyle.
- Enfin, quelques ligands plus originaux, dont les substituants possèdent des fonctions ester ou azo ont aussi été mis en œuvre.

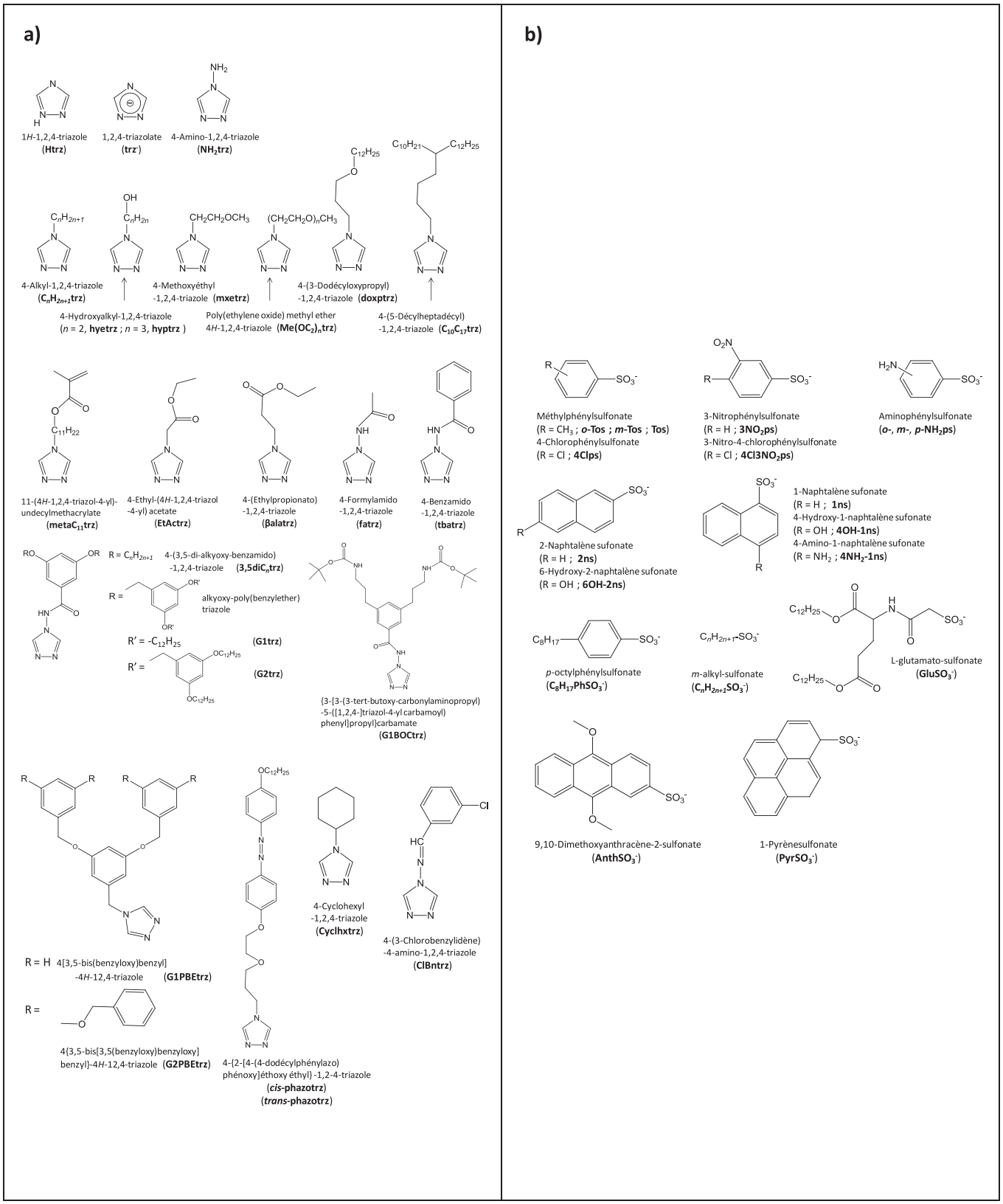


Figure I.16 : **a)** Ligands 4R-1,2,4-triazole ; **b)** Anions dérivés des sulfonates ; Les abréviations de ces molécules sont utilisées dans le Tableau I.3.

La diversité des anions est également assez étendue. En effet, les anions diffèrent par leur charge et leur nature chimique. En prenant en considération ces deux critères, nous pouvons les séparer en trois catégories :

- La première regroupe les anions monovalents purement inorganiques, tels Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, PF_6^-, NO_3^-, ClO_4^-.
- La deuxième rassemble les anions monovalents organiques, dont les principaux sont des dérivés des sulfonates ($CF_3SO_3^-$, $MeSO_3^-$, $gluSO_3^-$…), des phénylsulfonates (Tos^-, NH_2ps^- et leurs analogues ortho-, méta-, para-, $3NO_2ps$, 4Clps, $4Cl3NO_2ps$,…), des naphtalènesulfonates (1ns, 2ns, 4OH-ns, $4NH_2$-ns, …).
- Finalement, la dernière correspond majoritairement aux anions divalents : fluorés (SiF_6^{2-}, TiF_6^{2-}, SnF_6^{2-},…), sulfate SO_4^{2-} et décaborate $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Tableau I.3 : Systèmes $[Fe(Rtrz)_3](Anion)_x.nH_2O$ reportés dans la littérature avec leurs caractéristiques : l'état de spin (ES) à température ambiante (BS, HS, intermédiaire), le type de transition de spin (décrit dans le *Chapitre I.2.3.3*), les températures de transition $T_{1/2}$ dont $T_{1/2\uparrow1}$: température de transition lors de la première montée, les solvants utilisés lors de la synthèse et la technique de caractérisation utilisée pour mesurer les propriétés ;
* Valeur obtenue lors de la première montée en température entre 77 et 400 K ; # Molécule méthanol

Ligand	Anion	*n*	ES	Type de TS	$T_{1/2\uparrow1}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT (K)	Solvant	Technique Caract.	Réf.
$(Htrz)_2/trz$	BF_4^-	0	BS	1		346-349	378-380	32	H_2O	ATD	[78]
		0	BS	1		290	330	40	-	Opt.	[79]
		0	BS	1		349	391	42	-	Opt./Magn.	[79]
		0	BS	1		351	385	34	H_2O	Magn.	[95]
		0	BS	1		341	371	30	H_2O	Magn.	[95]
		0	BS	1		345	385	40	H_2O/EtOH	Magn.	[96]
		0	BS	4	370	325	345	20	MeOH	Magn.	[96]
	ClO_4^-	0	BS	2		339	360	21	H_2O	Magn.	[95]
		0	BS	3		280	280	0	Acétone	Magn.	[95]
		1	BS	2		341	358	17	H_2O	Magn.	[95]
	PF_6^-	0-1	HS	2		242-269	249-287	7-18	H_2O	Magn.	[95]
		0	HS	2		269	279	10	H_2O	Magn.	[95]
Htrz	BF_4^-	0	BS	2		370	397	27	H_2O/EtOH	Magn.	[97]
		1	BS	2	α	323	345	22	MeOH	Magn.	[96]
		0	HS	2	β	276	282	6	MeOH	Magn.	[96]
	Cl^-	1,5	BS	2		297	313	16	H_2O/EtOH	Magn.	[98]
		0	BS	2-4		297	337	40	*Ap. déshyd.*	Magn.	[98]
	ClO_4^-	1	BS	2		315	320	5	H_2O/EtOH	Magn.	[97]
		0	HS	2		263	266	3	*Ap. déshyd.*	Magn.	[97]
		0	BS	2		262	268	5	MeOH	Magn.	[99]
		x	BS	2		296	313	17	*Contact H_2O*	Magn.	[99]
	NO_3^-	0	BS	2		345	355	10	H_2O/EtOH	Magn.	[100]
	$B_{10}H_{10}^{2-}$	1	HS	*Incompl.*		233	246	13	H_2O	Magn.	[101]
	SiF_6^{2-}	1	*ES int.*				≈ 380		H_2O/EtOH	Magn.	[102]
NH_2trz	BF_4^-	0	BS	1-2		307	335	28	H_2O/EtOH	Magn.	[97]
		0	HS	*Incompl.*		248	255	7	Non Rens.	Magn.	[79]
	Br^-	0	BS	2		302	312	10	EtOH	Magn.	[97]
		1	BS	2		284	302	18	EtOH	Magn.	[97]
		1	BS	-		279	307	28	Non Rens.	Magn.	[79]
		1	BS	-		-	-	-	H_2O/EtOH	-	[103]
		0	BS	2		318	328	10	*Ap. déshyd.*	Magn.	
	Cl^-	1	BS	2		343	355	12	H_2O/EtOH	Magn.	[100]
			BS	4	355	300	302*(part.)*		H_2O/EtOH	Magn.	
		2	BS	2		306	315	9	H_2O/EtOH	Magn.	[98]
		0		2		340	355	15	*Ap .déshyd.*	Magn.	
	I^-	0	HS	2		260-278	270-280	2-10	H_2O/EtOH	Magn.	[104]
	NO_3^-	0	BS	1		310	342	32	H_2O/EtOH	Magn.	[100]
		0	BS	1		313	348	35	Non rens.	Magn.	[105]
	ClO_4^-	0	HS	3		210	210	0	H_2O/EtOH	Magn.	[97]
		0	HS	3		130	130	0	Non. Rens.	Magn.	[99]
		0	HS	3		165	165	0	H_2O/EtOH	Magn.	[103]
	SO_4^{2-}	0	BS	2		335,5	342,6	7,1	H_2O	Mössbauer	[106]
		1	BS	1		319	346	27	H_2O/EtOH	Magn.	[98]
		0	BS	1		323	355	32	*Ap. déshyd.*		
	$MeSO_3^-$	0	*ES int.*	2		291-295	298-299	4-8	Ethanol	Mössbauer	[107]
		1	*ES int.*	2		269	295	26	Eau	Mössbauer	[107]
		2	HS	1-2		258	298	40	MeOH	Magn.	[108]
	$C_nH_{2n+1}SO_3^-$ *2<n<9*	2	BS	2		300-340	318-350	5-20	MeOH	Magn.	[108]

Ligand	Anion	*n*	ES	Classe de TS	$T_{1/2\uparrow 1}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT (K)	Solvant	Technique Caract.	Réf.
NH_2trz	*o*-Tos	2	BS	1-2		250	330	80	H_2O	Magn.	[109]
	m-Tos	1,5	BS	3		319	319		H_2O	Magn.	[109]
	Tos	1,5	BS	-		295	320/350		H_2O	Magn.	[109]
	Tos	2	BS	4	361	279	296	17	MeOH	Opt.	[110]
	o-NH_2ps	2	BS	2		332	341	9	H_2O/MeOH	Magn.	[111]
	m-NH_2ps	2	BS	1		305	331	26	H_2O/MeOH	Magn.	[111]
	p-NH_2ps	2	HS	-		290/230 *2 étapes*	240/310 *2 étapes*		H_2O/MeOH	Magn.	[111]
	1ns	2	BS	4	330	229	235	6	MeOH	Opt.	[112]
	4OH-1ns	2	BS	4	332	230	240	10	MeOH	Opt.	[112]
	4NH_2-1ns	2	BS	4	340	225	235	10	MeOH	Opt.	[112]
	2ns	2	BS	4	340	283	297	14	MeOH	Opt.	[112]
	6OH-2ns	2	BS	4	334	265	270	5	MeOH	Opt.	[112]
	TiF_6^{2-}	0,5	HS	2		194	200	6	MeOH	Magn.	[113]
		1	HS	2		189	196	7	EtOH	Magn.	
	SnF_6^{2-}	0,5	HS	*Incompl.*		211	225	14	MeOH	Magn.	[113]
		1	HS	2		226	242	16	EtOH	Magn.	
	ZrF_6^{2-}	0	HS	2		214	238	24	EtOH	Magn.	[113]
		0,5	HS	2		208	226	14	MeOH	Magn.	
	GeF_6^{2-}	0,5	HS	3		204	205	1	EtOH	Magn.	[113]
		1	HS	3		209	211	2	MeOH	Magn.	
	TaF_7^{2-}	2,5	HS	3		172	174	2	EtOH	Magn.	[113]
		3	HS	2		176	184	8	MeOH	Magn.	
	SiF_6^{2-}	0	HS	2		241	254,5	13,5	H_2O/EtOH	Magn.	[102]
	$B_{10}H_{10}^{2-}$	1	HS			-	-	-	H_2O	Magn.	[101]
	$gluSO_3^-$	2	*ES int.*	2		280	285	5	MeOH	Magn.	[114]
Metrz (CH_3trz)	BF_4^-	0,5	HS	2		247	254	7	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	ClO_4^-	0,5	HS	3		226	228	2	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Cl^-	3	*ES int.*	1		325	385	60	Non rens.	Magn.	[65]
Ettrz (C_2H_5trz)	BF_4^-	3	HS	2		231	249	18	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Br^-	2	BS	2		314	327	13	H_2O/EtOH	Magn.	[116]
		0	HS	3		275	275	0	*Ap. déshyd.*	Magn.	[116]
	Cl^-	3	*ES int.*	1-3		305	365	60	Non rens.	Magn.	[65]
	NO_3^-	1	HS	2		218	230	12	H_2O/EtOH	Magn.	[116]
		0	HS	2		221	232	11	*Ap. déshyd.*	Magn.	[116]
	ClO_4^-	2	HS	1-2		201	230	29	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		1	HS	3		208	215	7	H_2O/EtOH	Magn.	[116]
		0	HS	3		133	155	22	*Ap. déshyd.*	Magn.	[116]
Prtrz (C_3H_7trz)	BF_4^-	3	HS	2		219	223	4	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Br^-	4	HS	2		247	252	5	H_2O/iPrOH	Magn.	[117]
		0	HS	*Incompl.*		285	290	5	*Ap. déshyd.*	Magn.	[117]
	Cl^-	3	*ES int.*	2		325	340	10	Non rens.	Magn.	[65]
	NO_3^-	1	HS	2		215	225	10	H_2O/EtOH	Magn.	[116]
		0	HS	3		216	220	4	*Ap. déshyd.*	Magn.	[116]
	ClO_4^-	0,5	HS	3		145	145	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		0	HS	3		149	149	0	*Ap. déshyd.*	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		195	195	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		5	HS	2		202	207	5	H_2O/iPrOH	Magn.	[117]
		0	HS	*Incompl.*		128	140	12	*Ap. déshyd.*	Magn.	[117]
	ReO_4^-	0	HS	*Incompl.*		244	250	6	H_2O	Magn.	[118]
iPrtrz	BF_4^-	5	HS	3		140	150	10	H_2O	Opt.	[119]
C_4H_9trz	BF_4^-	1	HS	2		214	225	11	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	BF_4^-	2	HS	3		208	210	2	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
	Cl^-	3	*ES int.*	3		336	345	9	Non rens.	Magn.	[65]
	ClO_4^-	1	HS	2		166	176	10	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	2		206	217	11	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Tos^-	2	*ES int.*	4	360	310	325	15	H_2O/EtOH	Magn.	[115]

Ligand	Anion	*n*	ES	Classe de TS	$T_{1/2\uparrow 1}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT (K)	Solvant	Technique Caract.	Réf.
C_5H_{11}trz	BF_4^-	2	HS	3		196	201	5	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	ClO_4^-	2	HS	3		170	170	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	2		225	228	3	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	2		223	227	4	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
	Tos^-	2	BS	2		309	312	3	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
C_6H_{13}trz	BF_4^-	2	HS	3		195	195	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	ClO_4^-	3	HS	3		180	185	5	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	2		225	238	13	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Tos^-	2	BS	4	360	305	315	10	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
C_7H_{15}trz	BF_4^-	2	HS	3		221	223	2	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		1	HS	2		233	243	10	MeOH	Magn.	[121]
	Br^-	1	HS	2		330	332	2	MeOH	Magn.	[121]
	ClO_4^-	2	HS	3		185	185	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		1	HS	3		227	235	8	MeOH	Magn.	[121]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		212	212	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Tos^-	2	BS	2		334	337	3	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		x	BS	4	326	300	311	11	H_2O/EtOH	Magn.	[122]
C_8H_{17}trz	BF_4^-	2	HS	3		205	205	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	ClO_4^-	3	HS	3		235	237	2	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		210	210	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Tos^-	2	ES int	4	360	286	305	19	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
$C_{10}H_{21}$trz	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		212	212	0	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
$C_{13}H_{27}$trz	BF_4^-	2	HS	3		195	195	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	ClO_4^-	2	HS	3		165	165	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		236	236	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Tos^-	2	ES int.	2		288	296	8	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
$C_{16}H_{33}$trz	BF_4^-	2	HS	3		190	190	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	ClO_4^-	2	HS	3		215	215	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		230	230	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Tos^-	2	BS	4	360	315	321	6	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
$C_{18}H_{37}$trz	BF_4^-	2	HS	3		180	180	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
	Cl^-	1	BS	2		354	357	3	H_2O/EtOH	Magn.	[124]
	ClO_4^-	3	HS	3		180	180	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		x	HS	3		180	180	0	EtOH	Magn.	[123]
	$CF_3SO_3^-$	2	HS	3		222	222	0	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		x	HS	3		250	250	0	H_2O	Mössb.	[123]
	Tos^-	2	BS	2		310	318	8	H_2O/EtOH	Magn.	[115]
		x	BS	2		310	318	8	EtOH	IR	[123]
	$C_8H_{17}SO_3^-$	1	HS	3		278	278	0	H_2O/EtOH	Magn.	[124]
	$C_8H_{17}PhSO_3^-$	1	HS	3		244	244	0	H_2O/EtOH	Magn.	[124]
	NO_3^-	1	HS	3		270	270	0	H_2O/EtOH	Magn.	[125]
	SiF_6^{2-}	*x*	BS	2		295	310	15	EtOH	Magn.	[123]
metaC$_{11}$trz	BF_4^-		HS	3		175	175	0	THF	Magn.	[126]
3,5diC$_n$trz											
n = 8	ClO_4^-	0	ES *int.*	*Incompl.*		≈ 270	≈ 270	0	THF	Magn.	[127]
12		0	ES *int.*	*Incompl.*		275	275	0	THF	Magn.	[127]
16		0	ES *int*	*Incompl.*		305	310	5	THF	Magn	[127]
n = 4	BF_4^-	1/0	HS	3		270/240	270/240	0/0	MeOH	Magn.	[128]
6		1/0	HS	3		210/150	210/150	0/0	MeOH	Magn.	[128]
8		1/0	HS	*Incompl.*		260/160	260/160	0/0	MeOH	Magn.	[128]
10		1/0	HS	*Incompl.*		265/155	265/155	0/0	MeOH	Magn.	[128]
12		1/0	HS	*Incompl.*		265/155	265/155	0/0	MeOH	Magn.	[128]
n = 4	$CF_3SO_3^-$	0,5/0	BS	2/3		295/225	295/225	0/0	MeOH	Magn.	[128]
6		0,5/0	BS	2		305/295	305/295	0/0	MeOH	Magn.	[128]
8		0,5/0	BS	3		310/305	310/305	0/0	MeOH	Magn.	[128]
10		0,5/0	BS	3		310/310	310/310	0/0	MeOH	Magn.	[128]
12		0,5/0	BS	3		325/315	325/315	0/0	MeOH	Magn.	[128]

Ligand	Anion	*n*	ES	Classe de TS	$T_{1/2\uparrow 1}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT (K)	Solvant	Technique Caract.	Réf.
3,5di$C_n$trz											
n = 8	Tos^-	1/0	BS	3	340	*Incompl.*	*Incompl.*	-	MeOH	Magn.	[129]
10		1/0	BS	3	330	*Incompl.*	*Incompl.*	-	MeOH	Magn.	[129]
12		1/0	BS	3	340	*Incompl.*	*Incompl.*	-	MeOH	Magn.	[129]
n = 12	$MeSO_3^-$	2	BS	3	335	-	-	-	MeOH/THF	Magn.	[130]
n = 12	$C_mH_{m+1}SO_3^-$ (m=1,8,12,16)	-	BS	3		330	330	0	MeOH	Magn. ds dodécane	[131]
$C_{10}C_{17}$trz	ClO_4^-	2	HS	2		248	250	2	$MeOH/CHCl_3$	Magn.	[132]
G_1trz	$MeSO_3^-$	2	BS	3	315	-	-	-	MeOH/THF	Magn.	[130]
	BF_4^-	*x*	HS	-		HS	HS	-	MeOH/THF	Magn.	[133]
	$CF_3SO_3^-$	*x*	ES *int.*	4	315	*Incompl.*	*Incompl.*	-	MeOH/THF	Magn.	[133]
	Tos^-	*x*	BS	4	330	*Incompl.*	*Incompl.*	-	MeOH/THF	Magn.	[133]
G_2trz	$MeSO_3^-$	2	ES *int.*	3	300	-	-	-	MeOH/THF	Magn.	[130]
G_1PBEtrz	$CF_3SO_3^-$	1	HS	-		HS	HS	-	MeOH	Magn.	[134]
	Tos^-	4	HS	-		HS	*Incompl.*	-	MeOH	Magn.	[134]
G_2PBEtrz	$CF_3SO_3^-$	4,3	HS	-		HS	HS	-	MeOH	Magn.	[134]
	Tos^-	2,9	HS	-		HS	HS	-	MeOH	Magn.	[134]
G_1BOCtrz	$CF_3SO_3^-$	*x*	HS	-		HS	HS	-	MeOH/THF	Magn.	[133]
	Tos^-	*x*	ES *int.*	4	280	*Incompl.*	*Incompl.*	-	MeOH/THF	Magn.	[133]
Cyclhxtrz	BF_4^-	2	HS	3		190	190	0	H_2O	Opt.	[119]
ClBntrz	BF_4^-	0	HS	3		180	192	12	MeOH	Opt.	[135]
hyetrz	BF_4^-	2	HS	2/4	260*	215	225	10	MeOH	Opt.	[136]
	Br^-	3	BS	4	312	285	294	9	MeOH	Opt.	[136]
	Cl^-	3	BS	4	364	301	314	13	MeOH	Opt.	[136]
	I^-	1	BS	2	285*	285	297	12	EtOH	Opt.	[136]
	NO_3^-	2	BS	4	355	298	315	17	EtOH	Opt.	[136]
	ClO_4^-	2	HS	2	249*	245	255	10	MeOH	Opt.	[136]
	PF_6^-	2	HS	4	322	195	205	10	EtOH	Opt.	[136]
	$3NO_2ps$	3	BS	4	370	100	115	5	MeOH	Opt.	[137]
	$gluSO_3^-$	2	HS	3		170	170	0	MeOH	Magn.	[114]
hyptrz	4Clps	1	HS	2		178	183	5	MeOH	Magn.	[138]
	$4Cl3NO_2ps$	2	HS	*Incompl.*		120	168	48	MeOH	Magn.	[85]
mxetrz	BF_4^-	2	HS	2		240	244	4	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
	NO_3^-	2	HS	2		276	283	7	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
	ClO_4^-	2	HS	2		247	251	4	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
	$CF_3SO_3^-$	2/3	HS	2		224	230	6	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
	Tos^-	2	BS	4	315	270	282	12	H_2O/EtOH	Magn.	[120]
$Me(OC_2)_n$trz	$3NO_2ps$	0	HS	3		255	255	0	*Pas de solv.*	Magn.	[139]
phazotrz	BF_4^-	1	HS	*Incompl.*		160	160	0	DMF	Magn.	[140]
doxptrz	Cl^-	0	BS	*Incompl.*		283	283	0	MeOH	Magn.	[141]
	$AnthSO_3^-$	*x*	ES *int.*	4	300	260	260	0	MeOH	Magn.	[142]
	$Pyr\text{-}SO_3^-$	*x*	ES *int.*	*Incompl.*	300	260	260	0	MeOH	Magn.	[142]
EtActrz	ClO_4^-	1#	HS	2/3		263	273	10	MeOH	Mössbauer	[143]
		0	HS	2		293	298	5	MeOH	Mössbauer	[143]
βalatrz	$CF_3SO_3^-$	0,5	HS	2		228	232	4	MeOH	Magn.	[144]
		0	HS	2		248	252	4	*Ap.déshyd.*	Magn.	[144]
fatrz	BF_4^-	2	HS	3		283	283	0	H_2O	Magn.	[145]
	NO_3^-	1	BS	4	322	297	307	10	H_2O	Magn.	[145]
	$CF_3SO_3^-$	3	HS	2		274	276	2	H_2O	Magn.	[145]
		0	HS	3		220	225	5	*Ap.déshyd.*		
	Tos^-	3	BS	4	325	263	268	5	H_2O		[145]
tbatrz	BF_4^-	3	HS	2		250	258	8	MeOH	Magn.	[146]
		0	HS	3		Env.140	Env.140	0	*Ap.déshyd.*		
	$CF_3SO_3^-$	2	BS	*2 étapes*			335/390	-	MeOH	Magn.	[146]
		0	HS	2		284	309	25	*Ap.déshyd.*		
	Tos^-	3	HS	2		226	238	12	MeOH	Magn.	[146]
		0	HS	-		HS	HS	-	*Ap.déshyd.*		

I.2.3.3. Différents types de transition

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, le phénomène de transition de spin dans des complexes de Fe(II) octaédriques correspond à une transition entre un état singulet diamagnétique $^1A_1$ (BS, S = 0), et un état triplet paramagnétique $^5T_2$ (HS, S = 2). La transition de spin thermique à l'état solide est alors représentée par un graphe $\chi_M T = f(T)$ avec χ_M la susceptibilité magnétique molaire. La transition BS → HS se traduit par une courbe qui évolue des valeurs proches de 0 à basse température jusqu'à 3 - 3,5 $cm^3.K.mol^{-1}$ à plus haute température. La température à la moitié de la transition est notée $T_{1/2}$. La forme de ces courbes dépend fortement de la manière à laquelle la transition électronique moléculaire et son changement de volume associé (les longueurs des liaisons Fe-N augmentent de 10 % entre les états BS et HS) se propagent à travers les interactions intermoléculaires.

Par ailleurs, la transition de spin BS → HS est associée à un changement de couleur, de rose/violet à blanc. Le ligand triazole n'absorbe pas dans le visible, ce changement de couleur est uniquement due à la transition d-d centrée sur le métal. En effet, dans l'état BS, la transition d-d se situe vers 520 nm, provoquant l'apparition d'une bande d'absorption : le composé apparaît rose/violet. A titre d'exemple, la Figure I.17 présente le spectre d'absorption du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ dans l'état BS.[79] Dans l'état HS, la bande vers 520 nm, correspondant à la transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, disparaît tandis qu'une autre, correspondant à la transition $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, apparaît vers 850 nm, en dehors du spectre du visible : le composé apparaît blanc. Tous les composés $[Fe(Rtrz)_3]_2(A)_2$ montrent cet effet thermochrome. Ce thermochromisme peut être suivi par mesure de réflectivité.[75,147]

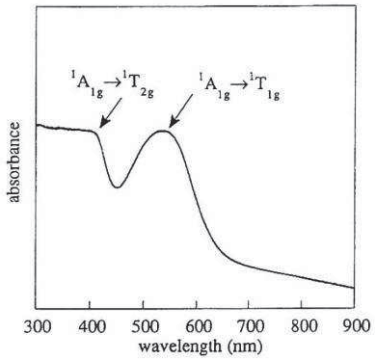


Figure I.17 : Spectre d'absorption du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ à température ambiante. Les ions Fe(II) se trouvent dans l'état BS[79]

Ces deux techniques (mesures de susceptibilité magnétique et de réflectivité optique) sont les plus couramment utilisées pour caractériser les propriétés de commutation de ces matériaux polymériques en fonction de la température.

Grâce à l'ensemble des données disponibles dans la littérature, il est possible de distinguer quatre classes de matériaux, selon la forme de la transition.[60,148] La Figure I.18 représente chacune de ces classes au travers d'un composé choisi.

- La classe 1 se rapporte à des matériaux présentant des transitions extrêmement abruptes, sur quelques kelvins, et des hystérésis bien définies et reproductibles (Figure I.18.a). Jusqu'à présent, ce type de comportement n'a été observé que dans les cas de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ anhydre. L'obtention récente des structures[94] permet d'affirmer que ce comportement peut être attribué à l'existence d'un réseau 3D d'interactions interchaînes.
- La classe 2 correspond aux composés avec des transitions plus graduelles, sur 10 à 30 K et une hystérésis plus étroite, qui peut atteindre 20 K (Figure I.18.b). Le caractère coopératif de la transition est toujours présent. Ce type de courbe est rencontré pour la plupart des composés $[Fe(Rtrz)_3]X_2$, sauf dans les cas où R est un groupement encombrant et X^- un anion sulfonate. De telles hystérésis peuvent

être raisonnablement être attribuées à la présence systématique d'une coopérativité intrachaîne forte *via* les connections covalentes Fe-N-N-Fe, couplée à des interactions interchaînes faibles.

- La classe 3 comprend les complexes avec des transitions plus graduelles, qui s'étalent entre 30 et plus de 100 K (Figure I.18.c). Ce comportement est généralement observé lorsque des substituants R très encombrants. Une hystérésis étroite peut être détectée, provenant de chaînes de coordination isolées.
- La classe 4 regroupe les matériaux à hystérésis dite apparente. Une première transition apparaît à des températures très supérieures aux suivantes (Figure I.18.d). A basse température, il est possible d'observer une hystérésis étroite ou une transition graduelle, dans le cas où le substituant R est très encombrant. Dans ces composés, la transition de l'état BS vers HS est gouvernée par le phénomène de déshydratation au-dessus de la température ambiante. Le matériau déshydraté présente alors des transitions plus graduelles à des températures plus basses. Dans la plupart des cas, le matériau est hygroscopique, il se réhydrate spontanément en quelques minutes ou quelques heures et redonne le matériau originel. Le comportement présenté sur la Figure I.18.d est représentatif de la plupart des composés avec un anion sulfonate, la déshydratation apparaît de façon abrupte entre 325 et 370 K.

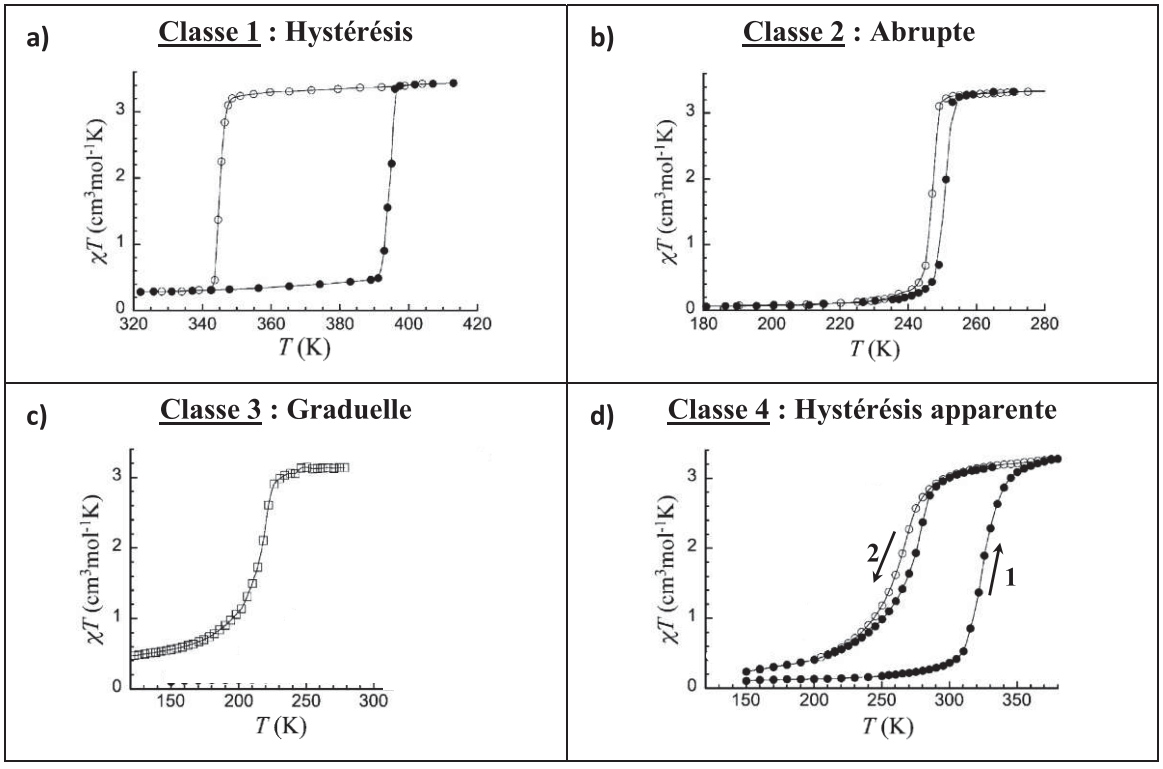


Figure I.18 : Les quatre types de transition de spin dans les systèmes à transition de spin à base de triazole : **a)** Hystérésis : exemple du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ [96] , **b)** Abrupte : exemple du $[Fe(CH_3OC_2H_4trz)_3](ClO_4)_2$ [120]; **c)** Graduelle $[Fe(C_8H_{18}trz)_3](BF_4)_2$ [115]; **d)** Hystérésis apparente : exemple du $[Fe(HCONHtrz)_3](Tos)_2$.[145] Les symboles • et o représentent respectivement les modes chauffage et refroidissement.

Enfin, un paramagnétisme résiduel relativement important est souvent présent à basse température. Or, par analogie avec les composés trinucléaires, les ions Fe^{2+} terminaux peuvent être monocoordinés à un cycle triazole et/ou à des molécules de solvant et possèdent des sphères de coordination différentes du Fe(II) central. Ceci a pour conséquence l'existence d'un état fondamental HS. Ainsi, le paramagnétisme résiduel observé pour les polymères 1D peut être expliqué par l'existence de chaînes plus courtes et de fractions relatives plus élevées d'ions Fe(II) HS au bout des chaînes.

I.2.3.4. Modulation des propriétés

Au travers des données de la littérature, nous avons montré la grande diversité des matériaux tant du point de vue de leur composition que des propriétés. Concernant les propriétés, l'un des enjeux pour les chimistes est d'être capable, en jouant sur la nature des réactifs, de déplacer les températures de transition « à la demande», voire à la température ambiante. Or, il est connu qu'une petite modification sur le ligand et/ou sur l'anion entraîne une variation de la force du champ de ligand autour de l'ion Fe(II). Cette variation a pour conséquence une modulation de la température et/ou du caractère coopératif de la transition de spin (présence et largeur d'hystérésis).

Concernant le ligand, la modification possible est celle de la nature du groupement R. Les ligands utilisés jusqu'à présent ont des compositions similaires pour la partie la plus proche de l'atome N4 du ligand triazole, avec par exemple soit un groupement CH_2, soit un groupement NH. Il est possible de faire varier la nature et/ou l'encombrement du groupement lié au CH_2 ou au NH. A titre d'exemple, pour la série $[Fe(C_{2n}H_{2n+1}trz)_3](BF_4)_2$, où $C_{2n}H_{2n+1}trz$ est un dérivé 4-alkyl-1,2,4-triazole, Roubeau et *coll.*[115] ont observé que les températures diminuent avec l'allongement de la chaîne alkyle, de 250 K pour $[Fe(CH_3trz)_3](BF_4)_2$ à 180 K pour $[Fe(C_{18}H_{37}trz)_3](BF_4)_2$ (Figure I.19.a).

A propos de l'anion, il a également été envisagé de jouer sur sa nature et/ou sur son volume. Ainsi, il a été observé pour un même substituant R que la température de transition de spin diminue lorsque la taille de l'anion augmente. Cette évolution a été bien établie dans le cas des anions sphériques, avec une relation quasi-linéaire de $T_{1/2}$ avec le volume de l'anion. A titre d'illustration, la Figure I.19.b. présente l'évolution des températures de transition pour la série $[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ (avec $X^- = Cl^-$, NO_3^-, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^- et PF_6^-). La même tendance a été rapportée par Garcia et *coll.*[136] pour la série $[Fe(hyetrz)_3]X_2$.

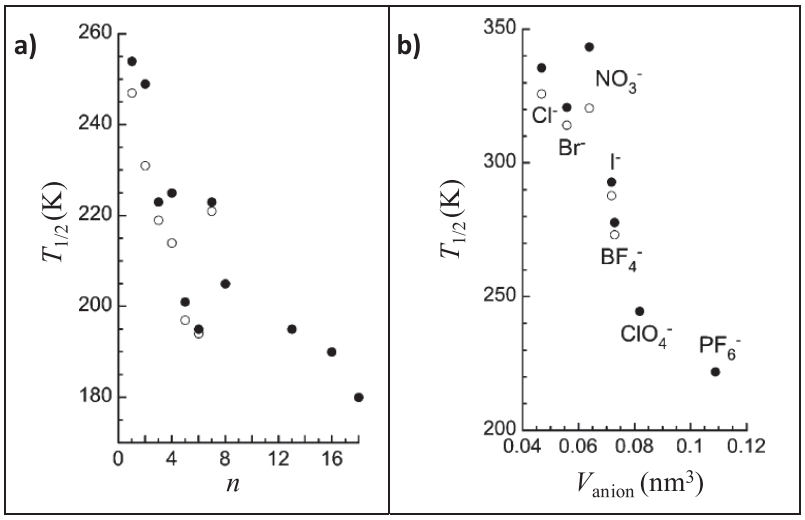


Figure I.19 : **a)** Variation de $T_{1/2}$ en fonction du volume des anions sphériques A pour la série $[Fe(NH_2trz)_3](A)_2$; **b)** Variation de $T_{1/2}$ en fonction de la longueur de la chaîne alkyle *n* pour $[Fe(C_ntrz)_3](BF_4)_2$ [115].
Les symboles ● / ○ représentent les températures de transition en mode chauffage/refroidissement

Enfin, une autre voie possible pour modifier légèrement la composition chimique d'un matériau est de former des composés $[Fe(Rtrz)_3](A)_x$ à partir de mélanges de ligands Rtrz ou d'anion A. L'obtention de tels « alliages moléculaires » permet d'accéder à de nouveaux matériaux avec des températures de transition intermédiaires. Cette démarche, décrite par Kahn et *coll.*,[149] a été mise en œuvre pour la série de $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2.2H_2O$ dans le but de centrer le cycle d'hystérésis sur la température ambiante. La Figure I.20 représente l'évolution linéaire des températures de transition en fonction de la composition. Cependant, les valeurs des températures de transition ne varient pas toujours linéairement avec *x*. Ceci semble dépendre fortement de la nature de l'anion, à l'exemple de la série $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](NO_3)_2.H_2O$, étudiée par Shakirova et *coll.*[150] Cette approche, peu développée jusqu'à présent, sera abordée dans la Partie 3 de ce manuscrit.

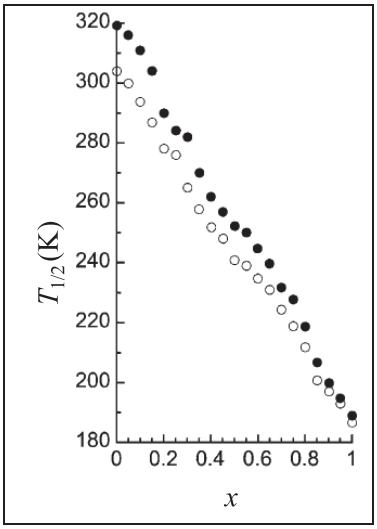


Figure I.20 : Variation de $T_{1/2}$ en fonction de la composition x pour les alliages $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2.2H_2O$.
Les symboles ● / ○ représentent les températures de transition en mode chauffage/refroidissement

I.2.4. Mise en forme : du complexe polymérique au dispositif

En raison de leurs propriétés proches de la température ambiante, les matériaux polymériques à transition de spin présentent de nombreuses potentialités en termes d'application. Depuis une dizaine d'années, des efforts ont été dédiés à la mise en forme de ces matériaux, avec l'objectif de les utiliser dans des dispositifs. Pour cela, de nombreuses études ont porté sur la réduction de la taille pour obtenir des nanoparticules, l'auto-assemblage de ces matériaux moléculaires pour accéder à de nouvelles structurations. Par ailleurs, l'incorporation de ces matériaux dans des matrices ont conduit à de nouveaux matériaux composites et à la fabrication de dispositifs. Enfin, plus récemment, des nouvelles propriétés ont été prises en compte, dans le but d'aboutir à des matériaux avec de nouvelles applications.

I.2.4.1. Nanoparticules à transition de spin

Envisager l'utilisation de cette famille de matériaux dans de nouveaux dispositifs miniaturisés passe par l'obtention de nanoparticules. La technique de synthèse en milieu micellaire a été utilisée avec succès pour confiner la croissance du matériau moléculaire et ainsi contrôler la taille des particules. Cette voie de synthèse a été décrite pour la première fois en 2004 pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ par Létard et *coll.*.[151] L'utilisation d'un tensioactif neutre lors de la synthèse en milieu micellaire inverse a conduit à des particules de tailles comprises entre 60 et 200 nm, présentant une hystérésis autour de la température ambiante. Cette méthode a ensuite été appliquée à l'ensemble des polymères à transition de spin à base de Fe(II) et a fait l'objet d'un brevet étendu à l'international.[81a] Depuis, d'autres équipes étudient la mise en œuvre de systèmes micellaires différents, l'influence du rapport tensioactif/eau sur les morphologies et les propriétés. Les principaux matériaux synthétisés en milieu micellaire ont été $[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ (avec X^- : Br^-, Cl^-, BF_4^-, Tos^-), $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, $[Fe(C_7H_{15}trz)_3](Tos)_2$.

Dans le groupe Sciences Moléculaires (ICMCB) l'élaboration des nanoparticules à TS a fait l'objet des thèses de Thibaut Forestier (2005-2008)[152] et de Céline Etrillard (2008-2011).[153] Thibaut Forestier s'est intéressé au matériau $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ et a examiné l'influence de la taille des particules sur les propriétés (Figure I.21).[154] Ainsi, en faisant varier le rapport massique tensioactif/eau, il est possible d'obtenir des nanoparticules de tailles différentes, allant du µm à 30 nm. L'étude des propriétés a montré que lorsque la taille des particules diminue, les transitions deviennent

graduelles et sont décalées vers les basses températures avec une diminution de la largeur de l'hystérésis. Celle-ci tend à disparaître pour les particules de taille inférieure à 50 nm. Céline Etrillard,[153] au cours de sa thèse, a étendu cette étude à divers matériaux $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, $[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, BF_4^-$), en mettant en œuvre une émulsion formée de Tergitol NP9/H_2O. Elle a montré la possibilité d'accéder à des objets de forme et de taille différentes en jouant sur les paramètres de synthèse. Elle a également essayé de dégager des tendances quant à l'influence de la morphologie sur les propriétés.

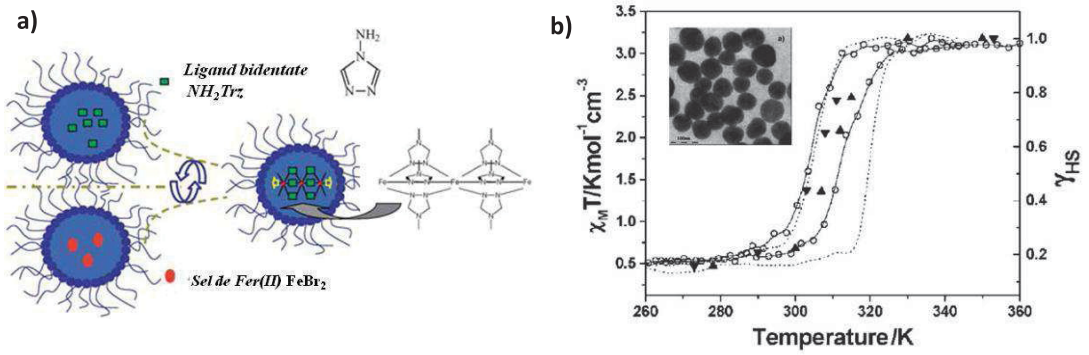


Figure I.21 : **a)** Représentation schématique de la voie de synthèse des nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$; **b)** Propriétés magnétiques $\chi_M T=f(T)$ de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O.0{,}03$(tensioactif) pour les nanoparticules (–) et pour les particules macroscopiques (---) obtenues par synthèse traditionnelle (les triangles noirs montrent le suivi de la TS par spectroscopie Raman (à 244 cm^{-1}), *en encart* : Image MET de ces nanoparticules.[154a]

L'équipe de Bousseksou[155,156] s'est intéressé à l'obtention de nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$, En utilisant le système eau-éthanol/n-octane/AOT, les auteurs rapportent l'obtention de nanoparticules de 4 nm[155] ou 10 nm[156] de diamètre, qui présentent les propriétés de transition de spin. Par ailleurs, la mise en œuvre du système eau-méthanol/alcool secondaire éthoxylé (tensioactif neutre Tergitol 15-S-3) leur a permis d'aboutir à des nanoparticules de taille de 3-4 nm (caractérisées *in situ* dans la microémulsion) à 100-200 nm (après précipitation).[157] Les auteurs décrivent aussi la possibilité, en jouant sur la composition des microémulsions utilisées, de moduler la taille des particules en suspension, entre 4 et 40 nm. Les mesures magnétiques révèlent à chaque fois la présence de la transition de spin vers 295 K. Il est également mentionné qu'un traitement thermique des suspensions colloïdales conduit à la transformation des particules en structures fibreuses (de quelques µm de long et de 10 nm à 1µm de diamètre) emprisonnées dans un gel (Figure I.22).

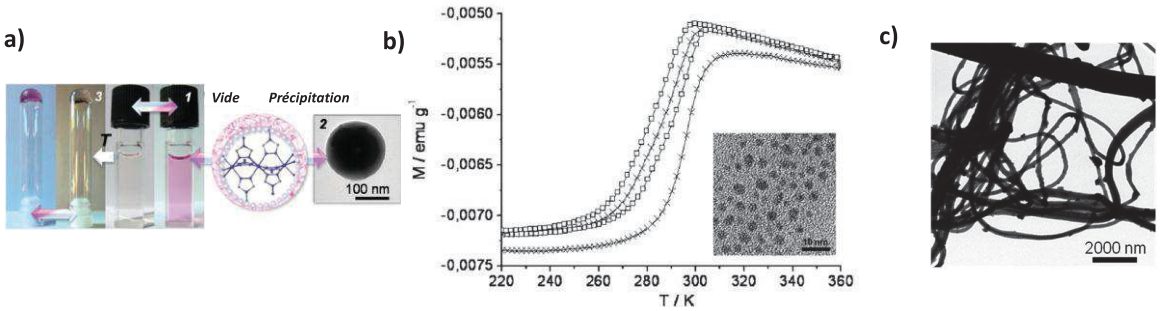


Figure I.22 : **a)** Représentation schématique montrant la procédure de préparation des nanoparticules à TS de $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$: **1** - suspension collïdale ; **2** - solide nanocristallin obtenu après évaporation à pression réduite du solvant ou précipitation ; 3 – gel transparent à TS obtenu après traitement thermique de **1** ; **b)** Propriétés magnétiques de **1** ; **c)** Clichés MET (cryo-microtomie) des structures fibreuses (diamètre : 100 nm à 1µm / longueur : quelques µm) résultant du traitement thermique de **1**.[157]

Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ a également été largement étudié. En 2007, Coronado et *coll.*[158] ont décrit l'obtention de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ de tailles voisines de 10 nm, grâce à l'utilisation d'un tensioactif ionique, le dioctylsulfosuccinate de sodium (ou NaAOT), en présence d'octane. Les propriétés magnétiques mesurées sur le résidu solide (issu de l'évaporation du solvant de l'émulsion) sont similaires à celle du matériau macroscopique, avec conservation du caractère abrupt des transitions et de l'hystérésis (Figure I.23). Les auteurs ont par la suite décrit, en jouant sur le taux de tensioactif, la possibilité d'obtenir différentes tailles de particules de 35 à 6 nm tout conservant une hystérésis de largeur honorable de 40 K, voire 30 K pour les tailles les plus faibles.[159] Appliquée à d'autres composés de la série $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$, cette technique de synthèse conduit à des nanoparticules de taille comprise entre 10 et 15 nm, qui présentent aussi une hystérésis de 17 à 28 K.

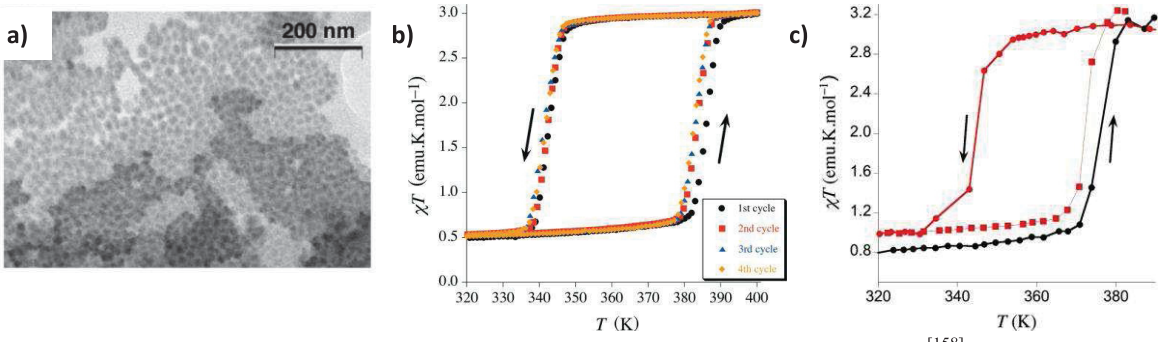


Figure I.23 : **a)** Cliché MET des nanoparticules de 11 nm de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$[158] ; **b)** et **c)** Propriétés magnétiques des nanoparticules de 11 nm[158] et 6 nm[159] respectivement.

Plus récemment, Mader et *coll.*[160] ont rapporté le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ avec des tensioactifs éthoxylés neutres plus inhabituels tels que KBE_3 et KBE_4 en milieu décane/eau/EtOH. Avec KBE_4, en faisant varier les proportions de chacun des constituants du système, il est alors possible d'accéder à des particules en forme de bâtonnets (450x150 nm) ou de cubes (50x50 nm). Les auteurs précisent également que l'autre tensioactif, le KBE_3, utilisé dans des compositions bien choisies peut former une phase cristal liquide hexagonale (mise en évidence par microscopie en lumière polarisée). La réaction de complexation, réalisée dans cet environnement, donne des particules en forme de bâtonnets de plusieurs micromètres. Sur la base de mesures par spectroscopie Raman, les auteurs mentionnent des propriétés voisines de celles observées pour le matériau issu de la synthèse traditionnelle.
Par ailleurs, Titos-Padilla et *coll.*,[161] en utilisant un autre système micellaire neutre eau/Triton-X/cyclohexane en présence de tétraéthoxysilane (TEOS), ont rapporté l'obtention de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en forme de bâtonnets ayant une taille moyenne de 147x92 nm et recouvertes de silice. Les propriétés de transition de spin mentionnées sont identiques au matériau macroscopique.

Des nanoparticules du composé $[Fe(hptrz)_3](Tos)_2$, où hptrz est le 4-heptyl-1,2,4-triazole et Tos = anion *p*-toluène sulfonate, ont été obtenues par Gural'skiy et *coll.*.[122,162] Des particules de taille allant de 35 à 70 nm ont pu être obtenues en mettant en œuvre différentes compositions du milieu micellaire inverse Tergitol/n-hexane/eau et présentent des transitions proches du matériau macroscopique. L'utilisation de tensioactifs de différentes natures (Triton X-100, Oxyde de trioctylphosphine TOPO, alcool polyvinylique PVA, polyéthyléne glycol PEG) a été examinée et conduit à des matériaux avec une large variété de morphologies et de tailles (2 µm à 6 nm). Parmi tous les matériaux décrits, ceux ayant des tailles supérieures à 100 nm présentent des transitions similaires au composé macroscopique, en décrivant une hystérésis de 8 K.

Citons par ailleurs les travaux de Suzuki et *coll.*[163] portant sur la synthèse de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$ dans le milieu polymérisation en émulsion du méthacrylate de trifluoroéthyle (TFEMA) en utilisant l'alcool polyvinylique (PVA). Les auteurs décrivent des particules de taille voisine de 100 nm de type cœur/écorce avec un cœur de PTFEMA et du composé à transition de spin et une écorce de PVA. La présence de la transition de spin a été mentionnée mais n'a pas été comparée avec les matériaux synthétisés par la méthode traditionnelle.

Enfin, une dernière voie consiste à former des micro- ou des nanostructures à partir d'empreintes nano ou micro-formées, déjà mises en œuvre avec succès pour d'autres matériaux moléculaires. Ainsi Thibault et *coll.*[155] ont rapporté l'obtention de microstructures de $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$, par dépôt d'une suspension de nanoparticules dans des empreintes préformées. Ces microstructures présentent les mêmes propriétés de transition de spin à température ambiante que les nanoparticules originales. Plus récemment, cette méthode a été optimisée par Quintero et *coll.*[168] et a permis d'obtenir des nanoplots du matériau $[Fe(C_7H_{15}trz)_3](Tos)_2$. Dans ce cas, le matériau, issu d'une synthèse traditionnelle, est solubilisé dans du chloroforme, une goutte de cette solution est déposée sur un wafer de silicium puis adsorbée sur un support présentant des empreintes nanométriques. Grâce à l'incorporation d'un agent luminophore, il a été possible de suivre la transition de spin pour des nano-objets de tailles allant jusqu'à 150 nm, sans qu'un effet de taille ne soit réellement détecté. Notons qu'il s'agit d'un des rares exemples de la détection de la transition de spin de ce type de matériau sur des objets isolés de taille nanométrique (Figure I.24).

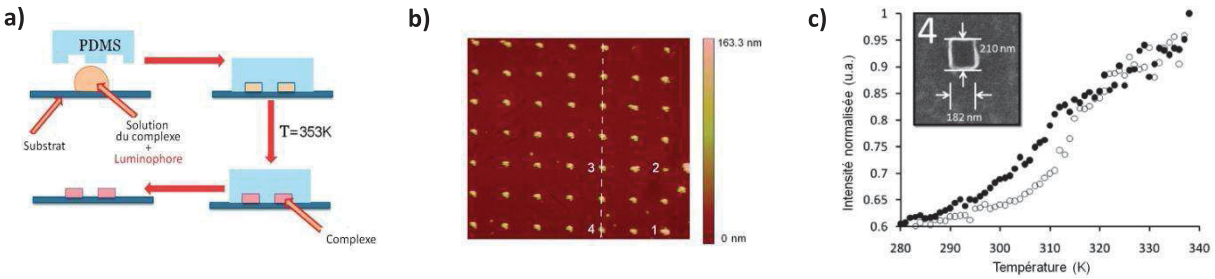


Figure I.24 : **a)** Schéma du procédé de fabrication de l'ensemble des nanoplots à TS ; **b)** Images AFM (21x21 μm^2) de l'ensemble des nanoplots à TS ; **c)** Variation de la luminescence à 550 nm en fonction de la température pour le nanoplot n°4 (voir **b)**)[168]

I.2.4.2. Auto-assemblage des polymères à transition de spin

La stratégie qui a été utilisée pour favoriser l'auto-assemblage de composés polymériques à transition de spin est d'introduire des substituants à longue chaîne alkyle (plus de 8 atomes de carbone) sur le ligand triazole et/ou sur l'anion. Cette modification chimique permet d'obtenir des gels, des cristaux liquides, mais également d'élaborer des films minces par dépôt, par la technique Langmuir-Blodgett ou par greffage sur des supports de type Nafion®.

- *Gels*

L'une des méthodes est de synthétiser des polymères de Fe(II) à partir de ligand triazole substitué par de longues chaînes (alkyles ou avec d'autres fonctions). A cet égard, Roubeau et *coll.*[164] ont ainsi mis en évidence que la solubilisation de composés solides de la série $[Fe(C_nH_{2n+1}trz)_3](tos)_2$ (n = 13,16,18 ; tos : tosylate) dans des solvants appropriés (toluène, alcane, alcane/chloroforme) conduit à des gels thermoréversibles. Ils ont montré que les propriétés de transition de spin du complexe solide $[Fe(C_ntrz)_3](tos)_2$ ont été transférées au gel, dès les faibles concentrations (1%).

A titre d'illustration, la Figure I.25 présente les propriétés de transition de spin et rhéologiques du gel formé par $[Fe(C_{18}trz)_3](tos)_2$ en solution dans le mélange décane/chloroforme. Il a également pu être mis en évidence que les transitions gel/liquide, diamagnétique/paramagnétique et thermochromiques, bien qu'elles ne soient pas corrélées, peuvent être modulées pour être concomittantes. Rubio et *coll*.,[165] en changeant la nature de l'anion et du solvant, ont également rapporté l'obtention de gels à partir de l'analogue $[Fe(C_{18}trz)_3](ClO_4)_2$.

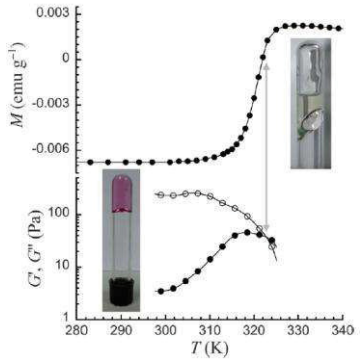


Figure I.25 : Caractérisation magnétique (*haut* : *M* : aimantation massique du gel) et rhéologique (*bas* : G' et G'' : modules élastique et visqueux du gel) de $[Fe(C_{18}trz)_3](tos)_2$ du gel à 3% dans un mélange 65:35 de décane:chloroforme [164]

D'autres ligands à longues chaînes fonctionnalisées ont également été utilisés. Par exemple, Kuroiwa et *coll.*[141a,166] ont obtenu un organogel à partir du complexe $[Fe(doxptrz)_3]Cl_2$ (avec doxptrz le 4-(3-dodecyloxypropyl)-1,2,4-triazole) solubilisé dans du chloroforme ou des alcools de type dodécanol, tétradécanol. Par ailleurs, en employant un ligand avec une longue chaîne et un groupement chromophore de type azobenzène, la même équipe a rapporté l'obtention du complexe $[Fe(phazotrz)_3](BF_4)_2$ (avec phazotrz est le 4-{2-[4-(4-dodécylphénylazo)phénoxy]éthoxyéthyl}-1,2,4-triazole), puis d'un gel après solubilisation dans le cyclohexane. Les auteurs ont mis en évidence la persistance de la photo-isomérisation réversible *cis-trans* des unités azobenzène dans le gel et la présence de transition gel↔solution macroscopique réversible, sans altération des polymères de coordination. Ceci a pu être observé pour le complexe en solution, et également lorsqu'il se présente sous forme de film. Ainsi, ces résultats ouvrent des voies vers l'obtention de fils intelligents photosensibles.

Une voie alternative pour accéder à des gels à transition de spin consiste à utiliser des anions lipidiques. Matsukizono et *coll.*[114] ont par exemple associé le L-glutamatosulfonate ($gluSO_3^-$) au ligand 4-amino-1,2,4-triazole ou au 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole. En dispersant le $[Fe(NH_2trz)_3(gluSO_3)_2]$ ou le $[Fe(hyetrz)_3(gluSO_3)_2]$ dans du toluène, ils ont obtenu des solutions contenant des fragments nanofibreux, qui transitent à des températures plus élevées et de façon plus abruptes que les composés solides.

Enfin, très peu d'exemples de gels obtenus à partir de complexes de coordination constitués de triazoles et d'anions avec des groupements lipidiques ont été décrits. Fujigaya et *coll.*[131] ont choisi de combiner un ligand disubstitué à longue chaîne alkyle, le 4-(3,5-didodécyloxybenzamido)-1,2,4-triazole (noté 3,5-diC_{12}trz) avec des anions lipidiques de type $C_mH_{2m+1}SO_3$ (n=1,8,12,16). Dans cette série, le complexe $[Fe(3,5\text{-di}C_{12}trz)_3](C_{12}H_{25}SO_3)_2$, en solution dans le dodécane, conduit à un gel où la transition sol-gel et la transition de spin ont lieu simultanément à 330 K, et de façon réversible (Figure I.26). Les auteurs attribuent ces propriétés à la présence, dans le réseau, de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et les anions sulfonate.

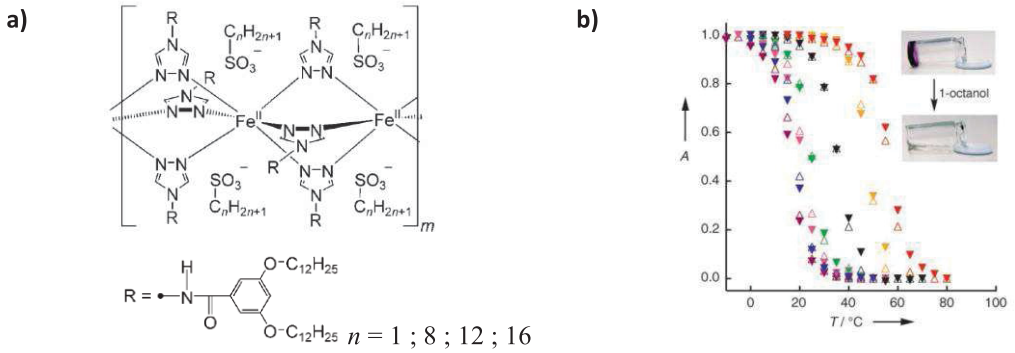


Figure I.26 : **a)** Schéma du complexe $[Fe(3,5\text{-}diC_{12}trz)_3](C_{12}H_{25}SO_3)_2$; **b)** Suivi de l'absorbance à 537 nm du gel de $[Fe(3,5\text{-}diC_{12}trz)_3](C_{12}H_{25}SO_3)_2$ dans le dodécane en présence de l'octan-1-ol avec [octan-1-ol]/[Fe] = 0 (rouge), 2 (orange), 6 (rose), 18 (vert), 30 (noir), 42 (bleu), 60 (violet) en mode refroidissement (triangle ouvert) et chauffage (triangle plein). En haut à droite : photos de l'échantillon avant et après l'addition de l'octan-1-ol ([octan-1-ol]/[Fe]=30)[131]

- *Cristaux liquides*

Les matériaux à transition de spin présentant également des propriétés de cristaux liquides[128,129] ont été obtenus avec des ligands substitués comportant une ou deux longues chaînes alkyles, respectivement les séries 4-alkyl-1,2,4-triazole (avec alkyl = $C_n$trz ; n = 10, 13, 16, 18 [124] ou 3,5-di$C_n$trz = 3,5-dialkoxy-benzamido-1,2,4-triazole[127,130,132]). Seredyuk et *coll.*[128,129] ont principalement étudié des complexes avec les ligands 3,5-di$C_n$trz avec les chaînes les plus longues (n = 8,10,12) et les anions Tos^-, $CF_3SO_3^-$, BF_4^-. Ils ont pu mettre en évidence l'existence de mésophases colonnaires (vue schématique représentée sur la Figure I.27). Ces dernières présentent une transition de spin dans des gammes de températures proches de l'ambiante.

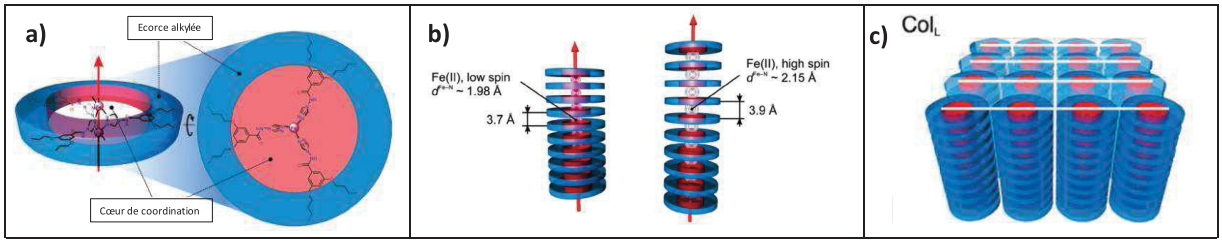


Figure I.27 : **a)** Structure idéale schématique de l'unité monomérique dans C_n-CF_3SO_3 et C_n-BF_4 (un ion Fe(II) voisin est ajouté par clarté). La partie interne de la chaîne est le « cœur » de coordination obtenu par les ions Fe(II) arrangés linéairement, pontés par trois unités triazole (rose). Le « cœur » de coordination est entouré par des chaînes alkyles liées aux unités triazole (bleu) ; **b)** Chaînes polymériques dans l'état BS *(à gauche)* et dans l'état HS *(à droite)*. Les distances sont définies par les longueurs de liaison Fe-N (plus longues pour HS que pour BS) ; **c)** Empilement colonnaire lamellaire Col_L des chaînes polymériques dans C_6-CF_3SO_3 et C_8-BF_4[128]

- *Films minces*

Certains complexes, dont les ligands triazoles sont fonctionnalisés avec des groupements lipophiles peuvent être également de bons candidats pour la formation de films minces. A titre d'exemple, Kuroiwa et *coll.*[167] ont mis en œuvre le complexe $[Fe(doxptrz)_3]Cl_2$ (avec doxptrz : 4-(3-dodécyloxy)propyl-1,2,4-triazole) en solution dans du chloroforme. Après dépôt sur un substrat et évaporation du solvant, les auteurs ont obtenu un film mince qui présente une transition de spin graduelle (Figure I.28). Ils ont également mentionné la possibilité d'améliorer la coopérativité de la transition en remplaçant le chloroforme par un alcool de type dodécanol ou tétradécanol. Ces molécules sont liées au complexe par liaison hydrogène et des interactions de van der Waals. Ainsi, la bistabilité thermique serait contrôlée par l'approche supramoléculaire. Par ailleurs, lorsqu'ils sont

associés à des cristaux liquides nématiques, ils donnent des matériaux composites possédant à la fois les propriétés de transition de spin et de cristal liquide.[141b]

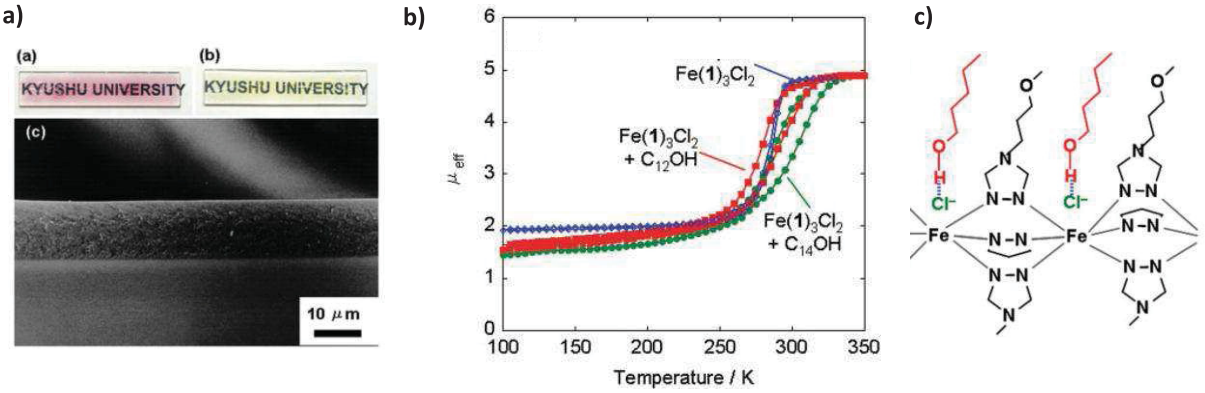


Figure I.28 : **a)** Photos des films obtenus par dépôt de la solution de $[Fe(doxptrz)_3]Cl_2$ à 20°C *(a)* et à 80°C *(b)* et image MEB d'une coupe du film *(c)* ; **b)** Moment magnétique effectif μ_{eff} en fonction de la température pour différentséchantillons $[Fe(doxptrz)_3]Cl_2/C_nOH$; **c)** Illustration schématique des liaisons hydrogène ionique entre les molécules d'alcool et les anions Cl^- de $Fe(doxptrz)_3]Cl_2$[167]

Seredyuk et *coll.*,[129] en mettant en œuvre des ligands triazole à longue chaîne aliphatique (C8, C10, C16), ont abouti par la même méthode à des films minces thermochromes, dont la transition violet ↔ blanc a lieu vers 60 °C (Figure I.29).

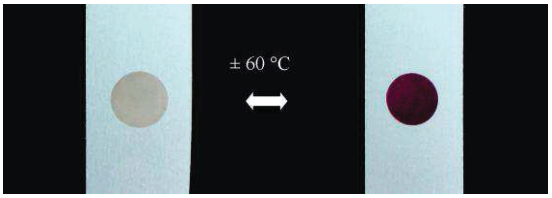


Figure I.29 : Changement de couleur dans un film de cristal liquide (composé $[Fe(diC_ntrz)_3](Tos)_2$) vers 60 °C [129]

Très récemment, Quintero et *coll.*[168] ont rapporté l'obtention de films minces de $[Fe(C_7H_{15}trz)_3](Tos)_2$ par spin coating sur des substrats de silicium ou de quartz, à partir d'une solution dans du chloroforme. Grâce au dopage du matériau par un luminophore, l'acridine orange, la transition de spin de ces films minces peut être suivie par des mesures de fluorescence pour des épaisseurs inférieures à 100 nm (Figure I.30.a). Une autre étude récente a également montré la possibilité de détecter la transition de spin de films nanométriques d'épaisseur inférieure à 30 nm par mesure de l'angle de résonance plasmon.[169] (Figure I.30.b)

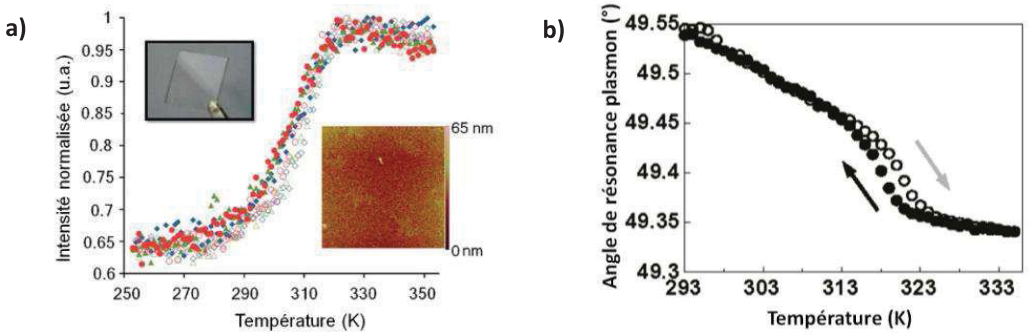


Figure I.30 : **a)** Variation de l'intensité de la luminescence normalisée en fonction de la température à 550 nm avec une excitation à 450 nm d'un film mince (~ 85 nm) $[Fe(C_7trz)_3](Tos)_2$ dopé avec de l'acridine orange (*en encarts* : photographie d'un film mince déposé par spin coating sur un substrat de quartz de 1 cm^2 et image AFM (34 x 34 μm^2) de cette surface[168]) ; **b)** Variation de l'angle de résonance plasmon en fonction de la température (minima de réflectance) de la multicouche verre/Ti(5 nm)/Au(45 nm)/$[Fe(C_7trz)_3](Tos)_2$ en mode chauffage et refroidissement.[169]

- *Films Langmuir-Blodgett*

La technique Langmuir-Blodgett (LB) est une méthode bien connue et appliquée à de nombreux matériaux pour obtenir des films minces composés de monocouches ou de multi-couches. Les matériaux à transition de spin à base de triazole substitué par une longue chaîne alkyle (C16, C18) ont été mis en forme par cette méthode. Les premiers travaux avec les analogues ClO_4^-, $CF_3SO_3^-$, SiF_6^- et Tos^- ont montré un problème d'instabilité de ces polymères de coordination à l'interface eau-air lors de la création des films LB.[123] En modifiant le mode opératoire, notamment en utilisant une solution de Fe(II) à la place de l'eau comme sous-phase et le contre-ion NO_3^-, Roubeau et *coll.*[125,170] ont élaboré des films LB mono- ou multi-couche, présentant les propriétés de transition de spin proches du matériau macroscopique (Figure I.31). Plus récemment, Hayami et *coll.*[171] ont également obtenu des films LB à partir de $[Fe(C_{16}H_{33}trz)_3](ClO_4)_2$ et ont détecté une réponse en optique non-linéaire.

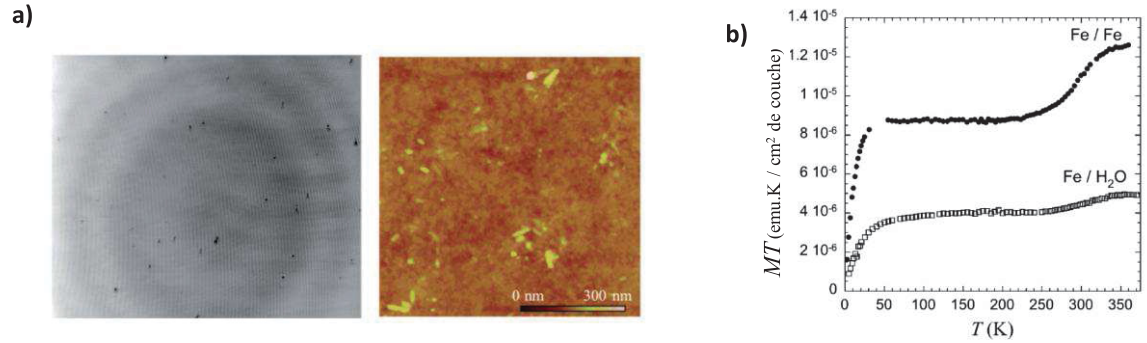


Figure I.31 : **a)** *A gauche* : Image de microscopie à l'angle de Brewster du film Langmuir durant la compression de $[Fe(C_{18}H_{37}trz)_3](NO_3)_2$ sur une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$. Les traits sombres correspondent à des inhomogénéités du film de Langmuir. *A droite* : Image topographique AFM (20x20 µm) de film LB de 20 couches, obtenu à partir de $[Fe(C_{18}H_{37}trz)_3](NO_3)_2$ sur une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$; **b)** Variation du produit MT en fonction de la température à 1000 Oe pour des films LB (monocouche) de $[Fe(C_{18}H_{37}trz)_3](NO_3)_2$, dispersé soit sur une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$ *(Fe/Fe)*, soit sur de l'eau pure *(Fe/H_2O)*.[125,170]

- *Utilisation du Nafion®*

L'utilisation de Nafion®, polymère perfluoré chargé par des ions sulfonate, comme support à la formation de films minces a été rapportée par Nakamoto et *coll.*[172] Les complexes de coordination sont formés à la surface du polymère par trempages successifs dans une solution de $FeSO_4$, puis dans une solution du dérivé triazole (Htrz ou NH_2trz). Par exemple, pour le polymère greffé par Htrz, les auteurs rapportent la persistance du thermochromisme et une transition de spin incomplète à 260 K avec une fraction résiduelle HS à basse température attribuée à la présence d'oligomères de Fe.

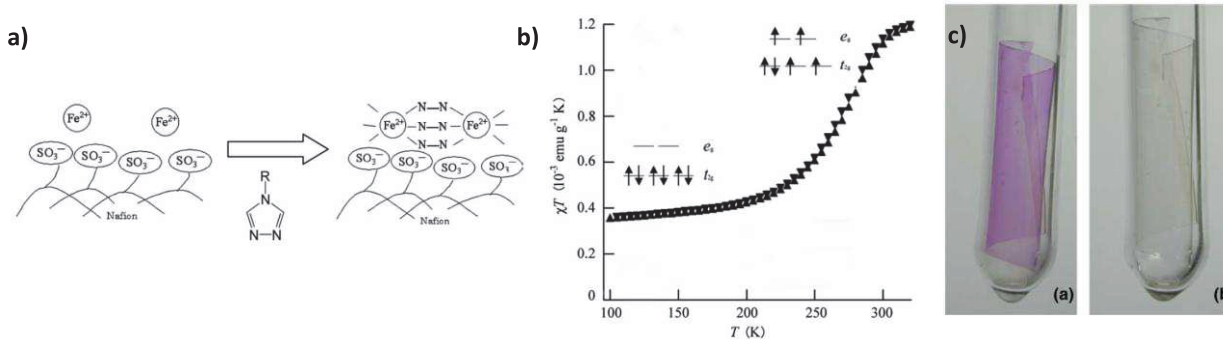


Figure I.32 : **a)** Schéma du procédé de préparation du $[Fe(R\text{-}trz)_3]$-Nafion®, N-N représente 4R-trz ; **b)** Produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour $[Fe(R\text{-}trz)_3]$-Nafion® en mode refroidissement (▼) et en mode chauffage (▲) ; **c)** Démonstration du thermochromisme dû au phénomène de transition de spin pour $[Fe(R\text{-}trz)_3]$-Nafion®. *A gauche*, violet dans l'état BS (T = 77 K) ; *à droite* : incolore dans l'état HS (T = 300 K)[172]

I.2.4.3. Incorporation dans une matrice

Les premiers essais ont consisté à les incorporer dans des résines ou des matrices polymériques organiques, soit par mélange direct des réactifs avec le polymère organique, soit par formation préalable de complexe. L'utilisation de matrice inorganique de type silice a également été examinée.

En ce qui concerne l'emploi de matrice organique, Chen et *coll.*[173] ont décrit l'obtention de film de polyvinylpyrrolidone (PVP) contenant le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$, à partir des solutions de PVP, de NH_2trz, et $Fe(ClO_4)_2$ dans l'éthanol. La macromolécule organique a été choisie à cause de sa solubilité, de sa propriété à former des films, et de sa capacité de complexation avec des composés contenant des groupements susceptibles de former des liaisons hydrogène (avec par exemple $–NH_2$ du ligand triazole). Les caractéristiques de la transition de spin du complexe après incorporation sont améliorées : les transitions ont lieu vers 250 K, soit 40 K au-dessus de celles du matériau massique, avec apparition d'une boucle d'hystérésis de 6 K (Figure I.33.a). Rubio et *coll.*[174] ont, pour leur part, décrit la préparation de film thermochrome où le composé $[Fe(C_{18}H_{37}trz)_3](ClO_4)_2$ est dispersé dans une matrice polystyrène isotactique. Les deux polymères sont solubilisés dans un solvant commun, mélangés, coulés, et le solvant est évaporé. Le polystyrène isotactique n'empêche pas la précipitation du polymère métallo-organique mais déplace la transition de spin vers des températures plus élevées (Figure I.33). Lee et *coll.*[121] ont également décrit l'obtention et l'étude des propriétés de différents films obtenus par dispersion de composés de type $[Fe(C_7H_{15}trz)_3]X_2$ ($X^- = ClO_4^-$, BF_4^-, Br^-) dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les auteurs montrent que, pour chaque composé, l'hystérésis est conservée, aux mêmes températures que le complexe de coordination initial.

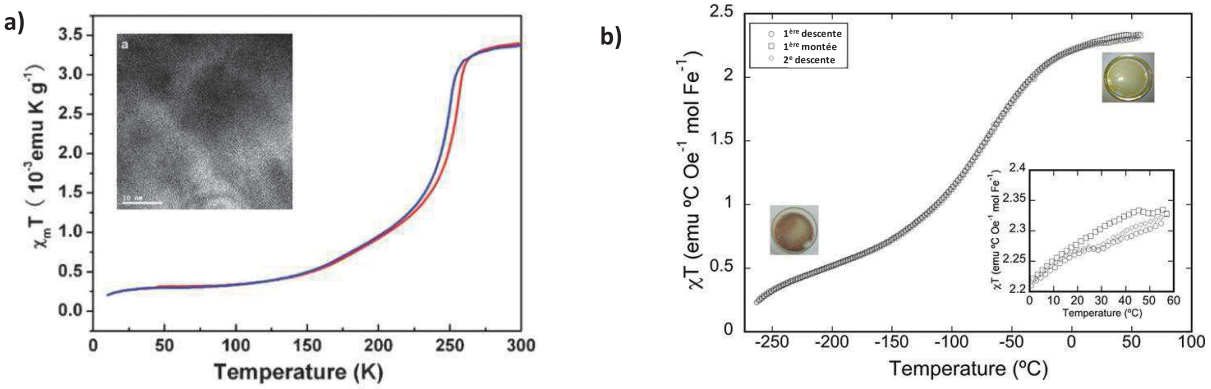


Figure I.33 : **a)** $\chi_M T$ *vs* T lors des modes refroidissement et chauffage pour le film composite PVP/$[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$contenant polymère à transition de spin. *En encart* : image MET du film [173] ; **b)** χT *vs* T lors des modes refroidissement et chauffage pour le polymère métallo-organique PS/$[Fe(C_{18}H_{37}trz)_3](ClO_4)_2$. *En encart :* hystérésis thermique de la transition à haute température. (Les photos montrent le changement de couleur du polymère avec la température)[174]

Enfin, Schwarzenbacher et *coll.*[126] ont décrit une voie originale avec l'utilisation de triazole substitué par un groupement méthacrylate polymérisable. Les polymères de coordination ainsi formés sont alors utilisés comme des « squelettes » du polymère organique. Bien que les transitions observées (avant et après polymérisation) soient graduelles, ces travaux montrent que les complexes Fe(II)/triazole contenant des unités monomériques de méthacrylate de méthyle peuvent être polymérisés par voie radicalaire, sans détruire les propriétés de transition de spin.

L'incorporation dans des matrices inorganiques a été jusqu'à présent peu étudiée. Le seul exemple est celui décrit par Faulmann et *coll.*[175] Ces auteurs ont obtenu des films et des monolithes de silice

emprisonnant des nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, par mélange d'une solution méthanolique du précurseur de silice avec une solution aqueuse du polymère de coordination issu de la synthèse traditionnelle.[96] Après gélification, repos et séchage, les auteurs ont pu caractériser des nanoparticules de 2 à 5 nm dispersées dans les films de xérogels. La mesure des propriétés magnétiques du matériau composite montre la conservation de l'hystérésis, bien que celle-ci soit incomplète et décalée de 20 K vers les hautes températures.

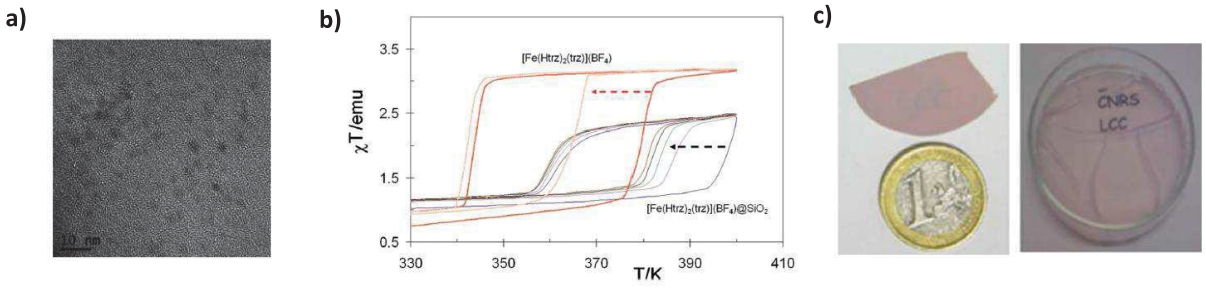


Figure I.34 : **a)** Image MET haute résolution montrant les nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ (tâches sombres de 2 à 5 nm environ) ; **b)** χT en fonction de la température des films de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ (dans TEOS), comparé au composé macroscopique. Les flèches montrent la diminution de la largeur de l'hystérésis thermique après plusieurs cycles de chauffage/refroidissement température ; **c)** Photographies des matériaux obtenus sous forme de films (plus ou moins transparents selon l'épaisseur).[175]

I.2.4.4. Du matériau moléculaire au dispositif

Depuis les premiers dispositifs publiés par Kahn et *coll.*[176] en 1998 et par Létard et *coll.*[151] en 2004 (Figure I.35), de nombreux efforts ont porté sur la valorisation de ces matériaux. Ceci s'est notamment traduit par le dépôt de plus d'une dizaine de brevets.[80,81,82,83] Depuis peu, il est observé une émergence de résultats sur des matériaux à l'échelle nanométrique ou nanostructurés, qui combinent le phénomène de transition de spin et une autre propriété, telle la propriété électrique, le plasmon de surface, la fluorescence. Ces résultats ouvrent ainsi la voie à de nouveaux domaines d'applications (transport électrique, capteur…) et donc à de nouveaux types de dispositifs.

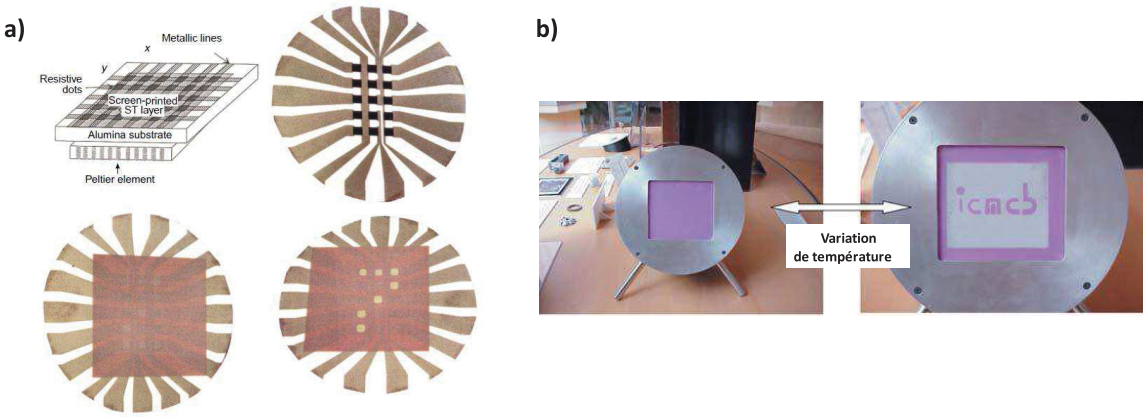


Figure I.35 : Dispositifs utilisant un polymère à transition de spin pouvant être envisagés **a)** pour le stockage de l'information[176] ; **b)** pour l'affichage[151]

- Les propriétés de transport des matériaux à transition de spin au niveau de la molécule unique ou de la nanoparticule ont été mises en évidence dès le début des années 2000. A cette date, Bousseksou et *coll.*[177] ont étudié pour la première fois le changement des propriétés diélectriques des divers complexes à transition de spin, par spectroscopie diélectrique dynamique. Ils ont montré dans le cas du $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ que la variation de la constante diélectrique en fonction de la température reproduit parfaitement la transition de spin et l'hystérésis thermique, en accord avec les mesures de

susceptibilité magnétique. Prins et *coll.*[178] ont ensuite décrit la dépendance de la conductance en fonction de la température pour des nanoparticules de 11 nm de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Les nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sont déposées dans un gap en contact avec des nanoélectrodes d'or. Les auteurs ont réussi à reproduire l'hystérésis thermique caractéristique et ont observé que des tensions plus élevées peuvent induire la commutation de la conductance. Etrillard et *coll.*,[179] dans une étude similaire, ont mesuré, pour des cristallites de 200-600 nm, des valeurs de conductivité inattendues. De façon remarquable, sous irradiation, la conductance augmente considérablement, indiquant la génération d'un photocourant, traduisant un comportement photovoltaïque. Par ailleurs, Rotaru et *coll.*,[180] en rapportant des mesures de conductivité en fonction de la température sur différents lots de particules de taille (100 nm à quelques µm) et de forme variables, confirment que la conductance dépend de l'état de spin, même pour les particules de plus petite taille (100 nm). Des perspectives d'applications intéressantes sont donc envisageables à terme en électronique moléculaire ou en spintronique.

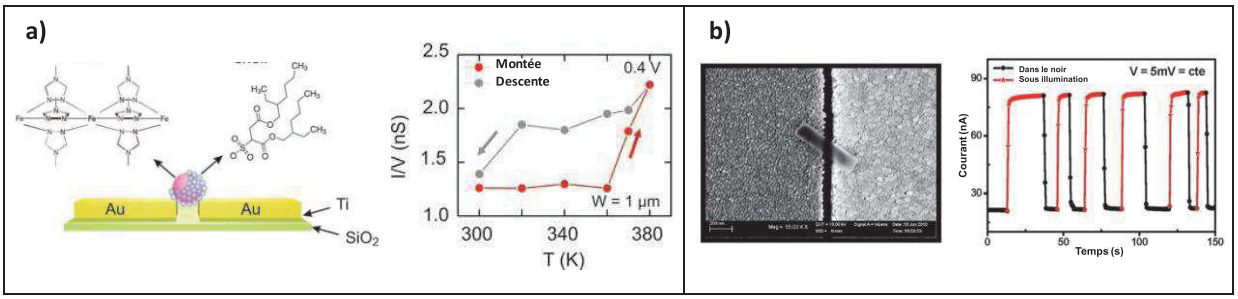


Figure I.36 : **a)** *A droite* : Vue de côté schématique du dispositif avec les nanoparticules placées sur les électrodes. Le cœur à TS est représenté en violet, la coque de surfactant en bleu ; *A gauche* : Conductance (I/V) en fonction de la température pour un dispositif avec des électrodes de 1 µm de large. Chaque point représente la moyenne à 0,4 V de 30 caractéristiques courant-tension [178] ; **b)** *A droite* : Cliché MEB de nanoparticules à TS pontant des électrodes Au ; *A gauche* : Exemple de photoconductance après poling des électrodes.[179]

- La résonance plasmon de surface a, quant à elle, été utilisée pour détecter la transition de spin à des tailles réduites. A titre d'exemple, Félix et *coll.*[169] ont observé que la résonance plasmon de surface permettait de suivre le changement d'état de spin de films minces de $[Fe(C_7H_{15}trz)_3](Tos)_2$ d'épaisseur allant jusqu'à 30 nm.

- Concernant la fluorescence, celle-ci peut être détectée lorsque le matériau à transition de spin est combiné à un composant fluorophore. Salmon et *coll.*[156] ont montré que, pour des nanoparticules de 10 nm de $[Fe(NH_2trz)_3]A_2$ (avec $A = Tos^-$ ou NO_3^-), la luminescence peut indirectement mesurer un paramètre externe, tel que la température, à travers son effet sur l'état de spin des nanoparticules. Ainsi, ce thermomètre à transition de spin fluorescent fournit une réponse facilement observable des variations de température (Figure I.37.a). Par conséquent, ces systèmes pourraient trouver, après structuration sous forme de films, des applications dans l'imagerie thermique.

- La détection de la variation du rendement des réseaux de diffraction en fonction de la température, associé à la transition de spin, est un autre moyen pour suivre la commutation. Par exemple, Akou et *coll.*[181] ont mesuré, lors de la transition, une différence de 3% pour des nanostructures de $[Fe(C_7H_{15}trz)_3](Tos)_2$. Ce changement est également perceptible lorsque ces nanostructures, une fois déshydratées, sont soumises à des vapeurs de méthanol (Figure I.37.b). Ainsi, avec ce type d'expérience, il semble envisageable d'utiliser les composés à transition de spin pour réaliser des capteurs destinés, par exemple, à la détection d'une concentration seuil d'un solvant.

- Enfin, très récemment, en utilisant les propriétés thermochromes de ces matériaux, Lapresta-Fernández et *coll.*[182] ont conçu un capteur de température à partir du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$. Ce composé a été incorporé dans différents polymères. La réponse du composite matériau à TS/polymère organique en fonction de la température a été suivie visuellement et par photographie numérique et varie en fonction de la nature du polymère (Figure I.37.c). Ainsi, les auteurs montrent qu'il possible, en mesurant la couleur, de connaître la température. L'article présente également le dispositif d'affichage élaboré par sérigraphie.

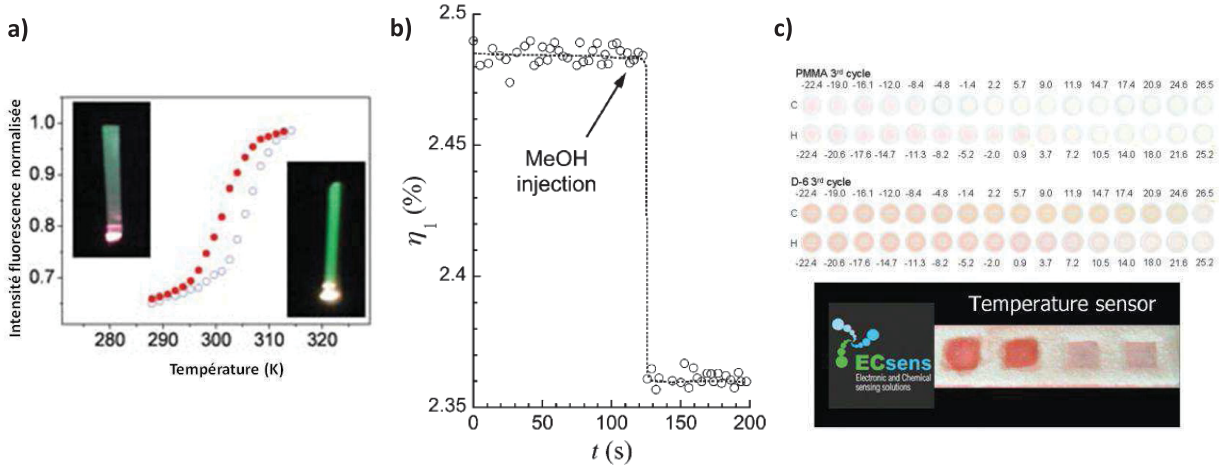


Figure I.37 : **a)** Variation de l'intensité d'émission à 540 nm en fonction de la température en mode chauffage (○) et en mode refroidissement (●) de la suspension de nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3](tos)_2$ dopées à 3% avec de la rhodamine , *en encart* : Photographies de l'échantillon (0,001%) sous excitation en lumière blanche à 295 K et à 320 K [156]; **b)** Efficacité de la diffraction en fonction du temps lors de l'augmentation de la concentration de 3,2 à 3,7 mM. L'injection du MeOH a été réalisée à 110 s [181]; **c)** *En haut* : Photographies du comportement thermochrome de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ des capteurs à base de PMMA et de D-6, *En bas* : Exemple d'un capteur de température obtenu par sérigraphie [182]

Chapitre I.3. Objectifs de la thèse

En résumé de cette description de l'état de l'art, les polymères de coordination à transition de spin de Fe(II) à base de triazole présentent de nombreuses potentialités, de par leur température de transition proches de l'ambiante. Leurs propriétés sont très dépendantes de la nature de chacun des constituants du complexe (ligand, anion, molécules de solvant) et des conditions de synthèse. Au travers des trois prochaines parties, nous aborderons les différents points : l'influence de l'eau sur les propriétés, la modulation des propriétés en jouant sur la nature du ligand ou de l'anion et l'importance des conditions opératoires utilisées pour l'élaboration du matériau. La dernière partie sera, quant à elle, dédiée à une nouvelle voie pour la mise en forme de ces matériaux moléculaires.

La Partie II sera consacrée à l'importance du taux d'hydratation sur les propriétés. Pour cela, nous avons sélectionné quatre complexes de coordination « type » $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, et $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$. Nous caractériserons les composés et examinerons l'influence de l'eau de coordination sur les propriétés. L'objectif sera d'approfondir l'influence de la déshydratation/réhydratation sur le phénomène de transition de spin. Nous considérerons ensuite le composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ (avec hyetrz le 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole et $3NO_2ps$ le 3-nitrophénylsulfonate) qui présente une large hystérésis apparente, liée au phénomène de déshydratation. Nous essaierons de comprendre l'origine de ce comportement singulier en examinant le rôle des différents constituants, à savoir le substituant hydroxyalkyle du triazole, l'anion et le solvant de synthèse.

Dans la Partie III, nous viserons à augmenter la diversité des matériaux. Les voies décrites dans la littérature pour accéder à de nouveaux matériaux proposent essentiellement l'utilisation de ligand triazole et/ou anion de différente nature. Nous envisagerons la voie des alliages moléculaires, en combinant soit deux ligands, soit deux anions. Nous nous intéresserons tout d'abord aux ligands substitués par des groupements alkyles (méthyle, éthyle et propyle) et aux complexes correspondants à base de Br^-, Cl^-, BF_4^- et NO_3^-. Ensuite, nous associerons deux ligands parmi les alkyl-1,2,4-triazole, 4-amino-1,2,4-triazole et 1*H*-1,2,4-triazole pour tenter de former des alliages ligands mixtes. Nous combinerons aussi deux anions parmi Br^-, Cl^-, BF_4^- et NO_3^- pour essayer d'aboutir à des alliages anions mixtes. L'objectif de cette étude est d'obtenir de nouveaux matériaux en modulant la composition et les propriétés de matériaux déjà connus.

La Partie IV sera consacrée à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques du matériau moléculaire. Nous focaliserons notre attention sur quatre composés $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).nH_2O$. L'étude portera sur la variation de quatre paramètres de synthèse, qui nous ont paru importants, tels la concentration des solutions, le débit d'addition, la température de réaction et dans certains cas la technique d'agitation. Nous examinerons plus particulièrement les conséquences de ces variations sur la morphologie et les propriétés des composés

Enfin, de nombreux travaux récents portent sur la mise en forme de ces matériaux, par exemple les nanoparticules, les gels…. Nous envisagerons dans la Partie V une voie alternative et originale en soumettant ces matériaux moléculaires à des traitements en milieu fluide supercritique. Notre choix s'est porté sur le composé type $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ pour procéder à l'étude préliminaire de faisabilité et l'influence des conditions supercritiques sur les caractéristiques du matériau. Nous présenterons enfin les premiers essais en vue d'obtenir de nouveaux matériaux multifonctionnels.

Bibliographie

[1] a) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*., **1931**, *10*, 2591-2598 ; b) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1931**, 13, 809 ; c) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, A , **1932**, *15*, 266 ; d) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, *B*, **1932**, *15*, 329; e) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2067-2078

[2] a) A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc*. *A*, **1964**, *280*, 235 ; b) R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys*. **1966**, *45*, 2688-2693 ; c) A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White, *Inorg. Chem*., **1969**, *8*, 1837-1846

[3] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1184-1188

[4] a) H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. (Dalton Trans)*, **1987**, 1341; b) S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorg. Chem.,* **1996**, *35*, 4676-4682

[5] a) R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc*., **1961**, *83*, 3732-3734 ; b) R. C. Stoufer, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1167-1171 **;** c) P. Thuéry, J. Zarembovitch, A. Michalovitch, O. Kahn, *Inorg.Chem*., **1987**, *26*, 851-855 ; d) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem*., **1997**, *36*, 5457-5469

[6] a) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2722-2725 ; b) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3977-3982 ; c) O. S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc*. **1994**, *116*, 1127-1128

[7] a) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki*, J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7669-7674 ; b) D. Cozak, F. Gauvin*, Organometallics*, **1987**, *6*, 1912-1917

[8] a) P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981***, 103*, 241-243 ; b) L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997***, 36*, 3503-3511

[9] a) D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. L. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1989**, *18*, 1322-1323 ; b) M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, *54 (4)*, 421-430

[10] a) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.*, **1954**, *9*, 766 ; b) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**

[11] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York. (**1993**) *Chap 3*, 53-101

[12] P. Gütlich, H. A. Goodwin (Eds.), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, *Top. Curr. Chem.,* Springer-Verlag,, **2004**, vols. *233* à *235*

[13] M. A. Halcrow (Eds.), *Spin Crossover Materials : Properties and Applications*, First Edition, Wiley & Sons, **2013**

[14] H. Toftlung, *Coord. Chem. Rev*., **1989**, *94*, 67-108

[15] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 419-427

[16] S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2008**, *34(4)*, 237-250

[17] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev*., **2011**, *40*, 4119-4142

[18] a) A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94(4)*, 2741-2748 ; b) A. Hauser, *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, *233*, 49-58

[19] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*., **1974**, *35(4)*, 555-570

[20] A. Bousseksou, J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. Dennis, M.-L. Boillot, *Chem. Phys. Lett*., **2000**, *318*, 409-416

[21] J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnár, J. J McGarvey, F. Varret, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *235*, 85-103

[22] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev*., **1967**, *2*, 173-193

[23] P. Gütlich in Structure and Bonding, *Springer-Verlag*: Berlin, **1981**, *2*, 83-195

[24] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys*. **1972**, *56*, 2142-2160

[25] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1994**, *33*, 2024-2054

[26] R. Boča, W. Linert, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 199-216

[27] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*, 094428

[28] a) J. Wajnflasz, *J. Phys. Stat. Solidi*., **1970**, *40*, 537 ; b) J. Wajnflasz, R. Pick, *J. Phys. IV. France*, **1971,** *C1*, 32

[29] R. A. Bari, J. Sivardière. *J. Phys. Rev. B*., **1972**, *5*, 4466-4471

[30] a) R. Zimmermann and E. König, *J. Phys. Chem. Solids*, **1977**, *38*, 779-788 ; b) R. Zimmermann, *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, *44(2)*, 151-158

[31] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I. France*, **1992**, *2*, 1381.

[32] K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem*., **1984**, *23*, 2620-2625

[33] a) H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich, *Chem. Phys*. **1982**, *68*, 65-71 ; b) I. Sanner, E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1984**, *86*, 227 ; c) P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich. *J. Phys. Chem. Solids*. **1987**, *48*, 517.

[34] M. Sorai, S. Seki. *J. Phys. Soc. Japan*, **1972**, *33*, 575

[35] a) P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller*, Inorg. Chem*. **1982**, *21*, 3429 ; b) H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matt*. **1989**, *1*, 10089

[36] J. K. McCusker, M. Zvagulis, H. G. Drickamer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem*., **1989**, *28*, 1380-1384

[37] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütlich, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *235*, 23-64

[38] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top Curr Chem*., **2004**, *234*, 97-128

[39] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B*. **2000**, *104*, 5045-5048

[40] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B*., **2000**, *13*, 451-456

[41] a) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2273-2279 ; b) M. L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3975-3980 ; c) A. Sour, M. L. Boillot, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2117 ; d) M. L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 261-276

[42] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.,* **1984**, *105*, 1-4

[43] a) J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4582-4586 ; b) J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.,* **2006**, *16*, 2550-2559

[44] F. Renz, H. Spiering, H. A. Goodwin, P. Gütlich, *Hyperfine Interact*. **2000**, *126*, 155-158

[45] a) E. Freysz, S. Montant, S. Létard, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.,* **2004**, *394*, 318-323 ; b) O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, C. Baldé, C. Desplanches, J.-F. Létard, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *469*, 274-278

[46] a) S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005**, *44*, 4069-4073 ; b) S. Bonhommeau, G. Molnár, S. Cobo, D. Ostrovskii, A. Bousseksou, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1610-1613

[47] N. Ould Moussa, D. Ostrovskii, V. M. Garcia, G. Molnár, K. Tanaka, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Bousseksou. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 156-159

[48] a) O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, N. Daro, J.-F. Létard, E. Freysz. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 3044 ; b) G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J.-F. Létard, E. Freysz. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *96*, 041907 ; c) G. Gallé, J. Degert, C. Mauriac, C. Etrillard, J.-F. Létard, E. Freysz. *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, *500*, 18-22

[49] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro,O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 279-288

[50] a) N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem*., **2001**, 40, 3986 ; b) Z. J. Zhong, J. Q. Tao, Z. Yu, C. Y. Dun, Y. J. Liu, X. Z. You, **1998**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 327 ; c) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4432-4441 ; d) S. Hayami, Z. Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7126

[51] R. H. Wiley, A. J. Hart, *J. Org. Chem.*, **1953**, *18*, 1368-1371

[52] R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1664

[53] H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. von Mayer, US Pat. 3821376, **1974**

[54] L. Salazar, M. Espada, D. Sanz, R. M. Calamarut, J. Elguero, S. García-Granda, M. R. Díaz, F. Gómez-Beltrán, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*., **1993**, *2*, 377

[55] J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev*., **2000**, *200-202*, 131-185

[56] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *233*, 229-257

[57] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *233*, 123-149

[58] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev*., **2011**, *255*, 485-546

[59] a) L. G. Lavrenova, S. L. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem*., **1998**, *24(6)*, 379-395 ; b) L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2013**,*5-6*, 670-682

[60] O. Roubeau, *Chem. Eur. J*., **2012**, *18*, 15230-15244

[61] L. G. Lavrenova, N.G. Yudina, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Polyhedron*, **1995**, *14(10)*, 1333-1337

[62] G. Vos, J. G. Haasnoot, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.*, **1981**, *36b*, 802

[63] G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *102*, 187-198

[64] W. L. Groeneveld, R. A. Le Fêbre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, G. Vos, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *102*, 69-82

[65] J. G. Haasnoot, *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed. : O. Kahn) Kluwer Academic Publishers, **1996**, 299-321

[66] J. J. A. Kolnaar, M. I. de Heer, H. Kooijman, A. L. Spek, G. Schmitt, V. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem*., **1999**, 881-886

[67] Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc*., **2011**, *133*, 15850-15853

[68] O. Roubeau, P. Gamez, S. J. Teat, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2013**, 934-942

[69] a) G. Vos, R. A. Le Fêbre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1682-1683 ; b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2905-2910

[70] Y. Garcia, P. Guionneau, G. Bravic, D. Chasseau, J. A. K. Howard, O. Kahn, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gutlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1531-1538

[71] O. G. Shakirova, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, G. A. Berezovskii, D. Y. Naumov, L. A. Sheludyakova, G. V. Dolgushin, S.V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2004**, *30*, 473-479

[72] M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, A. V. Virovets, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *52(1)*, 46-51

[73] J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2433-2440

[74] J. A. Kolnaar, Thèse de l'Université de Leiden, **1998**

[75] O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1996**, *354*, 359-376

[76] M. M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem*., **2009**, *48*, 7838-7852

[77] M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6029-6037

[78] J.G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch*, *Teil B*, **1977**, *32b*, 1421-1430

[79] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 718-728

[80] J.-F. Létard, N. Daro, S. Auffret, *Brevet FR 2008/2917410 A1* (2008-12-19) ; *Brevet WO 2009/007534 A1* (2009-01-15)

[81] a) J.-F. Létard, N. Daro, O. Nguyen, *Brevet FR 0512476 A1* (2005-08-12) ; *Brevet WO 2007/065996 A1* (2007-06-14) ; b) J.-F. Létard, N. Daro, C. Aymonier, F. Cansell, S. Saint Martin, *Brevet FR 2941458 A1* (2010-07-30) ; *Brevet WO 2010/086550 A1* (2010-08-05) ; c) C. Mercader, N. Daro, J.-F. Létard, C. Mauriac, *Brevet FR 2012/*1257361 (2012-07-30) ; *Brevet WO 2013/051796* (2013-07-25)

[82] a) O. Kahn, C. Jay, J. Kröber, R. Claude, F. Grolière, *Brevet EU 666561 A1* (1995-08-09) ; b) A. Bousseksou, C. Vieu, J.-F. Létard, P. Demont, J.-P. Tuchagues, L. Malaquin, J. Menegotto, L. Salmon, *Brevet FR 2829293* (2001-08-31) ; *Brevet WO 2003/ 019695* (2003-03-06) ; c) P. Gütlich, B. Huber, J. Micheel, *Brevet DE 10307513 A1* (2004-09-09*)* ; *Brevet DE 10307514 A1* (2004-09-09)

[83] a) A. Bousseksou, L. Salmon, G. Molnár, S. Cobo, L. Rechignat, *Brevet FR 2937561 A1* (2010-04-30) ; *Brevet WO 2010/046593 A2* (2010-04-29) ; b) A. Bousseksou, L. Salmon, G. Molnár, S. Cobo, *Brevet FR 2952371 A1* (2011-05-13) ; *Brevet WO 2011/058277 A1* (2011-05-19) ; c) J.-F. Létard, E. Freysz, *Brevet FR 2963015 A1* (2012-01-27) ; *Brevet WO 2012/010801 A1* (2012-01-26) ; d) J.-F. Létard, C. Etrillard, B. Doudin, V. Fararmarzi, J.-F. Dayen, *Brevet FR 2012/2971364 A1* (2012-08-10) ; *Brevet WO 2012/107680 A1* (2012-08-16)

[84] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1833-1842

[85] Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, P. Gütlich, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8(21)*, 4992-5000

[86] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 980-985

[87] T. Yokoyama, Y. Murakami, M. Kiguchi, T. Komatsu, N Kojima, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58(21)*, 14238-14244

[88] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6357-6365

[89] K. Drabent, Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, **2001**, 1254-1255

[90] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 356-362

[91] M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A.D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorg. Chem*., **2010**, *49*, 5723-5736

[92] A. Urakawa, W. van Beek, M. Monrabal-Capilla, J.R. Galán-Macarós, L. Palin, M. Milanesio, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 1323-1329

[93] A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieg, S. Pechev, E. Lebraud, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2013**, 796-802

[94] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12382-12384

[95] K. H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 263-277

[96] J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1404-1412

[97] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim*., **1990**, *16(5)*, 654-661

[98] L.G. Lavrenova, O.G. Shakirova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, L.A. Sheludyakova, S.V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2003**, *29 (1)*, 24-30

[99] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc*., **1993**, *115*, 9810-9811

[100] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim*., **1986**, *12(2)*, 207-215

[101] M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, V. V. Volkov, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2008**, *34(3)*, 190-194

[102] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **1999**, *25(3)*, 192-197

[103] G. A. Berezovskii, G. Bessergenev, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, *Russ. J. Phys. Chem*., **2002**, *76(8)*, 1246-1250

[104] L.G. Lavrenova, N.G. Yudina, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Polyhedron*, **1995**, *14(10)*, 1333-1337

[105] O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials*, *ACS Symp. Series*, **1996**, *644*, *Chap. 20*, 298-310

[106] K. Drabent, R. Bronisz, M.F. Rudolf, *Conf. Proceedings ICAME 95*, Ed. I. Ortalli, SIF, Bologna, **1996**, *50*, 7-10

[107] R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M.F. Rudolf, *Conf. Proceedings ICAME 95*, Ed. I. Ortalli, SIF, Bologna, **1996**, *50*, 11-14

[108] a) Y. Murakami, T. Komatsu, N. Kojima, *Synth. Met.*, **1999**, *103*, 2157-2158 ; b) N. Kojima, S. Toyazaki, M. Itoi, Y. Ono, W. Aoki, Y. Kobayashi, M. Seto, T. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *376*, 567-574

[109] A. Sugahara, M. Enomoto, N. Kojima, *J. Phys. Conf. Ser*., **2010**, *217*, 012128

[110] E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New. J. Chem*., **1996**, *20*, 503-505

[111] S. Toyazaki, M. Nakanishi, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, *Synth. Met.*, **2001**, *121*, 1794-1795

[112] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7(10)*, 2069-2075

[113] a) M. M. Dîrtu, Y. Garcia, M. Nica, A. Rotaru, J. Linares, F. Varret, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2259-2263 ; b) M. M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem*., **2009**, *48*, 7838-7852

[114] H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc*., **2008**, *130*, 5622-5623

[115] O. Roubeau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New. J. Chem*, **2001**, *25*, 144-150

[116] L. G. Lavrenova, E. V. Kirillova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2001**, *27(1)*, 46-50

[117] M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2004**, *30(4)*, 284-290

[118] M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek , A. V. Virovets, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *52(1)*, 46-51

[119] B. Ding, H. Wang, L. Yi, P. Cheng, L. Li, Y. Zai, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, *Chin. Sci. Bull.*, **2003**, *48(22)*, 2446-2449

[120] O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 3003-3012

[121] S.-W. Lee, J.-W. Lee, S.-H. Jeong, I.-W. Park, Y.-M. Kim, J.-I. Jin, *Synth. Met.*, **2004**, *142*, 243-249

[122] I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Polyhedron*, **2012**, *38*, 245-260

[123] F. Armand, C. Badoux, P. Bonville, A. Ruaudel-Teixier, O. Kahn, *Langmuir*, **1995**, *11*, 3467-3472

[124] P. Grondin, D. Siretanu, M.-F. Achard, R. Clérac, *Inorg. Chem*., **2012**, *51*, 5417-5426

[125] O. Roubeau, B. Agricole, R. Clérac, S. Ravaine, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15110-15116

[126] G. Schwarzenbacher, M. S. Gangl, M. Goriup, M. Winter, M. Grunert, F. Renz, W. Linert, R. Saf, *Monasheft. Chem.*, **2001**, *132*, 519-529

[127] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14690-14691

[128] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10232-10245

[129] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2513-2519

[130] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5484-5489

[131] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, T. Aida, *Chem. Asian J.*, **2007**, *2*, 106-113

[132] Y. H. Lee, Y. Komatsu, Y. Yamamoto, K. Kato, T. Shimizu, A. Ohta, T. Matsui, S. Hayami, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 1498-1500

[133] Y.-L. Wei, P. Sonar, M. Grünert, J. Kusz, A. D. Schlüter, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2010**, 3930-3941

[134] P. Sonar, M. Grünert, Y.-L. Wei, J. Kusz, P. Gütlich, A. D. Schlüter, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2008**, 1613-1622

[135] H.-M. Wang, P. Cheng, L.-C. Li, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 198-201

[136] Y. Garcia, P. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wieczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1998**, *t.1(Série IIc)*, 523-532

[137] a) Y. Garcia, P. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7(6)*, 857-858 ; b) Y. Garcia, P. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426-2433

[138] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2274-2276

[139] R. Saf, G. Schwarzenbacher, C. Mirtl, G. Hayn, J. Hobisch, K. Gatterer, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, *25*, 911-915

[140] S. Kume, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Commun.*, **2006** , 2442-2444

[141] K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake, N. Kimizuka, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 5192-5202 ; K. Kuroiwa, H. Kikuchi, N. Kimizuka, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1229-1231

[142] H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, **2008**, *37(4)*, 446-447

[143] M. M. Dîrtu, A. D. Naik, A. Rotaru, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *J. of Phys. : Conf Ser.*, **2010**, *217*, 012085

[144] M. M. Dîrtu, F. Schmit, A. D. Naik, A. Rotaru, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Int. J. Mol. Sci.*, **2011**, *12*, 5339-5351

[145] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedijk, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 2559-2566

[146] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4481-4491

[147] J. Jeftić, N. Menéndez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linarès, A. Goujon, G. Hamil, G. Syfosse, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.*, **1999**, *10*, 1059-1064

[148] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 1-47

[149] O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 3199-3205

[150] O. G. Shakirova, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, V. L. Varand, T. A. Krieger, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.*, **2000**, *41(5)*, 790-797

[151] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *235*, 221-249

[152] T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **2008**

[153] C. Etrillard, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés -Application en électronique moléculaire,* Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **2011**

[154] a) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun*., **2008**, 4327-4329 ; b) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6122-6130

[155] C. Thibault, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Langmuir*, **2010**, *26(3)*, 1557-1560

[156] L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.-C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem*., **2010**, *20*, 5499-5503

[157] a) A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnár, A. Bousseksou, *Chem. Commun*., **2010**, *46*, 8011-8013 ; b) A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnár, A. Bousseksou, *New J. Chem*., **2011**, *35*, 2081-2088

[158] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1359-1361

[159] J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinlilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5706-5714

[160] D. Mader, S. Pillet, C. Carteret, M.-J. Stébé, J.-L. Blin, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2011**, *47*, 1771-1779

[161] S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X.-W. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Angew. Chem*., **2011**, *123*, 3348-3351

[162] I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 9946-9954

[163] a) A. Suzuki, M. Fujiwara, M. Nishijima, *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *286*, 525-534 ; b) A. Suzuki, M. Iguchi, T. Oku, M. Nishijima, *J. Solid State Chem.*, **2010**, *183*, 951-956

[164] a) O. Roubeau, A. Colin, V. Schmitt, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3283-3286 ; b) P. Grondin, O. Roubeau, M. Castro, H. Saadaoui, A. Colin, R. Clérac, *Langmuir*, **2010**, *26(7)*, 5184-5195

[165] M. Rubio, D. López, *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 3339-3346

[166] K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 790-791

[167] K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake, N. Kimizuka, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 5192-5202

[168] C. M. Quintero, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem*., **2012**, *22*, 3745-3751

[169] G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahlouf, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15342-15345

[170] O. Roubeau, E. Natividad, B. Agricole, S. Ravaine, *Langmuir*, **2007**, *23*, 3110-3117

[171] S. Hayami, S. Miyazaki, J. Kawamata, K. Inoue, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1722-1727

[172] a) A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 336-337 ; b) *ibid*, 476-477 ; c) A. Nakamoto, N. Kojima, L. Xiao Jun, Y. Moritomo, A. Nakamura, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2909-2912

[173] Y. Chen, J.-G. Ma, J.-J. Zhang, W. Shi, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun*., **2010**, 46, 5073-5075

[174] M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. López, *Eur. Polym. J.*, **2011**, *47*, 52-60

[175] C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans*., **2011**, *40*, 2480-2485

[176] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44-48

[177] A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2069-2071

[178] F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1545-1549

[179] C. Etrillard, V. Faramarzi, J.-F. Dayen, J.-F. Létard, B. Doudin, *Chem. Commun*., **2011**, *47*, 9663-9665

[180] A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4163-4165

[181] A. Akou, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, C. Bartual-Murgui, C. Thibault, C. Vieu, G. Molnár, A. Bousseksou, J. Mater. Chem., 2012, 22, 3752-3757

[182] A. Lapresta-Fernández, S. Titos-Padilla, J.-M. Herrera, A. Salinas Castillo, E. Colacio, L. F. Capitán Valvey, *Chem. Commun*., **2013**, *49*, 288

Partie II : Influence du degré d'hydratation sur les propriétés de transition de spin dans les complexes polymériques de Fe(II) à base de triazole

Dans la partie précédente, nous avons indiqué combien les polymères à transition de spin à base de triazole suscitent un intérêt, tant du point de vue fondamental qu'appliqué. Ainsi, depuis leur découverte en 1977,[1] d'importants efforts ont été consacrés à l'obtention de nouveaux matériaux, l'identification de la structure, le positionnement de la transition de spin à température ambiante et plus récemment à la mise en forme de ces matériaux.

Au travers de l'ensemble de la littérature consacrée aux complexes à transition de spin issus des 1,2,4-R-triazoles, très peu d'articles mentionnent le rôle de l'eau. Dans le cas des dérivés à base de ligand 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole,[2] 4-(formylamino)-1,2,4-triazole,[3] N-(4*H*-1,2,4-triazol -4-yl)benzamide[4] et/ou d'anion arylsulfonate,[5] il est décrit un phénomène de déshydratation/réhydratation avec une influence sur la transition de spin. Par contre, pour les complexes polymériques à base de 4-amino-1,2,4-triazole (NH_2trz), l'influence de l'eau sur la transition de spin est très peu documentée. Il est parfois mentionné que la première transition diffère des suivantes et/ou que les propriétés du complexe final varient selon le solvant utilisé lors de la synthèse ou du lavage.

Dans le premier chapitre de cette partie, nous allons étudier quatre composés « type » à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$, où X : BF_4^-, Br^-, Cl^- et NO_3^-. L'objectif est double : d'une part, nous allons étudier de façon systématique chacun des quatre complexes ; d'autre part, nous examinerons l'influence de l'eau sur les propriétés de transition de spin.

Dans le deuxième chapitre, nous focaliserons notre attention sur la série des complexes à base de 4-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole, dont l'un des dérivés à base de 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (hyetrz) est connu pour présenter un phénomène de déshydratation irréversible. Nous essaierons de comprendre l'origine de ce phénomène en préparant divers analogues par substitution du ligand, de l'anion et des conditions de synthèse (solvant).

Chapitre II.1. Etude de quatre composés « type » $[Fe(NH_2Trz)]X_2.nH_2O$ (où X : BF_4^-,Br^-, Cl^-, NO_3^-)

Pour chacun des quatre matériaux $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$ avec $X^- = BF_4^-$, Br^-, Cl^-, NO_3^- étudiés dans ce chapitre, nous allons adopter la même approche. Tout d'abord, nous décrirons succinctement les données issues de la littérature. Ensuite, nous sélectionnerons un lot représentatif de chaque complexe parmi la vingtaine des lots synthétisés à l'ICMCB. Par «lot représentatif », on entend celui dont les quantités sont suffisantes pour mener l'ensemble des études et qui correspond au régime de transition de spin habituellement obtenu pour ce complexe. Nous allons alors caractériser en détail chacun des complexes à base de BF_4^-, Br^-, Cl^- et NO_3^- d'un point de vue physico-chimique, étudier leurs propriétés magnétiques puis comparer les données expérimentales avec celles de la littérature. Enfin, nous tenterons d'établir une corrélation entre déshydratation et transition de spin.

Plus précisément, nous allons synthétiser chacun des matériaux et comparer les données expérimentales à celles de la littérature. Nous déterminerons ensuite la composition chimique (analyses centésimales et thermogravimétriques) puis étudierons les propriétés magnétiques et de réflectivité optique. Dans le cas de la réflectivité optique, nous utilisons le fait que les dérivés polymériques à base de ligand triazole présentent une transition d-d $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ centrée sur le métal dans le domaine du visible. La transition MLCT (Metal Ligand Charge Transfert) présente dans de nombreux dérivés est, quant à elle, située dans l'ultraviolet. Ainsi, lorsque le composé est dans l'état BS, il absorbe à 520 nm (transition d-d $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ de l'état BS) tandis que dans l'état HS, cette bande disparaît au profit d'une bande proche de l'infrarouge (transition d-d $^5T \rightarrow {}^5E$ de l'état HS située à 820 nm). Les deux états BS et HS peuvent alors être distingués par leurs spectres d'absorption dans le domaine du visible, c'est-à-dire par leur couleur. L'utilisation de cette propriété mesurée en fonction de la température permet de suivre la transition de spin et d'accéder à la température de transition de chaque composé.[6,7]

Pour l'étude de la déshydratation/réhydratation, nous utiliserons pour les quatre composés un protocole identique de double mesure avec le magnétomètre SQUID. Ceci permettra de comparer les propriétés d'un produit traité thermiquement et celles mesurées après repos de 24 heures (et plus) en condition atmosphérique. Le produit est déshydraté totalement (ou partiellement) *in situ*, puis les propriétés du complexe, totalement ou partiellement déshydraté, seront enregistrées. Ces données seront complétées par une double analyse thermogravimétrique sur un même échantillon, réalisée également à 24 heures d'intervalle. De cela, nous comptons récolter des informations sur le rôle de l'eau ainsi que sur la capacité de certains produits d'une part à se déshydrater et à se réhydrater partiellement, et d'autre part à se déshydrater irréversiblement.

Par tradition[8] et par abus de langage, il est décidé que nous allons noter $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$, les températures pour lesquelles 50% des sites de Fe(II) se trouvent dans l'état HS et 50 % dans l'état BS, respectivement en mode chauffage et en mode refroidissement. De plus, nous définirons le caractère de la transition par ΔT_{80}[9], plage de température sur laquelle 80 % des ions Fe(II) subissent la transition. Elle est obtenue par le calcul : $\Delta T_{80} = T_{80\%} - T_{20\%}$ (avec $T_{80\%}$: température à 80 % de la transition et $T_{20\%}$: température à 20 % de la transition). Deux valeurs de ΔT_{80} seront ainsi calculées pour le mode chauffage ($\Delta T_{80\uparrow}$) et pour le mode refroidissement ($\Delta T_{80\downarrow}$).

II.1.1. Cas du $[Fe(NH_2Trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$

II.1.1.1. Historique

Ce composé a été décrit pour la première fois en 1990 par Lavrenova et *coll.*[10], puis par Kahn et *coll*. en 1992.[11] Le premier article dépeint un composé anhydre avec des transitions à $T_{1/2\uparrow}$ = 338 K et à $T_{1/2\downarrow}$ = 307 K (soit une hystérésis de 28 K) tandis que le second décrit un composé anhydre transitant à $T_{1/2\downarrow}$ = 248 K et $T_{1/2\uparrow}$= 255 K, de façon très graduelle et incomplète. Les propriétés de ce dernier complexe sont illustrées par la Figure II.1.

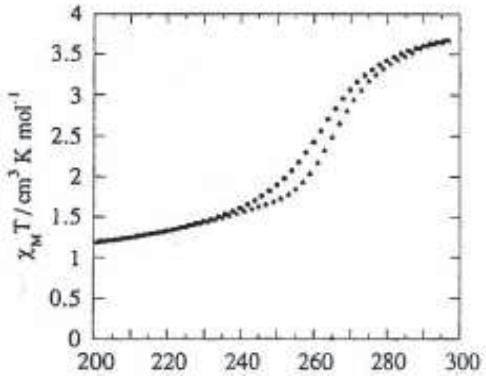


Figure II.1 : Evolution des propriétés magnétiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$[11]

Les propriétés de transition de spin rapportées dans ces deux articles sont très différentes. L'article de Lavrenova[10] décrit une synthèse impliquant le sel de Fe(II), $Fe(BF_4)_2$, obtenu *in situ* par deux échanges d'anion successifs dans l'eau, à partir de $FeSO_4.7H_2O$, de $Ba(NO_3)_2$, puis de KBF_4. Un premier échange d'anion conduit à la préparation du $Fe(NO_3)_2$, puis un second à la synthèse de $Fe(BF_4)_2$. Après ajout d'une solution éthanolique de ligand, le précipité blanc formé est filtré. Il devient rose lors du séchage, en accord avec la nature bas spin du complexe à température ambiante. Par contre, l'article de Kahn[11] ne rapporte aucune information concernant la préparation du composé.

En résumé, ces deux références[10,11] mentionnent des propriétés contradictoires concernant le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, l'un décrit une transition au-dessus de la température ambiante et l'autre en dessous.

II.1.1.2. Etude du composé « référence »

a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau

Au cours des dernières années, nous avons synthétisé plus d'une vingtaine de fois le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$. Sur l'ensemble ces lots, nous avons sélectionné le lot *NDCM401*. Celui-ci est obtenu par réaction directe d'une solution aqueuse de 4-amino-1,2,4-triazole avec une solution aqueuse de sel de Fe(II), $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ en présence d'acide ascorbique. Le précipité blanc formé est filtré, lavé à l'éthanol et laissé sécher à l'air libre.

Les valeurs des analyses centésimales expérimentales du lot *NDCM401* sont comparées aux données de la littérature et aux valeurs théoriques pour les produits anhydre, mono- et dihydraté dans le Tableau II.1. La meilleure correspondance est obtenue pour un composé monohydraté, même s'il reste délicat de déduire avec précision la composition chimique et le taux d'hydratation du composé. Les valeurs pour les complexes anhydre et monohydraté sont en effet très proches.

		%Fe	%C	%H	%N	%B	
Exp.	*NDCM401*	12,82	14,61	2,67	33,54	5,50	
		10,97	14,07	2,53	32,25	5,51	
	Lavrenova 1990 [10]	11,50	15,10	2,60	35,30		
Théor.	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$	11,59	14,96	2,51	34,89	4,49	MM = 481,7 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$	11,18	14,42	2,82	33,64	4,33	MM = 499,7 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.2H_2O$	10,79	13,92	3,11	32,47	4,18	MM = 517,7 g.mol^{-1}

Tableau II.1 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ (Comparaison avec les données de la littérature[10])

La Figure II.2 présente l'analyse thermogravimétrique réalisée sous flux d'azote, selon le protocole suivant : le produit est d'abord laissé à température ambiante pendant 3 heures, puis il subit une montée en température jusqu'à 433 K (150 °C) ; il est ensuite laissé à 433 K (150 °C) pendant 1 heure puis refroidi. Les vitesses de montée et de descente en température sont de 1 K/min.

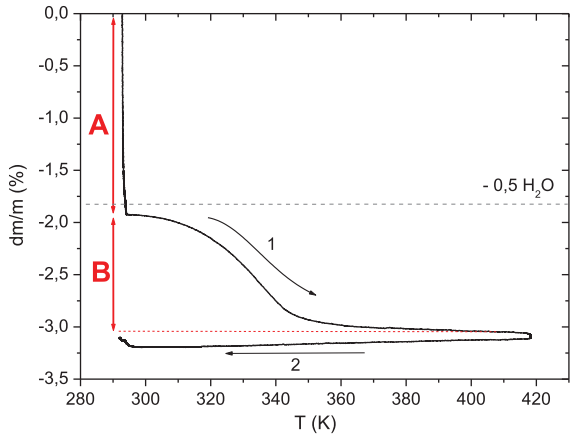


Figure II.2 : Suivi de la perte de masse en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ *(lot NDCM401)*

Nous constatons en premier lieu une diminution importante sous simple flux d'azote (zone **A**, Figure II.2). A température ambiante, le produit perd environ 1,9 % de sa masse. Ensuite, au cours du chauffage (zone **B**, Figure II.2), une nouvelle perte de masse est observée. Elle atteint 3 % vers 358 K (85 °C). Sur la base de l'hypothèse que le produit est initialement monohydraté, la première étape correspond à un départ de 0,5 molécule d'eau à température ambiante et la deuxième étape à un départ de 0,5 molécule d'eau supplémentaire. Dans la suite de ce manuscrit, nous noterons **A** l'eau éliminée à température ambiante sous flux d'azote et **B** celle qui est éliminée lors de l'étape de chauffage. A la vue de cette expérience, il semble que le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ présente deux « types » d'eau : l'une qui s'élimine facilement (**A**), l'autre plus difficilement (**B**). Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

b. Propriétés de commutation

Les propriétés de transition de spin du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ ont été étudiées par réflectivité diffuse et par magnétométrie. Le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ se présente, à température ambiante, sous forme d'une poudre de couleur blanche, caractéristique de l'état haut spin pour ce type de matériau. La transition de spin est en conséquence située au-dessous de la température ambiante. Les propriétés thermochromes sont étudiées en suivant le signal de réflectivité en fonction de la température qui permet l'acquisition simultanée de la réflectivité totale et du suivi de la réponse optique à une longueur d'onde donnée. La Figure II.3.a correspond à deux cycles effectués entre 280 K et 50 K (en encart est représenté le suivi de la réponse optique à 530 nm).

Lors du refroidissement, on constate une diminution du signal de réflectivité à $T_{1/2\downarrow}$ = 217 K, indiquant une augmentation de l'absorption à 530 nm. Ce type de modification est caractéristique d'un changement de spin avec l'apparition de la transition d-d de l'état BS vers 530 nm. Lors de la remontée en température, le phénomène est réversible. Le composé reprend sa couleur initiale à $T_{1/2\uparrow}$ = 227 K, laissant apparaître une hystérésis de 10 K.

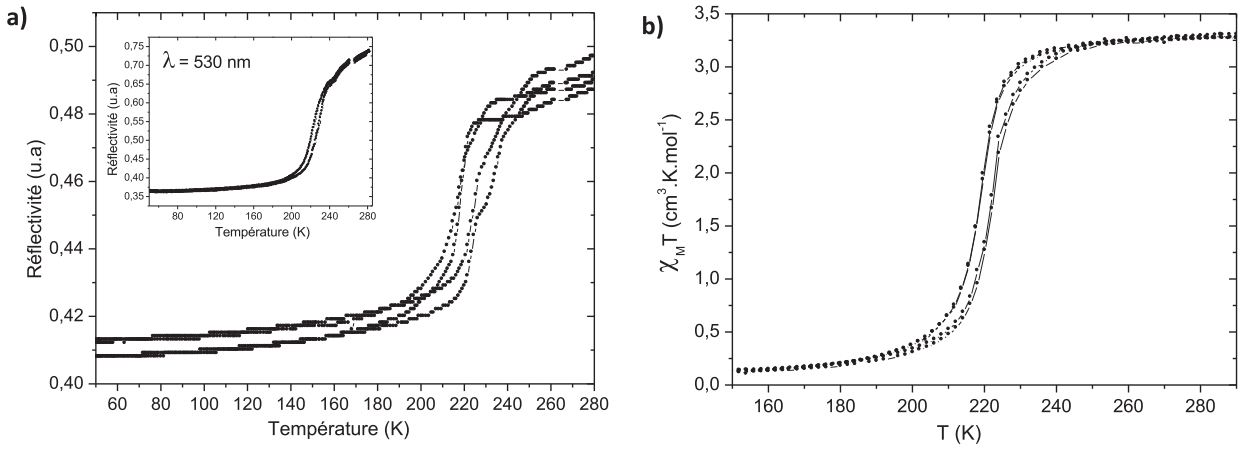


Figure II.3 : Suivis de : **a)** signal de réflectivité totale et à 530 nm *(encart)*, **b)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ (*lot NDCM401*)

Les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Les mesures ont été effectuées entre la température ambiante (290 K) et 150 K sur deux cycles (Figure II.3.b). Les deux cycles décrivent une hystérésis avec des températures très proches. A température ambiante, la valeur du $\chi_M T$ est de 3,3 $cm^3.K.mol^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion Fe^{2+} dans l'état haut spin. Lors de la descente en température, le composé transite dans l'état bas spin vers 219 K et le produit $\chi_M T$ atteint à 150 K une valeur proche de zéro. Le retour à la température ambiante indique une transition BS → HS à 222 K. Les données caractérisant les transitions ($T_{1/2}$ et ΔT_{80}) obtenues par les deux techniques sont rassemblées dans le Tableau II.2.

	Réflectivité		Magnétisme	
	Premier cycle	Deuxième cycle	Premier cycle	Deuxième cycle
$T_{1/2\downarrow}/T_{1/2\uparrow}$ (K)	217 / 227	217 / 225	219 / 222	219 / 222
$\Delta T_{80\downarrow}/\Delta T_{80\uparrow}$ (K)	22 / 24	28 / 27	15 / 16	15 / 16

Tableau II.2 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ (*lot NDCM401*)

c. Etude du phénomène de déshydratation

Le composé obtenu étant monohydraté, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'obtenir l'homologue déshydraté pour en mesurer ses propriétés et ainsi déterminer l'influence d'une molécule d'eau dans le réseau polymérique sur le phénomène de transition de spin. Pour déshydrater le composé *in situ* dans le magnétomètre SQUID, la température est amenée à 380 K (127 °C), est maintenue durant 30 minutes, puis les propriétés sont enregistrées entre 380 et 150 K (Figure II.4). Nous avons décidé de nommer *échantillon **1***, le matériau initial dont les propriétés ont été uniquement mesurées en mode refroidissement et qui correspond par conséquent au complexe monohydraté. Nous nommerons *échantillon **2***, celui pour lequel on a fait subir la séquence de déshydratation avant d'en mesurer les

propriétés et enfin *échantillon* ***2'***, l'*échantillon* ***2*** dont on mesure à nouveau les propriétés au cours du temps.

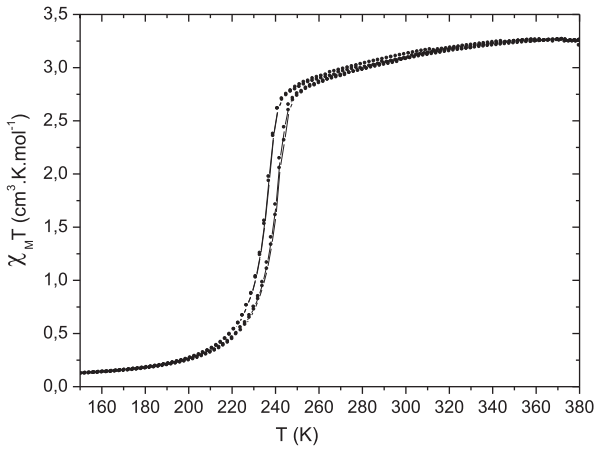


Figure II.4 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ avec $0 \leq n \leq 1$ (*lot NDCM401*)

La Figure II.4 présente les propriétés de l'*échantillon* ***2***, à savoir après un traitement de 30 minutes à 380 K. A 380 K, la valeur de $\chi_M T$ est de 3,2 $cm^3.K.mol^{-1}$, valeur attendue pour un composé à base de Fe^{2+} dans l'état haut spin. Lors du refroidissement, une transition est observée à 236 K, puis à 241 K en mode chauffage, conduisant à une hystérésis de 7 K. La comparaison avec les propriétés du complexe monohydrate (Figure II.3.b) révèle un décalage d'une vingtaine de degrés vers les températures plus hautes pour le complexe déshydraté. Par contre, le caractère abrupt de la transition est quasi-identique (ΔT_{80} compris entre 15 et 16 K).

La possibilité de déshydrater le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ a été également été étudiée par calorimétrie différentielle en balayage (DSC) au cours de deux cycles, le premier 293 K - 160 K - 380 K et le second 380 K - 160 K - 293 K. Ces expériences ont été effectuées sous azote à une vitesse de 2 K/min. Elles ont été réalisées plusieurs fois et sont parfaitement reproductibles. La Figure II.5 révèle les pics exothermiques et endothermiques enregistrés au cours des deux cycles. Si l'on prend en compte les valeurs des températures aux sommets des pics, lors du premier cycle, ces pics apparaissent à 222 K / 228 K contre 240 K / 243 K lors du second cycle après chauffage de l'échantillon à 380 K. Ce résultat est en parfait accord avec les valeurs des températures de transition obtenues par mesures magnétiques.

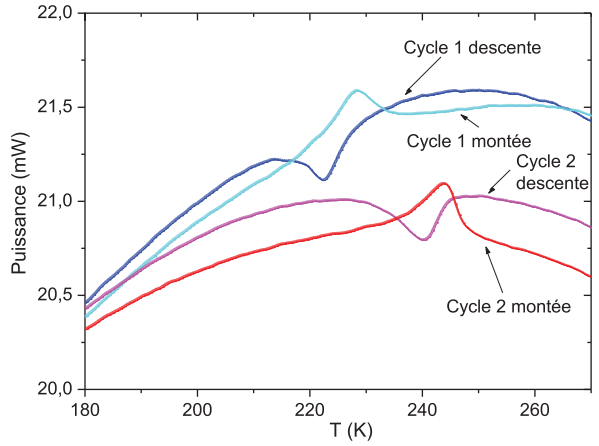


Figure II.5 : Thermogramme obtenu pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ (*lot NDCM401*) soumis au cycle de température suivant : 293 K → 160 K → 380 K puis 380 → 160 → 293 K (Données brutes)

Les diverses caractérisations décrites précédemment ont été complétées par des données de diffraction de rayons X sur poudre, en collaboration avec A. Grosjean et P. Guionneau (ICMCB). Les diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés à différentes températures sur deux échantillons du lot *NDCM401*, d'une part lors d'un cyclage vers les basses températures (260 K), d'autre part lors d'un cyclage vers les hautes températures (360 K). Ce composé étant très faiblement cristallin, nous avons uniquement considéré l'évolution de l'intensité du pic à $2\Theta = 8{,}9°$.
Au cours de la première expérience entre 300 et 260 K, la hauteur du pic (Figure II.6) augmente lorsque la température diminue puis revient à sa hauteur initiale lors du retour de l'échantillon à 300 K. Lors de la deuxième expérience, quand le composé est chauffé à 360 K, nous constatons une augmentation de l'intensité des pics. La hauteur des pics reste ensuite stable lors du retour à température ambiante. Cette variation de l'intensité du pic montre que la température semble avoir une influence sur les propriétés structurales. Il est cependant difficile de faire une interprétation plus détaillée de ces mesures, en raison de la faible cristallinité de ce matériau.

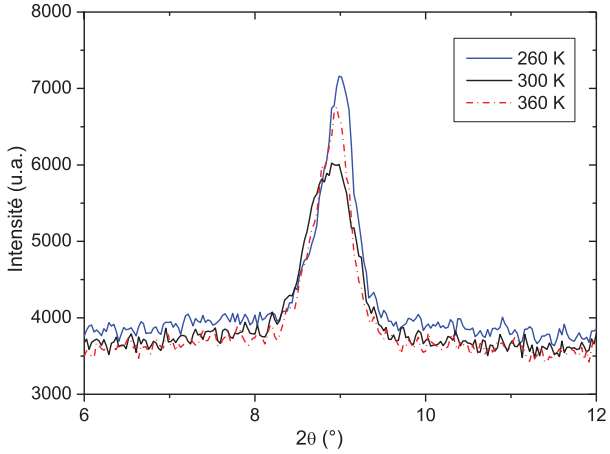


Figure II.6 : Zoom du diffractogramme sur poudre du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ (*lot NDCM401*) sur la plage angulaire $6 < 2\Theta < 12$ °

d. Etude de la réversibilité ou de l'irréversibilité du phénomène de déshydratation

Afin d'étudier le caractère réversible et/ou irréversible du phénomène de déshydratation, nous avons laissé l'*échantillon* ***2*** après traitement thermique à atmosphère ambiante et remesuré ses propriétés (entre 290 et 150 K) à plusieurs reprises au fil du temps, jusqu'à un an d'intervalle. Les températures de transition et les valeurs des pentes correspondantes sont rassemblées dans le Tableau II.3. Les valeurs des températures montrent clairement que le traitement thermique conduit à une modification des propriétés et ceci de façon irréversible. Les propriétés enregistrées à 3 mois et à 6 mois restent inchangées et identiques à celles relevées après la déshydratation. Ceci démontre que le départ des molécules d'eau est irréversible.

Echantillon ***1***		*Echantillon* ***2***		*Echantillon* ***2'***			
t = 0 Mesure 290 ↔ 150 T_0 = 290 K		t = 0 Mesure 380 ↔ 150 T_0 = 380 K		t = 3 mois Mesure 290 ↔ 150 T_0 = 290 K		t = 16 mois Mesure 290 ↔ 150 T_0 = 290 K	
$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}
219 15	222 16	236 15	241 16	240 14	244 14	242 15	245 14

Tableau II.3 : Récapitulatif des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes $\Delta T_{80/20}$ (en K) déduites des différentes mesures magnétiques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ *(lot NDCM401)*

Cette hypothèse de départ irréversible des molécules d'eau a également été vérifiée par thermogravimétrie en réalisant une double mesure sur le même échantillon (*échantillon **2***) à 24 heures d'intervalle. Pour cela, nous avons utilisé le protocole suivant : mesure de la perte de masse de l'échantillon pendant 3 heures à température ambiante puis chauffage jusqu'à 423 K et refroidissement à température ambiante, l'ensemble est effectué sous flux d'azote. Ensuite, l'échantillon est maintenu à atmosphère ambiante durant 24 heures et la perte de masse est enregistrée une seconde fois avec le même protocole. Les résultats de ces deux mesures sont regroupés sur la Figure II.7. On constate aisément une différence : le complexe cyclé après 24 heures ne perd pas la même quantité d'eau.

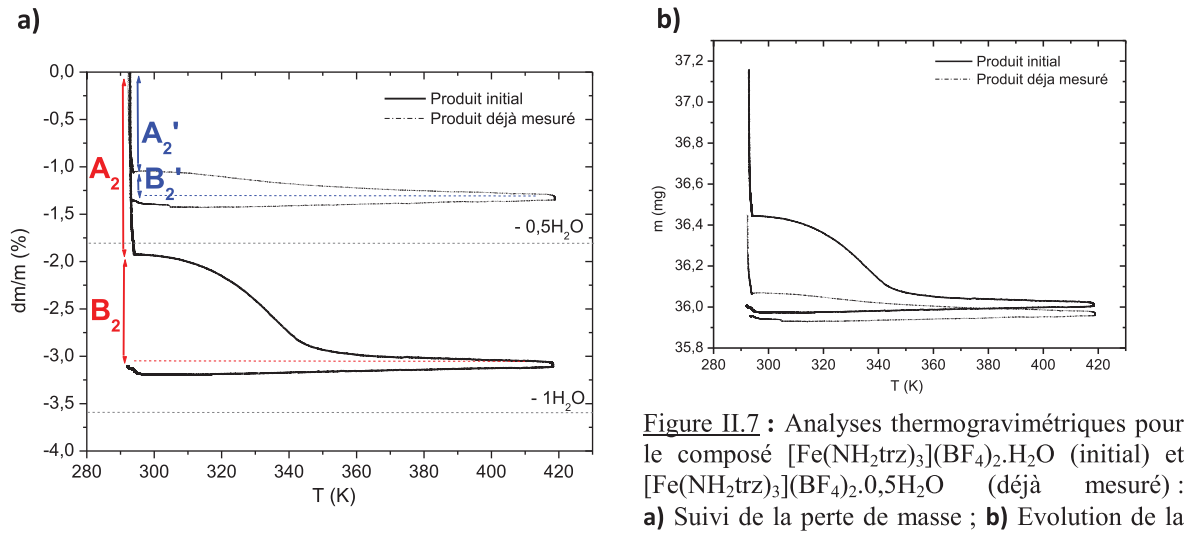


Figure II.7 **:** Analyses thermogravimétriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ (initial) et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0{,}5H_2O$ (déjà mesuré) : **a)** Suivi de la perte de masse ; **b)** Evolution de la masse en fonction de la température

Le Tableau II.4 rassemble les quantités de masse perdues, en notant $\mathbf{A_2}$ et $\mathbf{A_2'}$ celles observées à température ambiante sous flux d'azote, respectivement pour la première et la deuxième mesure et $\mathbf{B_2}$ et $\mathbf{B_2'}$ celles observées au cours du chauffage pour la première et la deuxième mesure. Globalement, la quantité d'eau totale éliminée au cours de la première mesure ($\mathbf{A_2} + \mathbf{B_2}$ = 3 %) est plus importante que celle perdue au cours de la deuxième mesure ($\mathbf{A_2'} + \mathbf{B_2'}$ = 1,3 %). Si l'on considère que le complexe est initialement monohydraté, la perte de masse totale observée après 24 heures (estimée à 1,2 %) correspond à une perte de 0,5 molécule d'eau. Il semble en conséquence qu'après 24 heures, l'échantillon ne réabsorbe pas totalement l'eau présente initialement.

Une analyse fine entre l'eau éliminée par simple flux d'azote (notée **A**) et celle qui nécessite un traitement thermique (**B**) démontre également une différence de comportement entre le produit après traitement thermique (*échantillon **2***) et l'échantillon après 24 heures (*échantillon **2'***). L'eau éliminée par flux d'azote à température ambiante représente 63 % pour la première mesure ($\mathbf{A_2}$) et 82 % pour la seconde mesure ($\mathbf{A_2'}$). L'eau reprise par le matériau entre les deux mesures, pendant les 24 heures à atmosphère ambiante, est donc majoritairement de l'eau qui peut être éliminée facilement.

	Première mesure ATG			Deuxième mesure ATG		
	A_2	B_2	$A_2 + B_2$	A_2'	B_2'	$A_2' + B_2'$
Données expérimentales - dm/m (%)	1,92	1,12	3,04	1,04	0,23	1,27
Pourcentage de perte de masse (%)	63	37	100	82	18	100

Tableau II.4 : Pertes de masse (valeurs expérimentales et pourcentages correspondants) pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ (*lot NDCM401*). Le pourcentage de perte de masse de A_2 est obtenu selon (A/(A+B))x100, avec A et B les valeurs expérimentales de dm/m (issues de la courbe ATG de la Figure II.7.a ; la valeur correspondant à B est le complément à 100)**.**

II.1.1.3. Comparaison avec les données de la littérature

Dans ce premier chapitre, nous avons sélectionné un lot représentatif du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ (*lot NDCM401*) et étudié les propriétés physico-chimiques par analyse centésimale et thermogravimétrique. La formule déduite de ces diverses analyses correspond au complexe monohydraté. L'analyse thermogravimétrique nous a conduits à distinguer deux types d'eau, l'une qui s'élimine facilement sous simple flux d'azote et l'autre qui nécessite un traitement thermique.

Comme nous l'avons indiqué dans la Partie I, la structure des analogues $[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ a tout récemment été décrite. De façon générale, il peut être anticipé qu'un matériau de cette nature (représenté schématiquement sur la Figure II.8) peut contenir trois « types » de molécules d'eau :

- l'eau « de surface » : les molécules sont adsorbées à la surface du matériau et donc sont très labiles. Elles sont simplement retenues par physisorption et peuvent en conséquence partir sous simple flux d'azote à température ambiante.
- l'eau « de réseau » : les molécules sont placées dans les lacunes entre les chaînes polymériques. Elles sont liées aux complexes de manière forte *via* des liaisons hydrogène. Elles sont moins labiles que les précédentes et il est nécessaire de chauffer pour les expulser.
- l'eau « coordinée » : les molécules sont liées aux atomes de Fe(II) aux extrêmités des chaînes et sont extrêmement difficiles à éliminer même lors d'un chauffage.

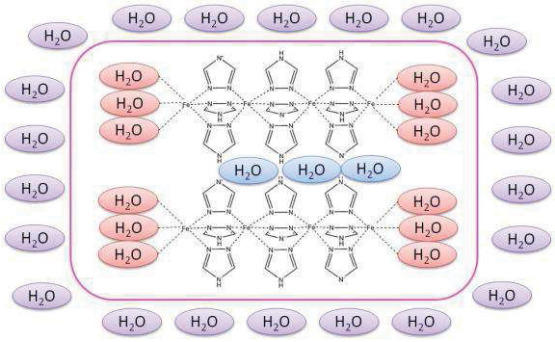


Figure II.8 : Vision schématique d'une particule de $[Fe(Rtrz)_3]X_2.nH_2O$ et des molécules d'eau : eau en tant que ligand (en rouge), eau de réseau (en bleu), eau de surface (en violet).

Nous pouvons raisonnablement penser que l'eau présente dans le matériau $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ est soit de l'eau de surface, soit de l'eau de réseau. Nous pouvons en effet exclure la troisième catégorie (eau coordinée) car son départ entraînerait une augmentation notable de la fraction HS à basse température lors du suivi des propriétés magnétiques (Figure II.3.a et Figure II.4).
En ce qui concerne les proportions d'eau de surface et de réseau, l'analyse thermogravimétrique (Figure II.7.a) semble être une bonne technique pour en estimer les proportions. L'eau éliminée sous simple flux d'azote et à température ambiante peut donc être assimilée à l'eau de surface et l'eau évacuée lors de la montée en température correspond à de l'eau de réseau. De plus, la réalisation d'une double mesure en thermogravimétrie apporte deux informations supplémentaires. Premièrement, elle prouve que le composé ne réabsorbe pas toute l'eau initiale. Deuxièmement, l'eau réadsorbée ne semble pas se repositionner au même endroit. En effet, après 24 heures, à température ambiante, la plus grande partie de l'eau reprise est très facilement éliminée par simple flux d'azote (première étape ATG). Elle peut donc être raisonnablement attribuée à de l'eau de surface. A l'opposé, lors du premier traitement ATG, une certaine quantité d'eau est à la surface (**A**) mais une fraction (**B**) impose une augmentation de la température (eau de réseau). Il est donc probable que le départ des molécules d'eau lors du chauffage induise un réarrangement des chaînes polymériques et ne permette pas la « réabsorption » des molécules d'eau de l'atmosphère ambiante.

Ce phénomène de déshydratation/réhydratation partielle a des conséquences notables sur les propriétés magnétiques. Le composé initial monohydraté, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, présente une transition complète vers 220 K, tandis que le composé déshydraté et partiellement réhydraté, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0,5H_2O$, transite vers 242 K. Le caractère abrupt des transitions n'est, par contre, pas affecté par le traitement thermique (ΔT_{80} est toujours voisin de 15 K).

Si maintenant nous comparons ces résultats avec ceux de la littérature, les propriétés de transition de spin sont très différentes. Lavrenova et *coll.*[10] décrivent un composé transitant entre 307 et 338 K et Kahn et *coll.*[11] un composé avec une transition partielle entre 248 K et 255 K avec un fort résidu HS ($\chi_M T$ = 1,15 $cm^3.K.mol^{-1}$ à 100 K).
Dans le cas de l'étude de Lavrenova et *coll.*,[10] l'écart entre les différentes valeurs des températures de transition est très important. En fait, lorsque l'on examine la voie de synthèse choisie par ces auteurs, on réalise que le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ est obtenu par un double échange d'anion, à partir $FeSO_4.7H_2O$, de $Ba(NO_3)_2$, puis de KBF_4. L'article mentionne des valeurs d'analyse centésimale correspondant à celles attendues, mais également la diversité des propriétés des matériaux selon le lot de synthèse. Il est donc fort probable que l'échange d'anion entre BF_4^- et NO_3^- ne soit pas total. Les transitions décrites sont en effet assez proches de celles observées pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.1H_2O$ (voir Chapitre II.1.4). Dans notre cas, l'utilisation du sel de fer $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ commercial permet de nous affranchir de ce type de problème.
Dans le cas du travail de Kahn et *coll.*,[11] aucune mention n'est faite des conditions de synthèse et des analyses chimiques, ni du traitement thermique lors de l'enregistrement des propriétés magnétiques. Au regard de nos résultats, les propriétés obtenues par Kahn et *coll.*[11] se rapprochent de celles du composé partiellement réhydraté $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0,5H_2O$.

En conclusion, cette étude apporte des éléments nouveaux par rapport à la littérature. Tout d'abord, nous avons pu obtenir par synthèse directe un composé déjà décrit à plusieurs reprises.[10,11] Les différentes caractérisations nous permettent de connaître avec certitude la composition du complexe synthétisé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$. Le composé monohydraté, directement issu de la synthèse, présente des transitions complètes au dessous de la température ambiante.
Enfin, nous avons examiné l'impact de la déshydratation sur les propriétés magnétiques. Un traitement thermique du composé monohydraté conduit, après déshydratation totale puis réhydratation partielle au complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0,5H_2O$. En rapprochant les résultats des diverses analyses avec les propriétés de transition de spin, il est également possible d'attribuer les transitions complètes à 219 K / 222 K au composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ et celles à 236 K / 241 K au composé $[Fe(NH_2Trz)_3](BF_4)_2.0,5H_2O$.

II.1.2. Cas du $[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.nH_2O$

II.1.2.1. Historique

Décrit pour la première fois en 1990 par Lavrenova et *coll.*,[10] le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ (avec n = 0 et 1) a été étudié par la suite de façon approfondie par divers groupes [11,12]. L'ensemble de ces articles rapporte des composés monohydratés et/ou anhydres avec des températures de transition proches de l'ambiante, rassemblées dans le Tableau II.5. La Figure II.9 présente quelques courbes des mesures magnétiques publiées.

Références	Composé	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT	Technique utilisée
Lavrenova 1990 [10]	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.H_2O$	284	302	18	Magnétisme
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$	302	312	10	Magnétisme
Kahn 1992 [11]	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.H_2O$	279	307	28	Magnétisme
Berezovskii 2002 [12]	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$	318	328	10	Magnétisme

Tableau II.5 : Récapitulatif des mesures des températures de transition ($T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$) décrites dans diverses publications pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ (n = 0 ; 1)

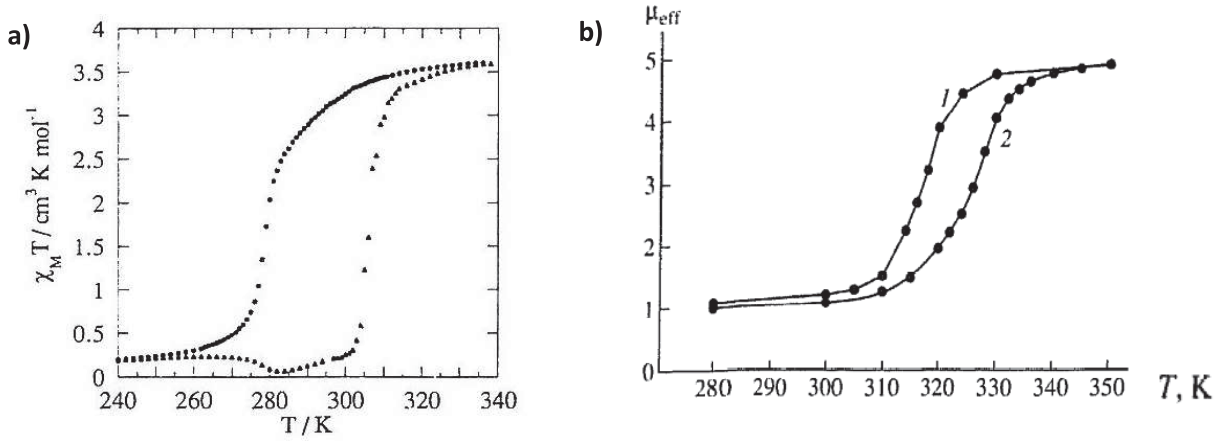


Figure II.9 : Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la température : **a)** $\chi_M T = f(T)$ pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.H_2O$ (enregistrées après une première montée à 350 K à vitesse lente)[11] ; **b)** μ_{eff} (en magnéton Bohr) = f(T) pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$[12]

L'ensemble de ces données montre clairement que les propriétés décrites pour ce complexe sont différentes.

- L'une des raisons peut être la méthode de synthèse utilisée. Il est toutefois difficile de comparer les résultats car les détails expérimentaux mentionnés sont incomplets.[10,12] Le complexe décrit par Lavrenova[10] a été obtenu par mélange d'une solution éthanolique de $FeBr_2,6H_2O$ (préalablement synthétisé[13] par oxydation de Fe par Br_2 en milieu aqueux) et d'acide ascorbique, acidifiée avec deux gouttes de HBr concentré, avec une solution éthanolique de 4-amino-1,2,4-triazole. Le précipité formé est séché à l'air. Le complexe décrit par Berezovskii[12] est, quant à lui, élaboré en milieu eau/éthanol acidifié avec HBr (et en présence d'acide ascorbique). Le $FeBr_2$ mis en oeuvre est préalablement préparé par échange d'anion à partir de $FeSO_4$ et d'un excès de KBr (4 équivalents).
- Une autre raison de la divergence des résultats peut être associée à la problématique du degré d'hydratation, tel que décrit précédemment pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$. Dans les travaux de Lavrenova et *coll.*,[10] il est mentionné que selon le degré d'hydratation du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, la transition de spin est plus ou moins décalée.

II.1.2.2. Etude du composé "référence"

a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau

Nos divers travaux à l'ICMCB nous ont conduits à synthétiser ce complexe à plusieurs reprises. Dans le cadre de cette étude, nous avons sélectionné un lot représentatif (*lot NSP85B*). Le lot *NSP85B* est préparé à partir de solutions éthanol/eau (50/50) selon le protocole suivant : une solution de 4-amino-1,2,4-triazole est ajoutée goutte à goutte à une solution du sel de Fe(II) $FeBr_2$. Après formation, le précipité rose formé est filtré, lavé à l'éthanol et séché à l'air libre. Les valeurs des

analyses centésimales du composé obtenu (*lot NSP85B*) sont rassemblées dans le Tableau II.6. La comparaison entre les données expérimentales C,H,N,S et celles calculées pour des complexes diversement hydratés sont très proches. Il convient donc de rester extrêmement prudent sur la composition exacte du matériau : le complexe peut être dihydraté à trihydraté.

		%Fe	%C	%H	%N	
Expérimental	*NSP85B*	10,92	13,79	3,15	32,91	
			13,98	3,06	32,23	
			14,00	3,24	32,83	
			14,05	2,78	32,01	
	Lavrenova 1990 [10]	10,7	14,7	2,7	33,0	
	Berezovskii 2002 [12]	11,3	14,6	2,7	34,0	
Théorique	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$	11,94	15,40	2,59	35,92	MM = 467,9 $g.mol^{-1}$
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.H_2O$	11,49	14,83	2,90	34,59	MM = 485,9 $g.mol^{-1}$
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2H_2O$	11,08	14,30	3,20	33,35	MM = 503,9 $g.mol^{-1}$
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	10,89	14,05	3,34	32,77	MM = 512,9 $g.mol^{-1}$
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O$	10,70	13,81	3,48	32,20	MM = 521,9 $g.mol^{-1}$

Tableau II.6 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$

L'analyse thermogravimétrique (Figure II.10), réalisée selon le protocole décrit lors de l'étude du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, indique une perte de masse globale de 8,2 %. Elle s'effectue en deux étapes : à température ambiante et sous flux d'azote, nous observons une diminution de 5,7 % de la masse initiale (étape **A**), et lors du chauffage, nous constatons une diminution de 2,5 % (étape **B**). Il semble donc que le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ contient, comme observé pour le système $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, des molécules d'eau de deux natures différentes : l'une qui s'élimine facilement (**A**) et qui représente 70 % (soit 1,6 molécule) de la quantité d'eau totale, et l'autre qui s'élimine plus difficilement (**B**) et qui correspond à 30 % (soit 0,7 molécule).

En rapprochant ces données de celles issues de l'analyse centésimale, nous pouvons conclure que le produit obtenu a pour formule $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$.

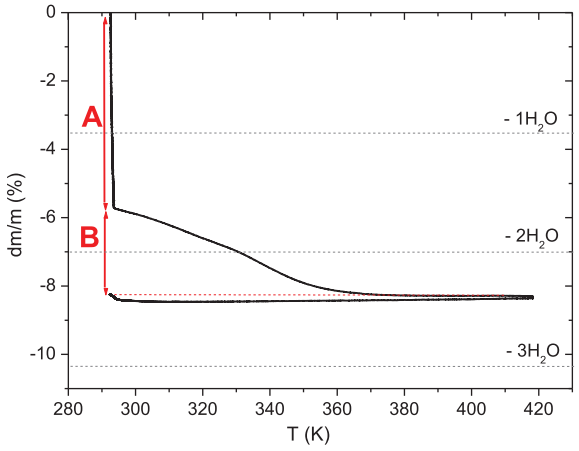


Figure II.10 : Suivi de la perte de masse en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ *(lot NSP85B)*

b. Propriétés de commutation

Le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ se trouve dans l'état bas spin à température ambiante. Les propriétés de transition de spin ont été suivies par réflectivité et par magnétisme sur une plage de température comprise entre 260 et 390 K (380 K pour les propriétés magnétiques). Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure II.11. Les deux techniques révèlent un comportement

identique, avec des valeurs de températures de transition quasi-similaires. A titre d'illustration, les données magnétiques montrent une première transition BS→HS vers 330 K lors de la première montée en température, puis une transition de spin entre 306 et 321 K pour les cycles thermiques suivants. La largeur de l'hystérésis pour les cycles stabilisés est de 15 K. Les températures de transition sont rassemblées dans le Tableau II.7. Curieusement, la description d'une première transition ($T_{1/2\uparrow 1}$) pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ n'a jamais été mentionnée dans la littérature.

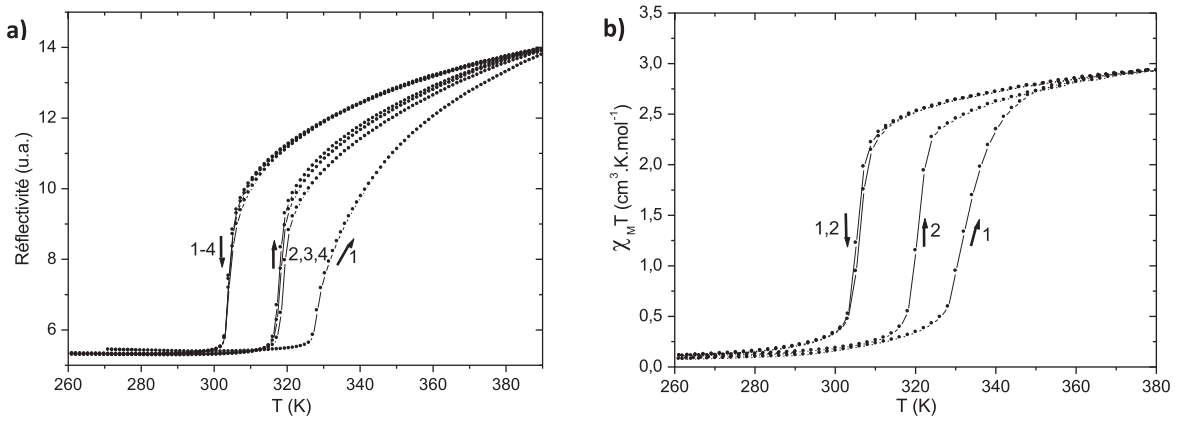


Figure II.11 : Suivis **a)** signal de réflectivité et **b)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*)

	Réflectivité			Magnétisme	
	Premier cycle	Deuxième cycle	Troisième cycle	Premier cycle	Deuxième cycle
$T_{1/2\downarrow}/T_{1/2\uparrow}$ (K)	307 / 339	307 / 321	307 / 321	307 / 333	306 / 321
$\Delta T_{80\downarrow}/\Delta T_{80\uparrow}$(K)	32 / 33	32 / 29	32 / 29	7 / 11	5 / 6

Tableau II.7 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*)

Les données ATG, enregistrées entre 293 K et 363 K, montrent qu'à 363 K, le produit a fini de se déshydrater (Figure II.10). En conséquence, la première transition (observée en optique et en magnétisme) pourrait coïncider avec l'étape de déshydratation. Si tel est le cas, le cycle stabilisé suivi par réflectivité et/ou mesure magnétique correspondrait au complexe déshydraté. Tout ceci pourrait expliquer les disparités des données trouvées dans la littérature.
Ces propos semblent corroborés par l'étude réalisée par Berezovskii en 2002, dans laquelle il attribue les valeurs des transitions à 318 K et 328 K au produit déshydraté. Celui-ci est obtenu à partir de son homologue monohydraté, après passage dans une « boîte desséchante » à 100°C jusqu'à stabilisation de la masse de produit introduit. Ce résultat complète l'étude réalisée par cette même équipe quelques années auparavant, où ils avaient rapporté des transitions pour les produits monohydraté et déshydraté, à des températures inférieures, respectivement à 284 K / 302 K et 302 K / 312 K.

Afin de vérifier ces diverses hypothèses, nous avons mesuré les propriétés magnétiques dans différentes conditions. Tout d'abord, nous avons effectué *in situ* dans le magnétomètre SQUID un traitement thermique durant 30 minutes à 380 K, puis mesuré les propriétés entre 380 et 260 K. Ensuite, nous avons retiré l'échantillon du magnétomètre et laissé ce dernier à atmosphère ambiante. Une mesure des propriétés de commutation a été à nouveau effectuée après une heure puis après 24

heures. Pour chacune de ces mesures, les propriétés ont été suivies entre 260 et 380 K (sur deux cycles).

Pour rappel, nous notons *échantillon **2*** celui à l'issue du traitement thermique *in situ* dans le magnétomètre et *échantillon **2'*** l'échantillon après repos à atmosphère ambiante. Les propriétés magnétiques des *échantillons **2*** et ***2'*** sont rapportées sur la Figure II.12.a et b. L'ensemble des données extraites des courbes est repris dans le Tableau II.8.

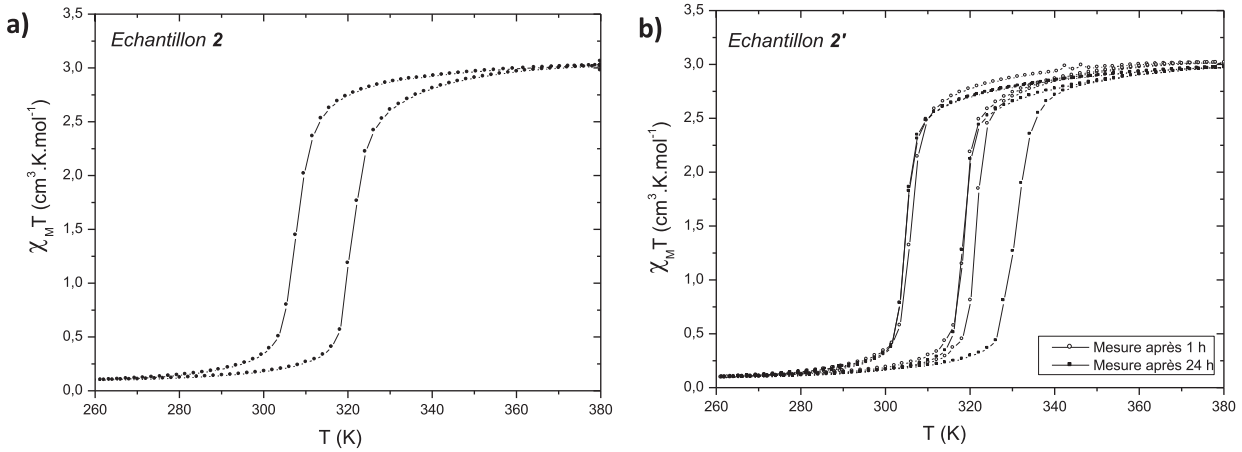


Figure II.12 : Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ (*lot NSP85B*) : **a)** Mesure après la procédure de déshydratation *in situ* du composé (T_0 = 380K durant 30 minutes) ; **b)** Mesures après repos de 1 h et de 24 h à atmosphère ambiante (T_0 = 260 K)

*Echantillon **1***			*Echantillon **2***			*Echantillon **2'***					
t = 0 Mesure 260 ↔ 380 (2 cycles) T_0 = 290 K			t = 0 Mesure 380 ↔ 260 T_0 = 380 K			t = 1 h Mesure 260 ↔ 380 T_0 = 260 K			t = 24 h Mesure 260 ↔ 380 T_0 = 260 K		
$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow\downarrow}$ ΔT_{80}
333 11	306 6	321 5	/ /	308 8	321,5 8	*322* *5*	306 5	319 6	331 7	305 6	319 5

Tableau II.8 : Récapitulatif des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} (en K) déduites des courbes de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ (*lot NSP85B*)

La mesure réalisée sur l'*échantillon **2***, avec un traitement thermique de 30 minutes à 380 K révèle la présence d'une hystérésis thermique bien définie, avec des transitions vers 321 et 306 K (308 K), et un caractère abrupt marqué. Ces températures de transition sont identiques à celles du cycle stabilisé obtenu (Figure II.11.b) pour l'échantillon initial (noté *échantillon **1***). Par contre, dans ce cas, nous n'observons pas la première transition à 333 K.

La mesure enregistrée sur l'*échantillon **2***', après une heure à atmosphère ambiante montre une transition en mode chauffage à 322 K. Cette transition nous laisse pressentir la réapparition de la première transition même si l'écart de température ($T_{1/2\uparrow}$) avec le cycle stabilisé est très faible (3K). Par contre, après 24 heures, nous observons nettement la présence d'une première transition, différente des cycles stabilisés. L'écart est cette fois beaucoup plus marqué. Le comportement redevient identique à celui observé pour un produit n'ayant jamais subi de traitement thermique.

c. Etude du phénomène de déshydratation/réhydratation

Afin de vérifier l'hypothèse d'une réhydratation réversible, une double analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le même échantillon en comparant la perte de masse d'un produit directement issu de la synthèse et d'un produit ayant subi un traitement thermique et laissé 24 heures à atmosphère ambiante. Les résultats des deux mesures sont superposés sur la Figure II.13. Les deux courbes dm/m = f(T), sont parfaitement superposables, indiquant que les pertes de masse mesurées sont identiques. Le composé perd donc la même quantité d'eau à chaque fois.

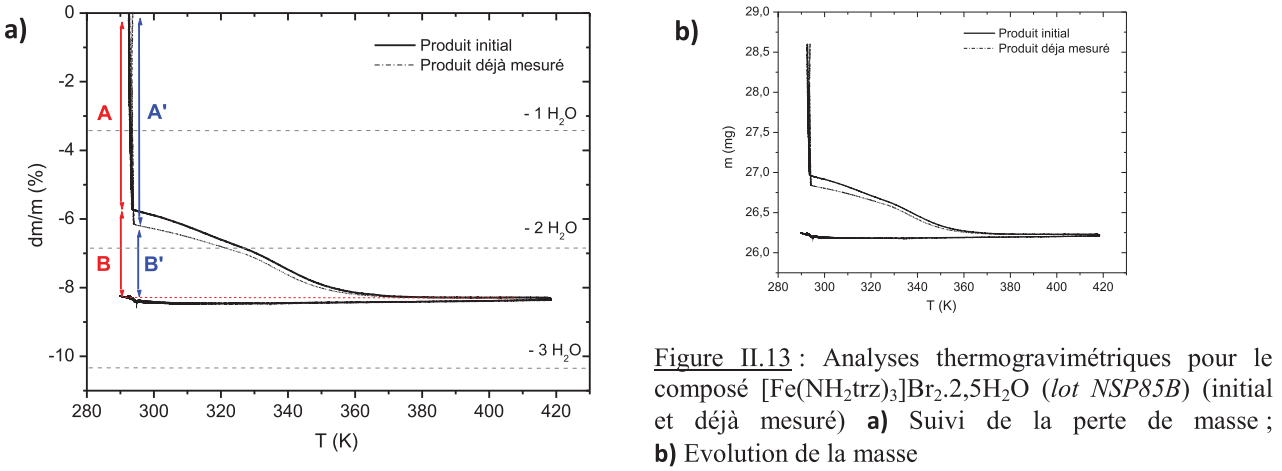


Figure II.13 : Analyses thermogravimétriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*) (initial et déjà mesuré) **a)** Suivi de la perte de masse ; **b)** Evolution de la masse

Cet ensemble d'expériences indique donc qu'au cours des 24 heures de repos à atmosphère ambiante, le produit retrouve son taux d'hydratation initial soit 2,5 molécules d'eau. La première transition observée pour le produit initial à 333 K peut donc être attribuée au phénomène de déshydratation. Les transitions à 306 K et 321 K, qui définissent le cycle d'hystérésis stabilisé, peuvent alors être associées à celles du produit déshydraté.

II.1.2.3. Comparaison avec les données de la littérature

Au travers de cet exemple, nous avons pu déduire, sur la base des analyses centésimales et thermogravimétriques, la composition exacte du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$. Les analyses thermogravimétriques ont montré la présence des deux sortes d'eau, l'une qui part facilement à température ambiante et l'autre plus difficilement, sous l'action du chauffage. La double mesure a également permis de mettre en évidence la déshydratation du produit par simple chauffage et sa réhydratation totale sous 24 heures à atmosphère ambiante avec les mêmes rapports **A/B** et **A'/B'** (illustré par le tracé de m = f(T) en Figure II.13.b).

Si l'on regarde la littérature, les travaux menés par Ikorskii en 2001[14] sur l'influence du degré d'hydratation sur les propriétés de transition de spin pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ corroborent notre conclusion. Dans cette étude, Ikorskii présente les mesures magnétiques (méthode de Faraday) de divers échantillons du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, différant par leurs taux d'hydratation : n = 0 ; 1,5 ; 3 et 10. Ceux-ci ont été obtenus selon le protocole suivant : le composé initial, anhydre, est placé dans une ampoule en quartz ; celle-ci est ensuite ventilée sous atmosphère humide de façon contrôlée puis scellée. Le suivi de la prise en masse a permis de déterminer et de suivre le taux d'hydratation (n = 1,5 ; 3 ou 10). Un dernier échantillon surmonté d'une couche d'eau a également été étudié. Toutes les mesures magnétiques de ces différents produits ont été effectuées lors d'une seule montée en température entre 260 et 350 K. Les variations de $\mu_{eff} = f(T)$ décrites dans cet

article sont rassemblées sur la Figure II.14. Les températures de transition sont comprises entre 300 K (pour l'analogue décahydraté) et 326 K (pour le produit déshydraté). Cette dernière valeur pour le complexe déshydraté est proche de celle que nous avons mesurée (321 K) pour l'*échantillon* ***2***. La seule différence est que, dans notre cas, le composé déshydraté a été obtenu *in situ* au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID par traitement thermique à 380 K.

En ce qui concerne la transition à 333 K, observée lors de la première montée en température et qui, à ce jour, n'a jamais été décrite, notre hypothèse est qu'elle est associée au phénomène de déshydratation. En effet, en rapprochant les diverses informations issues des mesures de magnétisme et de thermogravimétrie, il apparaît que la transition de spin vers 330 K est concomitante avec l'élimination de toutes les molécules d'eau. En d'autres termes, il s'agit d'une transition de phase gouvernée par le départ des molécules d'eau.

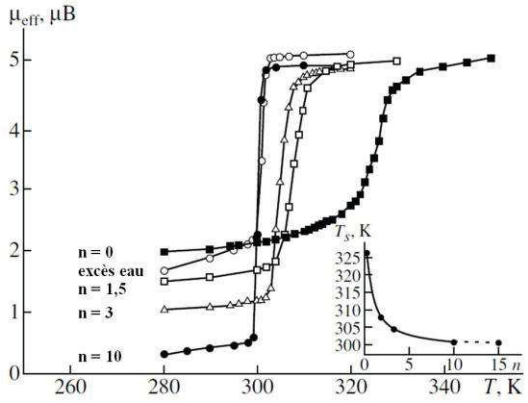


Figure II.14 : Courbes de μ_{eff} = f(T) pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$; *en encart* : Représentation de T_s = f(n) où T_s : température de transition de spin et n : nombre de molécules d'eau.[14]

En conclusion, si l'on compile l'ensemble des données de notre étude et de celles de la littérature, il est possible d'attribuer les transitions aux divers taux d'hydratation :

- 333 K : transition de spin induite par la déshydratation
- 306 K / 321 K : transition de spin du produit anhydre.

De plus, nous avons observé la réversibilité totale de l'hydratation du complexe après 24 heures sous atmosphère ambiante.

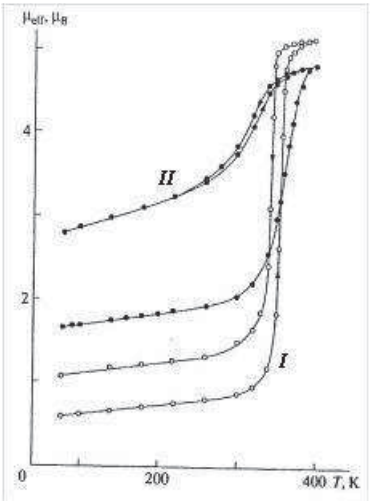
II.1.3. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$

II.1.3.1. Historique

La première description du complexe $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.nH_2O$ a été effectuée en 1986 par Lavrenova et *coll.*.[15] Ces auteurs décrivent plusieurs méthodes de synthèse pour obtenir le complexe $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$. Le protocole utilisé est basé sur l'addition d'une solution aqueuse de $FeCl_2$ (après échange d'anion du $FeSO_4.7H_2O$ par $BaCl_2$ en présence d'acide ascorbique) et d'une solution éthanolique chaude de 4-amino-1,2,4-triazole. Diverses conditions ont été décrites pour obtenir le précipité : *a)* un repos du mélange à température ambiante, *b)* un refroidissement jusqu'à formation du précipité, *c)* un bullage d'argon dans le milieu durant 2 h 30 et *d)* une élimination de l'excès de solvant par chauffage. Dans chaque cas, les auteurs ont déterminé la composition chimique par analyse centésimale et ont confirmé la présence d'eau par analyse thermogravimétrique (début de perte de masse observé à 110°C) et spectroscopie infrarouge. Le Tableau II.8 et la Figure II.15 rassemblent les propriétés de transition de spin des trois composés *I*, *II* et *III* issus des diverses synthèses. Les auteurs décrivent pour le lot *I* une transition avec un caractère abrupt vers 355 K et notent, pour le lot *II*, une forte augmentation du résidu HS à température ambiante à l'issue de la première transition.

$[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$ ***Lot** (Protocole)*	Couleur (ambiante)	μ_{eff} (Magnéton Bohr)			Température transition (K)		ΔT (K)
***I** (d)*	Rose	0,58	0,86	5,12	355	343	12
***II** (a)*	Rose-lilas	1,67	2,05	4,82	355	-	-
***III** (a)*	Blanc	4,10	4,71	5,00	-	-	-

Ci-dessus :
Tableau II.9 : Propriétés magnétiques de trois lots ***I***, ***II*** et ***III*** du composé $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$[15]



Ci-contre :
Figure II.15 : Suivi de μ_{eff} en fonction de la température des lots ***I*** et ***II*** du composé $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$[15]

En 2003, Lavrenova et *coll.*[16] décrivent une nouvelle voie de synthèse pour le complexe chloré $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$. Le sel de fer $FeCl_2$ est obtenu en solution par réaction entre une solution de sel de fer $FeSO_4$ (dissous dans une solution aqueuse de HCl à 0,1 M en présence d'acide ascorbique) et une solution de $BaCl_2$ (dissous dans le même milieu) et filtration du précipité de $BaSO_4$. Une solution éthanolique de 4-amino-1,2,4-triazole est alors ajoutée. Le complexe est ensuite obtenu par filtration puis lavage avec une solution acide chlorhydrique puis avec de l'éthanol. La composition exacte est déterminée par analyse centésimale, puis complétée par analyse thermogravimétrique (réalisée sous air à une vitesse de 2,5 K/min, avec une perte de masse observée autour de 50-70°C). Dans cet article, les auteurs ont tenté d'obtenir les propriétés magnétiques des formes hydratée et anhydre du composé issues, respectivement, d'un échantillon maintenu dans un tube scellé et d'un échantillon déshydraté sous vide. Le Tableau II.10 et la Figure II.16 rapportent les principales données. Il est conclu que le composé dihydraté $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$ présente une transition de spin à 306 K / 315 K et le composé anhydre transite à 340 K / 355 K. Par contre, aucune indication du caractère réversible ou irréversible de la déshydratation n'est mentionnée.

Composé	Température transition (K)		ΔT (K)
	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	
$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$	306	315	9
$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$	340	355	15

Tableau II.10 : Propriétés magnétiques des deux complexes chlorés $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$[16]

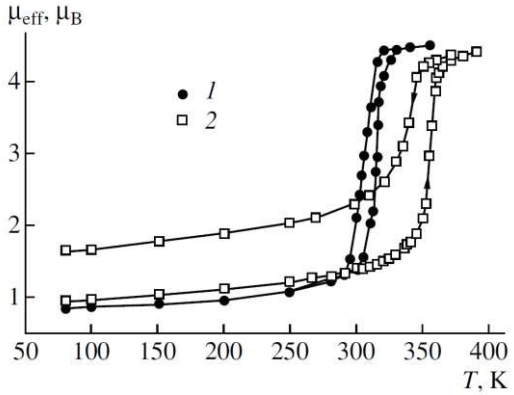


Figure II.16 : Suivi de μ_{eff} en fonction de la température des complexes $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$ **(1)** et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ **(2)** [16]

II.1.3.2. Etude du composé « référence »

a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau

Pour élaborer le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, nous avons ajouté goutte à goutte une solution aqueuse de 4-amino-1,2,4-triazole à une solution aqueuse de sel de Fe(II), $FeCl_2.4H_2O$, en présence d'acide ascorbique. Rapidement, un précipité rose se forme. Il est filtré, lavé à l'éthanol et séché à l'air libre. Là encore, ce matériau a été synthétisé de nombreuses fois. Le Tableau II.11 collecte les analyses centésimales du composé sélectionné (*lot NDCM561*). La comparaison entre les données expérimentales et théoriques suggère clairement la formation d'un complexe trihydraté. Ce résultat est quelque peu différent de celui rapporté par Lavrenova et *coll.*,[16] dont les valeurs sont en conformité avec un complexe dihydraté.

		%Fe	%C	%H	%N	
Exp.	*NDCM561*	12,48	16,61	4,16	38,82	
	Lavrenova 2003 [16]	13,50	17,40	3,70	39,70	
Théorique	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$	14,74	19,01	3,19	44,35	MM = 379,0 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.H_2O$	14,07	18,15	3,55	42,34	MM = 397,0 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$	13,46	17,36	3,89	40,50	MM = 415,0 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$	12,90	16,64	4,19	38,81	MM = 433,0 g.mol^{-1}

Tableau II.11 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ Comparaison avec les données de la littérature[16]

L'analyse thermogravimétrique du lot *NDCM561* a été réalisée selon le même protocole que décrit pour les composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$. Nous constatons de nouveau deux types de perte de masse, l'une ayant lieu à température ambiante sous flux d'azote (notée **A**), et l'autre lors de la phase de chauffage (notée **B**). Plus précisément, à température ambiante sous flux d'azote, la perte de masse correspond à 3,4 % (équivalent à 0,8 molécule d'eau) contre 7,8 % (1,9 molécule d'eau), lors du traitement thermique. Curieusement, au cours de l'augmentation de la température, nous pouvons distinguer deux étapes successives de perte de masse, l'une entre 291 K (18 °C) et 334 K (62 °C) avec une perte de 4,9 % (soit 1,2 molécule d'eau), l'autre entre 334 K (61°C) et 380 K (107 °C) avec une perte de 2,9 % (soit 0,7 molécule d'eau).

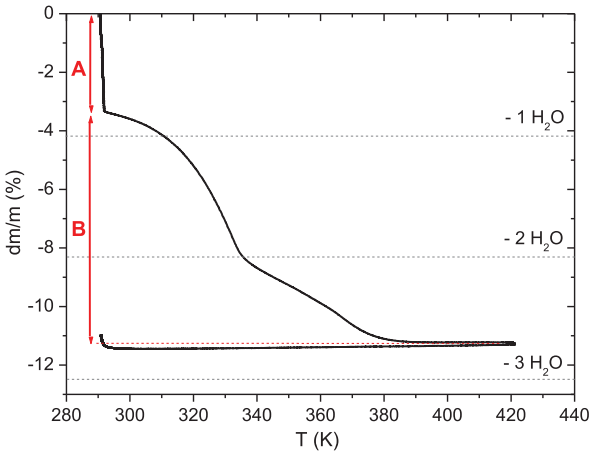


Figure II.17 : Suivi de la perte de masse en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ (*lot NDCM561*)

En résumé de cette analyse thermogravimétrique, la composition finale du complexe chloré est $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$. L'eau qu'il contient est constituée de 30 % d'eau qui part facilement sous simple flux d'azote à température ambiante (**A**) et 70 % qui nécessite une action thermique (**B**) (avec 44 % au-dessous de 334 K et 26 % au-dessus de 334 K).

b. Propriétés de commutation

A température ambiante, le dérivé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ est de couleur rose, ce qui traduit la présence de la transition d-d vers 520 nm, caractéristique de l'état bas spin. Les propriétés optiques et magnétiques ont été étudiées sur la plage de température 260-390 K. A titre d'illustration, la Figure II.18 rapporte le suivi des propriétés optiques par réflectivité.

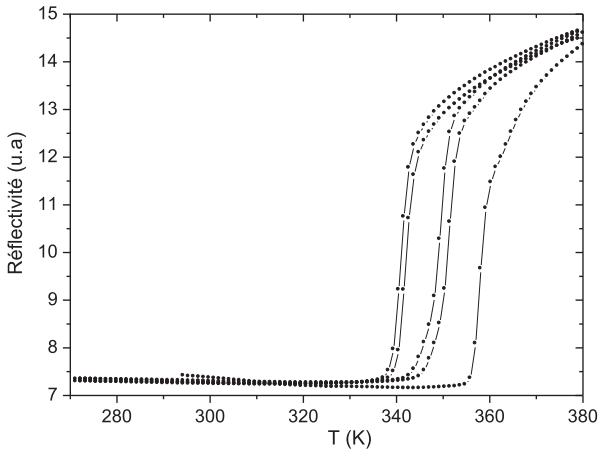


Figure II.18 : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ (*lot NDCM561*)

Globalement, les courbes ont une allure similaire à celles du dérivé bromé avec la présence d'une première transition vers 360 K ($T_{1/2\uparrow 1}$). Le cycle stabilisé présente une hystérésis de 7 à 8 K avec des transitions situées à 341 / 345 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 349 / 353 K pour $T_{1/2\uparrow}$. Le caractère de la transition de spin est relativement abrupt (ΔT_{80} = 3-4 K) au regard de celui du composé bromé (ΔT_{80} = 5-10 K). L'ensemble des données du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ est rassemblé dans le Tableau II.12.

	Réflectivité			Magnétisme	
	Premier cycle	Deuxième cycle	Troisième cycle	Premier cycle	Deuxième cycle
$T_{1/2\downarrow}$ / $T_{1/2\uparrow}$ (K)	342 / 359	341 / 352	342 / 349	345 / 361	345 / 353
$\Delta T_{80\downarrow}$ / $\Delta T_{80\uparrow}$ (K)	11 / 6	10 / 8	10 / 7	3 / 4	3 / 3

Tableau II.12 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ (*lot NDCM561*)

Une comparaison entre les propriétés magnétiques et l'analyse thermogravimétrique suggère que le domaine de température associé à la première transition ($T_{1/2\uparrow 1}$ = 361 K) coïncide avec la région où le composé perd sa dernière molécule d'eau (entre 334 K et 380 K). Cette observation nous conduit à proposer deux hypothèses. La première, corrélée à l'ATG, est que la transition de spin observée au premier cycle résulte de la transformation du produit monohydraté en produit déshydraté (anhydre). La seconde hypothèse est que la première transition de spin est associée au départ des trois molécules d'eau. Dans chacun des cas, le cycle stabilisé serait celui du composé déshydraté.

c. Etude du phénomène de déshydratation/réhydratation

Afin d'étudier la réversibilité du phénomène de déshydratation, nous avons comparé les propriétés d'un composé initial (noté *échantillon **1***) avec celles d'un composé traité thermiquement *in situ* dans le magnétomètre SQUID (*échantillon **2***), puis avec celles mesurées après 1h puis 24 h de repos à température ambiante (*échantillon **2'***). L'ensemble des données est collecté dans le Tableau II.13.

Le composé traité durant 30 minutes à 380 K (*échantillon **2***) présente des transitions à 344 et 352 K (valeurs semblables au cycle stabilisé obtenu lors de la mesure avec l'*échantillon **1***). Par contre, nous n'observons aucune transition de spin différente lors de la première montée en température. Après une heure de repos à atmosphère ambiante, les mesures de magnétisme sur l'*échantillon **2'*** révèlent une transition lors de la première montée en température à 354,5 K. Cette température est supérieure de 3 K à la température du cycle stabilisé ($T_{1/2\uparrow}$= 351,5 K) et pourrait être attribuée à l'existence d'une première transition différente du cycle stabilisé. Par ailleurs, le cycle stabilisé décrit une hystérésis comprise entre $T_{1/2\downarrow}$ = 344 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 351,5 K, similaire à celle obtenue lors des mesures sur l'*échantillon **1*** et l'*échantillon **2***. Lorsque le produit traité thermiquement est laissé à l'atmosphère ambiante pendant 24 heures, les valeurs des températures des transitions sont équivalentes à celles mesurées avec l'*échantillon **1***, avec la présence de la première transition à 359 K ($T_{1/2\uparrow 1}$), au-dessus de l'hystérésis thermique définie par $T_{1/2\downarrow}$ = 344 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 353 K.

Ces valeurs montrent donc que le produit, après avoir été déshydraté dans le magnétomètre et laissé à l'air ambiant pendant 24 heures retrouve ses transitions initiales. A l'identique du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2{,}5H_2O$, le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ présente la capacité de se réhydrater réversiblement, sans affecter les propriétés de transition de spin.

*Echantillon **1***			*Echantillon **2***			*Echantillon **2'***					
t = 0 Mesure 260 ↔ 380 (2 cycles) T_0 = 290 K			t = 0 Mesure 380 ↔ 260 T_0 = 380 K			t = 1 h Mesure 260 ↔ 380 T_0 = 260 K			t = 24 h Mesure 260 ↔ 380 T_0 = 260 K		
$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$\downarrow T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}
361 4	345 3	353 3	/ /	344 3,5	352 5	*354,5* *5*	344 4	351,5 4	359 4,5	344 4	353 5

Tableau II.13 : Récapitulatif des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} (en K) déduites des courbes de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ (*lot NDCM561*)

Cette constatation est corroborée par l'analyse thermogravimétrique, comparant les propriétés d'un même échantillon mesuré à 24 heures d'intervalle (Figure II.19). Les courbes dm/m = f(T) et m = f(T) sont parfaitement superposables. Cette mesure confirme qu'après 24 heures, le produit retrouve intégralement son taux d'hydratation initial. Par ailleurs, le profil de l'ATG démontre que le complexe avant et après déshydratation/réhydratation présente les mêmes natures d'eau (surface/réseau).

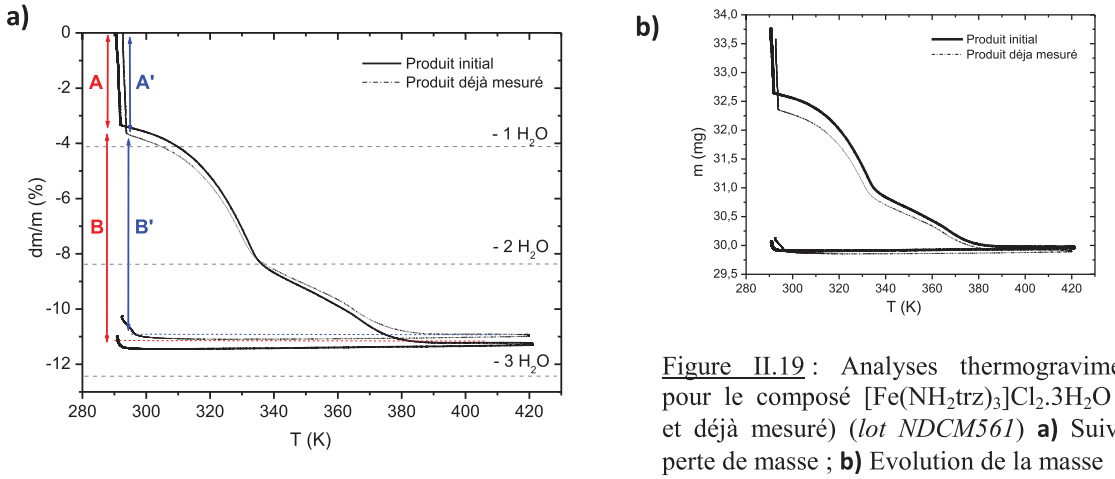


Figure II.19 : Analyses thermogravimétriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ (initial et déjà mesuré) (*lot NDCM561*) **a)** Suivi de la perte de masse ; **b)** Evolution de la masse

II.1.3.3. Comparaison avec les données de la littérature

En résumé, le dérivé chloré (*lot NDCM561*), représentatif de l'ensemble des lots synthétisés, correspond à une forme trihydratée (analyses centésimales et thermogravimétriques). Sa formule est $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$. Il présente une transition à $T_{1/2\uparrow 1}$ = 361 K lors de la première montée, et une hystérésis définie par deux transitions stabilisées à $T_{1/2\uparrow}$ = 345 et $T_{1/2\downarrow}$ = 353 K. L'étude des propriétés magnétiques réalisée à t = 0, t = 1 h et t = 24 h, ainsi que les mesures ATG, ont permis de démontrer que le phénomène de déshydratation/réhydratation dans ce composé est rapide (en quelques heures seulement) et parfaitement reproductible.

Si l'on compare ces résultats avec la littérature, le matériau étudié $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ (*lot NDCM561*) est sensiblement différent de ceux décrits par Lavrenova et *coll.* : $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$[15] et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$.[16] Par contre, les propriétés magnétiques sont relativement proches de celles mentionnées dans les articles de Lavrenova et *coll.*.[15,16] A titre d'exemple, si nous prenons en compte les lots du complexe $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$ décrits par Lavrenova et *coll.*[15,16] qui transitent, ces derniers présentent soit une seule transition à $T_{1/2\uparrow}$ = 355 K, soit deux transitions à $T_{1/2\downarrow}$ = 343 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 355 K. Ces valeurs sont proches de celles que nous avons obtenues pour le cycle stabilisé : $T_{1/2\downarrow}$ = 345 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 353 K (Tableau II.13).

Concernant le matériau dihydraté $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$, caractérisé par Lavrenova et *coll.*[16] directement issu de la synthèse et conditionné dans un tube scellé, et le dérivé anhydre, obtenu par déshydratation du composé dihydraté, les températures de transition sont respectivement de 306 K ($T_{1/2\downarrow}$) et 315 K ($T_{1/2\uparrow}$) , et 340 ($T_{1/2\downarrow}$) et 355 K ($T_{1/2\uparrow}$). Ces dernières valeurs sont voisines de celles trouvées au cours de nos expériences : 344 K et 352 K, pour le cycle stabilisé. Cette même équipe[16] a réalisé un suivi par ATG du composé dihydraté (effectuée sous air) et a montré un début de perte de masse vers 50-70 °C (323-343 K). Ce résultat est comparable à nos études thermogravimétriques démontrant une perte de masse importante à partir de 61 °C (334 K). Par contre, nous avons constaté que le produit, sous simple flux d'azote et à l'ambiante, a la capacité de perdre et de reprendre (cf. Figure II.19) ces trois molécules d'eau. Il est probable que lors de l'étude réalisée par Lavrenova et *coll.*[16] en tube scellé, le complexe a perdu partiellement une quantité d'eau, expliquant la différence dans le taux d'hydratation mesuré.

En conclusion de notre étude et de celles de la littérature, nous proposons d'associer chacune des transitions suivantes à un taux d'hydratation :

- 361 K : transition de spin induite par la déshydratation du produit trihydraté,
- 345 K / 353 K pour le produit anhydre,
- 306 K / 315 K pour le produit dihydraté.[16]

II.1.4. Cas du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$

II.1.4.1. Historique

Le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ a été rapporté pour la première fois en 1986 par Lavrenova et *coll.*.[15] Ce composé a été obtenu sous sa forme anhydre, par mélange à chaud d'une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$ (préalablement formé par échange d'anion entre $FeSO_4$ et $Ba(NO_3)_2$ en présence de HNO_3) et d'une solution éthanolique de 4-amino-1,2,4-triazole.[15,17] Le complexe a été décrit[15] bas spin à température ambiante avec une transition de spin réversible à $T_{1/2\uparrow}$ = 342 K et $T_{1/2\downarrow}$ = 310 K (Figure II.20.a).

En 1996, Kahn et *coll.*[18] ont complété l'étude en rapportant le suivi par réflectivité optique (Figure II.20.b).[19] Les températures de transition sont décrites à $T_{1/2\uparrow}$ = 348 K et $T_{1/2\downarrow}$ = 313 K (Figure II.20.b), à savoir très proches de celles initialement rapportées par Lavrenova et *coll.*[15]

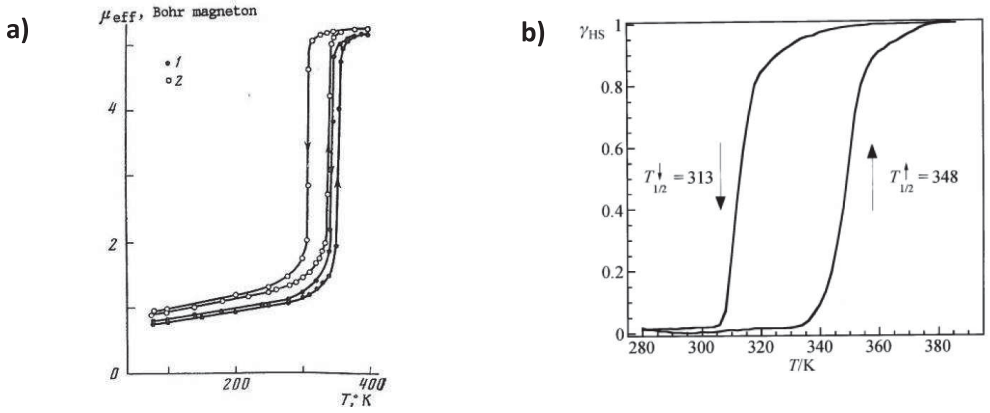


Figure II.20 : **a)** Suivi de μ_{eff} en fonction de la température des composés de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ et $[Fe(trz)_3](NO_3)_2$ [15] ; **b)** Suivi de la fraction molaire HS en fonction de la température pour de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$[19]

II.1.4.2. Etude du composé « référence »

a. Synthèse et caractérisation physico-chimique du matériau

Le composé sélectionné pour reprendre l'étude du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ est obtenu d'après un protocole quasi-identique à celui de la littérature.[15] Le sel de Fe(II) $Fe(NO_3)_2$ n'étant en effet pas disponible commercialement, le seul moyen de synthèse est de procéder à un échange d'anion.[15] Une solution aqueuse de sulfate de Fe(II) $FeSO_4.7H_2O$ en présence d'acide ascorbique est ajoutée à chaud à une solution aqueuse de $Ba(NO_3)_2$. Après filtration du précipité de $BaSO_4$, la solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$ est mélangée à une solution aqueuse de 4-amino-1,2,4-triazole. Le précipité formé est séparé par filtration et lavé à l'éthanol.

Les analyses centésimales du composé sélectionné (lot *NDCM647*) et celles de la littérature sont rassemblées dans le Tableau II.13 et comparées aux valeurs théoriques. Nous pouvons constater que les valeurs théoriques avec différents taux d'hydratation sont relativement voisines, ce qui rend délicate toute conclusion. Le taux d'hydrogène trouvé pour le lot *NDCM647* semble toutefois suggérer que le composé est relativement peu hydraté (à savoir moins d'une molécule d'eau par molécule de complexe). Concernant les valeurs expérimentales de la littérature, elles ont été attribuées à un composé anhydre.

		%Fe	%C	%H	%N	
Exp.	*NDCM647*	12,01	16,26	2,75	43,96	
			15,99	2,88	43,85	
	Lavrenova 1986 [15]	12,00	16,00	2,65	43,60	
	Bessergenev 1997 [17]	12,70	16,00	2,70	43,60	
Théorique	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$	12,92	16,68	2,80	45,38	MM = 432,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$	12,66	16,34	2,97	44,46	MM = 441,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.H_2O$	12,41	16,01	3,14	43,57	MM = 450,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$	11,93	15,39	3,45	41,89	MM = 468,2 g.mol^{-1}

Tableau II.14 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$. Comparaison avec les données de la littérature[15,17]

L'analyse thermogravimétrique du lot *NDCM647* est présentée sur la Figure II.21. La perte de masse s'effectue principalement à température ambiante et sous azote (2,2 %, soit environ 0,5 molécule d'eau). Lors du chauffage, la perte de masse est moindre et montre le départ d'une très faible quantité d'eau (0,4 %). Une perte de masse de 0,3 % supplémentaires est notée vers 423 K. Cependant, cette dernière n'est pas prise en considération car il s'agit très probablement de la dégradation du produit. La quantité d'eau perdue au total s'élève donc à 2,6 % de la masse initiale. La plus grande partie (85 %) de cette eau est éliminée très facilement (**A**) et peut être associée, par analogie avec les études précédentes de ce chapitre à de l'eau de surface. En contrepartie, l'eau qui s'élimine plus difficilement sous l'action du chauffage (**B**) correspondrait représente 15 % (soit 0,1 molécule).

L'ensemble de ces données permet de dire que la formule du composé est proche de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$ avec de l'eau essentiellement de surface, retenue par simple physisorption.

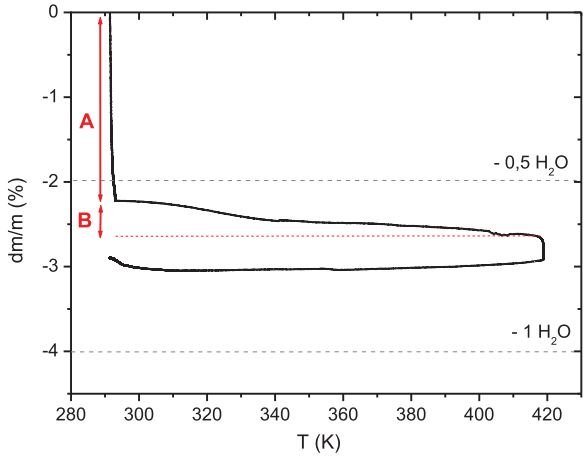


Figure II.21 : Suivi de la perte de masse en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$ *(lot NDCM647)*

b. Propriétés de commutation

A température ambiante, la couleur du complexe est rose, à savoir caractéristique de l'état bas spin. Les propriétés ont été étudiées entre 260 et 390 K pour la réflectivité optique et entre 260 K et 380 K pour le magnétisme. Les courbes sont présentées sur la Figure II.22 et les données caractéristiques collectées dans le Tableau II.15.

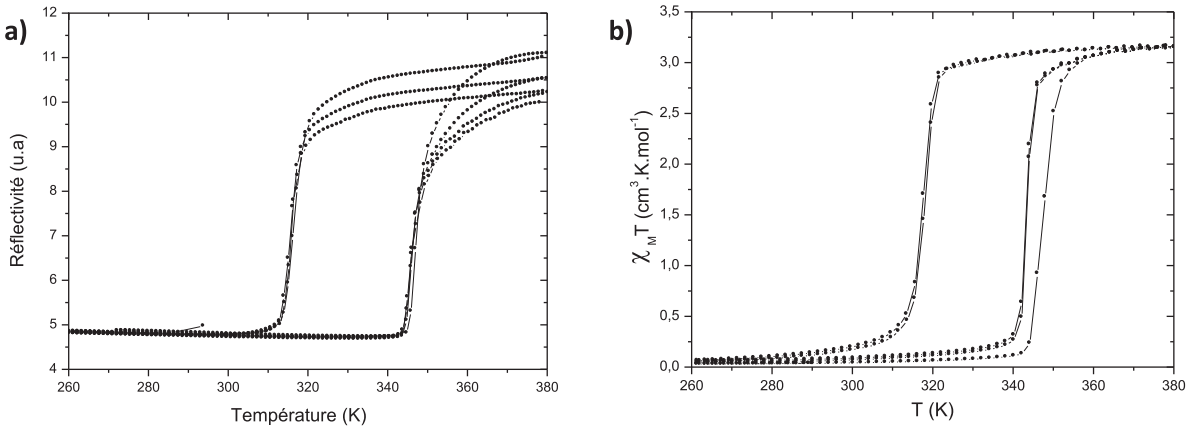


Figure II.22 : Suivis de **a)** signal de réflectivité et **b)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$ (*lot NDCM647*)

	Réflectivité			Magnétisme	
	Premier cycle	Deuxième cycle	Troisième cycle	Premier cycle	Deuxième cycle
$T_{1/2\downarrow}/T_{1/2\uparrow}$ (K)	317 / 348	316,5 / 347,5	316 / 347	318 / 346	318 / 344
$\Delta T_{80\downarrow}$ /$\Delta T_{80\uparrow}$ (K)	8 / 8	6 / 10	6 / 10	5 / 3	5 / 3

Tableau II.15 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$ (*lot NDCM647*)

L'évolution des mesures optique et magnétique est similaire. Le composé présente une hystérésis d'une trentaine de degrés centrée à 332 K. Il est, par ailleurs, très difficile de distinguer une différence pour la première montée en température. Un examen attentif des données magnétiques montre un léger décalage de deux kelvins. Cette quasi-absence d'influence du degré d'hydratation sur le phénomène de transition de spin du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$ est confirmée par les analyses ATG, qui avaient indiqué que le départ des molécules d'eau était achevé à 344 K. Il semble donc que les transitions observées (317 K / 348 K pour la réflectivité ; 318 K / 346 K pour le magnétisme) dès le premier cycle correspondent au produit quasiment déshydraté. Les cycles suivants caractériseraient alors le produit anhydre.

c. Etude du phénomène de déshydratation/réhydratation

La Figure II.23 compare les analyses ATG d'un même échantillon mesuré initialement, puis laissé à atmosphère ambiante pendant 24 heures. Les courbes de perte de masse dm/m = f(T) sont quasi- superposables. Cette expérience démontre que le composé après 24 heures à l'ambiante reprend toute l'eau perdue.

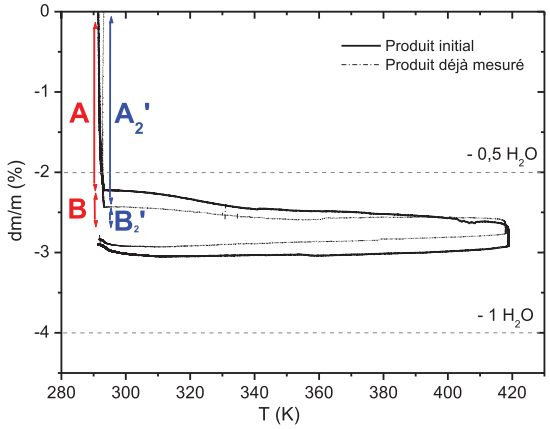


Figure II.23 : Analyses thermogravimétriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$ (*NDCM647*) (initial et déjà mesuré)

Cette parfaite déshydratation/réhydratation du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$ est également confirmée par le suivi des propriétés magnétiques (Tableau II.16). Le produit (*échantillon **2***) ayant subi la phase de déshydratation (30 minutes à 380 K) présente une hystérésis entre 317 K et 344 K. Après 24 h à atmosphère ambiante, les propriétés sont identiques à celles du produit initial, avec une première transition à 346 K, à savoir 2 K au-dessus du cycle stabilisé. En ce qui concerne l'expérience réalisée après une heure au repos, la transition est située à 345 K ($T_{1/2\uparrow 1}$), à savoir intermédiaire entre le cycle stabilisé et la première montée en température.

Echantillon 1			*Echantillon 2*			*Echantillon 2'*					
t = 0 Mesure 260 ↔ 380 (2 cycles) T_0 = 290 K			t = 0 Mesure 380 ↔ 260 T_0 = 380 K			t = 1 h Mesure 260 ↔ 380 T_0 = 260 K			t = 24 h Mesure 260 ↔ 380 T_0 = 260 K		
$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow 1}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\downarrow}$ ΔT_{80}	$T_{1/2\uparrow}$ ΔT_{80}
346 3	318 5	344 3	/ /	317 5	344 4	/ /	318 5	345 3	346 4	316 6	344 3

Tableau II.16 : Récapitulatif des mesures des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} (en K) déduites des courbes de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$ (*lot NDCM647*)

II.1.4.3. Cas spécifique d'un monocristal de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$

Depuis de nombreuses années, l'obtention de cristaux de la famille $[Fe(Rtrz)_3]X_2$ a été recherchée afin d'affiner l'étude de cette génération de matériaux. A notre échelle, au sein du laboratoire, nous avons également tenté à de multiples reprises d'élaborer des monocristaux des polymères à transition de spin impliquant des ligands triazole. L'ensemble de ces essais a été infructueux, à une exception, celle du complexe de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$, dont il s'est avéré possible d'obtenir des monocristaux. Il convient en effet de signaler que si l'on compare l'ensemble des diffractogrammes sur poudre des analogues $[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ avec X = BF_4^-, Br^-, Cl^- et NO_3^-, le dérivé impliquant l'anion nitrate est de loin celui qui présente la meilleure résolution, à savoir la meilleure cristallinité.

Nous avons réussi à obtenir les monocristaux du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ par diffusion lente dans un tube de 5 mm de diamètre. Pour cela, nous avons tout d'abord transféré une solution aqueuse à 0,67 mol/L de $Fe(NO_3)_2$ au fond du tube. Celle-ci a ensuite été surmontée d'un petit volume d'eau puis d'une solution aqueuse du ligand NH_2trz à 2 $mol.L^{-1}$. Après quelques jours dans les conditions ambiantes, des aiguilles (20µmx1µmx1µm) ont pu être isolées. Les études cristallographiques ont été réalisées au synchrotron SOLEIL par Brice Kauffmann (IECB), Arnaud Grosjean et Philippe Guionneau (ICMCB).[20] Ce travail fait partie intégrante de la thèse d'Arnaud Grosjean.[21] Nous ne rapporterons ici que les principales conclusions.

La structure a été résolue à 120 K,[20] 293 K et 393 K.[21] La Figure II.24 présente l'empilement cristallin. Ceci confirme les nombreuses hypothèses émises auparavant sur la structure linéaire du polymère de coordination de type 1D. La structure correspond au composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ et le groupe d'espace est triclinique (P-1).

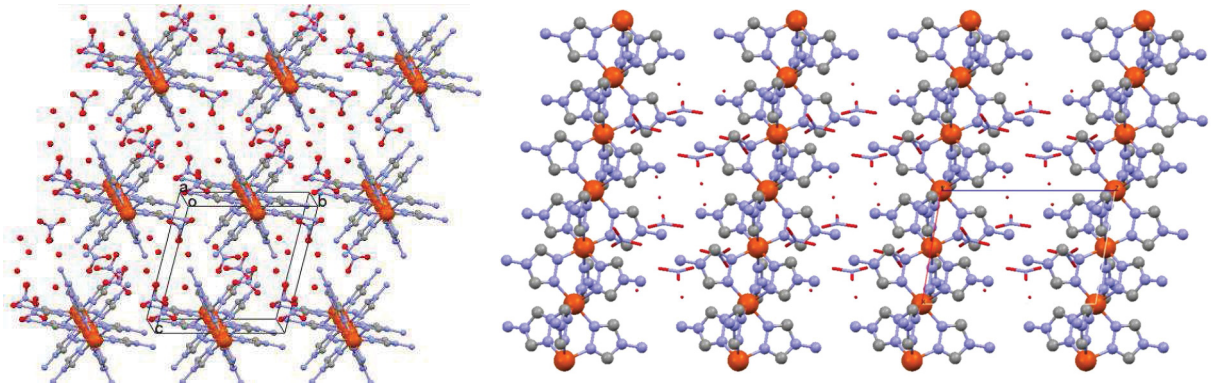


Figure II.24 **:** Vues des chaînes dans l'empilement cristallin dans $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ **a)** le long de l'axe b et **b)** le long de l'axe a*. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.[20]

Les atomes de Fe(II) des chaînes adjacentes sont éloignés de 3,655(3) Å (moitié du paramètre de maille *a*). La cohésion du cristal est assurée par un réseau interchaîne dense. Les anions et les molécules d'eau présents entre les chaînes sont impliqués dans des interactions inter-chaînes *via* des liaisons de type hydrogène, telles que représentées sur la Figure II.25.

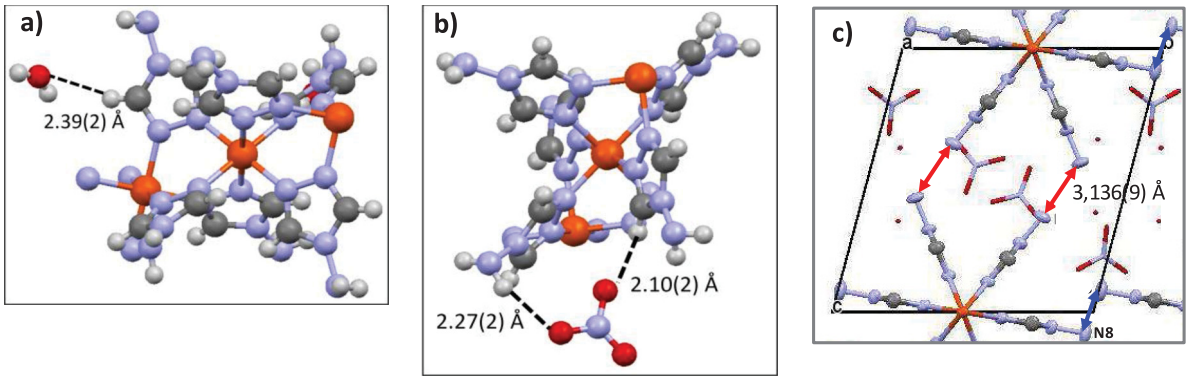


Figure II.25 : Vues des interactions dans le réseau cristallin : **a)** « chaîne-solvant », **b)** « chaîne-anion », **c)** « chaîne-chaîne»

Grâce à cette étude sur monocristal, la détermination de la structure a permis de résoudre la structure à partir du diffractogramme de poudre (Figure II.26.a) du *lot NDCM647* (de formule $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$). Le Tableau II.17 en compare les données cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre. Les deux groupes d'espace sont différents. La Figure II.26.b présente la structure cristalline obtenue.

	Monocristal - Etat Bas Spin	Poudre – Etat Bas Spin
Température	293 K	300 K
Formule chimique	$FeN_{14}C_6H_{16}O_8$	$FeN_{14}C_6H_{12}O_2$
Formule développée	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	468,18	432,15
Système cristallin	Triclinique	Trigonal
Groupe d'espace	P-1	P-3
$Z_{groupe\ d'espace}$	2	6
$Z_{formule}$	2	6
a (Å)	7,3358(5)	19,2454(5)
b (Å)	10,7242(13)	19,2454(5)
c (Å)	11,3244(11)	7,3243(2)
α (°)	103,762(9)	90
β (°)	98,035(7)	90
γ (°)	95,808(8)	120
Volume ($Å^3$)	848,41(14)	2349,4(1)
Paramètres R	$R_{obs}(R_{all}) = 0{,}0787(0{,}0899)$ $wR_{2obs}(wR_{2all}) = 0{,}2054(02279)$	R_{wp} (%) = 10,7 $R_p = 8{,}2$
S	1,011	

Tableau II.17 : Données cristallographiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ (n = 0 ; 2) obtenues par résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre à température ambiante[21]
Nota : Aucune molécule d'eau n'a été détectée par diffraction des rayons X sur poudre

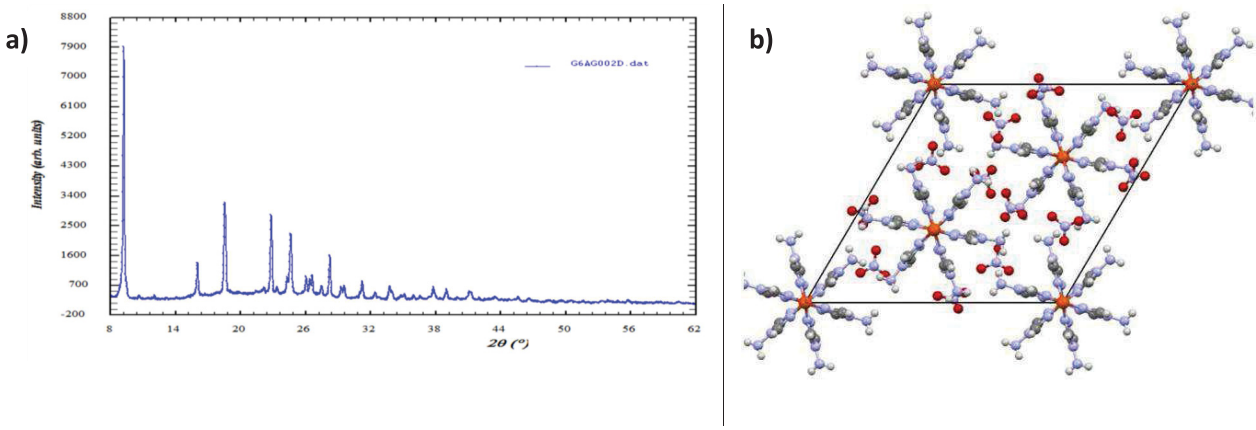


Figure II.26 : **a)** Diffractogramme sur poudre du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ (*Lot NDCM647*) **b)** Vue des chaînes dans l'empilement cristallin dans $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ le long de l'axe *c* [21]

Cette structure obtenue à partir du diffractogramme sur poudre montre des chaînes de Fe(II) alignées, entre lesquelles se logent les anions NO_3^-. Le réseau cristallin par contre ne contient aucune molécule d'eau. Cet élément est particulièrement intéressant. Notons que la structure obtenue sur monocristal décrit un complexe polynucléaire dihydraté avec un réseau inter-chaînes très important, *via* des liaisons hydrogène impliquant des molécules H_2O. A l'opposé, la structure résolue à partir du diffractogramme sur poudre du complexe sélectionné (lot *NDCM647*) confirme l'absence d'eau au sein du réseau cristallin. L'eau présente dans la composition du matériau semble être à la surface, en accord avec les conclusions déduites de l'analyse thermogravimétrique. Ceci signifie que la transition de spin observée au cours de la première montée en température ($T_{1/2\uparrow 1}$) correspond à une réelle transition de spin et n'est pas liée à un départ d'eau.

II.1.4.4. Bilan et comparaison avec les données de la littérature

En conclusion, nous avons synthétisé le polymère de coordination à base de NO_3^- et caractérisé par analyse centésimale et ATG. La formule du composé déduite de ces mesures est voisine de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0{,}5H_2O$. Ce matériau présente des propriétés de transition de spin avec des températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ = 318 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 346 K, qui définissent une hystérésis de 31 K. La première transition de spin a lieu à une température un peu décalée du cycle d'hystérésis stabilisé. Cependant, l'analyse thermogravimétrique suggère que l'eau présente dans le matériau est majoritairement de surface. Ceci a été par la suite confirmé par l'étude structurale sur poudre (rendue possible grâce aux données collectées lors de la détermination de la première structure par diffraction des rayons X sur monocristal). Enfin, nous avons démontré que le phénomène de déshydratation/réhydratation est parfaitement réversible.

II.1.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et l'étude de quatre polymères de coordination à base de Fer(II) et de ligand 4-amino-1,2,4-triazole, avec quatre contre-ions différents (BF_4^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-). Un protocole de mesure (magnétisme, ATG), identique pour tous ces composés, a été mis en place. Les résultats obtenus conduisent à différentes conclusions sur l'impact du phénomène de déshydratation/réhydratation sur la transition de spin, la réversibilité/irréversibilité de la déshydratation et l'influence de la déshydratation sur l'état de spin du composé.

- Influence du phénomène de déshydratation/réhydratation sur la transition de spin

Dans le cas du matériau contenant l'anion BF_4^-, il a pu être mis en évidence des comportements différents en fonction du taux d'hydratation avec notamment une irréversibilité du phénomène de déshydratation. Dans le cas des complexes à base des anions Br^-, Cl^- et NO_3^- dont la transition est située au-dessus de la température ambiante, un comportement réversible de déshydratation a été rencontré. Le Tableau II.18 reprend les principales informations issues des études magnétiques (températures de transition) et thermogravimétriques.

Composés / Températures	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$
Thermogravimétrie T (K)	363	334 / 380	344
Magnétisme $T_{1/2\downarrow}$ /$T_{1/2\uparrow}$ // $T_{1/2\uparrow 1}$ (K)	306 / 321// 333	345 / 353 // 361	317 / 344 // 346

Tableau II.18 : Récapitulatif des mesures des températures de palier de déshydratation T et de transition $T_{1/2}$ déduites des analyses thermogravimétriques et des mesures magnétiques

Nous pouvons tout d'abord constater que les deux composés à base d'halogène sont très proches, tant du point de vue physico-chimique et que de celui des propriétés. Les compositions de $[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ sont quasi-similaires avec la présence d'environ 3 molécules d'eau. Simplement, nous constatons que l'élimination des molécules d'eau s'effectue en deux étapes pour le dérivé bromé (à 290 K puis entre 290 et 360 K) et en trois étapes pour le dérivé chloré (à 290 K, entre 291 et 334 K, puis entre 334 et 380 K). En ce qui concerne les propriétés de transition de spin des deux complexes, la première transition ($T_{1/2\uparrow 1}$) a lieu à des températures inférieures d'une vingtaine de kelvin aux températures de déshydratation (ATG). Ce premier changement d'état de spin semble concomitant avec le départ de la dernière molécule d'eau constituant le complexe : 333 K pour le produit bromé et 360 K pour le chloré. Ainsi, pour ces deux complexes, les transitions de spin enregistrées pour le cycle stabilisé correspondent au composé déshydraté.

En ce qui concerne le complexe contenant l'ion NO_3^-, sa composition est proche de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$. La température de la première transition $T_{1/2\uparrow 1}$ n'est que très légèrement décalée par rapport à celles du cycle stabilisé. Par contre, l'obtention de la structure et l'analyse ATG ont démontré la quasi-absence de l'eau au sein du réseau cristallin. La température de transition $T_{1/2\uparrow 1}$ et celles du cycle stabilisé peuvent être attribuées au produit déshydraté.

- Réversibilité/irréversibilité de la déshydratation

Pour examiner l'importance du phénomène de réversibilité/irréversibilité de la déshydratation, nous avons mené différentes expériences. Les données ATG se sont révélées particulièrement importantes. Le Tableau II.19 compile l'ensemble des valeurs de **A** et **B** (initiales) et **A'** et **B'** (après 24 heures) des quatre composés étudiés, et les compositions initiales et après déshydratation/réhydratation.

Tout d'abord, les proportions en **A** et **B** donnent des indications sur les types d'eau présents majoritairement dans la structure. Lorsque **A** < **B**, la quantité d'eau de surface est inférieure à la quantité d'eau de réseau, à l'exemple du complexe avec l'ion Cl^-. Lorsque **A** > **B**, la quantité d'eau de surface est supérieure à la quantité d'eau de réseau, ce qui est observé pour les composés contenant Br^-, BF_4^- ou NO_3^-.

Composé / Perte de masse	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$		$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$		$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$		$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$	
t = 0	$A_2 = 63$	$B_2 = 37$	$A_2 = 70$	$B_2 = 30$	$A_2 = 30$	$B_2 = 70$	$A_2 = 85$	$B_2 = 15$
t = 24 h	$A_2' = 82$	$B_2' = 18$	$A_2' = 74$	$B_2' = 26$	$A_2' = 34$	$B_2' = 66$	$A_2' = 95$	$B_2' = 5$
Ap. 24h	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0,5H_2O$ Réhydratation partielle		$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ Réhydratation totale		$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ Réhydratation totale		$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$ Réhydratation totale	

Tableau II.19 : Récapitulatif des valeurs des différentes proportions de **A**, **B**, **A'** et **B'**, et des compositions déduites des données ATG

Les valeurs de **A** et **B** peuvent être comparées avec celles de **A'** et **B'** et rapprochées des compositions obtenues avant et après traitement thermique.

- Pour les composés $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.0,5H_2O$, la valeur de **A** (ou **A'**) est supérieure à celle de **B** (ou **B'**) et la réhydratation est totale. Ainsi, l'eau présente dans le matériau initialement et après réhydratation reste principalement de l'eau de surface. Par contre, nous constatons que les valeurs **A'** restent pour les deux complexes quasi-identiques à **A** après réhydratation. Ceci indique que les molécules d'eau après réhydratation se repositionnent à l'identique avec une parfaite réversibilité.
- Pour le matériau $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, la valeur du pourcentage pour **A** est également supérieure à celle de **B**. La proportion en eau de surface est là aussi supérieure à celle d'eau de réseau. Par contre, nous avons constaté dans ce cas que le produit traité thermiquement se réhydrate partiellement. La valeur du pourcentage en **A**' est supérieure à celle du pourcentage en **A**, ce qui indique que la proportion d'eau de surface augmente lors de la réhydratation. Ainsi, il semblerait que l'anion BF_4^- ne permette pas aux molécules d'eau de se replacer à leurs positions initiales. L'élimination de l'eau du réseau doit probablement s'accompagner d'une « réorganisation » de l'espace interchaîne. Par contre, nous n'observons pas d'évolution de la coopérativité de la transition de spin : la largeur de l'hystérésis reste identique, de même que le caractère abrupt de la transition.
- Pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$, la proportion en eau de surface (**A**) est inférieure à la proportion en eau de réseau (**B**). Initialement, l'eau présente dans le composé est principalement de l'eau de réseau. Le phénomène de réhydratation est total et la valeur de la proportion en **A'** est du même ordre de grandeur que celle de **A**. Ceci prouve que les molécules d'eau réabsorbées viennent se replacer en surface et dans le réseau, avec une parfaite réversibilité du phénomène.

- Influence de la déshydratation sur l'état de spin

L'ensemble des résultats de ces études démontrent l'influence du taux d'hydratation sur les propriétés de transition de spin, en particulier sur les valeurs des températures de commutation.

Dans le cas du produit $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, il a été possible de caractériser facilement les deux formes $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0,5H_2O$. Les températures de transition plus élevées pour le second composé permettent d'affirmer que le fait de déshydrater conduit à une stabilisation de l'état bas spin. La stabilisation de l'état BS lors de la diminution du taux d'hydratation (lors du départ de molécules d'eau) n'est pas très courante pour cette famille de complexes $[Fe(Rtrz)_3]_2X_2$. Ce phénomène n'a été observé que pour les composés polymériques 1D suivants : $[Fe(4\text{-}(2'\text{-hydroxyéthyl})\text{-}1,2,4\text{-triazole})_3]X_2.nH_2O$ (avec $X^- = ClO_4^-$; n = 2 et 0 ; $X^- = I^-$; n = 1 et 0)[22] ; $[Fe(4\text{-amino-}1,2,4\text{-triazole})_3]X.nH_2O$ (avec $X^{2-} = TiF_6^{2-}$; n = 1 et 0,5 ; ZrF_6^{2-} ; n = 0,5 et 0)[23] ; $[Fe(\text{éthyl- }4H\text{-}1,2,4\text{-triazol-4-yl-propionate})_3](CF_3SO_3)_2.nH_2O$ (avec n = 0,5 et 0)[24] et $[Fe(\text{éthyl-}4H\text{-}1,2,4\text{-triazol-4-yl-acétate})_3](ClO_4)_2.nCH_3OH$ (avec n = 1 et 0), avec le méthanol comme solvant.[25]

Parmi tous ces résultats, seule l'étude menée sur le complexe [Fe(éthyl-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl-propionate)$_3$](CF_3SO_3)$_2$.nH_2O[24] (avec n = 0,5 et 0) révèle une stabilisation de l'état BS lors de la déshydratation et ceci de façon irréversible. Le produit partiellement hydraté issu de la synthèse transite à 228 K / 232 K contre 248 K / 252 K après traitement thermique. Pour les autres composés cités ci-dessus, aucune mention n'est faite d'une action de déshydratation : soit les propriétés ont été mesurées et attribuées à des composés de différentes compositions sans que ceux-ci n'aient été réellement isolés (composés à base de 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole), soit les différentes compositions, obtenues en jouant sur les conditions de synthèse, sont suffisamment stables pour être caractérisées. De façon à être exhaustif, signalons que Roubeau et *coll.*[3] ont montré que le composé [Fe(fatrz)$_3$](CF_3SO_3)$_2$ (avec fatrz : 4-formylamino-1,2,4-triazole) présentait une déshydratation irréversible (chauffage au-dessus de 340 K) avec déstabilisation de l'état BS. Les transitions du produit trihydraté sont 274 K et 276 K (ΔT_{80} = 8K), et celles du produit déshydraté à 220 K et 225 K (ΔT_{80} = 70 K). Tout cela montre qu'il est encore difficile d'avoir une vision prédictive du comportement attendu.

Les deux homologues halogénés [Fe(NH_2trz)$_3$]Br_2.2,5H_2O et [Fe(NH_2trz)$_3$]Cl_2.3H_2O présentent une première transition à une vingtaine de degrés au-dessus du cycle stabilisé. Ce résultat peut être comparé à l'étude réalisée par Ikorskii[14], qui a réussi à distinguer les propriétés des différentes compositions du complexe [Fe(NH_2trz)$_3$]Br_2.nH_2O (n = 0 ; 1,5 ; 3 et 10). Il montre que le composé anhydre transite à des températures supérieures aux analogues hydratés. Les informations tirées de cette étude montrent que la déshydratation conduit à une stabilisation de l'état BS. Nos résultats sont quelque peu opposés. Cependant, en raison des températures de transition au-dessus de l'ambiante, il est difficile de découpler les phénomènes de déshydratation et transition de spin lors de la première montée. Cette transition peut être qualifiée de transition de spin non classique liée au départ des molécules d'eau, ce terme est déjà apparu dans la littérature.[2,5]

Enfin, le composé [Fe(NH_2trz)$_3$](NO_3)$_2$.0,5H_2O est le seul complexe où le départ des molécules d'eau n'influe que très peu sur la température de la première transition de spin. La raison principale est que dans ce complexe, nous avons démontré que l'eau était en réalité principalement à la surface du matériau. Les températures de transition correspondent en conséquence à celles du produit anhydre. Par ailleurs, au cours de ce travail, nous avons été en mesure d'obtenir pour la première fois des monocristaux d'un analogue polymérique de Fe(II) à base de triazole : [Fe(NH_2trz)$_3$](NO_3)$_2$.2H_2O[20]. La résolution de la structure a permis de confirmer l'arrangement linéaire des ions Fe^{2+}, pontés par trois ligands triazole. Cette dernière structure montre également la présence des molécules d'eau entre les chaînes, dans le réseau.

En conclusion de ce travail, l'importance de ces molécules d'eau avait déjà été indiquée à de nombreuses reprises, en particulier pour les propriétés des différentes séries à base de ligand 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole,[26] 4-(formylamino)-1,2,4-triazole,[27] N-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)benzamide,[28] d'anion arylsulfonate,[29] montrant que les phénomènes de déshydratation/réhydratation et transition de spin sont liés. Au cours de l'étude des analogues BF_4^-, Br^-, Cl^- et NO_3^- à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole, nous avons montré l'importance du taux d'hydratation sur les propriétés finales du matériau.

Chapitre II.2. Etude de la déshydratation pour les composés $[Fe(hydroxyalkyl)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ (où alkyl : éthyl, propyl, $3NO_2ps^-$: 3-nitrophénylsulfonate)

Dans le chapitre précédent, nous avons observé un phénomène irréversible pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ et réversible pour les trois autres analogues avec Br^-, Cl^-, NO_3^-. Dans la littérature, différents travaux sur les polymères de coordination tels que $[Fe(fatrz)_3](CF_3SO_3)_2.3H_2O$, $[Fe(fatrz)_3](NO_3)_2.H_2O$[30], $[Fe(\beta Alatrz)_3](CF_3SO_3)_2.0{,}5H_2O$[31] et $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$[2] (où fatrz : 4-formylamino-1,2,4-triazole, βAlatrz : éthyl 4H-1,2,4-triazol-4-yl-propionate, hyetrz : 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole et $3NO_2ps$: 3-nitrophénylsulfonate) ont également décrit un phénomène de déshydratation irréversible avec des conséquences notables sur les propriétés de transition de spin. A titre d'illustration, la Figure II.27 présente les propriétés du complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ (n = 3 et 0) caractérisé par une transition de spin à 370 K associée au départ irréversible de 3 molécules d'eau. Le cycle stabilisé du dérivé déshydraté est décrit à 100/110 K avec une hystérésis de 10 K. Les auteurs[2] ont introduit la notion d'hystérésis « apparente ». Pour le complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ (n = 3 et 0), la largeur de 270 K est particulièrement remarquable.

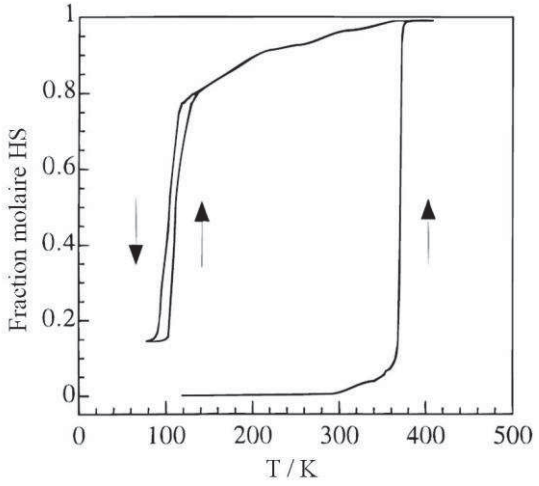


Figure II.27 : Détection optique de la transition de spin pour le couple $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ - $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$[2]

Ce comportement atypique, qui se manifeste par la présence d'une hystérésis apparente aussi large, n'existe que pour ce complexe pour lequel le ligand triazole est substitué par un groupement hydroxyéthyl et l'anion est le 3-nitrophénylsulfonate. Nous savons que ce type de transition de spin non classique est gouverné par la perte des molécules d'eau qui, initialement, stabilisent l'état BS. Par contre, nous ignorons si le caractère irréversible de la transition est associé à la nature intrinsèque du ligand (hyetrz), à celle du sel de Fe(II) ($Fe(H_2O)_6.(3NO_2ps)_2$), au rôle du solvant impliqué dans la synthèse ou à la présence de molécules d'eau, voire à l'action concomitante de ces quatre composants.

Dans ce chapitre, nous allons tenter d'examiner le rôle de chacun des constituants de ce composé, en synthétisant des analogues au complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$. Concernant le ligand, nous allons étudier l'influence de la nature du substituant en examinant d'une part l'effet de la longueur de la chaîne (avec l'utilisation du 4-(3-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole) et d'autre part l'effet du groupement hydroxyle (avec la mise en œuvre du 4-éthyl-1,2,4-triazole) sur les propriétés. Nous escomptons collecter des informations et ainsi identifier si de telles modifications sur les ligands conduisent à l'observation d'une irréversibilité de la déshydratation, à savoir une première transition

très supérieure à celles définissant le cycle stabilisé. Par ailleurs, nous considèrerons le rôle du solvant utilisé lors de la synthèse, au travers de trois lots obtenus dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Cet aspect sera examiné pour les deux ligands : le 4-(3-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole et le 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole. Enfin, pour évaluer le rôle de l'anion, nous envisagerons successivement deux séries de complexes, l'une dont le ligand est substitué par le groupement hydroxyéthyle, l'autre par le groupement hydroxypropyle, et avec des anions différents du 3-nitrophénylsulfonate : Br^-, Cl^-, NO_3^-, BF_4^-. Nous comparerons les propriétés de ces complexes avec ceux à base d'anion 3-nitrophénylsulfonate.

II.2.1. Etude de l'influence de la longueur et de la nature de la chaîne

Pour cette étude, nous avons choisi deux ligands assez proches du 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (hyetrz) (Figure II.28). Le premier est le 4-(3-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole (hyptrz) : la chaîne carbonée sur le cycle azoté contient un groupement hydroxy et un carbone supplémentaire. Le second est le 4-éthyl-1,2,4-triazole (Ettrz), choisi en raison de sa similitude avec le 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole : le groupement éthyle occupe la même position sur le cycle triazolyl, contient le même nombre de carbone, la seule différence est la substitution du groupement OH par un hydrogène.

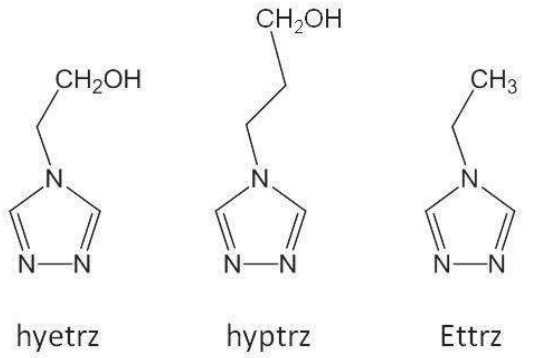


Figure II.28 : Ligands 1,2,4-triazole avec des substituants de nature et de chaîne variée

II.2.1.1. Synthèse

Les trois complexes $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ ont été synthétisés dans l'eau. Ce solvant a été sélectionné en accord avec l'étude approfondie du complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ menée par Garcia et *coll.*[2b] Ces auteurs ont en effet montré que l'utilisation d'un solvant organique tel que le méthanol ou le diméthylformamide pour la synthèse conduisait à un complexe contenant du solvant. Par contre, ils ont démontré un échange du solvant par des molécules d'eau à l'air ambiant conduisant *in fine* au dérivé trihydraté. Sur la base de cette observation, nous avons choisi d'utiliser l'eau comme solvant de synthèse, afin d'éviter l'hypothèse d'un échange solvant ↔ eau, et ainsi pouvoir comparer plus rigoureusement les propriétés des différents matériaux.

Les trois homologues $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ ont été obtenus selon un même protocole général. Les trois ligands hyetrz, hyptrz et Ettrz ont été préalablement synthétisés à partir du monoformyl hydrazine, de l'orthoformate d'éthyle et de l'amine appropriée selon la méthode générale décrite par Bayer et *coll.*.[32] Les différentes amines qui ont été utilisées sont la 2-éthanolamine pour hyetrz, la 3-propanolamine pour hyptrz et l'éthylamine pour Ettrz. Le sel de fer $[Fe(H_2O)_6](3NO_2ps)_2$ est préparé par échange d'anion à

partir de $FeCl_2.4H_2O$ et de 3-nitrophénylsulfonate de sodium. Les complexes sont alors préparés à partir de ces deux réactifs.

Plus précisément, les protocoles de synthèse utilisés sont les suivants :

- Pour les analogues hydroxyalkylés (hyetrz et hyptrz) : Une solution aqueuse de 4-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse du sel de Fe(II) $[Fe(H_2O)_6](3NO_2ps)_2$. Après agitation à température ambiante puis repos à 5°C durant quelques heures, le précipité rose est filtré, lavé avec l'eau et laissé sécher à l'air ambiant.
- Pour l'homologue éthylé (Ettrz) : La solution de Fe(II) est ensuite ajoutée à celle du ligand, goutte à goutte et à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes puis placée au réfrigérateur pendant deux jours. Un précipité blanc est obtenu après filtration, lavage, séchage à l'air ambiant.

Les différents lots obtenus seront notés *NDPR13(eau)* avec le ligand hyetrz, *NDPR16(eau)* avec le ligand hyptrz et *NDPR27(eau)* avec le ligand Ettrz.

II.2.1.2. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Les analyses centésimales des éléments C, H, N, S expérimentales et théoriques des trois complexes sont rassemblées dans les Tableau II.20, II.21 et II.22. A chaque fois, les résultats des analyses sont comparés avec les compositions chimiques des produits mono-, di- et trihydratés. Nous nous sommes principalement appuyés sur les valeurs des pourcentages en C, H, N pour déterminer la composition. En effet, nous avons choisi d'écarter les valeurs des pourcentages en soufre, car cet élément reste difficile à doser par analyse centésimale.

Dans le cas des complexes à base de ligand 4-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole, les valeurs obtenues expérimentalement concordent avec les compositions des composés trihydratés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$. Le complexe synthétisé à partir de 4-éthyl-1,2,4-triazole a une composition très voisine d'un composé monohydraté, de formule $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$.

		%C	%H	%N	%S	
Exp.	*NDPR13(eau)*	33,50	3,83	17,85	6,81	
	Garcia 1998 [2]	33,50	3,99	18,28	6,66	
Théo.	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$	35,25	3,82	18,85	7,83	MM = 817,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$	34,49	3,98	18,45	7,66	MM = 835,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$	**33,76**	**4,13**	**18,06**	**7,50**	MM = 517,7 g.mol^{-1}

Tableau II.20 : Analyses élémentaires et théoriques du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$

		%C	%H	%N	%S	
Exp.	*NDPR16(eau)*	36,05	4,25	17,25	5,95	
Théorique	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$	38,52	4,19	18,31	7,60	MM = 841,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$	37,71	4,34	17,93	7,44	MM = 859,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$	36,94	4,48	17,56	7,29	MM = 877,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$	**36,19**	**4,62**	**17,21**	**7,14**	MM = 895,1 g.mol^{-1}

Tableau II.21 : Analyses élémentaires et théoriques du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$

		%C	%H	%N	%S	
Exp.	*NDPR27(eau)*	37,20	3,95	19,86	7,82	
Théo.	$[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2$	38,36	3,89	20,50	8,53	MM = 751,5 g.mol^{-1}
	$[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$	**37,46**	**4,06**	**20,02**	**8,33**	MM = 769,5 g.mol^{-1}

Tableau II.22 : Analyses élémentaires et théoriques du composé $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$

II.2.1.3. Etude des propriétés de commutation

Les trois composés présentent des couleurs différentes. Les deux analogues hydroxyalkylés sont roses (rose clair pour le dérivé hydroxypropyle), couleur caractéristique d'un état BS à température ambiante. A l'opposé, l'homologue éthylé est de couleur blanc cassé, ce qui suggère un état HS.

a. Propriétés thermochromes

Les courbes de réflectivité des trois composés sont superposées sur la Figure II.29. Afin de faciliter la comparaison, seule la première montée en température et le premier cycle stabilisé ont été représentés. Les valeurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau II.23.

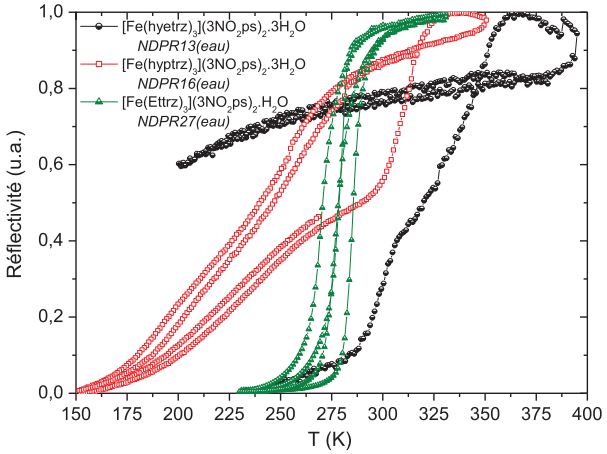


Figure II.29 : Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température des différents composés : $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$ obtenus dans l'eau

Composé	Lot	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT(K)	Cycles de température
$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$	*NDPR13*	320 / 44 *(2 étapes)*				290→395 395↔200 (3 cycles)
$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$	*NDPR16*	289 / 90 *(2 étapes)*	240 / 84	246 / 80	6	260→150→350 350↔150 (3 cycles)
$[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2$	*NDPR27*	286 / 8	267 / 14	277 / 14	10	300→230 230↔330 (3 cycles)

Tableau II.23 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité pour les trois composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$

- Le composé hydroxyéthylé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, de couleur rose à température ambiante présente lors de la première montée en température de 250 à 395 K une transition en deux étapes respectivement aux environs de 300 et 350 K. Lors du refroidissement de 395 à 200 K, le signal de

réflectivité reste quasi-constant. Ainsi, après le traitement thermique à 395 K, le composé reste blanc (état HS) et ne transite plus sur la gamme de température 395-200 K. Ceci montre le caractère irréversible de la transition de spin de ce composé.

- Le produit hydroxypropylé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ est rose clair à température ambiante, suggérant la présence d'un mélange des deux états HS et BS. Nous avons en conséquence mesuré les propriétés thermochromes à partir d'une étape préliminaire de refroidissement. La montée en température entre 150 et 350 K révèle une première transition en deux étapes respectivement vers 225 K et 290 K (température ambiante). Les balayages en température entre 350 et 150 K montrent des transitions estimées à 240 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et à 246 K pour $T_{1/2\uparrow}$, très graduelles ($\Delta T_{80} > 80$ K), qui laissent apparaître une hystérésis étroite ($\Delta T_{80} < 10$ K).

- L'analogue éthylé $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$, est quant à lui de couleur blanche à température ambiante (état HS). Les propriétés sont donc mesurées en refroidissant initialement le composé. Après une première transition en mode refroidissement ($T_{1/2\downarrow}$ = 278 K), le composé présente en mode chauffage une transition vers $T_{1/2\uparrow 1}$ = 286 K, relativement abrupte (ΔT_{80} = 8 K). Les cycles suivants démontrent la présence d'une hystérésis (ΔT = 8 K), qui a tendance à se décaler vers les basses températures. Le cycle stabilisé se situe entre 267 et 277 K, avec des transitions assez abruptes (ΔT_{80} = 8 K).

b. Propriétés magnétiques - Etude du caractère irréversible

Les propriétés magnétiques des trois composés sont rapportées sur la Figure II.30. Nous avons comparé les propriétés d'un même échantillon (à 24 heures, ou à un mois d'intervalle selon les composés). Les gammes de température utilisées pour chaque composé ont été ciblées grâce aux résultats des mesures de réflectivité réalisées antérieurement. Ces deux séries d'expériences ont plusieurs objectifs. La mesure initiale permet ***1)*** de voir si la première transition est présente, ***2)*** de déshydrater le produit en le chauffant à 380 K, et ***3)*** de déterminer les propriétés du produit (partiellement ou totalement déshydraté). La seconde mesure a pour but de vérifier si la première transition réapparaît (ou non) après repos dans des conditions ambiantes, à savoir si le caractère irréversible est conservé dans le temps. Les courbes obtenues pour ces différentes expériences sont regroupées sur la Figure II.30 et les données extraites collectées dans le Tableau II.24. Il est à noter qu'au cours de cette étude, nous avons mesuré les propriétés magnétiques jusqu'à 380 K en omettant l'étape de déshydratation durant 30 minutes (telle que réalisée dans le Chapitre II.1 pour les analogues à base de 4-amino-1,2,4-triazole). Nous nous sommes en effet basés sur les conclusions de Garcia et *coll.*[2] indiquant que le caractère irréversible de la transition de spin est facilement obtenu par simple élévation de température.

- Les propriétés magnétiques de l'analogue hydroxyéthylé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ ont été mesurées de 250 à 380 K puis entre 380 et 50 K. Le composé présente une première transition BS→HS à 304 K, très abrupte (ΔT_{80} = 5 K). Le complexe reste ensuite HS. Lors du refroidissement, une transition est observée à 108 K ($T_{1/2\downarrow}$) et à 115 K lors de la remontée en température ($T_{1/2\uparrow}$), conduisant à une hystérésis de 7 K. L'hystérésis « apparente » est, quant à elle, extrêmement large (190 K). Le produit ayant été cyclé est donc HS à température ambiante. Il est à noter que la même expérience a également été menée en suivant le signal de réflectivité en fonction de la température. Nous avons toutefois constaté un décalage d'une vingtaine de kelvins (16 K) pour la première transition. Les autres températures ne sont par contre pas affectées.

Après un mois, une mesure similaire est réalisée sur le même échantillon selon un protocole un peu différent : le composé est d'abord refroidi de 290 à 50 K puis réchauffé entre 50 et 380 K et ramené à

290 K. Le composé est resté HS à température ambiante et transite à 109 et 115 K, caractéristique du produit déshydraté. Après déshydratation, le composé reste donc stable dans le temps.

- Le complexe contenant l'hydroxypropyle triazole $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ a été quant à lui étudié entre 290 K et 380 K puis entre 380 et 10 K. Lors de la première montée en température, le dérivé hydroxypropyle présente une première transition de l'état BS vers l'état HS à 306 K, assez abrupte (ΔT_{80} = 8 K). Les transitions HS ↔ BS suivantes ont lieu vers 212 et 217 K et sont très graduelles (ΔT_{80} = 90 K). Le produit récupéré à la fin de cette mesure lors du retour à température ambiante est paramagnétique (HS).

Après 24 h, le signal magnétique du même échantillon est à nouveau enregistré sur la gamme de température comprise entre 290 et 10 K puis entre 10 et 380 K. Le composé est resté HS à température ambiante. Il présente une transition de spin à 204 K ($T_{1/2\downarrow}$) et 211 K ($T_{1/2\uparrow}$), à savoir un peu décalée vers les basses températures par rapport au composé mesuré juste après le traitement thermique. Nous constatons également que la transition de spin est plus abrupte que lors la première mesure (ΔT_{80} = 62-64 K). Tout ceci démontre qu'après 24 heures, le matériau n'a pas retrouvé son état de spin initial. Nous avons poursuivi l'étude de cet échantillon en remesurant les propriétés de ce même complexe un mois après le traitement thermique. Le comportement obtenu est parfaitement superposable au matériau après 24 heures. Le système est resté HS à température ambiante.

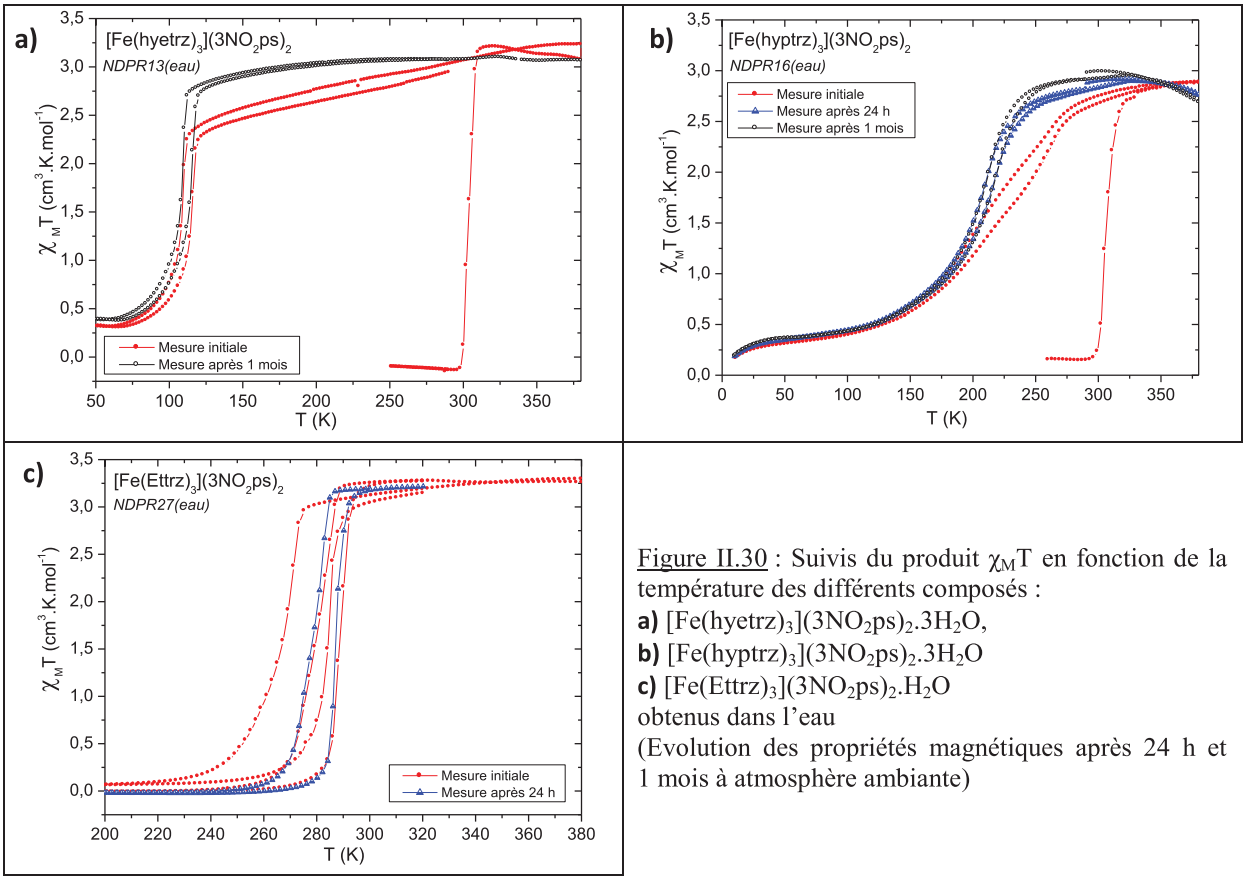


Figure II.30 : Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des différents composés :
a) $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$,
b) $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$
c) $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$
obtenus dans l'eau
(Evolution des propriétés magnétiques après 24 h et 1 mois à atmosphère ambiante)

- L'analogue éthylé $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$ a été étudié également de 290 à 380 K, puis de 380 à 10 K. Le composé est initialement HS. Les mesures magnétiques entre 320 et 200 K montrent que le produit transite à 280 K ($T_{1/2\downarrow}$) et 289 K ($T_{1/2\uparrow}$) de manière assez abrupte ($5 < \Delta T_{80} < 15$). Après chauffage à 380 K, cette hystérésis est légèrement décalée vers les basses températures à 268 K ($T_{1/2\downarrow}$) et 285 K ($T_{1/2\uparrow}$), avec conservation du caractère abrupt des transitions. Après 24 heures, les propriétés

sont à nouveau enregistrées entre 320 et 200 K. L'hystérésis obtenue est très proche de celle mesurée initialement : entre 279 et 287 K.

Composé	Lot	t	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT_{app}(K)	Cycles de température
$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$	*NDPR13*	0	304 / 5	108 / 13	115 / 12	189	290-250-380-50-380
		1 mois	- / -	108 / 12	115 / 13	/	290-50-380-50-380
$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$	*NDPR16*	0	306 / 8	212 / 94	227 / 92	79	260→380→11→380
		24 h	- / -	204 / 62	211 / 64	/	290→11→380→290
		1 mois	- / -	205 / 55	212 / 55	/	290→11→380→290
$[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2$	*NDPR27*	0	289 / 5	268 / 17	285 / 8	21	300-200-320-200-380-180-320
		24 h		279 / 10	287 / 10	/	300-200-320-200-320

Tableau II.24 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$, des pentes ΔT_{80} et largeur de l'hystérésis apparente $\Delta T_{app.}$ déduites des courbes de magnétisme pour les trois composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$

II.2.1.4. Discussion

Dans ce chapitre, nous avons exposé la synthèse, dans les mêmes conditions, des trois composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$. La mise en œuvre du triazole avec le substituant hydroxypropyle a pour but de connaître si la longueur de la chaîne carbonée influe sur les propriétés et celle du substituant éthyle permet de savoir si le groupement OH est nécessaire pour obtenir un matériau avec un caractère irréversible.

Tout d'abord, si l'on regarde la couleur des trois complexes à température ambiante, les deux dérivés avec les ligands hydroxyles sont roses (à savoir BS) tandis que le dérivé avec le ligand 4-éthyl-1,2,4-triazole est blanc (HS). L'analyse centésimale a par ailleurs indiqué que les complexes $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ sont trihydratés tandis que l'analogue éthylé $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ est monohydraté. Ainsi, une petite modification sur le substituant du ligand (présence ou non d'un OH sur la chaîne éthyle) influe sur l'état de spin du composé synthétisé et sur le taux d'insertion des molécules d'eau.

Cette variation de la nature du ligand influe également sur les propriétés : les deux analogues avec la chaîne hydroxyle sur le ligand triazole présentent un type de comportement similaire, bien distinct de celui de l'analogue éthyle. Les complexes à base de ligand hydroxyalkyle montrent une première transition proche de la température ambiante (vers 304-305 K) suivie d'une hystérésis assez étroite vers les basses températures (vers 108 K / 115 K et assez abrupte pour hyetrz, et vers 212 K / 227 K et très graduelle pour hyptrz). Le matériau contenant le ligand 4-éthyl-1,2,4-triazole présente, pour sa part, une transition unique à $T_{1/2\downarrow}$ = 280 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 289 K. Le traitement thermique à 380 K n'entraîne pas de modification importante des propriétés. Nous constatons simplement une légère diminution des températures de transition ($T_{1/2\downarrow}$ = 268 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 285 K), très certainement associée à un phénomène de déshydratation du complexe.

Cet ensemble de résultats permet de déduire des informations importantes sur le rôle du substituant hydroxyéthyle du triazole. Si l'on compare les comportements des analogues $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2$, il apparaît que la fonction OH est nécessaire pour obtenir un matériau avec un caractère irréversible. En effet, dans le cas des complexes $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, nous avons observé une modification importante des propriétés des transition de spin, entraînant à température ambiante le passage de l'état BS à l'état HS. Ce changement est conservé dans le temps, à savoir après plus d'un mois. Par contre, pour le complexe $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$, après 24 heures, le matériau retrouve les propriétés

initiales, identiques au produit monohydraté. L'influence des molécules d'eau sur les températures de transition est ici peu visible. Le phénomène de déshydratation est réversible.

Si maintenant on compare les propriétés des deux matériaux $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, il apparaît que la longueur de la chaîne influe considérablement sur la largeur de l'hystérésis apparente : celle-ci passe de 190 K (avec des transitions abruptes) à 70 K (avec des transitions très graduelles). Cette modification est due à l'augmentation de la température de transition du cycle stabilisé du $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$ ($T_{1/2}$ = 212 K / 227 K) par rapport à $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$ ($T_{1/2}$ = 108 K / 115 K). En effet, il est intéressant de constater que la transition enregistrée au cours du premier traitement thermique est quasi-inchangée en fonction de la longueur de la chaîne hydroxylée : $T_{1/2\uparrow1}$ = 306 K pour $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $T_{1/2\uparrow1}$ = 304 K pour $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$. A l'origine, cette première transition a été attribuée au départ des trois molécules d'eau.[2] Nous soupçonnons que ce phénomène soit suivi d'une réorganisation des groupements $-CH_2CH_2OH$ ou $-CH_2CH_2CH_2OH$ du cycle triazole permettant d'expliquer le caractère irréversible de l'état de spin avec le départ des molécules d'eau.

En conclusion, la chaîne hydroxyéthyle joue un rôle prépondérant sur les propriétés finales du matériau, à la fois sur le caractère irréversible de la déshydratation et sur la largeur de l'hystérésis apparente. Nous allons ci-après analyser l'influence du solvant.

II.2.2. Etude de l'influence du solvant

Les travaux de Garcia et *coll.*[2a] ont montré antérieurement que, dans les conditions ambiantes, la transition du matériau $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$ est irréversible. Ainsi, une fois déshydraté, le composé est stable dans son état haut spin. Par contre, en présence d'une atmosphère sursaturée en eau, les auteurs ont indiqué que ce complexe se réhydratait (il reprend trois molécules d'eau) et présentait à nouveau ses propriétés initiales. Garcia et *coll.*[2b] ont également montré que la nature du solvant organique utilisé lors de la synthèse (méthanol (CH_3OH), diméthylformamide (DMF) ou du diméthylacétal (DMA)) influence peu les propriétés du matériau. Le composé solvaté se transforme en effet progressivement en composé trihydraté. Les auteurs ont toutefois noté que l'échange solvant/eau se produisait plus lentement dans les cas du DMF et DMA que pour le méthanol.

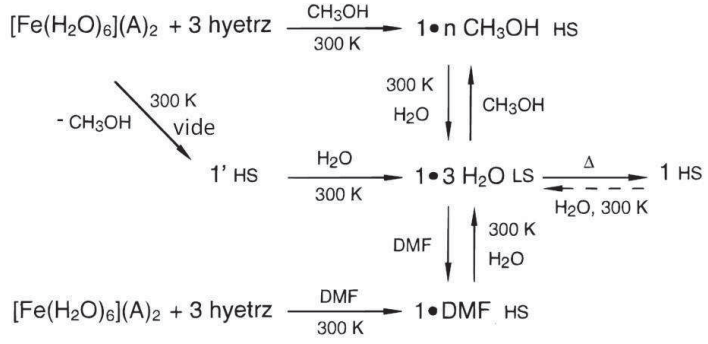


Figure II.31 : Echange des molécules de solvant non coordinées S, et influence sur l'état de spin des composés $[Fe(hyetrz)_3]A_2.S$ [2b]

Il nous a semblé intéressant de compléter cette étude sur l'influence de la nature des solvants de synthèse. Pour cela, nous avons choisi trois solvants de synthèse : l'eau, le méthanol, l'éthanol. Chacun de ces solvants comporte une fonction OH et sont donc susceptibles d'avoir une affinité avec le groupement hydroxyalkyle du ligand. Nous allons notamment étudier l'influence de la longueur de

la chaîne carbonée en comparant les propriétés des complexes $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$, impliquant respectivement les ligands 4-hydroxyéthyl-1,2,4-triazole et 4-hydroxypropyl-1,2,4-triazole.

L'ensemble des synthèses a été réalisée avec le même protocole, à savoir celui décrit précédemment. Dans la suite, les produits issus des synthèses dans l'eau, le méthanol et l'éthanol seront notés *NDPR13(eau)*, *NDPR15(MeOH)* et *NDPR14(EtOH)* avec le ligand hyetrz et *NDPR16(eau)*, *NDPR17(MeOH)* et *NDPR18(EtOH)* avec le ligand hyptrz. Nous étudierons successivement les deux séries de composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$ (caractérisations physico-chimiques et propriétés de commutation).

II.2.2.1. Etude du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$

a. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Les analyses centésimales des éléments C, H, N, S des différentes synthèses sont rassemblées dans le Tableau II.25 et comparées avec les valeurs théoriques des produits solvatés. Il apparaît clairement que les valeurs trouvées sont très éloignées des valeurs calculées pour des produits solvatés avec de l'éthanol ou du méthanol, mais sont en parfait accord avec la formule $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$. Cela signifie qu'indépendamment du solvant impliqué dans la synthèse, le produit final ne contient pas de solvant autre que l'eau. Cette idée corrobore la conclusion de Garcia et *coll.*[2] observée également avec les solvants DMF et DMA.

		%C	%H	%N	%S	
Exp.	*NDPR13(H_2O)*	33,50	3,83	17,85	6,81	
	NDPR15(MeOH)	33,23	3,83	17,76	6,60	
	NDPR14(EtOH)	33,53	3,85	17,82	6,63	
	Garcia 1998 [2]	33,50	3,99	18,28	6,66	
Théorique	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$	35,25	3,82	18,85	7,83	MM = 817,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$	34,49	3,98	18,45	7,66	MM = 835,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$	**33,76**	**4,13**	**18,06**	**7,50**	MM = 517,7 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.1MeOH$	36,10	4,00	18,53	7,69	MM = 831,6 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.1EtOH$	36,92	4,17	18,23	7,57	MM = 845,6 g.mol^{-1}

Tableau II.25 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques des trois lots du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ synthétisés dans l'eau, le méthanol et l'éthanol (Comparaison avec les données de la littérature[2])

Une analyse thermogravimétrique de chacun des produits a été effectuée selon la procédure décrite dans le Chapitre précédent. Les trois analyses sont rassemblées sur la Figure II.32. Globalement, les quantités d'eau totales (**A** + **B**) perdues lors des analyses sont assez similaires : elles sont comprises entre 6,4 et 6,9 %. Ces valeurs sont en accord avec celles attendues pour trois molécules d'eau. Les graphes dm/m = f(T) des trois lots montrent une perte de masse en 2 étapes. A température ambiante et sous flux d'azote, la perte de masse **A** est comprise entre 2,5 et 4,1 %, ce qui correspond au départ d'une molécule d'eau pour le composé *NDPR14(EtOH)* et de deux molécules d'eau pour les composés *NDPR13(eau)* et *NDPR15(MeOH)*. Lors de l'étape de chauffage, la perte de masse **B** s'élève à 3,9 % supplémentaires pour *NDPR14(EtOH)* correspondant au départ de deux molécules d'eau et à 2,5 à 3 % supplémentaires pour *NDPR13(eau)* et *NDPR15(MeOH)* correspondant au départ d'une molécule d'eau. L'ensemble des valeurs correspondantes à **A** et **B**, extraites de la Figure II.32 sont réunies dans le Tableau II.26.

Il est intéressant de noter à partir des trois graphes un décalage en température pour les pertes de masse lors de l'étape de chauffage. Ainsi, le départ des molécules d'eau pour le composé *NDPR14(EtOH)* est observé à des températures plus élevées que pour les composés *NDPR13(eau)* et *NDPR15(MeOH)*. Les thermogrammes des lots *NDPR13(eau)* et *NDPR15(MeOH)* présentent des similitudes. D'une part, les quantités d'eau de surface et de réseau sont très voisines et d'autre part, les molécules d'eau de réseau sont éliminées à des températures assez proches (les deux courbes sont décalées de moins d'une dizaine de degrés). Les températures auxquelles toute l'eau est éliminée sont proches de 330 K pour *NDPR13(eau)* et de 350 K pour *NDPR15(MeOH)*. Le thermogramme du produit préparé dans l'éthanol *NDPR14(EtOH)* est, quant à lui, assez différent des deux précédents. La plus grande partie de l'eau est éliminée lors du chauffage : la proportion d'eau de surface est nettement inférieure à celle de réseau.

L'ensemble de ces résultats suggère que pour le produit synthétisé dans le méthanol (*NDPR15(MeOH)*), un échange MeOH↔H_2O se produit après la synthèse. Les comportements identiques observés par ATG des complexes *NDPR15(MeOH)* et *NDPR13(eau)* synthétisés respectivement dans le méthanol et dans l'eau suggèrent que les molécules d'eau se placent aux mêmes endroits dans le matériau, à savoir à l'identique de celles présentes initialement pour un produit synthétisé dans l'eau. Dans le cas de la synthèse dans l'éthanol, le profil de l'ATG est différent. Les molécules d'eau qui substituent les molécules d'éthanol se placent différemment. La plus forte proportion d'eau perdue par traitement thermique indique que l'eau de substitution se place préférentiellement au sein du réseau plutôt qu'en surface du matériau. Une explication potentielle pourrait être corrélée à la taille des molécules de solvant utilisées pour la synthèse, à savoir que les molécules d'éthanol sont plus grosses que celles de méthanol. Lors de l'échange EtOH↔H_2O après la synthèse, elles sont susceptibles de permettre à une quantité plus importante de molécules d'eau d'occuper les mêmes positions. La quantité d'eau de réseau serait alors supérieure à celle du complexe directement synthétisé dans ce solvant.

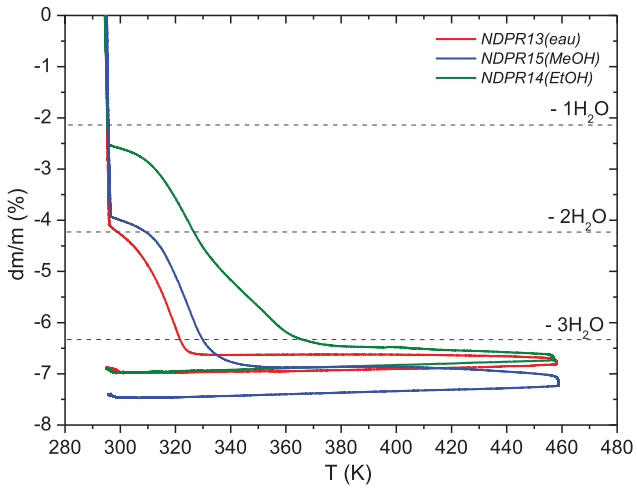


Figure II.32 : Suivis de la perte de masse en fonction de la température des trois lots du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ synthétisés dans l'eau, le méthanol et l'éthanol

	Synthèse dans H_2O *Lot NDPR13*	Synthèse dans MeOH *Lot NDPR15*	Synthèse dans EtOH *Lot NDPR14*
A	4,1	4,0	2,5
B	2,5	2,9	3,9
A + B	6,6	6,9	6,4

Tableau II.26 : Récapitulatif des valeurs des quantités **A** et **B** déduites des données ATG. Les quantités **A** et **B** sont assimilées respectivement à la quantité d'eau de surface (qui part facilement sous flux d'azote à température ambiante) et à celle d'eau de réseau (qui part difficilement sous flux d'azote lors du chauffage)

b. Etude des propriétés de commutation

Les trois complexes sont tous les trois roses à température ambiante (avec des nuances : du plus clair au plus foncé dans l'ordre des solvants de synthèse : Eau/Méthanol/Ethanol). Leurs propriétés optiques ont été mesurées de la température ambiante à 395 K (122°C) puis entre 395 et 200 K sur trois cycles en température. Pour les trois complexes, on observe un comportement identique, à savoir le composé rose à température ambiante devient blanc à des températures supérieures à 320 K (47°C). Il est à noter que la variation de réflectivité se fait en deux étapes pour les composés *NDPR13(eau)* et *NDPR14(EtOH)* et en une seule étape pour le composé *NDPR15(MeOH)*. Dans tous les cas, lors des cycles de températures (jusqu'à 200 K), l'intensité de la lumière réfléchie est quasi-constante, ce qui montre que le produit reste blanc, lors de la mesure.

La susceptibilité magnétique en fonction de la température a également été mesurée pour les trois composés grâce au magnétomètre SQUID. La température varie par pas de 2 K entre 290 et 250 K, puis entre 250 et 380, puis décrit un cycle 380 → 50 → 290 K. A température ambiante le produit $\chi_M T$ est voisin de 0, valeur conforme à celle attendue pour un composé à l'état bas spin. Lors de la première montée en température, le produit $\chi_M T$ augmente vers une valeur comprise entre 3 et 3,5 $cm^3.K.mol^{-1}$, valeur attendue pour un Fe^{2+} dans l'état haut spin. Lors du refroidissement (380 à 50 K), la valeur de $\chi_M T$ décroît très lentement jusqu'à 2,5 $cm^3.K.mol^{-1}$ entre 380 et 150 K puis diminue plus brutalement pour des températures voisines de 110 K, montrant une transition de spin HS → BS. Cette dernière est incomplète puisque la valeur atteinte est comprise entre 0,3 et 0,8 $cm^3.K.mol^{-1}$. La remontée en température laisse apparaître une hystérésis étroite (6-7 K).

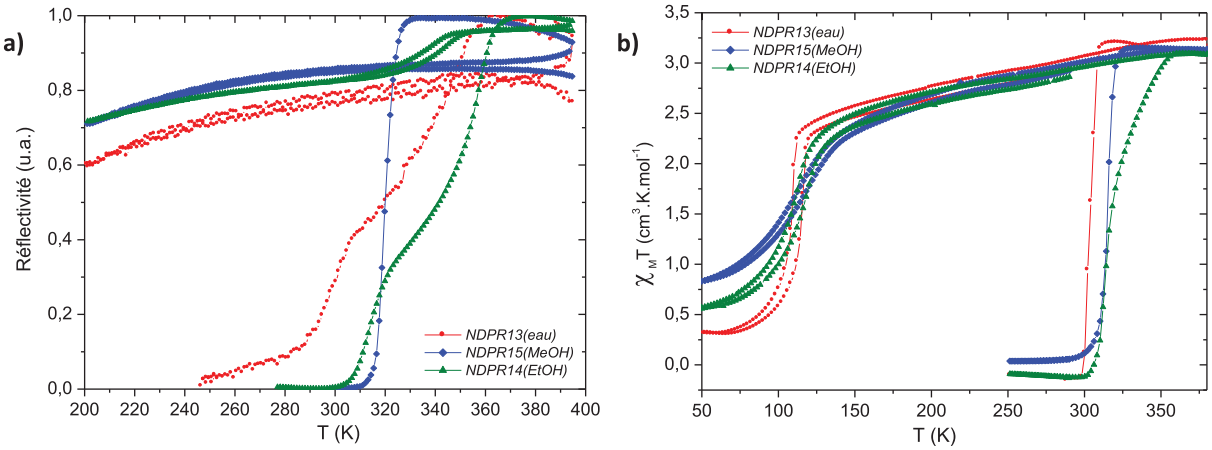


Figure II.33 : Suivis **a)** signal de réflectivité **b)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température des différents lots du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ obtenus dans l'eau, le méthanol et l'éthanol.

En résumé, les suivis des propriétés magnétiques et optiques confirment le caractère irréversible de la transition de spin. Il est à noter que les mesures magnétiques indiquent une première transition en une étape tandis que le suivi par réflectivité des lots *NDPR13(eau)* et *NDPR14(EtOH)* en révèlent deux. De plus, le composé *NDPR14(EtOH)*, issu d'une synthèse dans l'éthanol transite à une température supérieure aux deux autres lots *NDPR13(eau)* et *NDPR15(MeOH),* en accord avec les courbes d'analyse thermogravimétrique.

Le Tableau II.27 rassemble les températures de transition obtenues par les mesures optiques et magnétiques, et les températures obtenues à partir des analyses thermogravimétriques (températures de stabilisation de la perte de masse). A titre de comparaison, le tableau récapitule également les données de Garcia et *coll.*[2], qui concernent principalement le composé synthétisé dans le méthanol. Pour ce complexe, les propriétés sont globalement similaires. Nous observons une première transition à 336 K,

à savoir légèrement décalée par rapport à celle décrite antérieurement (350 K). Les transitions du produit déshydraté sont, pour leur part, très voisines : 106 K / 112 K contre 100 K / 110 K dans la littérature. Cette divergence entre les valeurs des températures de transition que nous avons observées et reportées peut être attribuée aux conditions de mesure (vitesse de montée/descente en température) des propriétés optiques, à savoir que la valeur de la température de transition peut varier de 332 K (avec une vitesse de mesure de 0,5 K/min) à 370 K (avec une vitesse de mesure de 1 K/min).[2]

Solvant synthèse	Lot	Technique caractérisat.	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT(K)
H_2O	*NDPR13*	Magnétisme	304 / 5	108 / 12	115 / 13	7
		Optique	322 /49 (2 étapes)			
		ATG	325			
MeOH	*NDPR15*	Magnétisme	316 / 6	106 / 39	112 / 39	6
		Optique	320 / 5			
		ATG	348			
	Garcia 1998 [2]	Magnétisme	350	100 / --	110 / --	10
		Optique	370 / (1 K/min) 332 / (0.5 K/min)	100 / --	110 / --	10
EtOH	*NDPR14*	Magnétisme	318 / 23	107 / 27	114 / 27	7
		Optique	344 / 41 (2 étapes)			
		ATG	375			

Tableau II.27 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme. Les températures résultant de l'ATG sont mentionnées à titre de comparaison.

c. Etude de la réversibilité

Si l'on considère maintenant la couleur des échantillons à l'issue de la mesure de réflectivité et au fil du temps, le composé *NDPR13(eau)* reste blanc (et ceci de manière stable dans le temps) alors que les composés *NDPR14(EtOH)* et *NDPR15(MeOH)* retrouvent rapidement leurs couleurs d'origine. Ainsi, il semble que seul le composé *NDPR13(eau)*, résultant d'une synthèse dans l'eau présente une transition avec un caractère irréversible dans des conditions « courantes » (entre -20°C et +100°C). Afin d'approfondir ce résultat, nous avons comparé les analyses centésimales des échantillons après une mesure de réflectivité et thermogravimétrique. Le Tableau II.28 regroupe toutes les analyses des produits issus de la synthèse *(NDPR*XX), après réflectivité *(NDPR*XX-*Réfl)* et après ATG *(NDPR*XX-*ATG)*. Ces analyses centésimales ont été réalisées sur des échantillons plusieurs mois après les mesures (réflectivité/ATG). Nous pouvons alors considérer que les compositions obtenues sont relatives à la forme stable.

Les valeurs des pourcentages en C, H, N présentent clairement des différences en fonction du traitement thermique. Après les mesures de réflectivité (montée en température jusqu'à 395 K), le lot *NDPR13(eau)* voit sa composition changer et correspondre à un produit totalement déshydraté $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$. Les autres complexes *NDPR14(EtOH)* et *NDPR15(MeOH)*, initialement trihydratés, subissent également le même phénomène de déshydratation au cours du traitement thermique. Cependant, remis en condition atmosphérique, ils retrouvent leur taux d'hydratation initial : $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$. De façon intéressante, si l'on considère maintenant les matériaux issus des mesures d'ATG (jusqu'à 180°C soit 453 K), nous pouvons noter que leurs compositions correspondent au produit déshydraté. Cette observation est confirmée par la couleur des trois complexes, restés blancs (état HS) après plusieurs mois.

Ces diverses observations révèlent une différence de comportement pour les trois lots. Elles démontrent que leur caractère irréversible est fonction de la température appliquée et d'autre part

qu'une température plus ou moins élevée doit être appliquée selon la nature du complexe (solvant de synthèse). Toutes ces analyses et mesures des propriétés montrent clairement que le composé qui commute irréversiblement à la température la plus basse est celui qui est obtenu dans l'eau.

	Solvant de synthèse	Lot	C	H	N	S
Expérimental	H_2O	*NDPR13(eau)*	33,50	3,83	17,85	6,81
		NDPR13-Réfl	35,54	3,62	18,84	7,54
		NDPR13-ATG	35,81	3,55	19 ,09	7,32
	MeOH	*NDPR15(MeOH)*	33,23	3,83	17,76	6,60
		NDPR15-Réfl	33,19	3,86	17,71	6,91
		NDPR15-ATG	35,19	3,55	18,93	6,40
	EtOH	*NDPR14(EtOH)*	33,53	3,85	17,82	6,63
		NDPR14-Réfl	33,51	3,88	17,86	7,13
		NDPR14-ATG	35,51	3,55	19,27	8,28
	Garcia 1998 [2]		33,50	3,99	18,28	6,66
Théo.	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$		36,04	3,66	19,28	8,00
	$[Fe(\ hyetrz\ )_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$		35,25	3,82	18,85	7,83
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$		34,49	3,98	18,45	7,66
	$[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$		33,76	4,13	18,06	7,5

Tableau II.28 : Analyses élémentaires expérimentales des trois lots du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$: issus de la synthèse, après mesure de réflectivité et après ATG. A titre de comparaison, les analyses élémentaires de la littérature[2] et théoriques sont également rapportées.

Enfin, des mesures complémentaires des propriétés magnétiques ont été effectuées avec le magnétomètre SQUID après 24 heures et après un mois sur les mêmes échantillons. Après 24 heures, nous avons enregistré la susceptibilité magnétique de l'échantillon sur un cycle entre 290 et 50 K. Après un mois, nous avons utilisé la séquence suivante : une descente en température de 290 à 50 K, puis un cycle entre 50 et 380 K, puis une dernière montée de 50 à 290 K. La Figure II.34 regroupe les mesures initiales et après un mois des trois lots *NDPR13(eau)*, *NDPR15(MeOH)* et *NDPR14(EtOH)*. Les mesures réalisées après 24 heures n'ont pas été représentées par souci de clarté. En effet, tous les composés sont restés HS à température ambiante, ils ne présentent donc pas la première transition : les graphes correspondants ne montrent que la transition réversible HS ↔ BS vers 110 K, parfaitement superposables aux mesures initiales.

La Figure II.34 révèle des différences entre les comportements magnétiques des composés préalablement mesurés et après un mois au repos à température ambiante, en particulier pour la présence de la première transition. Le composé *NDPR16(eau)* est resté HS à température ambiante et ne présente que la transition de spin à basse température. Les complexes *NDPR15(MeOH)* et *NDPR14(EtOH)* montrent, pour leur part, des comportements différents. Au début de la mesure, ils sont dans des états de spin intermédiaires ($\chi_M T$ = 1 pour *NDPR15(MeOH)* et 2,2 $cm^3.K.mol^{-1}$ pour *NDPR14(EtOH)*). La diminution de la température révèle la transition de la fraction HS dans le mélange BS/HS vers l'état BS vers 110 K, puis le traitement thermique montre la réapparition de la transition BS → HS au-dessus de 300 K. Le cycle en température entre 380 et 50 K conduit aux mêmes propriétés (hystérésis vers 110 K) que pour les mesures initiales. Or, sur la base des mesures des propriétés, nous avons montré que l'état BS est caractéristique d'un produit trihydraté et l'état HS d'un composé anhydre. Ces mesures complémentaires indiquent une différence face à la réhydratation des complexes. La fraction HS après un mois montre clairement que les trois lots du complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, après déshydratation, ne se réhydratent pas à la même vitesse. Le complexe obtenu dans le méthanol *NDPR15(MeOH)* est celui qui se réhydratera le plus rapidement, par rapport à celui préparé dans l'éthanol *NDPR14(EtOH)*. Quant au lot issu d'une synthèse dans l'eau *NDPR16(eau)*, il s'avère possible de le déshydrater irréversiblement en le chauffant à 120°C.

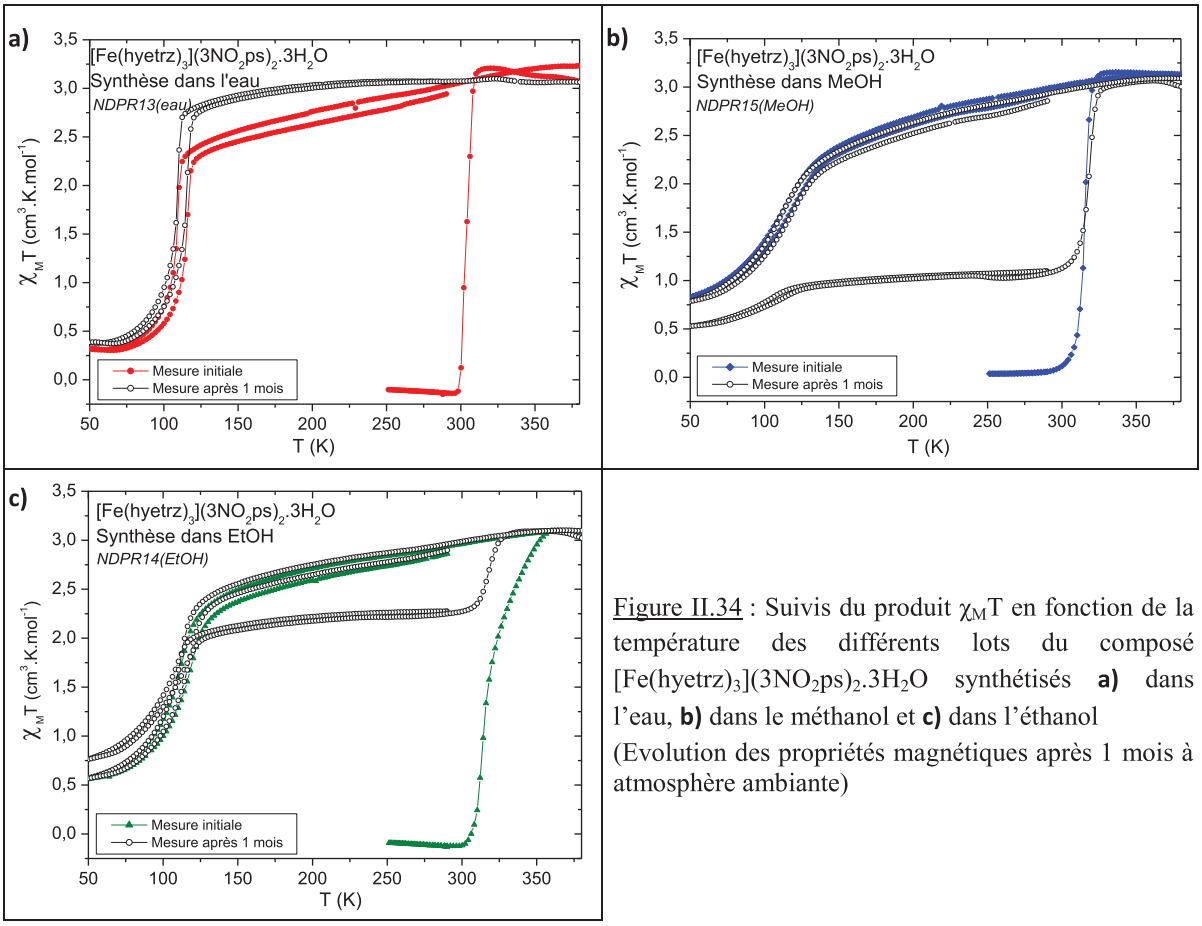


Figure II.34 : Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des différents lots du composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ synthétisés **a)** dans l'eau, **b)** dans le méthanol et **c)** dans l'éthanol (Evolution des propriétés magnétiques après 1 mois à atmosphère ambiante)

En résumé, parmi les trois lots de $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, seul le produit préparé dans l'eau possède un caractère irréversible après une seule montée en température jusqu'à 120°C. (110°C avec le SQUID). Pour les autres complexes, il est nécessaire d'élever la température à 180°C, sinon ils retrouvent, à terme, leurs taux d'hydratation initiaux. On peut alors supposer que lorsque l'eau est utilisée pour la synthèse, les molécules H_2O se placent plus en profondeur dans le réseau que lorsqu'il y a échange entre le solvant organique et l'eau de l'atmosphère ambiante. Hypothèse : le départ de ces molécules d'eau « profondes» provoque un réarrangement définitif des groupements $-CH_2CH_2OH$, qui stabilise l'état HS (interactions plus fortes entre le substituant $-CH_2CH_2OH$ et les chaînes polymériques) et ne permet pas la réhydratation même à long terme. Lorsque les molécules d'eau proviennent de l'échange avec le solvant, elles se placeraient dans le réseau mais n'occuperaient pas tout à fait les mêmes places que celles présentes grâce à la synthèse.

II.2.2.2. Etude du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$

a. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Les valeurs des analyses centésimales de trois composés *NDPR16(eau)*, *NDPR17(MeOH)* et *NDPR18(EtOH)*, obtenus avec le ligand hyptrz sont regroupées dans le Tableau II.29 et comparées aux valeurs théoriques. Il apparaît clairement que les complexes préparés en milieu alcoolique ne contiennent aucune molécule du solvant utilisé pour la synthèse (méthanol, éthanol). Les valeurs des pourcentages de C, H, N du lot *NDPR16(eau)* correspondent à un composé trihydraté tandis que celles des lots *NDPR17(MeOH)* et *NDPR18(EtOH)* sont voisines de celles attendues pour un complexe dihydraté. Tout ceci démontre que le même phénomène d'échange entre les molécules de solvant organique et d'eau a lieu, à l'identique des composés à base de ligand hyetrz.

		%C	%H	%N	%S	
Exp.	*NDPR16(eau)*	36,05	4,25	17,25	5,95	
	NDPR17(MeOH)	36,76	4,11	17,50	6,38	
	NDPR18(EtOH)	36,85	4,13	17,61	6,85	
Théorique	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$	38,52	4,19	18,31	7,60	MM = 841,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$	37,71	4,34	17,93	7,44	MM = 859,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$	36,94	4,48	17,56	7,29	MM = 877,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$	36,19	4,62	17,21	7,14	MM = 895,1 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.1MeOH$	38,48	4,50	17,64	7,32	MM = 873,2 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.1EtOH$	39,23	4,66	17,36	7,21	MM = 887,2 g.mol^{-1}

Tableau II.29 : Analyses élémentaires et théoriques des trois lots du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ synthétisés dans l'eau, le méthanol et l'éthanol

Les analyses thermogravimétriques des trois complexes sont présentées sur la Figure II.35 et le Tableau II.30. De façon générale, les quantités d'eau éliminées sont différentes. Chaque composé présente une perte de masse initiale (quantité **A**) par simple flux d'azote. Cette perte de masse correspond à 4,5 % (2,3 molécules d'eau) pour *NDPR16(eau)*, 2,4 % (1,2 molécules d'eau) pour *NDPR17(MeOH)* et 0,9 % (0,5 molécules d'eau) pour *NDPR18(EtOH)*. Par contre, il est intéressant de constater que la perte de masse lors du chauffage (quantité **B**) est du même ordre de grandeur pour les trois composés, à savoir comprise entre 1,3 et 1,5 % (perte d'une molécule d'eau). Il apparaît donc que la différence de composition entre ces trois produits provienne essentiellement de la perte d'eau observée en début d'expérience sous simple flux d'azote (**A**) et qui peut être raisonnablement attribuée à de l'eau adsorbée en surface du matériau. Ce comportement diffère de celui constaté pour l'analogue hyetrz pour lequel la synthèse en milieu alcoolique conduit à un échange alcool ↔ eau, préférentiellement dans le réseau.

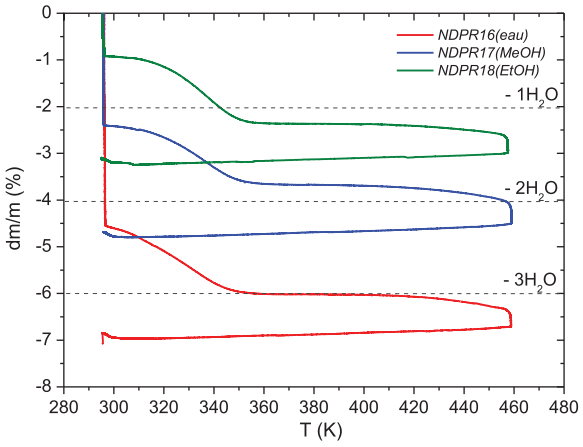


Figure II.35 : Suivis de la perte de masse des trois lots du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ synthétisés dans l'eau, le méthanol et l'éthanol

	Synthèse dans H_2O *Lot NDPR16*	Synthèse dans MeOH *Lot NDPR17*	Synthèse dans EtOH *Lot NDPR18*
A	4,5	2,4	0,9
B	1,5	1,3	1,5
A + B	6	3,7	2,4

Tableau II.30 : Récapitulatif des valeurs de **A** et **B** déduites des données ATG

L'ensemble des analyses (centésimales et thermogravimétriques) confirment des compositions voisines de $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ pour le lot *NDPR16(eau)* et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$ pour les lots *NDPR17(MeOH)* et *NDPR18(EtOH)*.

Nous avons également reproduit la mesure des analyses centésimales (éléments C, H, N et S) après le traitement thermique par ATG (*NDPRXX-ATG*). Le Tableau II.31 compare les valeurs obtenues à celles des lots après la synthèse.

		%C	%H	%N	%S	
Expérimental	*NDPR16(eau)*	36,05	4,25	17,25	5,95	
	NDPR16-ATG	**37,44**	**4,24**	**17,81**	**6,94**	
	NDPR17(MeOH)	36,76	4,11	17,50	6,38	
	NDPR17-ATG	**37,21**	**4,21**	**17,79**	**6,74**	
	NDPR18(EtOH)	36,85	4,13	17,61	6,85	
	NDPR18-ATG	**37,38**	**4,25**	**17,70**	**7,19**	
Théorique	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2$	38,52	4,19	18,31	7,60	MM = 841,12g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$	**37,71**	**4,34**	**17,93**	**7,44**	MM = 859,13 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.2H_2O$	36,94	4,48	17,56	7,29	MM = 877,14 g.mol^{-1}
	$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$	36,19	4,62	17,21	7,14	MM = 895,15 g.mol^{-1}

Tableau II.31 : Analyses élémentaires expérimentales des trois lots du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$: issus de la synthèse et après ATG. Comparaison avec les analyses théoriques

Les trois échantillons chauffés jusqu'à 180°C (*NDPRXX-ATG*), à savoir déshydratés au cours de l'analyse thermogravimétrique et ramenés dans les conditions ambiantes, présentent des valeurs quasi-similaires au composé monohydraté. Ainsi, après déshydratation complète, le matériau semble ne réabsorber qu'une seule molécule d'eau.

b. Etude des propriétés de commutation

La Figure II.36 présente les propriétés optiques et magnétiques des trois composés. Le Tableau II.32 compare les données à celles de la littérature.[33] Les trois produits issus de la synthèse n'étant pas tout à fait de la même couleur, nous avons adapté les plages de température pour la mesure des propriétés optiques. Ainsi, pour les composés *NDPR16(eau)* et *NDPR17(MeOH)* (rose clair ou partiellement rose à température ambiante), les propriétés optiques ont été mesurées entre la température ambiante et 150 K, puis sur trois cycles entre 150 et 350 K. Concernant le produit *NDPR18(EtOH)*, de couleur blanche, le signal de réflectivité a été enregistré sur une descente depuis la température ambiante, jusqu'à 150 K, puis lors de trois cycles entre 150 et 320 K. Les composés *NDPR16(eau)* et *NDPR17(MeOH)* donnent des courbes qui présentent des similitudes. La première transition (de température ambiante à 350 K) est incomplète, en accord avec la couleur initiale intermédiaire entre le rose et le blanc. Lors de la remontée en température, le complexe présente une transition en deux étapes : l'une en dessous de la température ambiante (vers 240 K), l'autre au-dessus (vers 310 K) et relativement abrupte (ΔT voisine de 13 K). Dans le cas de l'éthanol, la transition de spin est graduelle (ΔT_{80} > 30 K) quel que soit le cyclage en température avec la présence d'une hystérésis pour *NDPR17(EtOH)*. Nous pouvons noter un léger décalage vers les températures plus élevées (vers 260 - 265 K) au fur et à mesure des cycles, laissant apparaître une hystérésis assez étroite.

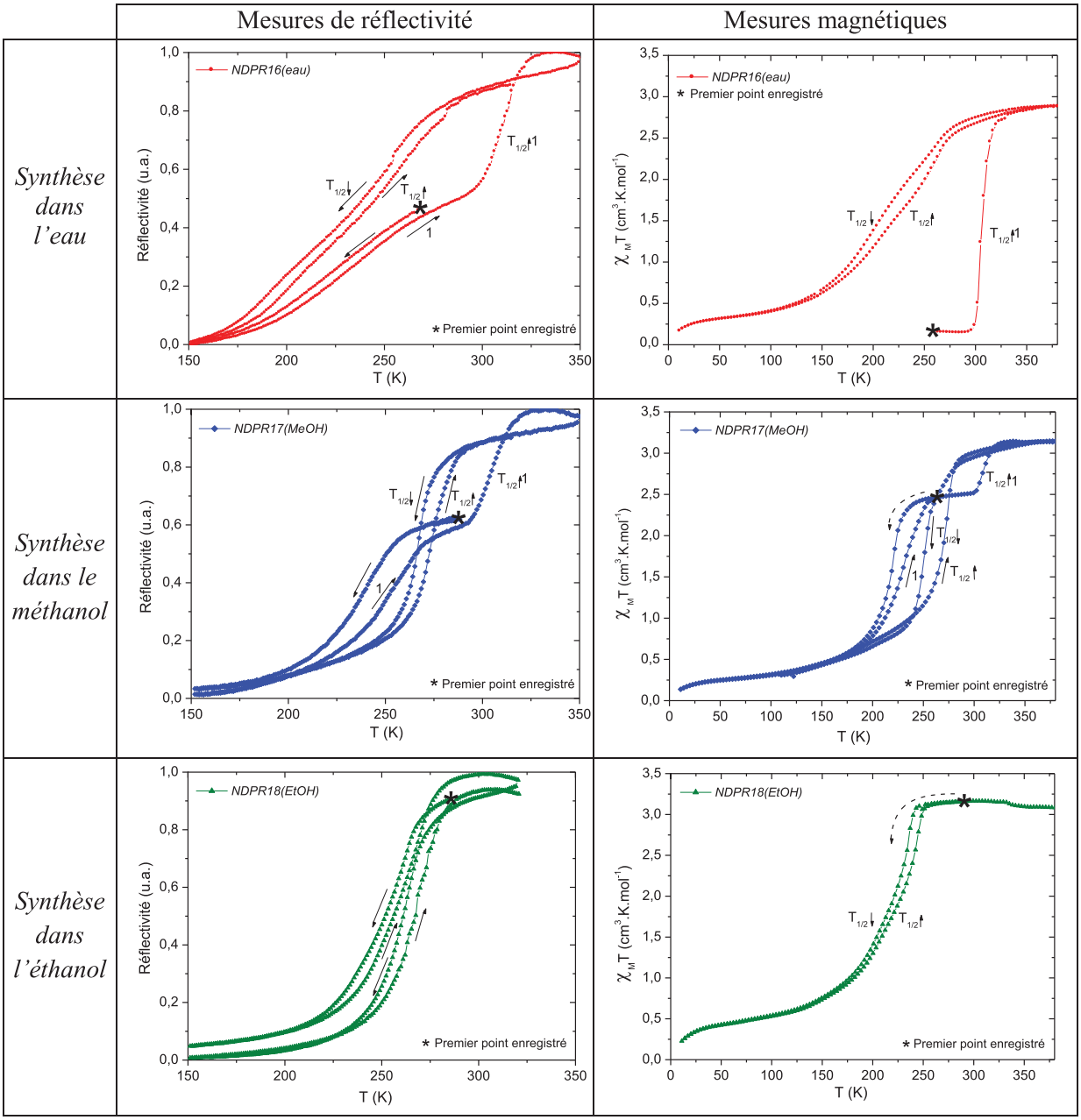


Figure II.36 : Suivis du signal de réflectivité (*à gauche*) et du produit $\chi_M T$ (*à droite*) en fonction de la température des différents lots du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ obtenus dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Le symbole * représente le point initial de la mesure

Les propriétés magnétiques ont été enregistrées grâce au magnétomètre SQUID avec des protocoles différents, choisis en fonction de la couleur des composés, et donc de leur état de spin à température ambiante. Le complexe *NDPR16(eau)*, de couleur rose clair à l'ambiante a une valeur de $\chi_M T$ égale à 0,1 $cm^3.K.mol^{-1}$. Les mesures ont été effectuées de 260 à 380 K puis sur un cycle entre 380 et 10 K. Concernant le complexe *NDPR17(MeOH)*, il se présente sous la forme d'une poudre hétérogène rose/blanc et son produit $\chi_M T$ est proche 2,5 $cm^3.K.mol^{-1}$. Les mesures ont alors été réalisées entre 290 et 100 K, puis entre 100 et 380 K et enfin lors d'un cycle entre 380 et 10 K (la première descente en température 290 → 100 K avait pour but de vérifier l'existence de la transition HS → BS dans le mélange HS/BS initial). Enfin, l'analogue *NDPR18(EtOH)*, quasi blanc à l'ambiante présente une valeur de $\chi_M T$ de 3,2 $cm^3.K.mol^{-1}$, caractéristique des Fe(II) à l'état HS. Les mesures ont été effectuées sur la gamme de température 290 à 10 K, puis 10 à 380 K puis entre 380 et 290 K.

Les propriétés des composés présentent des différences. La courbe du composé *NDPR16(eau)* montre lors de la première montée en température une transition abrupte à 306 K, suivie de transitions très graduelles à des températures beaucoup plus basses (212 K / 227 K) et qui décrivent une hystérésis étroite de 15 K. Les deux autres lots *NDPR17(MeOH)* et *NDPR18(EtOH)* présentent un comportement différent, en particulier pour la première transition. Elle est presque inexistante pour le produit *NDPR17(MeOH)*, mais peut tout de même être estimée à 310 K pour la fraction BS du mélange BS/HS qui transite. En revanche, elle a totalement disparu pour le composé *NDPR18(EtOH)*, ce dernier étant obtenu dans l'état HS après la synthèse. Enfin, tous les lots présentent des transitions dans une gamme de température comprise entre 215 et 250 K, très graduelles (40 K < ΔT_{80} < 90 K) et conduisant à la présence d'hystérésis relativement étroites (de 5 à 18 K).

Solvant synthèse	Lot	Technique caractérisat.	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT(K)	Valeur de χT à temp. ambiante ($cm^3.K.mol^{-1}$)
H_2O	*NDPR16*	Magnétisme	306 / 8	212 / 94	227 / 92	9	0,5
		Optique	310 / 13 (2 étapes)	230 / 66	240 / 70	10	
MeOH	*NDPR17*	Magnétisme	310 / 11 (2 étapes)	250 / 37	268 / 54	18	2,5
		Optique	305 / 14 (2 étapes)	265 / 29	272 / 40	7	
	Garcia [33]	Optique	336	247	259	12	
EtOH	*NDPR18*	Magnétisme	-	215 / 58	222 / 62	7	3,2
		Optique	-	260 / 27	266 / 26	6	

Tableau II.32 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme des différents lots du composé $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ obtenus dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. (Comparaison avec les données de Y. Garcia[33]). Lorsque la première transition présente deux étapes, et afin de faciliter la comparaison, seule la température de transition au-dessus de 290 K est mentionnée pour $T_{1/2\uparrow 1}$.

En conclusion, pour cette série de composés, seul le produit trihydraté (*NDPR16(eau)*) présente une première transition au-dessus de la température ambiante, les autres produits (*NDPR17(MeOH)* et *NDPR18(EtOH)*) dihydratés sont HS. Par ailleurs, seul le complexe issu de la synthèse dans l'eau (*NDPR16(eau)*) présente une transition de spin abrupte au cours de la première montée en température (*i.e.* différente du cycle stabilisé). Notons que cette première transition, liée au départ des molécules d'eau et apparaissant lors de la mesure initiale, n'est plus présente pour un échantillon préalablement mesuré et laissé 24 heures ou 1 mois à atmosphère ambiante (Figure II.30.b). Le phénomène de déshydratation est donc irréversible, identique à ce qui a été observé pour le composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, synthétisé dans l'eau (*lot NDPR13(eau)*). Après chauffage, le composé reste dans l'état HS sur la base des résultats de l'ATG, et peut être attribué à un produit monohydraté $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.H_2O$.

II.2.2.3. Comparaison entre les deux séries de composés

Les deux composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2\text{-}ps)_2.nH_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2\text{-}ps)_2.1H_2O$ ont été synthétisés dans différents solvants (eau, méthanol et éthanol), caractérisés et leurs propriétés ont été mesurées. L'ensemble des données collectées (Tableau II.33 et II.26) démontre que les conditions de synthèse influent différemment sur chaque composé.

Dans le cas du complexe à base de 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole, quel que soit le solvant, le produit final est toujours trihydraté. Il est par ailleurs dans l'état bas spin à température ambiante. Les trois lots présentent des propriétés assez proches : première transition entre 304 et 318 K (selon les lots) et une hystérésis étroite de 6 à 7 K vers 110 K.

Solvant utilisé	Eau	Méthanol	Ethanol
Lot	*NDPR13*	*NDPR15*	*NDPR14*
$T_{perte\ de\ masse}$ (K) *(ATG)*	323	343	373
$T_{1/2\uparrow 1}$ (K) *(magnétisme)*	304	316	318
$T_{1/2\downarrow}$ (K) *(magnétisme)*	108	106	107
$T_{1/2\uparrow}$ (K) *(magnétisme)*	115	112	114
Taux hydratation (nH_2O)			
- initial	3	3	3
- après déshydratation à			
- à 120 °C (Réfl.)	1	3	3
- à 180 °C (ATG)	1	1	1

Tableau II.33 : Récapitulatif des températures de transition $T_{1/2}$, et des taux d'hydratation des trois lots $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ obtenus dans l'eau, le méthanol et l'éthanol, et les taux d'hydratation des produits issus de la synthèse, après mesure optique et après ATG

Concernant le ligand 4-(2-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole, l'utilisation de ces mêmes solvants conduit à des complexes avec différents taux d'hydratation. Le composé trihydraté obtenu par synthèse dans l'eau présente des propriétés similaires aux homologues de la série 4-hydroxyéthyl-1,2,4-triazole, à savoir une première transition très abrupte à 306 K puis une hystérésis étroite vers 220 K. Cette première transition est attribuable au phénomène de déshydratation. Dans le cas des complexes obtenus dans le méthanol et dans l'éthanol, cette première transition est inexistante. Il est intéressant de noter que ces deux derniers complexes ont été obtenus avec un taux d'hydratation inférieur. Il semble donc possible pour ce type de composé de s'affranchir de cette première transition en jouant sur la nature du solvant de réaction, sans toutefois agir sur la transition de spin du complexe final.

Solvant utilisé	Eau	Méthanol	Ethanol
Lot	*NDPR16*	*NDPR17*	*NDPR18*
$T_{perte\ de\ masse}$ (K) *(ATG)*	353	353	353
$T_{1/2\uparrow 1}$ (K) *(magnétisme)*	306	310 (2 étapes)	--
$T_{1/2\downarrow}$ (K) *(magnétisme)*	212	250	215
$T_{1/2\uparrow}$ (K) *(magnétisme)*	237	268	222
Taux hydratation (nH_2O)			
- initial	3	2	2
- après déshydratation à à 180 °C (ATG)	1	1	1

Tableau II.34 : Récapitulatif des températures de transition $T_{1/2}$, et des taux d'hydratation des trois lots $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ obtenus dans l'eau, le méthanol et l'éthanol, et les taux d'hydratation des produits issus de la synthèse, après mesure optique et après ATG

Cette étude montre des disparités entre les complexes $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ selon la nature des solvants de synthèse. Or, la seule différence entre ces deux complexes provient du ligand : ils varient par la longueur de la chaîne hydroxyalkyle (un seul carbone) en position 4 du cycle triazolyl. Rappelons qu'indépendamment du solvant utilisé (eau, méthanol ou éthanol), les synthèses effectuées à partir du ligand hyetrz conduisent au produit trihydraté $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, alors que les synthèses réalisées avec le ligand hyptrz aboutissent aux composés $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ avec différents taux d'hydratation. Par contre, pour ces deux ligands, nous observons à l'issue de la synthèse l'échange final entre les molécules d'alcool et les molécules d'eau. Pour les analogues à base de hyptrz obtenus en milieu organique, les molécules d'alcool sont remplacées par 2 molécules d'eau, au lieu de 3 pour les analogues à base de hyetrz.

Si l'on regarde les propriétés des deux matériaux, il apparaît que le composé à base de hyptrz présente des transitions beaucoup plus graduelles que son homologue synthétisé à partir de hyetrz. La présence de ce carbone supplémentaire a également un impact sur la coopérativité du système. Ceci peut être expliqué par une différence d'encombrement stérique : dans $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$, les groupes hydroxypropyles induisent certainement un éloignement des chaînes polymériques $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ et les interactions entre les polymères de coordination peuvent alors s'en trouver affaiblies.

Si maintenant on considère le phénomène de déshydratation et sa réversibilité, la mesure des divers échantillons après un mois démontre que la première transition de spin (associée à la déshydratation) est absente pour les composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ synthétisés dans l'eau, à savoir que le phénomène de déshydratation est toujours irréversible. Dans le cas du $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ obtenu dans le méthanol, l'hydratation est réversible. Pour les composés $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ préparés dans le méthanol et l'éthanol, la première transition n'est pas observée.

Toutes les données recueillies lors de cette étude montrent donc qu'une petite variante lors de la préparation du matériau moléculaire (nature du ligand, solvant de synthèse) peut avoir des conséquences à la fois sur sa composition et sur les propriétés.

II.2.3. Etude de l'influence de la nature de l'anion pour les séries de complexes $[Fe(hyetrz)_3]X_2.nH_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3]X_2.nH_2O$

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'anion sur les propriétés, nous avons remplacé le dérivé 3-nitrophénylsulfonate par les anions X^- : Br^-, Cl^-, NO_3^- et BF_4^-. Pour cela, nous avons préparé les deux séries de complexes $[Fe(hyetrz)_3]X_2.nH_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3]X_2.nH_2O$ et étudié leurs propriétés. L'étude de ces deux familles de complexes a un double objectif : d'une part compléter les données de la littérature (avec les différents paramètres $T_{1/2}$, ΔT_{80}, ΔT) et les comparer avec celles déjà publiées et d'autre part vérifier si aucun de ces matériaux ne présente un caractère irréversible.

II.2.3.1. Synthèse et étude des propriétés

Les ligands hyetrz et hyptrz ont été préparés selon un protocole adapté du brevet de Bayer.[32] Du point de vue expérimental, dans le but d'éliminer l'étape d'échange de solvant lors du séchage, comme dans le cas de $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$, [2b] nous avons choisi dans un premier temps d'utiliser le même solvant pour la synthèse et pour le lavage, à savoir l'eau. Cependant, au vu de l'aspect des produits obtenus pour la série des matériaux avec hyetrz (précipités avec des aggrégats), nous avons dans un deuxième temps utilisé l'éthanol pour le lavage de la série de hyptrz. Ceci a permis d'obtenir dans la majorité des cas des poudres plus fines. Les propriétés optiques de l'ensemble de ces composés ont été mesurées, les valeurs des températures de transition sont rassemblées dans les Tableau II.35 et Tableau II.36.

Au regard de leur état de spin à température ambiante, nous pouvons distinguer deux groupes de produits :

- Les complexes préparés avec les anions Br^-, Cl^- et NO_3^- sont de couleur rose (état BS). Les mesures optiques ont alors été enregistrées tout d'abord jusqu'à 395 K puis lors de trois cycles entre 395 et 250 K. A titre d'exemple, la Figure II.37 présente les propriétés obtenues pour le complexe $[Fe(hyptrz)_3]Cl_2.nH_2O$. La première montée en température (290 → 395 K) révèle une transition très abrupte BS → HS se produisant à 346 K. Lors du refroidissement du matériau, une transition graduelle

HS → BS à $T_{1/2}$ = 306 K est observée. La deuxième montée conduit à une transition BS → HS graduelle à $T_{1/2up}$ = 314 K. Les cycles de refroidissement/chauffage laissent apparaître une hystérésis d'une largeur de 10 K. Des courbes d'allure similaire (avec une première montée de 30 à 50 K au-dessus de l'hystérésis) ont été obtenues pour les composés à base de ligand hyetrz et hyptrz contenant les anions Br^-, Cl^- et NO_3^-.

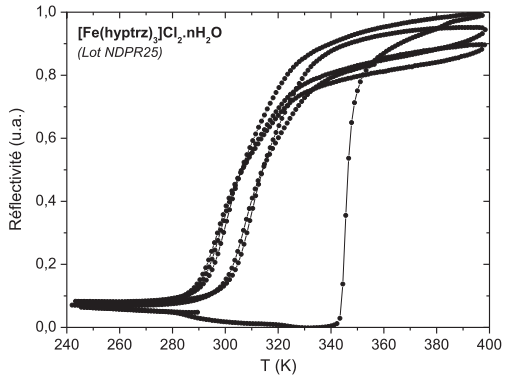


Figure II.37 : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(hyptrz)_3]Cl_2.nH_2O$

• Les complexes obtenus avec l'anion BF^-_4 sont, pour leur part, blancs à température ambiante (état HS). Les mesures de réflectivité ont été réalisées entre 320 et 150 K. La Figure II.38 présente les résultats pour le composé $[Fe(hyetrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$. Les transitions ont lieu à 255 K (ΔT_{80} = 36 K) et 263 K et sont relativement graduelles (30 < ΔT_{80} < 36 K). Les trois cycles sont superposables.

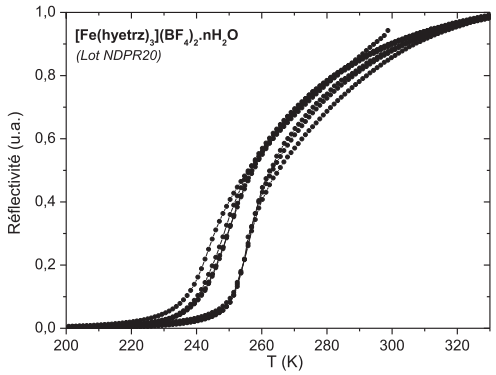


Figure II.38 : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(hyetrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$

$[Fe(hyetrz)_3](Anion)_2.nH_2O$		Lot	$T_{1/2\uparrow1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT(K)	Solvant synthèse
Br^-	n = 3,5	*NDPR19*	333 / 29	292 / 35	298 / 29	6	H_2O
	n = 3	Garcia [22]	312 / ---	285 / ---	294 / ---	9	MeOH
Cl^-	n = 3	*NDPR21*	358 / 30	309 / 32	314 / 26	5	H_2O
	n = 3	Garcia [22]	364 / ---	301 / ---	314 / ---	13	MeOH
BF_4^-	#	*NDPR20*	261 / 36	255 / 36	263 / 31	8	H_2O
	n = 3	*NDML20*	--- / ---	236 / 30	248 / 16	12	H_2O/ Lav.EtOH
	n = 2-0	Garcia[22]*	260 / ---	215 / ---	225 / ---	10	MeOH
	n = 2		--- / ---	247 / ---	260 / ---	13	
NO_3^-	n = 2	*NDPR22*	288 / 48	259 / 6	268 / 6	9	H_2O
	n = 2	Garcia [22]	355 / ---	298 / ---	315 / ---	17	EtOH

Tableau II.35 : Températures de transition déduites des mesures de réflectivité pour les composés de formule générale $[Fe(hyetrz)_3]X_2.nH_2O$ (Comparaison avec les données de la littérature[22]) * Les valeurs 260/215/225 ont été obtenues à partir de mesures entre la température ambiante et 77 K puis lors des cycles entre 77 et 400 K ; les valeurs -/247/260 sont déduites des mesures optiques lors des cycles en température entre la température ambiante et 77 K ; # en cours d'étude.

$[Fe(hyptrz)_3](Anion)_2.nH_2O$		Lot	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	ΔT(K)	Solvant
Br^-	n = 3	*NDPR23*	342 / 13	295 / 10	304 / 10	9	H_2O/ lav. EtOH
	*	Garcia [33]	333 / ---	303 / ---	313 / ---	10	MeOH
Cl^-	n = 4	*NDPR25*	346 / 7	306 / 32	313 / 20	7	H_2O/ lav. EtOH
	*	Garcia [33]	334 / ---	313 / ---	323 / ---	10	MeOH
BF_4^-	#	*NDPR24*	--- / ---	181 / 55	189 / 55	8	H_2O/
	n = 1,5	*NDML16*	--- / ---	179 / 37	189 / 40	10	lav. EtOH
	*	Garcia [33]	--- / ---	202 / ---	216 / ---	14	MeOH
NO_3^-	n = 2	*NDPR26*	(mes->395K) 317/17	255 / 37	262 / 36	7	H_2O/
		TS:2étapes	(mes->350K) 312/16	269 / 50	274 / 42	5	Lav. EtOH
	*	Garcia [33]	341 / ---	308 / ---	323 / ---	15	EtOH

Tableau II.36 : Températures de transition déduites des mesures de réflectivité pour les composés de formule générale $[Fe(hyptrz)_3]X_2.nH_2O$ (Comparaison avec les données de la littérature[33]) * Aucune indication concernant le taux d'hydratation et les analyses centésimales n'est donnée dans le travail de thèse de Y. Garcia[33] ; # en cours d'étude.

II.2.3.2. Cas particulier : étude de la réversibilité du $[Fe(hyetrz)_3]Br_2.nH_2O$

Parmi la série de composés à base de hyetrz, il nous a paru intéressant de vérifier si l'analogue bromé possédait un caractère irréversible. En effet, les mesures optiques font apparaître une première transition à 342 K, les transitions suivantes ont lieu à 292 K et 298 K. La première transition se situe à environ 44 K au-dessus du cycle stabilisé autour de la température ambiante. L'hystérésis apparente atteint une largeur de 50 K. Afin de vérifier si cette transition à haute température était irréversible, nous avons complété les mesures optiques par des mesures magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé une procédure similaire à celle employée pour le composé de référence $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$: première montée en température entre 260 et 380 K, puis deux cycles entre 380 et 260 K. Les propriétés magnétiques du même échantillon sont mesurées une nouvelle fois après avoir laissé l'échantillon 24 heures à température ambiante. Dans ce cas, les mesures sont réalisées par refroidissement jusqu'à 200 K, puis sur la gamme entre 200 et 380 K (Figure II.39).

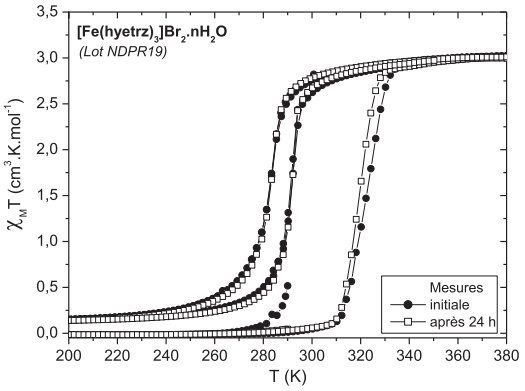


Figure II.39 : Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(hyetrz)_3]Br_2.nH_2O$ - Mesures initiale et après repos de 24 h à atmosphère ambiante

La première collecte des données magnétiques est en accord avec les mesures optiques. Elle montre la présence d'une première transition à 323 K, au-dessus d'une hystérésis (ΔT = 10 K) délimitée par les deux transitions à $T_{1/2\downarrow}$ = 283 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 292 K. Après 24 heures, les mesures magnétiques révèlent que la première transition à 320 K est réapparue. Si l'on considère, comme dans le cas de $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$, que cette transition est corrélée au départ d'une ou plusieurs molécules d'eau, alors la présence de la transition à 320 K pour la deuxième mesure traduit que le phénomène de déshydratation est réversible, tel que cela été observé pour $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$.

II.2.3.3. Discussion

D'une manière générale, les données issues de cette étude sont en accord avec celles de la littérature.[22,33] Les Tableau II.35 et II.36 rassemblent l'ensemble des données ainsi que celles préalablement décrites par Garcia et *coll.*.[22,33] Les séries de complexes $[Fe(hyetrz)_3]X_2.nH_2O$ et $[Fe(hyptrz)_3]X_2.nH_2O$ montrent des propriétés de transition de spin à des températures s'échelonnant de 180 à 315 K, avec la présence d'une hystérésis. Les homologues constitués des anions Br^-, Cl^-, NO_3^- présentent une première transition à température plus élevée, associée au phénomène de déshydratation.

Globalement, les produits contenant un halogène (Br^-, Cl^-) présentent une première transition à des températures supérieures (de 20 à 50 K) à celles des cycles stabilisés caractérisés par des hystérésis d'une dizaine de degrés. Pour un même halogène, les composés avec hyetrz et hyptrz montrent des hystérésis de même largeur et à des températures assez proches. La longueur de la chaîne carbonée semble donc avoir peu d'influence sur les propriétés du matériau.

Les composés comportant l'anion NO_3^- présentent, quant à eux, des propriétés assez différentes de celles publiées : les valeurs de températures de transition que nous avons obtenues sont inférieures de plus de 50 K à celles rapportées par Garcia et *coll.*.[22,33] Ceci peut certainement s'expliquer par le mode de synthèse. En effet, dans notre cas, le composé est préparé en deux étapes : une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$ (préalablement préparée par échange d'anion entre $FeSO_4$ et de $Ba(NO_3)2$ et séparation du précipité de $BaSO_4$) est mis à réagir avec une solution aqueuse du ligand, dans les proportions stœchiométriques. Le complexe décrit dans la littérature par Garcia et *coll.*[22,33] avait été obtenu dans l'éthanol par mélange de solutions de $Fe(NO_3)_2.nH_2O$ (préparée à partir de solutions éthanoliques de KNO_3 et de $FeCl_2.4H_2O$) et de hyetrz.

En ce qui concerne maintenant le composé à base de BF_4^-, les valeurs de $T_{1/2\downarrow}$ (255 ou 236 selon les lots) et $T_{1/2\uparrow}$ (263 ou 248 selon les lots) obtenues pour le complexe $[Fe(hyetrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ sont proches de celles préalablement décrites à 247 K et 260 K. L'hystérésis du complexe contenant le hyptrz est, quant à elle, plus étroite et à des températures nettement plus faibles (différence de 70 K). Dans ce cas, la longueur de la chaîne influe nettement sur la température et la forme de transition.

Enfin, à titre de comparaison, pour chaque série de composé, nous avons reporté sur un même graphe les températures de transition en fonction du rayon de l'anion et les avons ajoutées à celles de la littérature[22,33] (Figure II.40).

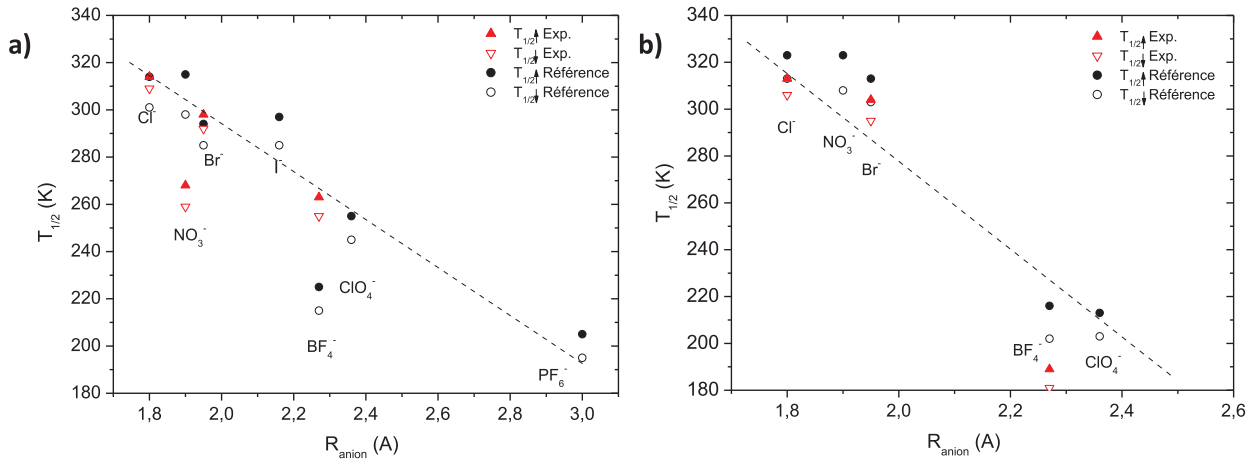


Figure II.40 : Températures de transition pour les composés déshydratés **a)** $[Fe(hyetrz)_3](Anion)_2$ et **b)** $[Fe(hyptrz)_3](Anion)_2$ dans les modes chauffage et refroidissement en fonction du rayon de l'anion, comparées à celles de la littérature[22,33] (Les lignes en pointillé servent de guide pour les yeux)

Ainsi, quel que soit le ligand mis en jeu (hyetrz ou hyptrz), il apparaît que les températures de transition ont tendance à diminuer de façon quasi-linéaire lorsque le rayon de Van der Waals des groupes anioniques non coordinés augmente :

$$T_{Cl} > T_{Br} > T_{NO3} > T_{BF4}$$

Cette observation est en accord avec les résultats préalablement décrits par Garcia et *coll.*.[22,33] Notons cependant que l'évolution des températures de transition est un peu différente de celle de la série $[Fe(NH_2trz)_3](Anion)_2.nH_2O$ (étudiée dans le Chapitre II.1.) pour laquelle $T_{Cl} > T_{NO3} > T_{Br} > T_{BF4}$.

II.2.4. Bilan

Le point de départ de cette étude est le composé $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, qui possède des propriétés assez remarquables : une hystérésis apparente de 270 K (mentionnée dans la littérature[26]) associée à un caractère irréversible de la déshydratation. Au travers de l'ensemble de ces expériences, nous avons cherché à comprendre l'origine de cette propriété, en examinant le rôle de chacun des constituants du complexe, à savoir en modifiant le ligand, le solvant de synthèse et l'anion.

Concernant le ligand, l'étude comparative des trois complexes $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ et $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.1H_2O$ apporte plusieurs informations. La mise en œuvre du ligand Ettrz par rapport au ligand hyetrz a révélé le rôle primordial du groupement OH du substituant du ligand sur le caractère irréversible de la déshydratation et donc sur les propriétés de transition de spin. Par ailleurs, l'utilisation d'un ligand à chaîne hydroxyalkylée avec un carbone supplémentaire (hyptrz) n'influe pas sur le caractère irréversible de la transition mais sur les caractéristiques intrinsèques de la transition (hystérésis apparente beaucoup plus étroite, transitions beaucoup plus graduelles).

L'anion 3-nitrophénylsulfonate a également un rôle non négligeable. En effet, lorsque l'anion mis en œuvre (avec l'un ou l'autre des ligands hydroxyalkylés) est Br^-, Cl^-, NO_3^- ou BF_4^-, les produits obtenus présentent une première transition (liée à la déshydratation). Cependant, le phénomène de désolvatation n'est pas irréversible. Cette différence de comportement pourrait avoir deux origines associées respectivement à la nature de l'anion et/ou l'encombrement stérique. En effet, de par leur nature chimique, les anions Br^-, Cl^-, NO_3^- ou BF_4^- ont une affinité différente de celle de l'anion $3NO_2ps$ avec les chaînes polymériques. L'anion 3-nitrophénylsulfonate possède un cycle aromatique et un encombrement stérique bien supérieurs aux autres anions étudiés. Sa structure plane peut lui permettre de s'intercaler entre les chaînes polymériques et de les éloigner. Le matériau aurait alors une structure beaucoup moins compacte. Cette caractéristique permettrait alors d'une part l'échange de solvant (solvant de la synthèse avec l'eau) ainsi que le départ des molécules d'eau lors du chauffage, et d'autre part un réarrangement des chaînes hydroxyalkylées du ligand (qui viendrait irréversiblement occuper les espaces libérés par les molécules d'eau éliminées). Cette dernière hypothèse avait déjà été également avancée par Garcia et *coll.*.[26b]

Enfin, concernant le rôle du solvant de synthèse, nous avons observé que l'utilisation d'eau, de méthanol ou d'alcool lors de la synthèse conduisait, après échange des molécules de solvant, à des complexes trihydratés pour la série de complexes à base de hyetrz et à des complexes di- ou tri-hydratés pour ceux à base de hptrz. Notons que pour les trois lots de $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, le produit préparé dans l'eau est le seul qui possède un caractère irréversible après une montée en température jusqu'à 110°C. Les autres composés $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$, préparés dans le méthanol ou l'éthanol, nécessitent un traitement thermique à des températures plus élevées

(*i.e.* 180 °C) pour révéler le caractère irréversible de la déshydratation et donc de la transition BS→HS. Une hypothèse quant au positionnement de ces molécules d'eau au sein du réseau et à leur rôle au cours de la déshydratation a alors été formulée.

En conséquence, cette étude montre que pour obtenir des propriétés aussi originales que celles du complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$ (température de transition, hystérésis apparente), il est nécessaire de combiner trois paramètres : le triazole avec un substituant hydroxyéthyle, l'anion 3-nitrophénylsulfonate et l'eau comme solvant de synthèse. Le caractère irréversible de la transition de spin liée à la déshydratation est également possible avec le matériau à base de ligand 4-(3-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole.

Chapitre II.3. Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au phénomène de déshydratation/réhydratation pour une série de complexes de Fe(II) à base de ligand triazole. Pour cela, nous avons examiné deux séries de composés, l'une basée sur les ligands 4-amino-1,2,4-triazole, l'autre sur les ligands 4-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole en focalisant notre attention sur les substituants hydroxyéthyle et hydroxypropyle (avec les contre-ions $3NO_2ps$, Cl^-, Br^-, BF_4^-, NO_3^-).

Dans le Chapitre II.1, l'étude approfondie des quatre composés $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$ (où X^- : Cl^-, Br^-, BF_4^-, NO_3^-) a montré clairement l'importance de la nature de l'anion. Concernant les composés constitués des contre-ions Cl^-, Br^-, ils présentent une première transition au-dessus du cycle stabilisé, liée à l'élimination des molécules d'eau. Ce phénomène de déshydratation est parfaitement réversible. Après 24 heures, les propriétés sont identiques à celles observées initialement. Il paraît donc difficile, dans des conditions ambiantes de pouvoir isoler les espèces déshydratées et de pouvoir s'affranchir de cette première transition ($T_{1/2\uparrow 1}$). A contrario, l'homologue BF_4^- peut être déshydraté de façon définitive et aboutir à un nouveau composé qui présente des propriétés différentes du composé hydraté. Enfin, pour le complexe à base de NO_3^-, le rôle joué par les molécules de solvant est apparu mineur.

Dans le Chapitre II.2, les propriétés du complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ ont été examinées dans différents solvants et ont été comparées à celles de l'homologue $[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.3H_2O$. Nous avons mis en évidence l'importance du solvant de synthèse et de la nature du substituant $-CH_2CH_2OH$/$-CH_2CH_2CH_2OH$ sur le taux d'hydratation du matériau obtenu et sur le caractère réversible et irréversible de la déshydratation. En complétant cette étude par la synthèse et la caractérisation des homologues correspondants avec le ligand Ettrz ou avec les anions Cl^-, Br^-, NO_3^-, il apparaît nettement que seule la combinaison hyetrz/$3NO_2ps$ (ligand/anion) permet d'accéder à un matériau qui transite au-dessus de la température ambiante et qui peut être adressé de façon irréversible. L'ensemble de ces données montre sans conteste l'influence du groupement OH sur les propriétés du matériau final. Les groupements $-CH_2CH_3$ et $-CH_2CH_2OH$ n'ont donc pas la même affinité par rapport à l'eau. La fonction -OH sur le substituant hydroxéthyle est donc un critère important pour obtenir un matériau présentant un caractère irréversible à température ambiante.

Si l'on considère les composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$, tous deux peuvent être déshydratés de façon définitive. Dans le cas du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$, la transition de spin a lieu au-dessous de la température ambiante, elle n'est donc pas induite par le départ des molécules d'eau. En revanche, le matériau $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$ est BS à température ambiante. Il doit être chauffé pour être adressé dans l'état HS. La première transition est donc concomitante avec le départ des molécules d'eau et semble induite par la déshydratation.

Si l'on se place du point de vue applicatif, cette problématique est cruciale. En effet, le départ des molécules d'eau lors du chauffage induit l'existence d'une première transition à une température nettement supérieure aux suivantes (souvent comprise entre 320 K et 370 K), et à l'apparition d'une hystérésis dite « apparente », plus ou moins large selon les composés. Ainsi, éviter la présence de cette hystérésis apparente (avec l'absence de la première montée), c'est-à-dire éliminer le phénomène de déshydratation/réhydratation, pourrait conduire à des composés avec des températures de transition et des hystérésis stables, donc beaucoup plus prometteurs en termes d'applications.

Bibliographie

[1] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.*, **1977**, *32b(12)*, 1421-1430

[2] a) Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7(6)*, 857-858 ; b) Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426-2433

[3] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedjik, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 2559-2566

[4] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2007**, 4481-4491

[5] P. J. van Koningbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Chem. Mater.*, **1997**, *7(10)*, 2069-2075

[6] O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*., **1996**, *354*, 359-379

[7] J. Jeftić, N. Menéndez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linarès, A. Goujon, G. Hamil, G. Syfosse, F. Varret, *Meas. Sci. Technol*., **1999**, *10*, 1059-1064

[8] O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 3199-3205

[9] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater*., **1994**, *6*, 1404-1412

[10] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1990**, *16*, 654-661

[11] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, *4(11)*, 718-728

[12] G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, **2002**, *76(8)*, 1246-1250

[13] Y. V. Karyakin, I. I. Angelov*, Pure Chemical Substances* (en Russe), Khimiya, Moscou, **1974**, 99

[14] V. N. Ikorskii, *Dokl. Phys. Chem*., **2001**, *377(1-3)*, 77-79

[15] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207-215

[16] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. L. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem*., **2003**, *29(1)*, 22-27

[17] V. G. Bessergenev, G. A. Berezovskii, L. G. Lavrenova, S. V. Larionov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1997**, *71(5)*, 714-718

[18] O. Kahn, E. Codjovi, P. J. van Koningbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *ACS Symposium Series*, **1996**, *20*, 298-310

[19] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 419-427

[20] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12382-12384

[21] A. Grosjean, Thèse de doctorat, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multi-échelles*, Université de Bordeaux, **2013**

[22] Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wieczorek, R. Brosnisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1998**, *IIc*, 523-532

[23] M. M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7838-7852

[24] M. M. Dîrtu, F. Schmit, A. D. Naik, A. Rotaru, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Int. J. Mol. Sci*., **2011**, *12*, 5339-5351

[25] M.M. Dîrtu, A. D. Naik, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2010**, *217*, 012085

[26] a) Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7(6)*, 857-858 ; b) Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426-2433

[27] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedjik, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 2559- 2566

[28] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2007**, 4481-4491

[29] P. J. van Koningbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Chem. Mater.*, **1997**, *7(10)*, 2069-2075

[30] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedijk, *Chem. Mater.*, **2002**, 2559-2566

[31] M. M. Dîrtu, F. Schmit, A. D. Naik, A. Rotaru, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Int. J. Mol. Sci*., **2011**, *12*, 5339-5351

[32] H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. von Meyer, U.S. Patent 3, 821, 376, 28 Juin, **1974**

[33] Y. Garcia, *Transitions de spin dans des matériaux moléculaires de Fe(II)*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **1999**

Partie III : Elaboration de composés $[Fe(Rtrz)_3]X_2.nH_2O$ par alliage de ligands et/ou d'anions

De nombreux travaux ont été consacrés à la famille des composés polymériques à transition de spin à base de triazole. Les deux principales méthodes utilisées pour obtenir de nouveaux matériaux ont été de jouer sur la nature du sel de Fe(II) ou sur la nature du substituant du ligand triazole. Une méthode alternative a été d'utiliser deux métaux, deux sels de Fe(II) et/ou deux ligands de façon à élaborer un alliage moléculaire. Cette terminologie a été introduite par le Prof. Olivier Kahn. Dans le domaine de la Science des Matériaux (notamment inorganiques), on parlerait plutôt de solutions solides.

Le concept d'alliage moléculaire pour les complexes à transition de spin a été rationnalisé par O. Kahn et *coll.*.[1] Ces auteurs ont ainsi explicité la distinction entre un alliage et un mélange (représentés schématiquement sur la Figure III.1). Dans l'alliage moléculaire, les deux ligands triazole R_1trz et R_2trz sont répartis aléatoirement le long de toutes les chaînes polymériques (Figure III.1 *(bas)*). Considérons deux composés à transition de spin de formule $[Fe(R_1trz)_3]A_2$ et $[Fe(R_2trz)_3]A_2$, qui transitent respectivement aux températures T_1 et T_2 et telles que $T_1 < T_2$. Le matériau issu du mélange $(1-x)[Fe(R_1trz)_3]A_2 + x[Fe(R_2trz)_3]A_2$ présente alors deux régimes de transition de spin à T_1 et T_2, avec des intensités relatives $1-x$ et x. Le matériau issu de l'alliage $[Fe(R_1trz)_{3-3x}(R_2trz)_{3x}]A_2$, pour sa part, conduit à une nouvelle espèce, qui transite à une température intermédiaire entre T_1 et T_2 (Figure III.2.(*haut*)). Les auteurs soulignent toutefois la diminution du caractère abrupt de la transition et la disparition de l'hystérésis par rapport aux matériaux purs (Figure III.2.(*bas*)). Cette modification de la température de transition de spin a été reproduite par une approche du Champ Moyen. A titre d'exemple, la Figure III.3 représente la progression, quasi-linéaire, des températures de transition des alliages moléculaires notés A_aB_b (avec a + b =1), calculées par la Théorie du Champ Moyen, entre $T_{1/2}^{A} = 200$ K et $T_{1/2}^{B} = 300$ K.

Au cours de la Partie II de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux polymères de Fe(II) à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole et 4-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole en étudiant les analogues avec les anions BF_4^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-. Dans cette troisième partie, nous considèrerons tout d'abord les complexes constitués de ligand 4-alkyl-1,2,4-triazole et d'anion BF_4^-, Br^-, Cl^- ou NO_3^-. Nous allons ensuite nous intéresser aux alliages en combinant soit deux ligands, soit deux anions. Nous focaliserons notre attention sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$, obtenu par alliage d'anion et décrit pour posséder une très large hystérésis. Nous étudierons ainsi l'influence des couples de contre-ion Br^-/BF_4^- et Cl^-/BF_4^- et NO_3^-/BF_4^- sur les propriétés de transition de spin. Enfin, nous présenterons des travaux préliminaires basés sur l'utilisation de ligands bidentates susceptibles de favoriser la formation de ponts entre les chaînes polymériques.

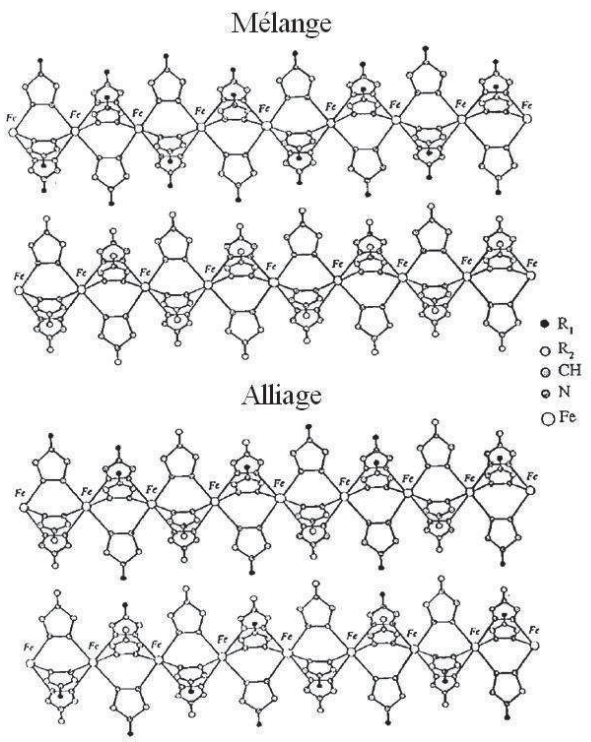


Figure III.1 : Représentation schématique de la différence structurale entre un mélange 50/50 des composés $[Fe(R_1trz)_3]A_2$ et $[Fe(R_2trz)_3]A_2$ *(haut)* et un alliage $[Fe(R_1trz)_{1,5}(R_2trz)_{1,5}]A_2$ *(bas)* [1b]

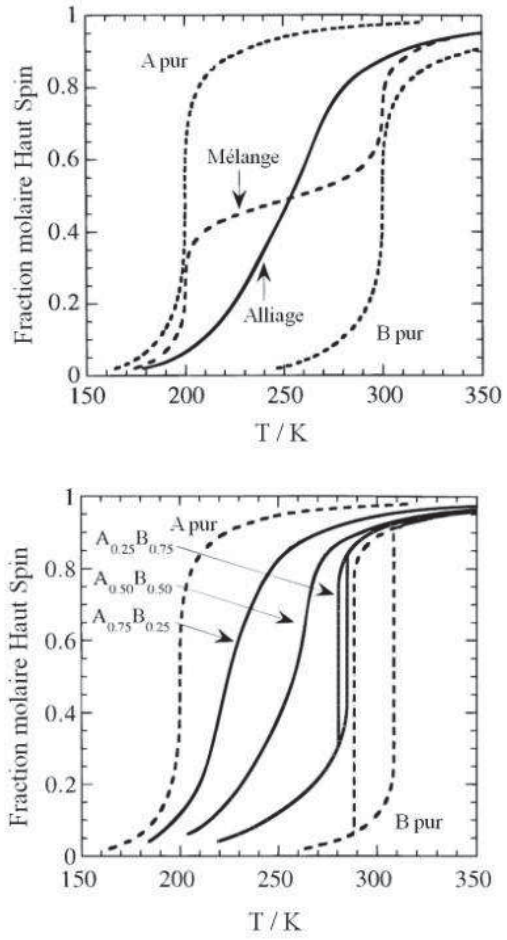


Figure III.2 : Courbes x_{HS} en fonction de T obtenu par le calcul de la Théorie de Champ Moyen *(haut)* pour deux composés purs A et B et l'alliage moléculaire $A_{0,5}B_{0,5}$ et *(bas)* pour deux composés purs A et B et les alliages moléculaires $A_{0,25}B_{0,75}$, $A_{0,5}B_{0,5}$ et $A_{0,75}B_{0,25}$ [1b] ; *Paramètres fixés* : *(haut)* ΔH^A = 1000 cm^{-1}, ΔS^A = 5 $cm^{-1}K^{-1}$, γ^{AA} = 278 cm^{-1}, ΔH^B = 1500 cm^{-1}, ΔS^B = 5 $cm^{-1}K^{-1}$, γ^{BB} = 417 cm^{-1} ; *(bas)* mêmes paramètres, excepté γ^{BB} = 555,4 cm^{-1}.

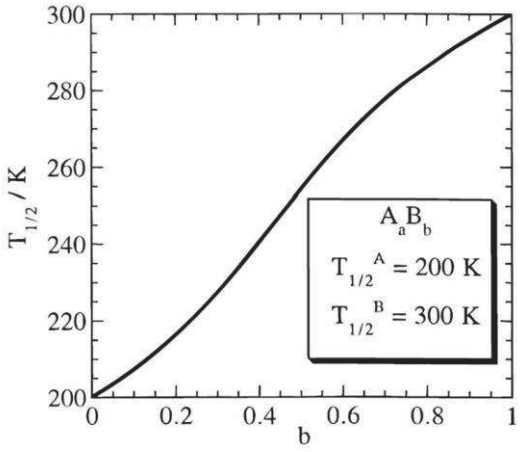


Figure III.3 : Variation de $T_{1/2}$ en fonction de b pour les alliages moléculaires A_aB_b (a+b =1) calculées par la Théorie du Champ Moyen à partir des paramètres de la Figure III.2 (*haut*) [1b]

Chapitre III.1. Quelques rappels sur les alliages moléculaires à transition de spin

Les premiers essais d'alliages de complexes à transition de spin ont été réalisés pour des complexes mononucléaires, par la dilution des espèces métalliques. Dès 1967, Renovitch et *coll.*[2] ont effectué les premiers essais de dopage du composé $[Fe(2\text{-pic})_3]Cl_2.EtOH$ (où 2-pic est la 2-picolylamine) par l'isomorphe $[Zn(2\text{-pic})_3]Cl_2.EtOH$, dans l'objectif d'étudier de façon plus approfondie les interactions responsables de la transition de spin. De façon similaire, en 1982, Ganguli et *coll.*[3] ont étudié l'effet de dilution du complexe $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$ (où Phen est la 1,10-phénanthroline) par les espèces métalliques (Mn, Co, Ni, Zn). Il a ainsi été rapporté la disparition progressive de la transition et la stabilisation de l'état HS. Ces travaux ont par la suite été reproduits pour de nombreux complexes mononucléaires à l'exemple de la dilution du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (où ptz est le 1-propyltétrazole) par les ions Zn(II).[4] D'autres études ont également été réalisées sur des complexes présentant une structure bidimensionnelle, tels que le $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$ (où btr est le 4,4'-bis(1,2,4-triazole))[5].

Concernant les polymères de coordination à base de ligand triazole, différentes catégories d'alliages ont été décrites. Les trois stratégies mises en œuvre ont été d'utiliser deux métaux (l'ion Fe(II) et un autre métal dia- ou para-magnétique Zn(II)/Ni(II)/Mn(II)), deux ligands et/ou deux anions différents.

- Les premiers travaux impliquant les polymères de coordination à base de triazole et deux espèces métalliques ont été menées par Lavrenova et *coll.*[6]. Ces auteurs ont choisi le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, en raison de sa température de transition au-dessus de l'ambiante et sa largeur d'hystérésis, pour étudier la dilution des atomes de Fe(II) par le Zn(II). Ces travaux ont montré que l'augmentation du taux de dilution conduit à des matériaux aux transitions de plus en plus graduelles, avec un déplacement de la transition de spin vers les basses températures (Figure III.4). Ils ont également observé une augmentation du résidu HS à basse température. Par la suite, ces auteurs ont étudié l'influence du dopage du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ par Ni(II)[7] sur les propriétés de transition de spin.

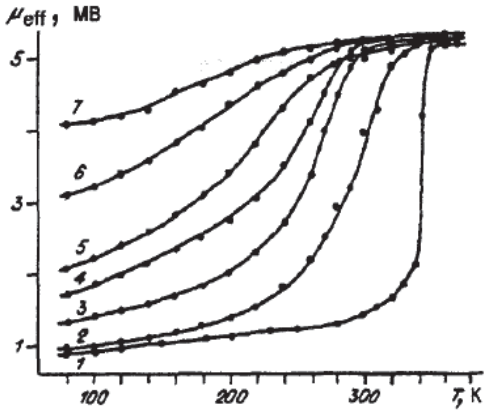


Figure III.4 : Représentation de $\mu_{eff}(T)$ pour $Fe_xZn_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$ pour x = 1 ***(1)***, 0,80 ***(2)***, 0,66 ***(3)***, 0,50 ***(4)***, 0,38 ***(5)***, 0,20 ***(6)***, 0,01 ***(7)*** [6]

- La deuxième approche, basée sur le mélange de ligands, a été utilisée principalement avec la combinaison de 4-amino-1,2,4-triazole (NH_2trz) et 1H-1,2,4-triazole (Htrz). Cette stratégie a été décrite pour la première fois en 1993 par Kröber et *coll.*.[8] L'objectif était, pour les auteurs, de centrer l'hystérésis du $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2$ à 294 K (21 °C), sachant que le matériau initial $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2$ possédait un effet mémoire entre 296 et 313 K (températures trop élevées pour envisager des

applications à l'ambiante). L'introduction du ligand NH_2trz au cours de la synthèse leur a permis de former le composé dopé $[Fe(Htrz)_{2,85}(NH_2trz)_{0,15}](ClO_4)_2$ qui transitait à $T_{c\uparrow}$ = 304 K et à $T_{c\downarrow}$ = 288 K, et ainsi décrire le premier composé moléculaire bistable à température ambiante (Figure III.5).

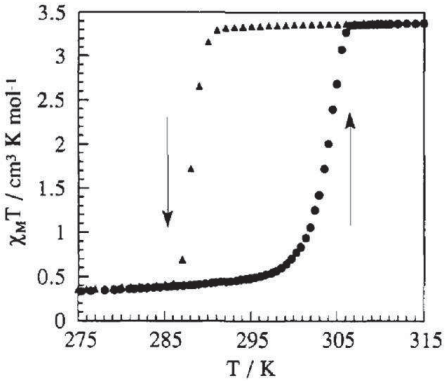


Figure III.5 : Graphe $\chi_M T$ en fonction de T pour $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2.nH_2O$ pour x = 0,05 en mode chauffage (●) et en mode refroidissement (▲) [8]

Par la suite, ces auteurs ont publié l'ensemble de la série $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2.nH_2O$ (avec les valeurs de x telles que $0 < x < 1$ et x varie tous les 0,1).[1b] La Figure III.6 rassemble les températures de transition des différents alliages obtenus.

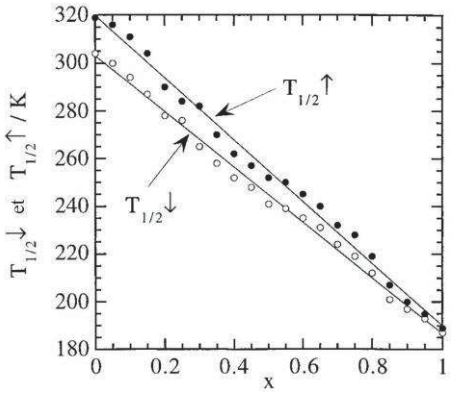


Figure III.6 : Variation de $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ en fonction de x pour les alliages moléculaires $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2.H_2O$ [1b]

Shakirova et *coll.*[9] ont également examiné l'évolution des températures de transition dans les séries de complexes à ligands mixtes $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{3-3x}](NO_3)_2.H_2O$. Les deux complexes « purs » ont des températures de transition assez voisines : $T_{1/2\uparrow}$ égale à 355 K pour $[Fe(trz)_3](NO_3)_2$ et 342 K pour $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$. L'étude montre une diminution des températures de transition par rapport aux complexes de référence « purs » (Figure III.7). Le changement le plus important est visible pour les valeurs de x extrêmes, par exemple pour x = 0,1 et x = 0,8 où l'évolution de $T_c = f(x)$ n'est plus linéaire. Ce type de comportement diffère par rapport à celui décrit pour le $[Fe(Htrz)_{3x}(4\text{-}NH_2trz)_{3-3x}](ClO_4)_2.H_2O$.

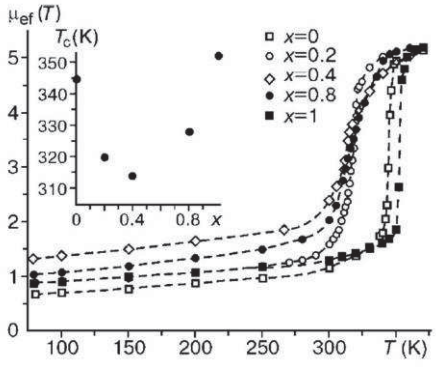


Figure III.7 : Dépendance de $\mu_{ef}(T)$ pour $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{3-3x}](NO_3)_2.H_2O$; *En encart* : Dépendance de $T_{c\uparrow}$ en fonction de x [9]

Shakirova et *coll.*[10] ont aussi étudié l'effet de la dilution pour la série $[Fe(Htrz)_{3(1-x)}(NH_2trz)_{3x}]SiF_6.mH_2O$ ($0 \leq m \leq 1$). Les transitions des deux précurseurs $[Fe(trz)_3]SiF_6$ et $[Fe(NH_2trz)_3]SiF_6$ apparaissent à des températures très éloignées, respectivement 404 K et 256 K (Figure III.8.a). Les complexes de composition $[Fe(Htrz)_{3(1-x)}(NH_2trz)_{3x}]SiF_6$ transitent à des températures intermédiaires avec une évolution quasi-linéaire avec la composition x (Figure III.8.b) . Les auteurs mentionnent toutefois une divergence entre les quantités théoriques introduites et les valeurs expérimentales (Figure III.8.c).

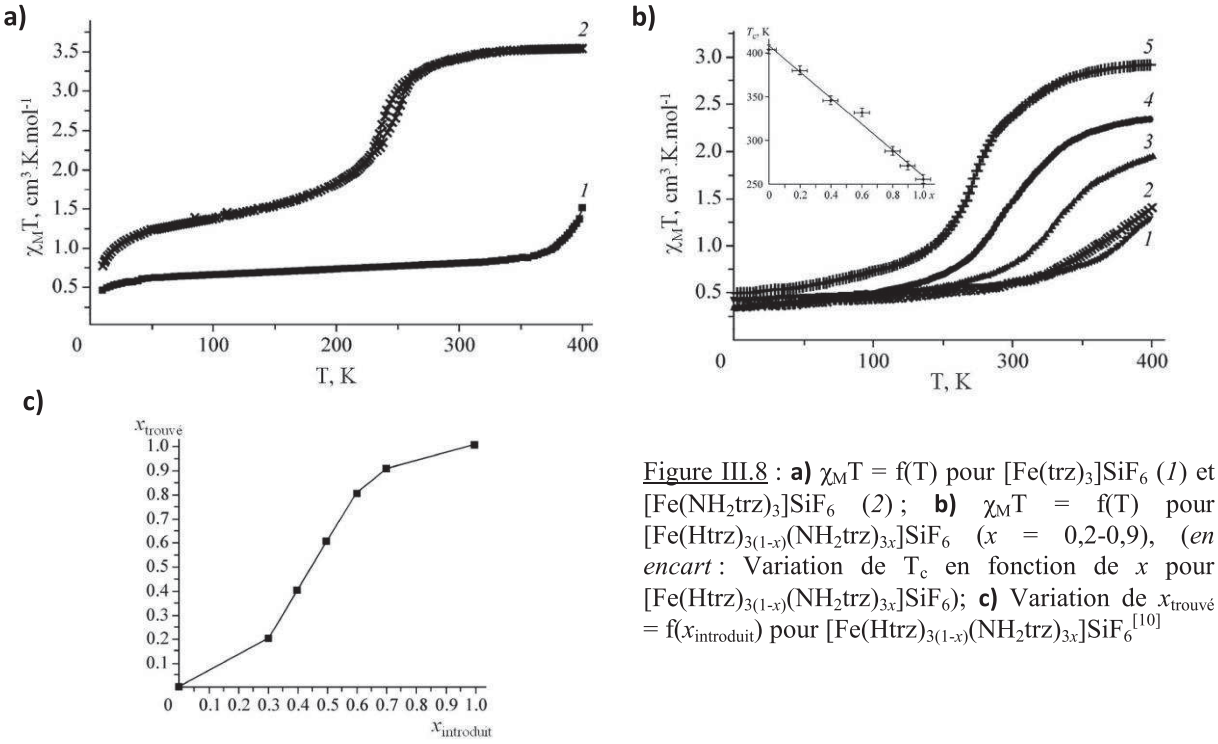


Figure III.8 : **a)** $\chi_M T = f(T)$ pour $[Fe(trz)_3]SiF_6$ (*1*) et $[Fe(NH_2trz)_3]SiF_6$ (*2*) ; **b)** $\chi_M T = f(T)$ pour $[Fe(Htrz)_{3(1-x)}(NH_2trz)_{3x}]SiF_6$ (x = 0,2-0,9), (*en encart* : Variation de T_c en fonction de x pour $[Fe(Htrz)_{3(1-x)}(NH_2trz)_{3x}]SiF_6$); **c)** Variation de $x_{trouvé} = f(x_{introduit})$ pour $[Fe(Htrz)_{3(1-x)}(NH_2trz)_{3x}]SiF_6$[10]

Cet ensemble de travaux montre qu'il est possible d'obtenir les alliages pour les séries $[Fe(Htrz)_{3x}(4\text{-}NH_2trz)_{3-3x}](NO_3)_2.H_2O$ et $[Fe(Htrz)_{3(1-x)}(NH_2trz)_{3x}]SiF_6$. Cependant, il semble difficile d'anticiper l'évolution des propriétés. L'implication de deux ligands peut influer sur les effets donneur/accepteur, l'affinité ligand/anion (possibilité d'obtenir des liaisons hydrogène ligand-anion),…

- La troisième stratégie décrite dans la littérature concerne la formation d'alliages moléculaires impliquant deux anions. Etonnamment, un seul matériau de ce type a été publié.[11] Il s'agit du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$, constitué du ligand 4-amino-1,2,4-triazole et des deux anions $X = NO_3^-$ et $X' = BF_4^-$. Ce composé, encapsulé dans un polymère, a été décrit avec une hystérésis thermique de 60 K centrée sur la température ambiante.

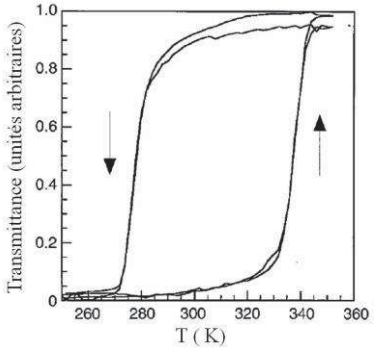


Figure III.9 : Boucle d'hystérésis thermique détectée optiquement par transmittance à 520 nm pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$ préencapsulé dans un polymère[11]

En résumé, au travers de ces quelques exemples tirés de la littérature, il apparaît évident de former de nouveaux matériaux polymériques à base de triazole, en combinant deux espèces métalliques ou deux ligands ou deux anions différents. Cependant, la stratégie basée sur les alliages de deux métaux présente les inconvénients d'augmenter la fraction HS à basse température et d'induire la perte du caractère abrupt de la transition. Ceci se traduit du point de vue optique par la diminution voire la perte du contraste de couleur au cours de la transition de spin.

Dans la suite de ce travail, nous focaliserons notre attention sur les deux voies concernant les alliages à base de ligands et d'anions :

- Dans le Chapitre III.2, nous allons étudier les dérivés à base de 4-alkyl-1,2,4-triazole. Nous allons tout d'abord présenter les synthèses et propriétés des différents analogues constitués des anions BF_4^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-. Nous tenterons ensuite d'influer sur les propriétés de transition de spin en synthétisant des complexes à « ligands mixtes», en combinant des ligands 4R-1,2,4-triazole (avec R : -H, $-NH_2$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$).
- Dans le Chapitre III.3, nous allons décrire les travaux réalisés en combinant deux anions, parmi lesquels Cl^-, Br^-, BF_4^-, NO_3^-. Nous étudierons alors les couples de contre-ion Br^-/BF_4^-, Cl^-/BF_4^-, NO_3^-/BF_4^- et analyserons les conséquences sur les propriétés de transition de spin et la coopérativité.
- Enfin, dans le Chapitre III.4, sur la base du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$ connu pour sa large hystérésis (ΔT = 60 K) centrée à température ambiante, nous étudierons l'influence de l'insertion de ligands bifonctionnels, substitués aux extrémités par des ligands triazole, sur les propriétés de transition de spin et sur la largeur d'hystérésis. Notre espoir est de relier les chaînes de Fe(II) entre elles afin de jouer sur le caractère 2D et 3D du réseau.

Chapitre III.2. Alliages de ligands : Combinaison de Rtrz (R = *n*-alkyl, NH_2, H)

Dans ce chapitre, nous allons étudier les complexes à base de ligand 4-alkyl-1,2,4-triazole (où *alkyl* représente une chaîne hydrocarbonée linéaire). Nous avons choisi les ligands 4-alkyl-1,2,4-triazole substitués par des chaînes alkyles courtes (alkyl : méthyl, éthyl, propyl) parce qu'ils sont connus pour avoir des transitions très abruptes (avec $\Delta T_{80} < 10$ K). Tout d'abord, nous présenterons la préparation et l'étude des propriétés des analogues $[Fe(4\text{-alkyl-}1,2,4\text{-triazole})_3]X_2$ (où alkyl = Me-, Et-, Pr- et $X^- = Br^-$, Cl^-, BF_4^- et NO_3^-). Ensuite, nous présenterons différentes séries de complexes à base de « ligands mixtes » : avec la paire 4-méthyl-1,2,4-triazole / 4-amino-1,2,4-triazole (avec les anions Br^-, Cl^-, BF_4^- et NO_3^-) et la paire 4-amino-1,2,4-triazole / 1*H*-1,2,4-triazole avec l'anion BF_4^-.

III.2.1. Composés $[Fe(alkyltrz)_3]X_2.nH_2O$

III.2.1.1. Etat de l'art

L'intérêt pour les complexes polymériques $[Fe(4\text{-}n\text{-alkyl-}1,2,4\text{-triazole})_3]X_2.nH_2O$ remonte aux années 2000 avec les contributions des équipes de Haasnoot[12] et de Larionov.[13]

- En 2001, Roubeau et *coll.*[12] ont décrit un ensemble de travaux sur l'influence de la longueur de la chaîne *n*-alkyle (*n* = 1 à 18) sur les caractéristiques de la transition de spin, pour une série de complexes synthétisés à partir de quatre anions différents tétrafluoroborate (BF_4^-), perchlorate (ClO_4^-), triflate ($CF_3SO_3^-$) et *p*-toluènesulfonate ($CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3^-$ ou Tos). Les auteurs ont obtenu les différents complexes à partir des ligands alkylés, préalablement synthétisés en adaptant le brevet de Bayer.[14] Ils ont constaté que les transitions les plus abruptes ($\Delta T_{80} < 10$ K) sont obtenues pour les chaînes alkyles les plus courtes : $n \leq 4$ pour le BF_4^-, $n \leq 7$ pour le *p*-toluènesulfonate, $n \leq 4$ pour le ClO_4^-. A titre d'exemple, la Figure III.10 représente les caractéristiques des propriétés (issues des données magnétiques) des composés de la série du BF_4^-.

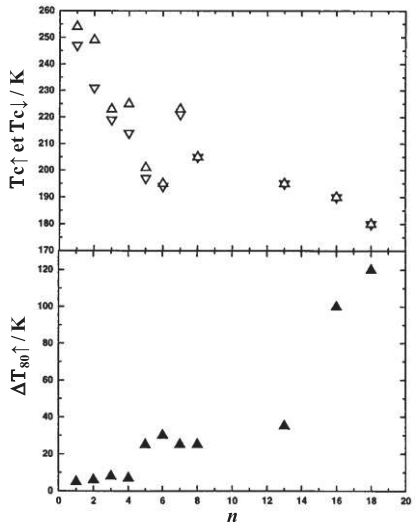


Figure III.10 : Tracé de $T_{c\uparrow}$ et $T_{c\downarrow}$ et ΔT_{80} en fonction de la longueur *n* de la chaîne *n*-alkyl sur le triazole pour $[Fe(Rtrz)_3](BF_4)_2$.[12] (Valeurs des températures obtenues à partir des mesures magnétiques)

Pour des ligands avec des chaînes alkyles de longueur équivalente, l'anion $CF_3SO_3^-$ conduit, quant à lui, à des produits avec des transitions plus graduelles ($10 < \Delta T_{80} < 25$ K). Concernant les valeurs des

températures de transition, la majorité des complexes décrits présente des transitions au-dessous de la température ambiante, exceptés les composés à base de *p*-toluènesulfonate. Il est rapporté pour ces derniers, à l'identique de leurs homologues à base de ligands hydroxyalkyles ou du 4-amino-1,2,4-triazole, une première transition vers 360 K.

- En 2001, Lavrenova et *coll.*[13] ont décrit plusieurs polymères de coordination impliquant les ligands 4-éthyl-1,2,4-triazole (Ettrz) et 4-propyl-1,2,4-triazole (Prtrz) avec les anions NO_3^-, ClO_4^- et Br^-. Le sel $Fe(NO_3)_2$ a été obtenu par échange d'anion à partir de $FeSO_4$ et $Ba(NO_3)_2$. L'analogue bromé a été synthétisé à partir du sulfate de fer $FeSO_4$ par double échange d'anion avec $Ba(NO_3)_2$ puis KBr. Le ligand alkylé, en solution dans l'alcool (respectivement l'éthanol pour Ettrz et le propanol pour Prtrz), est ensuite ajouté.

Les auteurs ont systématiquement rapporté les propriétés magnétiques des phases hydratée et déshydratée de chacun de ces complexes. L'échantillon de la phase hydratée est issu de la synthèse et placé dans un tube scellé. Celui de la phase déshydratée a préalablement été pompé sous vide jusqu'à masse constante. Le Tableau III.1 compile l'ensemble des données.

Composé	$T_{1/2}\uparrow$ (K)	$T_{1/2}\downarrow$ (K)	$\Delta T_{1/2}$ (K)	$\delta T_{1/2}$*(K)	μ_{eff} (μ_B) (78K)	μ_{eff} (μ_B) (300K)
$Fe(Ettrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$	230	218	12		1.03	5.01
$Fe(Ettrz)_3(NO_3)_2$	232	221	11	2	1.08	4.86
$Fe(Prtrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$	225	215	10		2.40	4.98
$Fe(Prtrz)_3(NO_3)_2$	220	216	4	–5	2.59	4.91
$Fe(Ettrz)_3(ClO_4)_2 \cdot H_2O$	215	208	7		1.58	5.08
$Fe(Ettrz)_3(ClO_4)_2$	155	133	22	–60	2.05	5.11
$Fe(Prtrz)_3(ClO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$	145	145	0		3.33	5.09
$Fe(Prtrz)_3(ClO_4)_2$	149	149	0	4	3.11	5.06
$Fe(Ettrz)_3Br_2 \cdot 2H_2O$	327	314	13		0.80	5.06**
$Fe(Ettrz)_3Br_2$	275	275	0	–52	2.90	5.16

Tableau III.1 : Détails de l'étude magnétique des complexes de Fe(II) à base des ligands 4-éthyl-1,2,4-triazole et 4-propyl-1,2,4-triazole.[13] * $\delta T_{1/2}$ est la différence entre les températures de transition des complexes déshydraté et initial ; ** Valeur de μ_{eff} à T = 360 K.

La Figure III.11 présente, à titre d'illustration, les propriétés des complexes à base d'anion NO_3^- et Br^-. Les auteurs mentionnent que les transitions du composé $[Fe(Ettrz)_3(NO_3)_2].nH_2O$ sont complètes et nettement plus abruptes que celles de son analogue $[Fe(Prtrz)_3(NO_3)_2].nH_2O$.

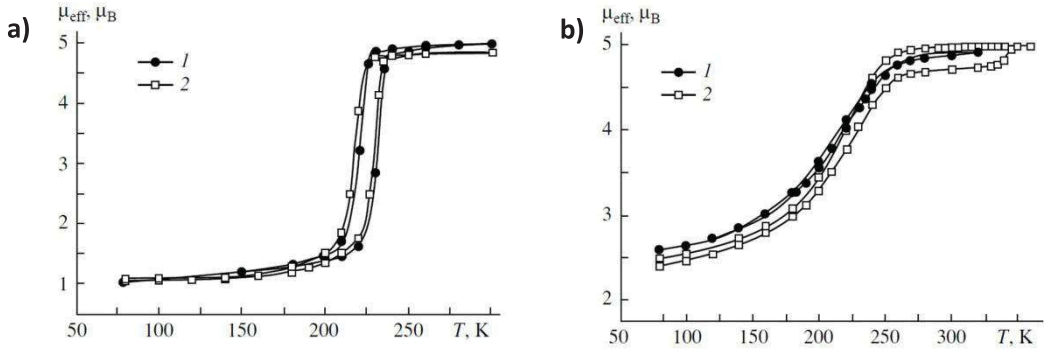


Figure III.11 : Représentations de μ_{eff} en fonction de la température pour les complexes **a)** $Fe(Ettrz)_3(NO_3)_2.H_2O$ (***1***) et $Fe(Ettrz)_3(NO_3)_2$ (***2***)[13] ; **b)** $Fe(Prtrz)_3(NO_3)_2.H_2O$ (***1***) et $Fe(Prtrz)_3(NO_3)_2$ (***2***)[13]

La Figure III.12 compare également les propriétés des complexes $[Fe(Ettrz)_3]Br_2.nH_2O$[13] et $[Fe(Prtrz)_3]Br_2.nH_2O$[15] en fonction des degrés d'hydratation. Les auteurs mentionnent les similitudes de comportements entre les deux analogues éthyle et propyle. Il est ainsi observé que la transition de spin du composé hydraté est toujours plus abrupte que celle du composé déshydraté.

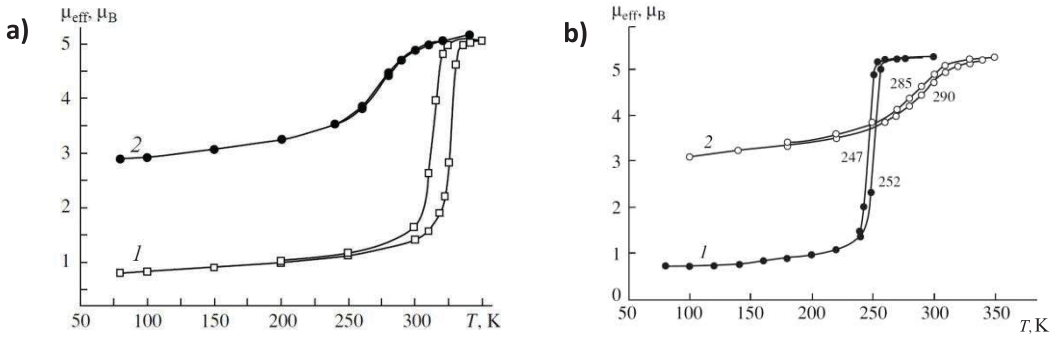


Figure III.12 : μ_{eff} en fonction de la température pour les complexes **a)** $Fe(Ettrz)_3Br_2.2H_2O$ (***1***) et $Fe(Ettrz)_3Br_2$ (***2***)[13] ; **b)** $Fe(Prtrz)_3Br_2.4H_2O$ (***1***) et $Fe(Prtrz)_3Br_2$ (***2***)[13]

III.2.1.2. Etude des composés $[Fe(alkyltrz)_3]X_2.nH_2O$ avec alkyl = méthyl, éthyl, propyl et $X^- = Br^-, Cl^-, BF_4^-$ et NO_3^-

Dans le cadre de cette étude, nous avons préalablement synthétisé chacun des ligands à partir de formylhydrazide (synthétisé auparavant), d'orthoformiate d'éthyle et de *n*-alkylamine. Les synthèses des complexes ont été réalisées soit dans un mélange eau/éthanol (50/50), soit dans l'eau (avec l'étape de lavage à l'éthanol).

a. Les polymères de coordination $[Fe(Metrz)_3]X_2.nH_2O$

Le Tableau III.2 compile les données pour les complexes $[Fe(Metrz)_3]X_2.nH_2O$, avec $X^- = Br^-$, Cl^-, BF_4^-, NO_3^-. Tout d'abord, au vu des températures de transition, il apparaît que les analogues à base de Br^-, Cl^-, NO_3^- transitent au-dessus de la température ambiante, à la différence de celui à base de BF_4^-. De plus, nous pouvons noter que pour l'ensemble des composés, les transitions sont abruptes avec des valeurs de ΔT_{80} voisines de 5 K et des hystérésis étroites (< 10 K).

Les homologues bromé et chloré ont des comportements similaires. Les composés sont roses (état BS) à température ambiante. Les cyclages en température en mode chauffage, effectués en réflectivité, montrent une première transition abrupte (ou très abrupte dans le cas du chloré), puis un décalage des cycles vers des températures plus basses (Figure III.13.a). Il s'est avéré nécessaire de réaliser plusieurs cycles avant d'observer des transitions stabilisées. Ce comportement peut être la résultante d'une déshydratation progressive du matériau au fur et à mesure des cycles de température et/ou d'une « mise en ordre » progressive de la chaîne polymérique au cours des cycles.

Concernant le dérivé avec BF_4^-, il présente des transitions très abruptes conformes à la littérature.[12]

Enfin, le composé contenant l'anion NO_3^- montre des propriétés proches de celles de l'analogue à base de 4-amino-1,2,4-triazole (Figure III.13.b). Le composé, BS à température ambiante, caractérisé par des cycles chauffage/refroidissement montre des transitions abruptes. Il est à noter que la première transition (lors de la première montée) se confond avec les suivantes.

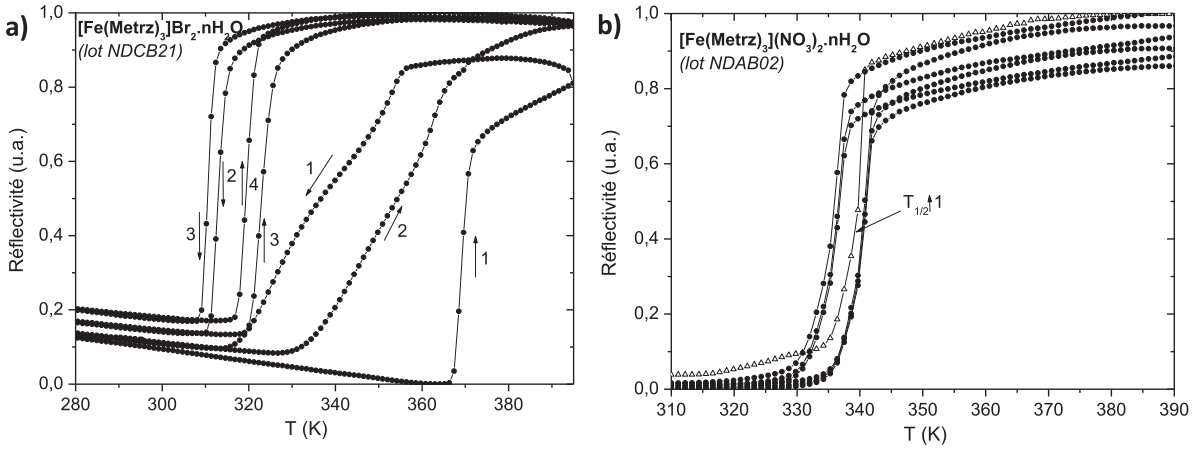


Figure III.13 : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les composés **a)** $[Fe(Metrz)_3]Br_2.nH_2O$ (*lot NDCB21*) et **b)** $[Fe(Metrz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ (*lot NDAB02*)

$[Fe(Metrz)_3]X_2.nH_2O$	Lot	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	ΔT (K)	Techn. caract.	Solvant
Br^-	*NDCB21*	370 / 4,5 > 350 K	308 / 2	316 / 2	8	Réfl. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
Cl^-	*NDCB22*	390 / 0 > 350 K	328 / 4	339 / 5	11	Réfl.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
BF_4^-	*NDCB20*	- / - - / -	252 / 2 250 / 3	256 / 3 256 / 4	4 6	Réfl. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
	NDAB03	- / - - / -	246 / 8 242 / 15	254 / 8 250 / 12	8 8	Réfl. Magn.	H_2O Lav. EtOH
	Roubeau[12]		245 / 5	255 / 5	10	Magn.	H_2O/EtOH Lav. EtOH et Et_2O
NO_3^-	*NDAB02*	340,5 / 5 -	336 / 5 306 / 4	341 / 4 323 / 19	5 17	Réfl. Magn.	H_2O Lav.EtOH

Tableau III.2 : Récapitulatif des caractéristiques des transitions des composés de la série $[Fe(Metrz)_3]X_2.nH_2O$ et comparaison avec les données rapportées dans la littérature.[12] Pour chaque composé, les solvants de synthèse et de lavage sont rapportés. La température $T_{1/2\uparrow 1}$ correspond à la première montée et $T_{1/2\uparrow}$, $T_{1/2\downarrow}$ au cycle stabilisé.

b. Les polymères de coordination $[Fe(Ettrz)_3]X_2.nH_2O$

Le Tableau III.3 rassemble les données caractéristiques des différents complexes à base de 4-éthyl-1,2,4-triazole. D'après les valeurs des températures de transition, nous pouvons noter que les dérivés halogénés Br^- et Cl^- transitent à des températures supérieures ou égales à la température ambiante, tandis que les analogues constitués des anions BF_4^- et NO_3^- changent d'état de spin à des températures nettement inférieures. Concernant le caractère abrupt, les valeurs de ΔT_{80} sont souvent supérieures à 15 K : le caractère abrupt des transitions a tendance à s'estomper lors du passage de la série des 4-méthyl aux 4-éthyl-1,2,4-triazole.

L'analogue bromé est rose à température ambiante (état BS). Les mesures des propriétés thermochromes (Figure III.14) montrent une première transition relativement abrupte à 340 K et une hystérésis très étroite (ΔT = 2K) vers 290 K. Ces résultats sont en accord avec ceux de Lavrenova et *coll.*.[13] Ces auteurs avaient mesuré séparément les propriétés du produit dihydraté (produit placé en tube scellé) et du produit anhydre (après déshydratation). Ils avaient ainsi montré que la forme hydratée présente des transitions à 314 K / 327 K, avec un caractère abrupt marqué, tandis que l'analogue déshydraté transite très graduellement vers 275 K (Figure III.12). Dans notre cas, la

transition à 340 K est certainement liée au phénomène de déshydratation et celle vers 290 K peut être attribuée à l'analogue déshydraté.

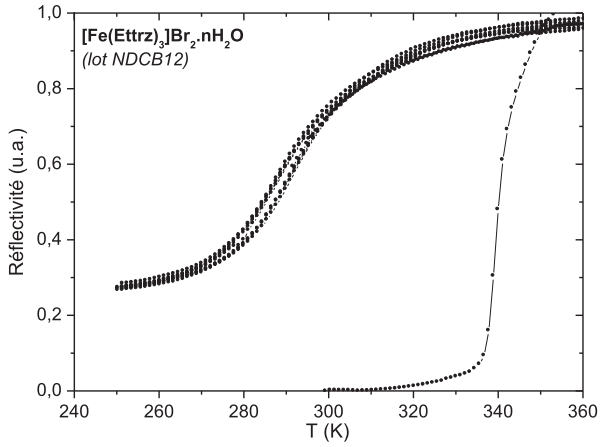


Figure III.14 : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(Ettrz)_3]Br_2.nH_2O$ (*lot NDCB12*)

L'homologue chloré, dans l'état BS (rose) à température ambiante, ne transite pas sur la gamme de température disponible (< 395 K). Ses propriétés n'ont donc pas pu être déterminées avec précision.

Concernant le complexe à base de BF_4^-, nous pouvons observer une évolution des propriétés de commutation au fur et à mesure des cycles. En effet, le premier cycle apparaît vers 240 K / 250 K et les cycles suivants sont déplacés vers les basses températures (Figure III.15.a). Bien que les températures de transition soient inférieures à 290 K, il semble que le produit se déshydrate progressivement jusqu'à stabilisation lors du 3e et 4e cycle. Les températures de transition obtenues sont très similaires avec celles de la littérature, avec un caractère abrupt assez marqué, quels que soient les solvants de synthèse employés. Nous avons également constaté que lorsque les mesures sont effectuées sur un produit synthétisé depuis quelques temps, nous observons directement les transitions à basse température. Tout ceci supporte l'hypothèse d'une déshydratation progressive et irréversible du composé.

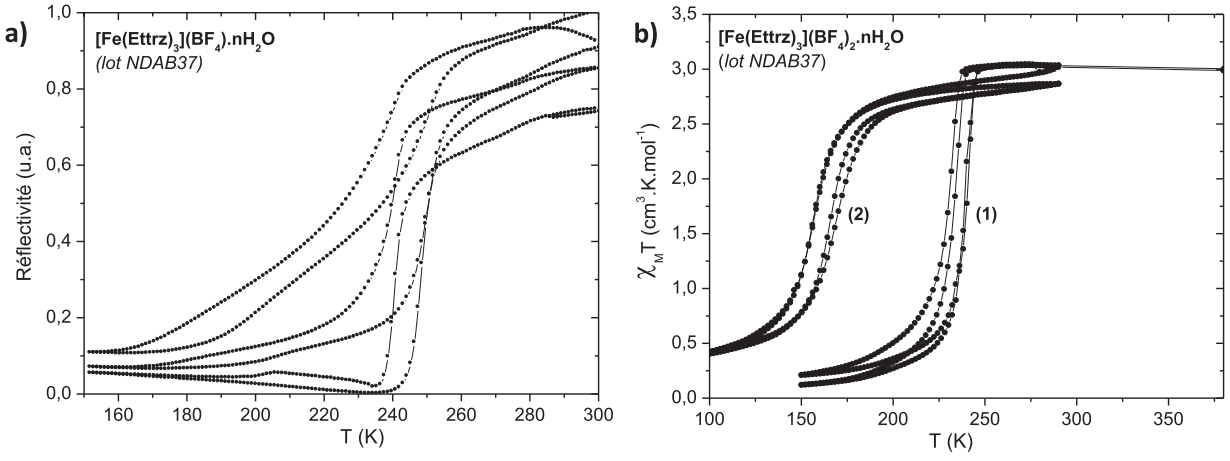


Figure III.15 : Suivis de **a)** signal de réflectivité en fonction de la température et **b)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(Ettrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ (*lot NDAB37*)

A titre de vérification, nous avons mesuré les propriétés magnétiques, selon le protocole mis en place dans la Partie I. Nous avons d'abord enregistré les propriétés sur deux cycles en température entre 290 K et 150 K, puis amené la température à 380 K. Après maintien à cette température durant 30 minutes, nous avons enregistré à nouveau les propriétés entre 290 et 100 K (Figure III.15.b).

Initialement le produit transite à $T_{1/2\downarrow}$= 231 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 239 K **(1)** avec un caractère abrupt relativement marqué (20 K < ΔT_{80} < 15 K), tandis qu'après traitement thermique, il présente des transitions à $T_{1/2\downarrow}$ = 156 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 168 K **(2)**, plus graduelles (ΔT_{80} = 25K). Ainsi, après déshydratation, les transitions sont nettement déplacées vers les basses températures.

Enfin, le complexe à base d'anion nitrate, BS à température ambiante, a été caractérisé sur plusieurs cycles en température entre 200 et 330 K. La Figure III.16.a et b. présente les résultats des deux mesures de magnétisme et de réflectivité. Concernant les propriétés magnétiques, nous pouvons observer une première transition BS → HS vers 302 K, et une hystérésis $T_{1/2\downarrow}$ = 228 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 240 K. Les mesures de réflectivité, quant à elles, ne révèlent que les transitions du cycle stabilisé à $T_{1/2\downarrow}$ = 223 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 234 K. Nous pouvons noter que la première transition à 302 K a été révélée en magnétisme, mais n'a pas été observée en réflectivité. Cette différence est très certainement liée aux conditions expérimentales. En effet, pour le suivi de la réflectivité, l'échantillon est préalablement d'abord placé sous léger vide, étape qui provoque très certainement le départ de l'eau présente dans le matériau. A température ambiante, le composé peut donc facilement commuter de l'état BS à l'état HS.

Les valeurs des températures que nous avons obtenues pour le cycle stabilisé sont similaires à celles mentionnées dans la littérature pour les analogues monohydraté et anhydre.[13] Notons seulement une différence de couleur donc d'état de spin du composé à température ambiante : blanc (HS) pour le produit décrit et rose clair (BS) dans notre cas. La différence avec les résultats décrits antérieurement[13] pourrait être expliquée par le mode de synthèse. Lavrenova et *coll.*[13] ont obtenu ce composé par addition à chaud de la solution éthanolique de ligand dans la solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$. Le précipité a été obtenu après évaporation de l'excès de solvant. Dans notre cas, nous avons réalisé le mélange des deux solutions aqueuses des réactifs à température ambiante, puis placé le précipité au repos à 4°C pour favoriser sa formation.

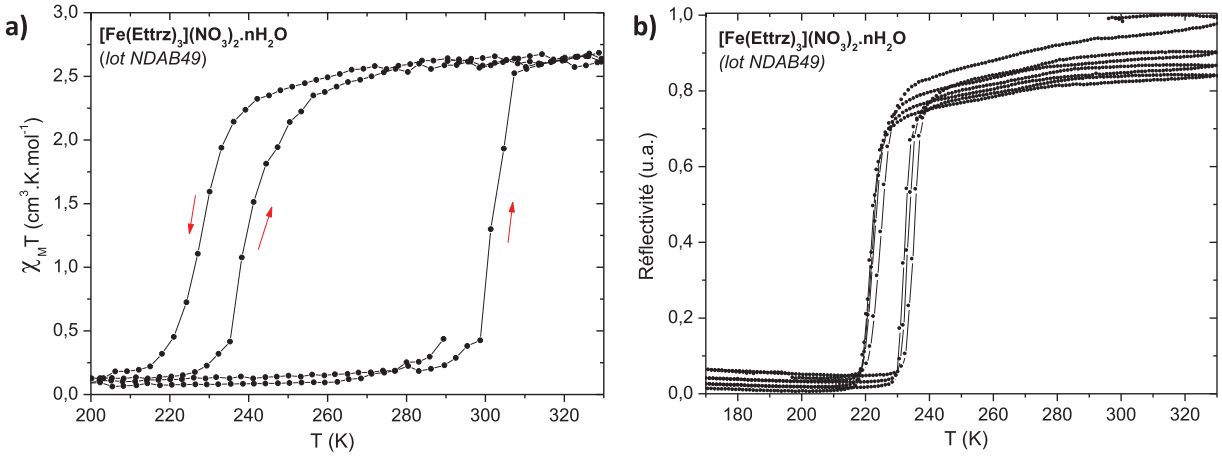


Figure III.16 : Suivi de **a)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température et **b)** signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(Ettrz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ (*lot NDAB49*)

$[Fe(Ettrz)_3]X_2.nH_2O$	Lot	$T_{1/2\uparrow1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	ΔT (K)	Techn. caract.	Solvant
Br^-	*NDCB12*	340 / 8 329 / 6	292 / 27 320 / 7	294 / 27 Non mesuré	2	Réfl. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
	Lavrenova [13]		314 / env. 20* 275 / > 80*	327 / env. 20* 275 / > 80*	13 0	Magn. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2OetEtOH
Cl^-	*NDCB25*	> 395				Réfl.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
BF_4^-	*NDCB15*	1er cycle 240/250	162 / 8 235 / 14	175 / 6 241 / 7	13 6	Réfl. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
	NDAB37	1er cycle 241/249	180 / 54 224 / 11	186 /47 235 / 9	6 11	Réfl. Magn.	H_2O Lav. EtOH
	Roubeau [12]		230 / 6	250 / 6	20	Magn.	H_2O/EtOH Lav. EtOH et Et_2O
NO_3^-	*NDAB49*	302 / 6	223 / 8 228 / 13	234 / 6 240 / 14	11 12	Refl. Magn.	H_2O Lav. EtOH
	Lavrenova [13]		218 / env. 10* 221 / env. 10*	230 / env. 10* 232 / env. 10*	12 11	Magn. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2OetEtOH

Tableau III.3 : Récapitulatif des caractéristiques des transitions des composés de la série $[Fe(Ettrz)_3](anion)_2.nH_2O$ et comparaison avec les données rapportées dans la littérature.[12,13] Pour chaque composé, les solvants de synthèse et de lavage sont rapportés. La température $T_{1/2\uparrow1}$ correspond à la première montée et $T_{1/2\downarrow}$, $T_{1/2\uparrow}$ au cycle stabilisé. Les valeurs des températures * ont été déduites approximativement des courbes publiées.

c. *Les polymères de coordination $[Fe(Prtrz)_3]X_2.nH_2O$*

Le Tableau III.4 regroupe les différentes caractéristiques des transitions des composés à base de ligand 4-propyl-1,2,4-triazole. Comme pour la série précédente, cette famille de matériaux peut être séparée en deux sous-familles : les complexes contenant les ions Br^- et Cl^- qui transitent au-dessus de l'ambiante et ceux à base de NO_3^- et BF_4^- qui présentent des propriétés à des températures inférieures.

Concernant l'analogue bromé, le produit est blanc rosé à température ambiante. Nous avons suivi l'évolution du signal de réflectivité en « mode chauffage » sur plusieurs cycles : une première montée de 270 à 360 K puis trois cycles entre 360 et 220 K. (Figure III.17) La première montée en température montre une transition abrupte à 339 K, les cyclages suivants conduisent à l'apparition d'une hystérésis étroite située vers 300 K. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux décrits par Bushuev et *coll.*[15] Ces auteurs ont en effet décrit les transitions du composé tétrahydraté à $T_{1/2\downarrow}$ = 247 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 252 K avec un caractère abrupt marqué (ΔT_{80} = 10 K) et celles du produit déshydraté à $T_{1/2\downarrow}$ = 285 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 290 K (Figure III.12).

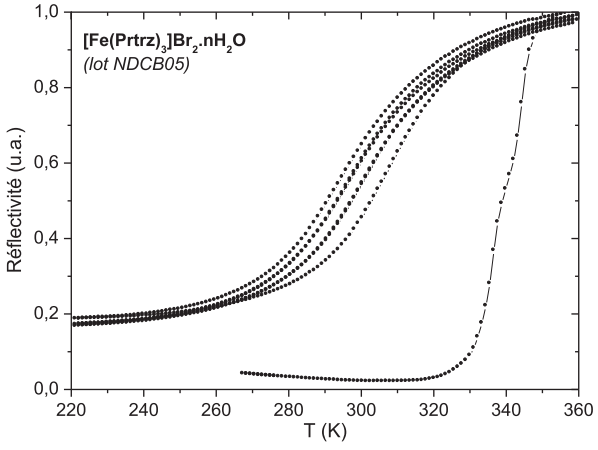


Figure III.17 : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(Prtrz)_3]Br_2.nH_2O$ (*lot NDCB05*)

Le dérivé chloré présente des propriétés similaires à celles mesurées par réflectivité pour le dérivé bromé. Nous pouvons en effet noter une première transition vers 360 K, très graduelle, et une hystérésis étroite de quelques kelvins vers 335 K. La transition au-dessus de 350 K est certainement liée au phénomène de déshydratation. Les mesures magnétiques ont révélé le même comportement à des températures très proches.

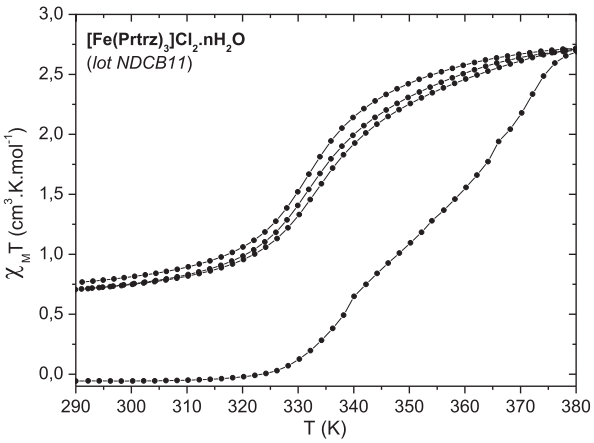


Figure III.18 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(Prtrz)_3]Cl_2.nH_2O$ (*lot NDCB11*)

Le complexe avec BF_4^- est, quant à lui, HS à température ambiante. Les deux lots que nous avons obtenus montrent des propriétés différentes. La Figure III.19.a présente les propriétés thermochromes du premier lot (*NDCB09*), enregistrées sur plusieurs cycles en température. Nous pouvons observer une première hystérésis à 209 K / 221 K et un décalage des transitions vers les basses températures au fur et à mesure des cycles, jusqu'au cycle stabilisé à 174 K / 182 K. Cette évolution des propriétés peut certainement être attribuée à la déshydratation progressive du matériau au fur et à mesure des cycles. Les propriétés magnétiques ont, pour leur part, été enregistrées sur un seul cycle et montrent la présence de l'hystérésis à 217 K / 224 K respectivement pour $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$. Ces valeurs sont conformes à ce qui a été observé avec la réflectivité lors du premier cycle en température. Concernant le deuxième lot (*NDAB04*), il présente des propriétés légèrement différentes du lot précédent. Une transition très graduelle autour de 150 K (ΔT_{80} > 40 K) a été obtenue par réflectivité et magnétisme. Cette différence peut être attribuée aux conditions de synthèse : le solvant (mélange eau/éthanol pour le lot *NDCB09*, eau pour le lot *NDBA04*) et/ou la température de réaction (T = 60 °C pour le lot *NDCB09*, T = 20°C pour le lot *NDBA04*). A terme, il conviendra de reproduire ce type d'expérience.

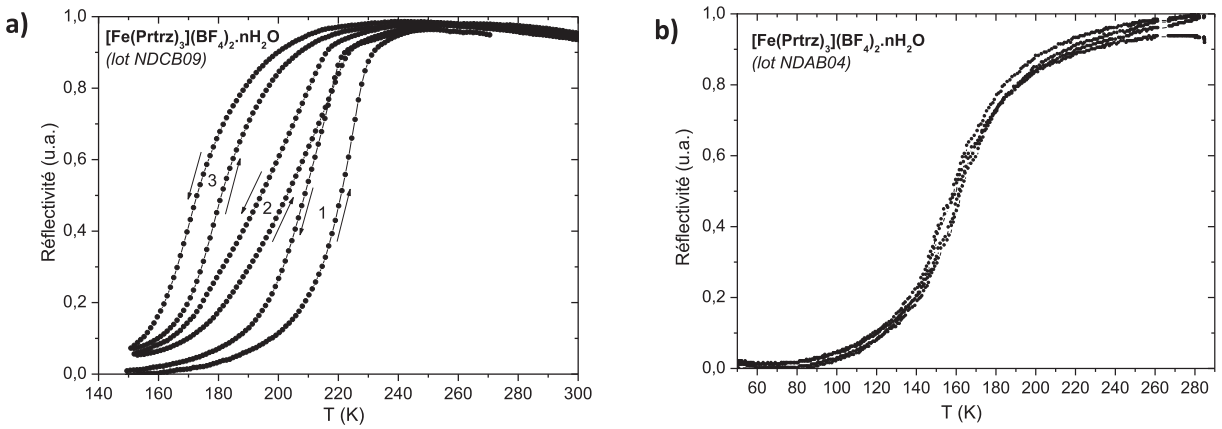


Figure III.19 : Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(Prtrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ (*lots NDCB09* et *NDAB04*)

Le composé à base de nitrate est, quant à lui, rose à température ambiante. Les propriétés magnétiques (Figure III.20.a) montrent que le composé à 300 K est dans l'état BS avec un léger résidu paramagnétique ($\chi_M T$ = 0,8 $cm^3.K.mol^{-1}$). En élevant la température, on observe une première transition à 338 K puis une hystérésis à plus basse température (264 K / 272 K). La Figure III.20.b montre les propriétés du composé enregistrées par réflectivité, pour le cycle stabilisé à 273 K / 280 K.

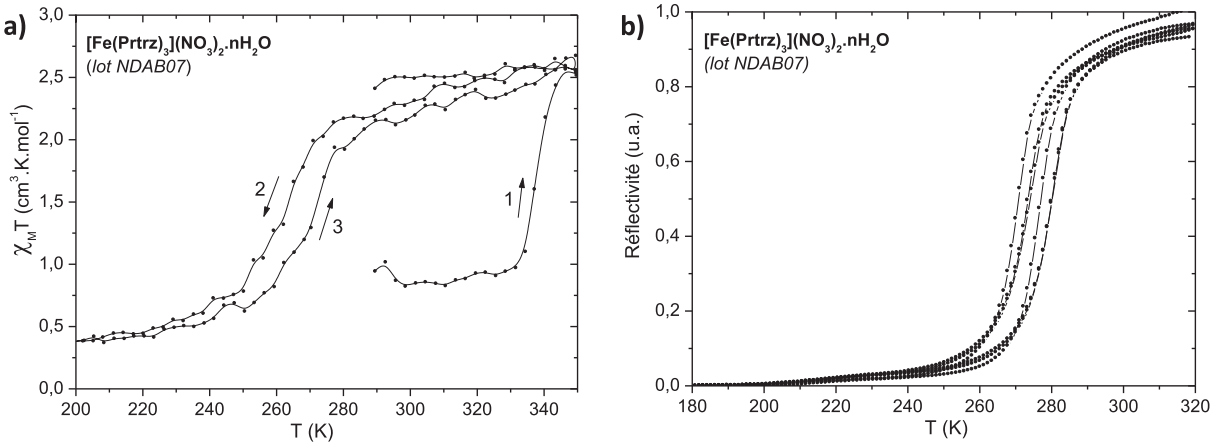


Figure III.20 : Suivi de **a)** produit $\chi_M T$ en fonction de la température et **b)** signal de réflectivité en fonction de la température pour le composé $[Fe(Prtrz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ (*lot NDAB07*)

$[Fe(Prtrz)_3]X_2.nH_2O$	Lot	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	ΔT (K)	Techn. caract.	Solvant
Br^-	*NDCB05*	339 / 11	299 / 37 258 / 7	302 / 34 264 / 7	3 6	Réfl. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
	Bushuev[15]		247 / < 10* 285 / >50*	252 / < 10* 290 / >50*	5 5	Magn. Magn.	H_2O/iPrOH Lav. H_2O/iPrOH
Cl^-	*NDCB11*	369 / 30 347 /4 (partielle) 355/32	332 / 47 328 / 11 334/25	334 / 18 Non mesuré 336/27	2 - 	Réfl. Magn. SQUID	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
BF_4^-	*NDCB09*	1er cycle 209/221 -	174 / 25 217 / 13	182 / 24 224 / 16	12 7	Réfl. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH
	NDAB04	-	159 /48 142 / 41(partielle)	163 / 49 150/42(partielle)	4 8	Réfl. Magn.	H_2O lav. EtOH
	Roubeau[12]		219 / 8	223 / 8	4	Magn.	H_2O/EtOH Lav. EtOH et Et_2O
NO_3^-	*NDAB07*	- 338 / 6	273 / 14 264 / 30	280 / 14 272 / 31	7 8	Réfl. Magn.	H_2O/ lav. EtOH
	Lavrenova[13]		215 / > 70* 216 / > 60*	225 / > 70* 220 / > 70*	10 4	Magn. Magn.	H_2O/EtOH Lav. H_2O/EtOH

Tableau III.4 : Récapitulatif des caractéristiques des transitions des composés de la série $[Fe(Prtrz)_3]X_2.nH_2O$ et comparaison avec les données rapportées dans la littérature[12,13,15] ; les valeurs * sont des valeurs approximatives déduites des courbes publiées. Pour chaque composé, les solvants de synthèse et de lavage sont rapportés. La température $T_{1/2\uparrow 1}$ correspond à la première montée et $T_{1/2\uparrow}$, $T_{1/2\downarrow}$ au cycle stabilisé.

III.2.1.3. Analyse des résultats - Discussion

L'ensemble des données montrent une bonne cohérence avec les données de la littérature, à l'exception de celles des composés $[Fe(Ettrz)_3]Br_2.nH_2O$ et $[Fe(Prtrz)_3](NO_3)_2.nH_2O$. Pour ce dernier, nos résultats divergent de ceux décrits par Lavrenova et *coll.*.[13] Ces auteurs ont en effet décrit les transitions du composé monohydraté à 215 K et 225 K et celles du composé anhydre à 216 K et 220 K. Dans ces exemples, nous soupçonnons que les conditions de synthèse soient à l'origine de cette différence. Cela nécessiterait à terme de reproduire ce type d'étude.

La Figure III.21 représente l'évolution des températures de transition de spin $T_{1/2}$ (déduites des courbes de réflectivité) en fonction du rayon de l'anion, pour chacun des ligands 4-alkyl-1,2,4-triazole. Globalement, pour un ligand donné, les températures de TS ont tendance à diminuer lorsque le rayon de l'anion augmente. Ce comportement avait également été observé pour les analogues hydroxyalkyles. Notons que pour les complexes $[Fe(Ettrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(Prtrz)_3](BF_4)_2.nH_2O$, les températures présentées sur le graphe sont celles obtenues à partir du cycle stabilisé et non à partir du premier cycle, dont les valeurs seraient plus proches de celles de la littérature.[12]

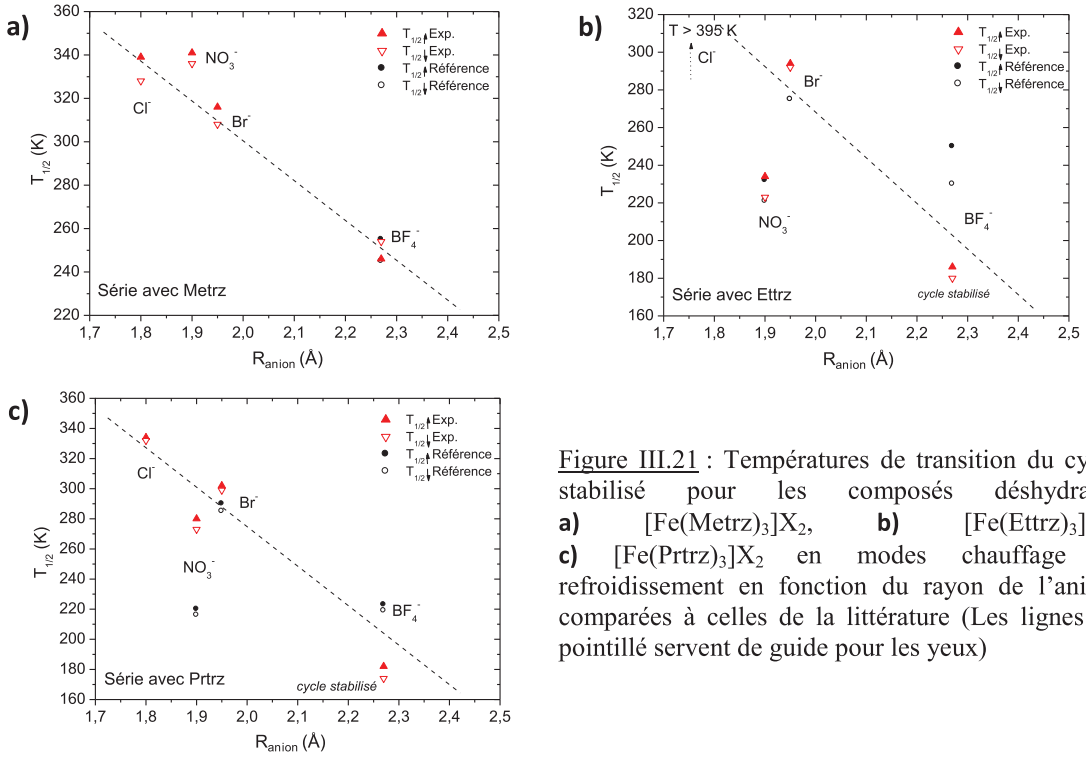


Figure III.21 : Températures de transition du cycle stabilisé pour les composés déshydratés **a)** $[Fe(Metrz)_3]X_2$, **b)** $[Fe(Ettrz)_3]X_2$, **c)** $[Fe(Prtrz)_3]X_2$ en modes chauffage et refroidissement en fonction du rayon de l'anion, comparées à celles de la littérature (Les lignes en pointillé servent de guide pour les yeux)

Concernant le caractère abrupt, la Figure III.22 rassemble les valeurs minimales et maximales de ΔT_{80} (extraites des courbes de réflectivité) en fonction du rayon de l'anion pour les différentes séries Metrz, Ettrz et Prtrz. Pour les analogues à base de 4-méthyl-1,2,4-triazole, les valeurs de ΔT_{80} sont comprises entre 2 et 10 K. Ceci reflète des transitions avec un caractère abrupt très marqué. Concernant les composés des deux autres séries 4-éthyl et 4-propyl-1,2,4-triazole, nous pouvons noter que les valeurs de ΔT_{80} sont assez disparates : $6 < \Delta T_{80} < 54$ pour la série Ettrz, et $14 < \Delta T_{80} < 49$ pour la série Prtrz. Les composés à base de Ettrz et Prtrz présentent des transitions plus graduelles que leurs homologues méthylés. Il semble donc que le caractère abrupt des transitions, très marqué pour les analogues méthylés disparaît pour les substituants à chaîne plus longue. Cette évolution est toutefois moins flagrante pour les dérivés constitués des anions NO_3^-. Enfin, il semble également que la taille de l'anion n'influe pas notablement sur le caractère abrupt ou graduel des transitions. Ceci est particulièrement vrai pour la série des analogues méthylés. En effet, dans cette série, quel que soit l'anion mis en jeu, le complexe présente un caractère abrupt bien marqué ($\Delta T_{80} < 10$ K).

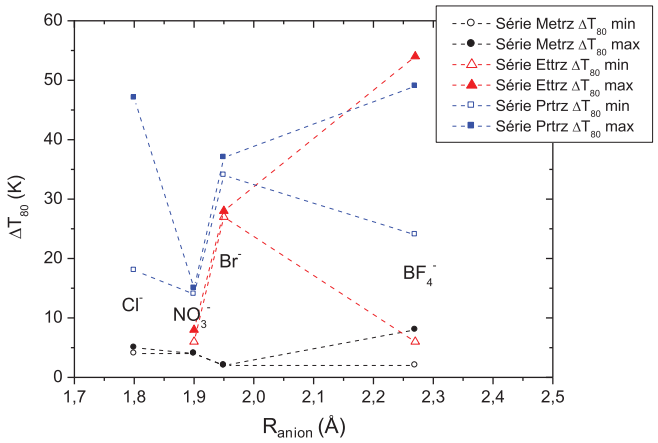


Figure III.22 : Evolution des valeurs (minimale et maximale) de ΔT_{80} en fonction du rayon de l'anion pour les séries $[Fe(Metrz)_3]X_2$, $[Fe(Ettrz)_3]X_2$ et $[Fe(Prtrz)_3]X_2$ (Les lignes servent de guide pour les yeux)

Enfin, nous pouvons également rapprocher les valeurs de $T_{1/2}$ (obtenues par réflectivité) de la longueur de la chaîne alkyle dans chacune des séries à base de Br^-, Cl^-, BF_4^- et NO_3^-. Concernant les composés bromés, leurs transitions ont lieu à des températures relativement voisines et globalement assez proches de la température ambiante : 308 K / 316 K pour Metrz, 292 K / 294 K pour Ettrz et 299 K / 302 K pour Prtrz. Les différents analogues chlorés présentent, pour leur part, des transitions au-dessus de la température ambiante et très proches de 330 K (excepté pour le complexe à base de Ettrz dont la transition est supérieure à 390 K). Les composés obtenus avec BF_4^-, quant à eux, transitent à des températures inférieures à 270 K : 246 K / 256 K pour Metrz, 160 K / 180 K pour Ettrz et Prtrz. Enfin, pour la série avec NO_3^-, les composés transitent à des températures très différentes : 336 K / 341 K (Metrz), 226 K / 235 K (Ettrz), 273 K / 280 K (Prtrz). D'après ces valeurs, il est possible de dégager deux tendances, l'une concernant les analogues à base de Br^- et Cl^-, l'autre pour les composés à base de BF_4^- et NO_3^-. En effet, les homologues halogénés transitent à des températures assez proches quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle : entre 290 et 310 K avec l'anion Br^- et les homologues chlorés vers 330 K. Pour ces deux types de matériaux et pour des chaînes alkyles courtes ($\leq$ 3 atomes de carbone), la longueur de la chaîne ne paraît pas influencer les valeurs de $T_{1/2}$. En ce qui concerne les deux autres séries avec BF_4^- et NO_3^-, nous pouvons noter que les températures de transition des produits méthylés sont supérieures de 80 à 90 K à celles des complexes à base de ligand 4-éthyl ou 4-propyl-1,2,4-triazole. Pour ces deux anions, la longueur de la chaîne carbonée sur le ligand semble avoir un impact non négligeable sur les propriétés (dès le passage de un à deux atomes de carbone).

L'ensemble de ces données nous donnent des éléments quant à l'influence de l'anion et/ou la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés du matériau, dans les diverses séries étudiées. Concernant l'anion, nous avons pu noter qu'il avait plus d'impact sur les valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ que sur la pente (ΔT_{80}). Quant à la chaîne alkyle portée par le ligand, sa longueur semble avoir peu d'influence sur les températures de transition lorsque l'on passe de 1 à 2 puis à 3 carbones pour les séries halogénées. Elle a par contre un effet notable dans les séries à base de NO_3^- et de BF_4^-. Cette étude étant limitée aux chaînes courtes ($\leq$ 3 atomes de carbone), il est difficile de prévoir l'évolution des propriétés pour les chaînes plus longues.

III.2.2. Alliages de ligands

III.2.2.1. Alliages de ligands 4-amino-1,2,4-triazole et 4-méthyl-1,2,4-triazole

Au regard des résultats obtenus pour la série des $[Fe(4\text{-}n\text{-alkyl-1,2,4-triazole})_3]X_2.nH_2O$, nous pouvons noter que les complexes à base de 4-méthyl-1,2,4-triazole présentent des transitions extrêmement abruptes à des températures très basses au regard des analogues impliquant le ligand 4-amino-1,2,4-triazole. Nous avons en conséquence décidé de synthétiser les alliages de ces deux ligands en les associant aux anions Br^-, BF_4^- et NO_3^- afin d'en étudier les conséquences sur les propriétés de transition de spin.

Pour cela, nous avons mélangé à température ambiante deux solutions aqueuses, l'une contenant le sel de Fer(II) et l'autre les deux ligands (en quantité équimolaire). Pour l'alliage avec NO_3^-, nous avons au préalable préparé la solution de $Fe(NO_3)_2$ par échange d'anion à partir de $FeSO_2,7H_2O$ et $Ba(NO_3)_2$. Après repos au réfrigérateur pendant quelques heures, la suspension est filtrée, lavée à l'éthanol et séchée à l'air libre. Pour l'ensemble de cette étude, nous appellerons *x* les valeurs correspondant aux quantités introduites et non aux quantités réelles présentes dans l'alliage.

La Figure III.23 rassemble les données, issues du suivi par réflectivité, pour les composés de référence (notés **I** et **III**) et de composition équimolaire (noté **II**). Ainsi, pour chaque série Br^-, NO_3^-, BF_4^-, nous avons accès à trois éléments permettant de rendre compte de l'évolution des propriétés : les courbes de réflectivité, l'évolution des valeurs de $T_{1/2}$ et l'évolution des valeurs de ΔT_{80} des trois composés **I**, **II** et **III**. L'ensemble de ces résultats démontre que les compositions médianes (**II**) possèdent des propriétés de transition de spin à des températures intermédiaires par rapport aux produits de référence « purs » (**I**) et (**III**). De plus, les transitions se produisent en une seule étape, signe qu'il s'agit bien d'un alliage et non d'un mélange. Ces graphes révèlent également une différence par rapport à la largeur de l'hystérésis et à la coopérativité. Nous constatons une conservation de la largeur de l'hystérésis pour la série BF_4^- et une diminution pour les séries Br^- et NO_3^-. Il est à noter par ailleurs que les pentes des courbes (ΔT_{80}) obtenues sont intermédiaires par rapport à celles des compositions de référence. En résumé, l'ensemble de ces données démontre qu'il est possible d'obtenir des alliages et de moduler les températures de transition de spin.

Ces résultats viennent compléter ceux rapportés antérieurement par Kahn et *coll.*[1] pour la série d'alliage dans la série ClO_4^- : $[Fe(Metrz)_{(3-3x)}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$. Ces auteurs avaient indiqué une séparation de phase en tentant de former $[Fe(Metrz)_{(3-3x)}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$, quelle que soit la composition *x* mise en œuvre. De façon intéressante, nous démontrons que les alliages des deux ligands Metrz/NH_2trz peuvent être réalisés avec les anions Br^-, BF_4^- et NO_3^-.

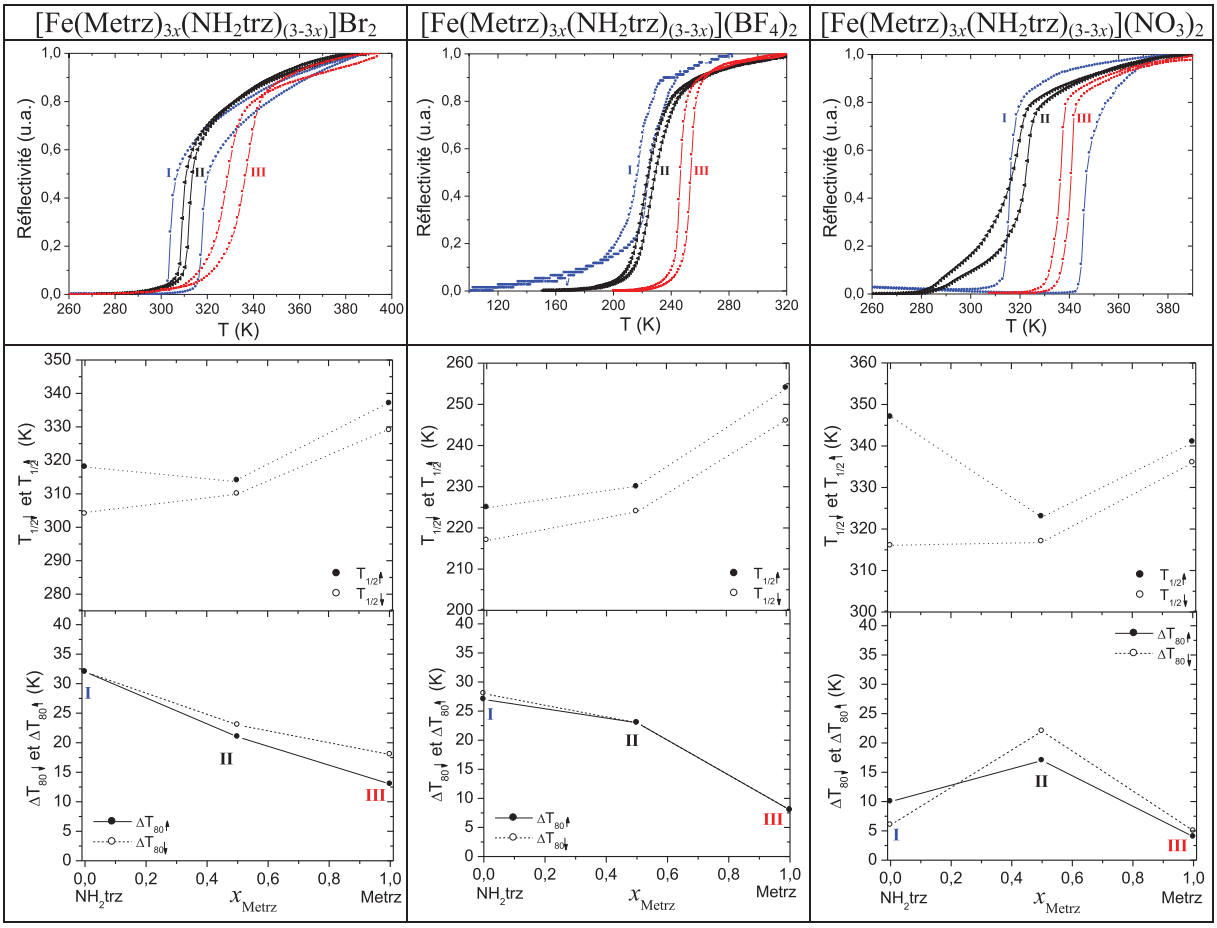


Figure III.23 : Récapitulatif des propriétés optiques des alliages des séries $[Fe(Metrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}]Br_2$ (*droite*), $[Fe(Metrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$ (*milieu*) et $[Fe(Metrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](NO_3)_2$ (*gauche*). *Graphes du haut :* Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les composés **I** (x_{Metrz} = 0) ; **II** (x_{Metrz} = 0,5) ; **III** (x_{Metrz} = 1)). Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés. *Graphes du bas :* $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Metrz})$ et $\Delta T_{80(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Metrz})$. Les lignes servent de guide pour les yeux

III.2.2.2. Alliages de ligands 4-amino-1,2,4-triazole et 1H-1,2,4-triazole

La série d'alliages Htrz/NH_2trz a été étudiée avec les anions ClO_4^- par Kahn et *coll.*[1,8] (Figure III.6) et avec les anions NO_3^- et SiF_6^{2-} par Shakirova et *coll.*.[9,10] (Figure III.7 et Figure III.8). Nous avons complété cette analyse en préparant une série de complexes $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$. Pour cette gamme, nous avons synthétisé cinq composés, à partir des valeurs théoriques de x : 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,75 et 1.

Les propriétés de transition de spin (courbes de réflectivité, $T_{1/2}$ et ΔT_{80}) sont présentées sur la Figure III.24. Les courbes de réflectivité des compositions intermédiaires révèlent des transitions en une seule étape, signe de la formation des alliages. Globalement, les hystérésis sont assez étroites, de largeurs plus proches de celle de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ que de celle de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Les températures de transition ont des valeurs comprises entre celles des deux composés de référence « purs », mais n'évoluent pas linéairement sur l'ensemble de la série. Le graphe $T_{1/2} = f(x)$ laisse apparaître une rupture de pente pour des valeurs de x voisines de 0,7 - 0,75. Le graphe $\Delta T_{80} = f(x)$ montre que les compositions intermédiaires ont toutes des valeurs $\Delta T_{80} > 15$ K, ce qui reflète le caractère assez graduel des transitions. Les alliages de composition $x < 0,75$ présentent donc des caractéristiques (valeurs de $T_{1/2}$, ΔT_{80}, largeur d'hystérésis) assez voisines de celles de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$.

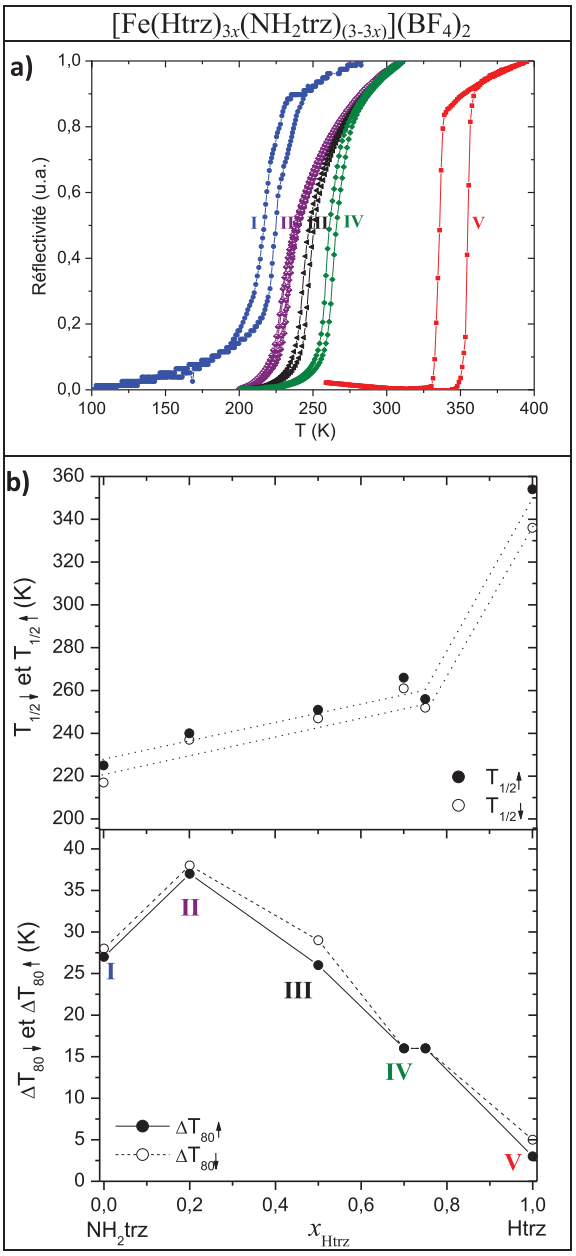


Figure III.24 : Récapitulatif des propriétés optiques des alliages de la série $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$
a) Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les composés **I** (x_{Htrz} = 0) ; **II** (x_{Htrz} = 0,2) ; **III** (x_{Htrz} = 0,5) ; **IV** (x_{Htrz} = 0,7) et **V** (x_{Htrz} = 1). Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.
b) *en haut* : $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Htrz})$; les lignes servent de guide pour les yeux ; *en bas* : $\Delta T_{80(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Htrz})$

III.2.2.3. Remarques – Discussion

Rappelons que deux types de comportement ont déjà été décrits dans la littérature pour les alliages de ligand Htrz/NH_2trz à base d'anion ClO_4^-, NO_3^- et SiF_6^{2-}. D'une part, Kahn et *coll.*[8] et Shakirova et *coll.*[10] ont noté une évolution linéaire pour les températures de transition dans les séries des alliages $[Fe(NH_2trz)_{3x}(Htrz)_{(3-3x)}](ClO_4)_2$[8] et $[Fe(NH_2trz)_{3x}(Htrz)_{(3-3x)}]SiF_6$.[10] D'autre part, Shakirova et *coll.*[9] ont constaté, pour la série $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](NO_3)_2$ un changement marqué des propriétés (diminution valeur de $T_{1/2}$ et du caractère abrupt de la transition) dès l'introduction d'une faible quantité du ligand et cela tant pour le dopage de NH_2trz (x = 0,8) que de Htrz (x = 0,1) (Figure III.25).

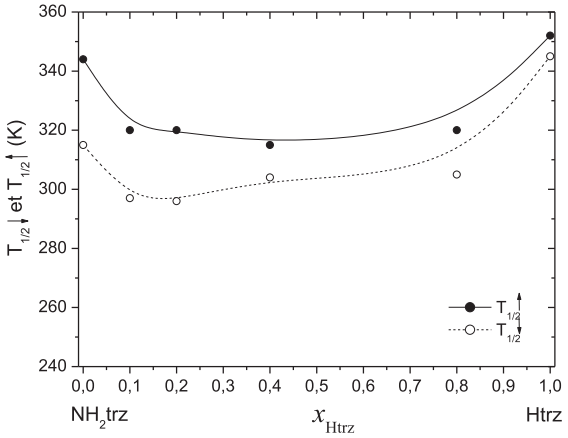


Figure III.25 : Evolution de $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Htrz})$ pour $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](NO_3)_2$ d'après les données magnétiques de Shakirova et *coll.*[9] Les lignes servent de guide pour les yeux.

Les diverses tentatives d'alliages de ligands que nous avons réalisées, et qui se doivent d'être complétées, semblent montrer ces deux types d'évolution des propriétés ($T_{1/2}$, ΔT_{80} et largeur d'hystérésis). En effet, les séries $[Fe(Metrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}]Br_2$ et $[Fe(Metrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$ paraissent révéler une évolution linéaire des propriétés en fonction de la composition. A l'opposé, pour les séries $[Fe(Metrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](NO_3)_2$ et $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$, nous avons noté une évolution non linéaire des caractéristiques des propriétés ($T_{1/2}$, ΔT_{80} et largeur d'hystérésis) en fonction de la composition x.

Chapitre III.3. Alliages d'anions

Dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé et caractérisé différents complexes impliquant les anions Br^-, BF_4^- ou NO_3^- et un alliage de ligands Metrz/NH_2trz et NH_2trz/Htrz. Nous avons observé que les températures de transition ne suivaient pas systématiquement une évolution linéaire avec la composition. Dans ce chapitre, nous allons examiner l'évolution des propriétés pour un alliage d'anions.

Pour cette étude, nous avons choisi un couple d'anions connus pour donner des matériaux avec des températures de transition éloignées. L'anion BF_4^- (pour les basses températures) sera combiné à l'anion Br^-, Cl^- ou NO_3^- (pour les hautes températures) : BF_4^-/Br^-, BF_4^-/Cl^-, BF_4^-/NO_3^-. Jusqu'à présent, ce type de matériau, associant deux anions, n'a jamais été réellement étudié. Le seul exemple connu à ce jour est $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$ obtenu par Kahn et *coll.*[11] Ce matériau affiche, après encapsulation dans un polymère, une hystérésis large de 60 K, centrée à température ambiante. Ce résultat est d'autant plus remarquable que les deux composés de référence $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ présentent des transitions respectivement à 220 K et 339 K avec des hystérésis relativement réduites (3 K / 26 K) par rapport à celle de l'alliage (60 K).

Partant de ce résultat, nous avons décidé de synthétiser et caractériser différents matériaux de formule générale $[Fe(NH_2trz)_3](X)_{2x}(BF_4)_{2-2x}$ ($0 < x < 1$) avec les alliages BF_4^-/Br^-, BF_4^-/Cl^-, BF_4^-/NO_3^- obtenus. Le but de cette étude est de déterminer l'influence de la composition (valeur de x, nature de l'anion) sur l'évolution des propriétés. Nous avons également décidé d'étudier l'influence du ligand sur les alliages d'anions BF_4^- et NO_3^-. Pour cela, nous avons substitué le 4-amino-1,2,4-triazole respectivement par le 4-méthyl-1,2,4-triazole, le 4-éthyl-1,2,4-triazole ou le 4-propyl-1,2,4-triazole. L'objectif principal était de voir si l'on retrouve l'élargissement de l'hystérésis tel qu'observé avec l'analogue $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$.

III.3.1. Mise en œuvre du ligand 4-amino-1,2,4-triazole

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux alliages d'anions $[Fe(NH_2trz)_3]Br_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, et $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$. Pour chacun d'eux, nous avons préparé différentes compositions avec x compris entre 0 et 1.

III.3.1.1. Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3]Br_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$

Pour mémoire, les composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ présentent respectivement une transition à 220 K et 320 K.

La série des divers dopages est réalisée selon le protocole général suivant. Les deux sels de Fe(II) sont solubilisés dans un mélange de solvants EtOH/H_2O en présence d'acide ascorbique. Les deux solutions sont ensuite chauffées à 50 °C puis mélangées. En parallèle, la solution du ligand 4-amino-1,2,4-triazole est préparée dans les mêmes conditions. L'ajout de la solution du ligand à celle des deux sels de Fe(II) conduit à la formation immédiate d'un précipité. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes à 50°C puis à température ambiante pendant 15 minutes supplémentaires. Après une heure au réfrigérateur, le précipité est filtré, lavé avec un mélange EtOH/H_2O, puis récupéré et séché à l'air libre.

La Figure III.26 rassemble les propriétés de cette série de complexes. Le graphe **a)** de la Figure III.26 montre quelques courbes de produits de diverses compositions. Nous pouvons noter que les produits transitent en une seule étape, ce qui est conforme à la formation d'alliages.

Nous constatons que les largeurs des hystérésis augmentent progressivement de 4 à 11 K au fur et à mesure que la quantité de Br^- augmente. L'évolution des valeurs de $T_{1/2}$ en fonction de la composition, présentée sur la Figure III.26.b montre également que les valeurs des transitions augmentent lorsque le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ est enrichi en Br^-. L'évolution des températures $T_{1/2}$ avec x n'est toutefois pas linéaire : nous pouvons observer une rupture de pente pour des compositions médianes x = 0,4-0,5. Deux zones semblent se dessiner : pour $0 < x < 0,5$, les températures sont globalement similaires à celles de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, puis elles augmentent assez linéairement vers les valeurs des températures de transition de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$. En ce qui concerne maintenant le paramètre ΔT_{80}, le graphe de la Figure III.26.b montre une disparité des valeurs sur l'ensemble de la série. Il semble difficile de dégager une tendance, quant à l'influence de l'association de ces anions sur le caractère abrupt des transitions de cette gamme de matériaux.

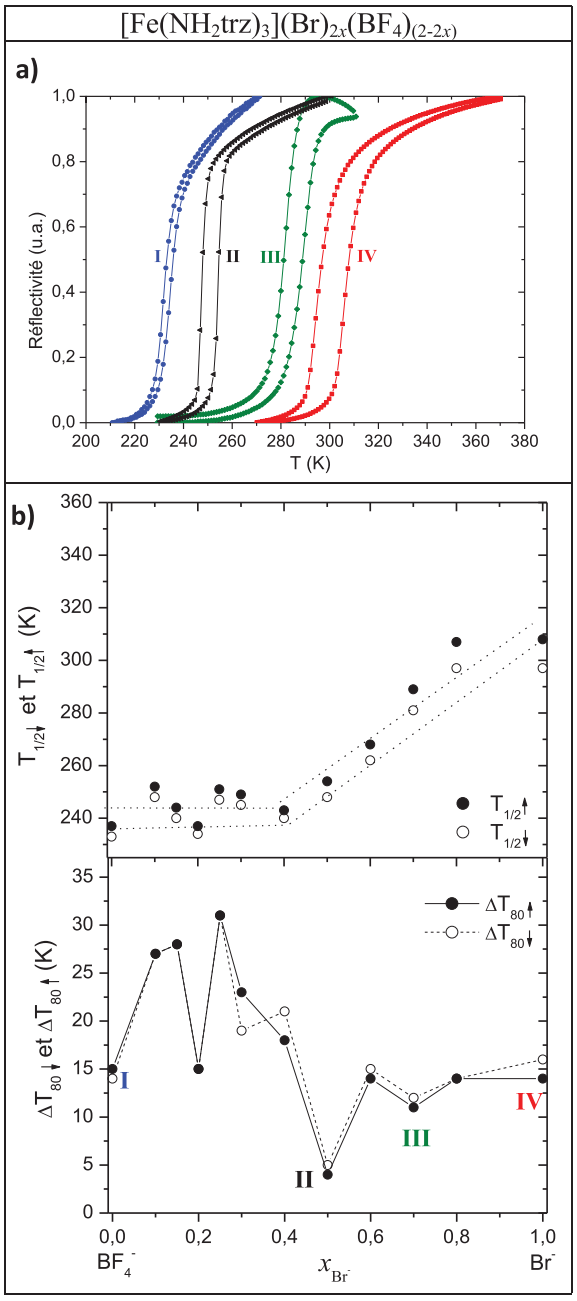


Figure III.26 : Récapitulatif des propriétés optiques des alliages de la série $[Fe(NH_2trz)_3](Br)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$,
a) Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les alliages **I** (x_{Br^-} = 0) ; **II** (x_{Br^-}= 0,5) ; **III** (x_{Br^-} = 0,7) ; **IV** (x_{Br^-} = 1) Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.
b) *en haut* : $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Br^-})$; les lignes servent de guide pour les yeux ; *en bas* : $\Delta T_{80(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Br^-})$

III.3.1.2. Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$

Il s'agit ici de combiner les propriétés du matériau moléculaire à base d'halogène $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ et celui à base de BF_4^- $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$. Pour cela, nous avons synthétisé différents matériaux de formule générale $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ avec $0 < x < 1$ et x variant tous les 0,1. Les différentes compositions des alliages ont été préparées tel que décrit précédemment : les réactions ont lieu dans le mélange de solvant $EtOH/H_2O$ (50/50) à 50°C. La Figure III.27 rassemble toutes les principales données extraites des mesures de réflectivité.

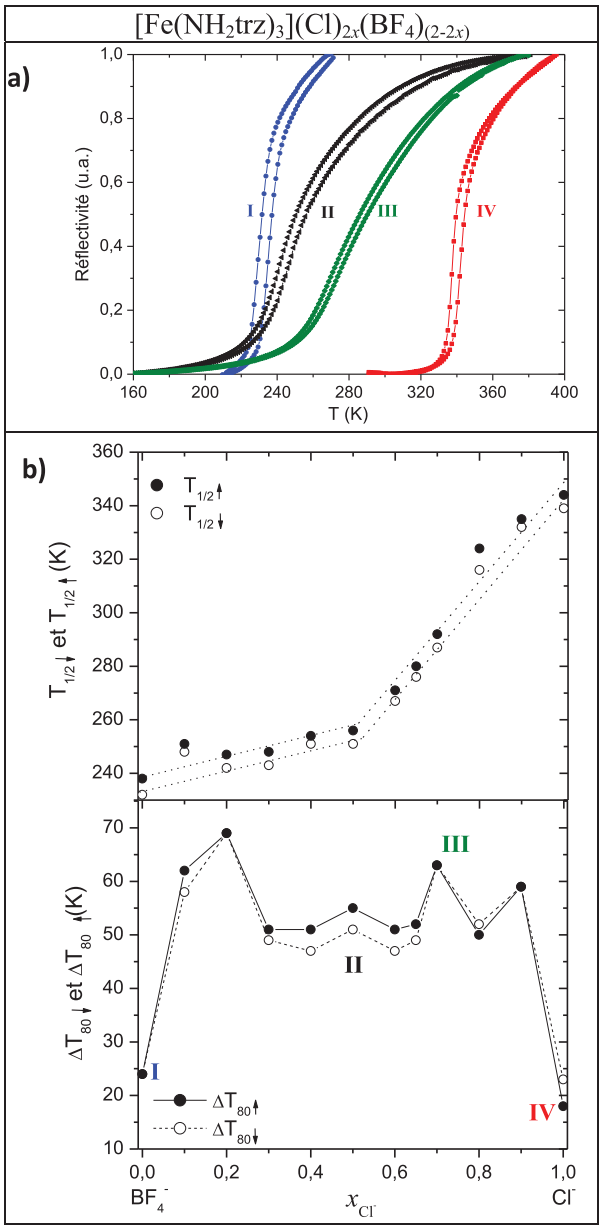


Figure III.27 : Récapitulatif des propriétés optiques des alliages de la série $[Fe(NH_2trz)_3](Cl)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$:
a) Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les composés **I** ($x_{Cl^-} = 0$) ; **II** ($x_{Cl^-} = 0,5$) ; **III** ($x_{Cl^-} = 0,7$) ; **IV** ($x_{Cl^-} = 1$). Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.
b) *en haut* : $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Cl^-})$; les lignes servent de guide pour les yeux ; *en bas* : $\Delta T_{80(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{Cl^-})$

D'après les quelques courbes de réflectivité représentées sur la Figure III.27.a, nous pouvons constater, à chaque fois, des transitions en une seule étape, ce qui prouve là encore la formation des alliages. Le graphe $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow} = f(x)$ de la Figure III.27.b montre globalement que lorsque le matériau est enrichi en Cl^-, les valeurs des températures de transition sont déplacées vers des températures plus élevées, c'est-à-dire vers celles du $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$. Toutefois, cette évolution n'est pas linéaire sur tout l'intervalle des compositions étudiées : une « cassure » apparaît nettement vers $x = 0,5$, et une autre semble se dessiner vers $x = 0,8$. Par ailleurs, les largeurs des hystérésis des différents alliages

sont similaires à celles observées pour les produits $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$: très étroites et comprises entre 3 et 8 K. Enfin, en ce qui concerne le caractère graduel/abrupt des transitions, estimé à partir du paramètre ΔT_{80}, le graphe de la Figure III.27.b révèle des disparités. Si les deux compositions extrêmes montrent des transitions relativement graduelles (ΔT_{80} = 24 K pour le dérivé avec BF_4^- et $\Delta T_{80moyen}$ = 20 K pour le dérivé avec Cl^-), le caractère est encore plus marqué pour les autres compositions intermédiaires $0,1 \leq x \leq 0,9$. Clairement, l'introduction d'un autre anion lors de la synthèse perturbe l'allure de la transition et cela même pour de faibles concentrations.

III.3.1.3. Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$

Les synthèses de ces matériaux sont légèrement différentes de celles décrites précédemment, car elles nécessitent l'étape préalable de formation du $Fe(NO_3)_2$. Dans un premier temps, une solution aqueuse de $Ba(NO_3)_2$ est ajoutée à une solution aqueuse de $FeSO_4$ à 80 °C, les deux solutions étant préalablement portées à cette température. Après séparation du précipité de $BaSO_4$, la solution de $Fe(NO_3)_2$ est recueillie. Afin de favoriser l'échange d'anion, il a été décidé d'utiliser un excès de $Ba(NO_3)_2$ par rapport à la quantité de $FeSO_4$. La quantité adéquate de sel de Fe(II) $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ est, quant à elle, dissoute dans l'eau et ajoutée à la solution précédente. La solution aqueuse du ligand, amenée à 80°C, est ensuite additionnée goutte à goutte au mélange précédent. Le mélange réactionnel est alors maintenu à 80°C et sous agitation pendant 15 minutes. Après refroidissement pendant 15 minutes à température ambiante puis une nuit à 5 °C (réfrigérateur), le solide est séparé par filtration, lavé à l'eau puis laissé à température ambiante.

La Figure III.28 rapporte les principales informations extraites des mesures de réflectivité : les données $T_{1/2}$ et les ΔT_{80} sont représentées en fonction de la proportion x en NO_3^-. La Figure III.28.a montre clairement que, pour l'ensemble des produits, les transitions ont lieu en une étape avec une hystérésis. Le graphe révèle également une évolution notable des propriétés de commutation avec l'augmentation de la quantité de NO_3^- introduite. La Figure III.26.b (graphe $T_{(1/2\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x)$ en relation avec $\Delta T_{80} = f(x)$) montre, quant à elle, clairement une cassure vers x = 0,6 dans l'évolution du comportement des matériaux en fonction de leur composition.

Pour les compositions de la gamme $0 < x < 0,6$, les valeurs des températures de transition augmentent quasi-linéairement lorsque x augmente. Par contre, la largeur de l'hystérésis (de l'ordre de 10 K) évolue peu avec le changement de composition (de 3 K pour x = 0 à 13 K pour x = 0,6). De même, les valeurs des ΔT_{80} restent comprises entre 10 et 22 K.

Pour les compositions présentant des proportions majoritaires en NO_3^- ($x \geq 0,6$), les valeurs de $T_{1/2}$ révèlent un élargissement brutal de l'hystérésis, avec un décalage des $T_{1/2\uparrow}$ vers les hautes températures et $T_{1/2\downarrow}$ vers des températures plus basses. L'hystérésis la plus large (58 K) est obtenue pour x = 0,7 avec $T_{1/2\uparrow}$ = 340 K et $T_{1/2\downarrow}$ = 282 K. De plus, la largeur de l'hystérésis décroît avec l'augmentation de la quantité de NO_3^-, pour atteindre 30 K. Enfin, nous pouvons également constater une diminution du paramètre ΔT_{80} avec la quantité en NO_3^- introduite, ce qui démontre un accroissement du caractère abrupt des transitions.

Ces résultats présentés ici corroborent parfaitement ceux décrits antérieurement par Kahn et *coll.*[11] pour le matériau $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$. Dans notre cas, nous observons la plus large hystérésis pour l'alliage $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,4}(BF_4)_{0,6}$. Cette différence dans la composition peut être liée soit à une légère différence dans le procédé de synthèse (température et durée de réaction, temps d'agitation,…), soit au fait que le matériau publié par Kahn et *coll.*[11] est encapsulé dans une matrice.

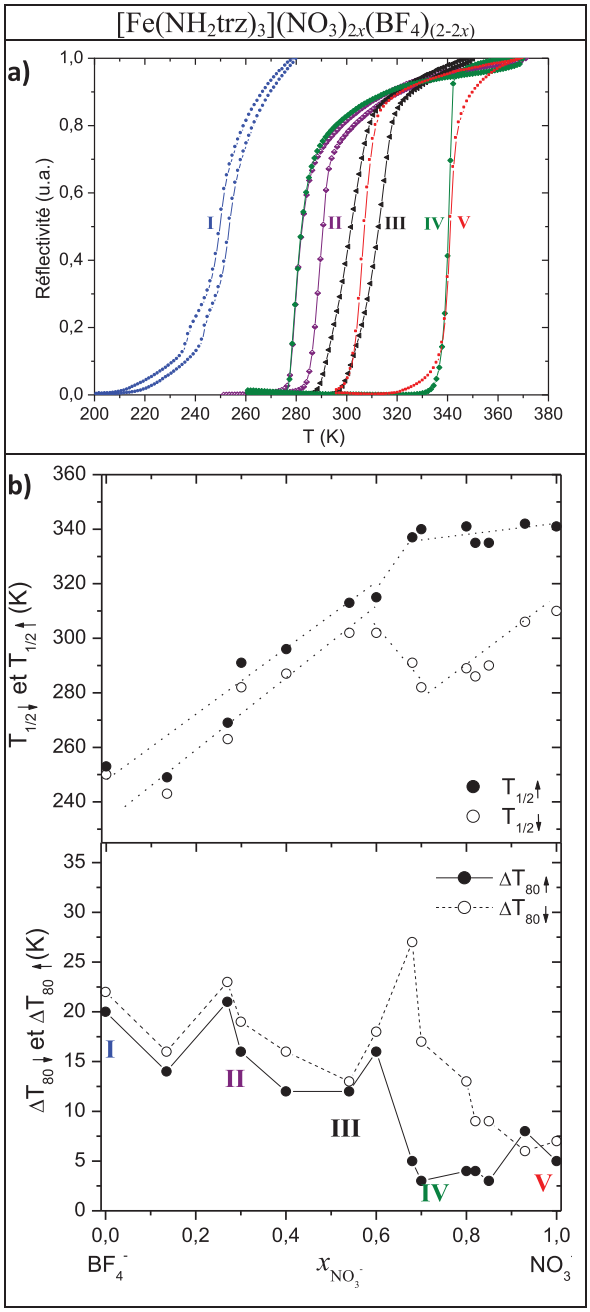


Figure III.28 : Récapitulatif des propriétés optiques des alliages de la série $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$,
a) Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les alliages **I** (x_{NO3^-} = 0) ; **II** (x_{NO3^-} = 0,3) ; **III** (x_{NO3^-} = 0,54) ; **IV** (x_{NO3^-} = 0,7) ; **V** (x_{NO3^-} = 1). Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.
b) *en haut* : $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{NO3^-})$; les lignes servent de guide pour les yeux ; *en bas* : $\Delta T_{80(\downarrow \text{ et } \uparrow)} = f(x_{NO3^-})$

III.3.2. Mise en œuvre des ligands 4-alkyl-1,2,4-triazole avec alkyl = méthyl, éthyl, propyl

Pour mener cette étude, nous avons sélectionné trois ligands triazole substitués par des chaînes alkyles courtes, connus pour leurs transitions abruptes. Concernant les anions, notre choix s'est porté sur les espèces BF_4^-/NO_3^-, par comparaison avec le dérivé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$. Notons par ailleurs que les analogues $[Fe(alkyltrz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(alkyltrz)_3](NO_3)_2$ présentent des transitions éloignées (Tableau III.5). Globalement, la différence entre les températures de transition des deux séries s'étale de 50 K (dans le cas des composés à base de 4-éthyl-1,2,4-triazole) à 130 K (dans le cas des composés à base de 4-propyl-1,2,4-triazole).

	$[Fe(Metrz)_3]X_2$ (lots *NDAB03*(BF_4^-) et *NDAB02*(NO_3^-))			$[Fe(Ettrz)_3]X_2$ (lots *NDAB37*(BF_4^-) et *NDAB49*(NO_3^-))			$[Fe(Prtrz)_3]X_2$ (lots *NDAB04*(BF_4^-) et *NDAB07*(NO_3^-))		
T / Anion	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$(K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$(K)	ΔT (K)	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$(K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$(K)	ΔT (K)	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$(K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$ (K)	ΔT (K)
BF_4^-	246 / 8	254 / 8	8	180 / 54	186 / 47	6	159 / 48	163 / 49	8
NO_3^-	336 / 5	341 / 4	5	223 / 8	234 / 6	9	273 / 14	280 / 14	7

Tableau III.5 : Récapitulatif des caractéristiques (d'après les mesures de réflectivité) des transitions des analogues BF_4^- et NO_3^- des séries $[Fe(Metrz)_3](anion)_2.xH_2O$, $[Fe(Ettrz)_3](anion)_2.xH_2O$, $[Fe(Prtrz)_3](anion)_2.xH_2O$.

Afin de dégager une tendance quant à l'évolution des propriétés, nous avons préparé les compositions x = 0,2 ; 0,5 ; 0,7 et 0,8. Les divers composés ont été synthétisés dans l'eau. La solution de $Fe(NO_3)_2$ est obtenue par échange d'anion à partir du $FeSO_4$ et de $Ba(NO_3)_2$ et après séparation du précipité de $BaSO_4$. Le sel de Fe(II) $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ est ajouté à la solution précédente dans des conditions stœchiométriques pour satisfaire la composition désirée. Le ligand est préalablement dissous dans l'eau, la solution est alors ajoutée goutte à goutte à température ambiante. Après repos durant quelques heures à 4°C, le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'éthanol. Il est à noter que la couleur du précipité obtenu varie du blanc au rose, en fonction de la quantité de $Fe(BF_{4)2}.6H_2O$ mise en œuvre.

La Figure III.29 compile l'ensemble des données des mesures optiques pour les trois séries à base de ligands Metrz, Ettrz et Prtrz. De façon générale, nous pouvons noter que les courbes de réflectivité (Figure III.29.a) révèlent des transitions en une seule étape. Ce critère montre donc que les matériaux obtenus pour x = 0,2 ; 0,5 ; 0,7 (et 0,8 pour le Metrz) sont bien des alliages et non des mélanges. De plus, les graphes $T_{1/2} = f(x)$ (Figure III.29.b) montrent une évolution quasi-linéaire des températures en fonction de la composition. Ces graphes montrent aussi que la largeur de l'hystérésis est préservée quelle que soit la composition de l'alliage. A titre d'exemple, dans le cas de la série $[Fe(4\text{-}Metrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, les deux compositions extrêmes (x = 0 et x = 1) présentent des hystérésis de 5 et 8 K, ces valeurs sont également observées pour toutes les compositions intermédiaires. Concernant la pente des transitions, au vu des allures des graphes $\Delta T_{80} = f(x)$ de la Figure III.29.b, il semble difficile d'établir une corrélation entre le caractère abrupt et la composition des alliages formés.

Dans la série $[Fe(Metrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, nous pouvons toutefois remarquer que les deux matériaux initiaux (avec x = 0 et x = 1) présentent des transitions avec un caractère abrupt bien marqué : les valeurs des ΔT_{80} sont faibles et sont égales respectivement à 4 et 8 K. Par contre, le graphe $\Delta T_{80} = f(x)$ montre une grande disparité pour les valeurs de ΔT_{80}. Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour des alliages avec des taux de NO_3^- les plus bas, soit pour x = 0,2 et 0,5. Les deux alliages obtenus pour x = 0,7 et 0,8 présentent, quant à eux, des transitions bien plus graduelles (avec des ΔT_{80} proches de 20 K).

Pour la série $[Fe(Ettrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, les matériaux de composition extrême (x = 0 et x =1) ont des propriétés très différentes (valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ et pentes ΔT_{80}). Le matériau à base de BF_4^- présente une transition très graduelle (ΔT_{80}> 50 K), alors que son homologue à base de NO_3^- transite assez abruptement. De façon intéressante, nous constatons que pour les alliages le caractère de la transition de spin reste relativement abrupt (8 K < ΔT_{80} < 15 K). Ceci semble montrer que pour cette série, les alliages conservent les caractéristiques du matériau de référence présentant la transition la plus abrupte.

La série $[Fe(Prtrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ montre, à l'opposé, une tendance différente. Les matériaux de compositions extrêmes x = 0 et x = 1 transitent respectivement de façon graduelle (ΔT_{80}> 40 K) et

abrupte (ΔT_{80} = 15 K). Les divers alliages, pour leur part, changent de couleur sur une plage de température relativement large d'environ 50 K. Dans ce cas, nous observons une progression linéaire des $T_{1/2}$, mais le caractère de la transition de spin reste très graduel (ΔT_{80} > 45 K), à savoir proche du complexe $[Fe(Prtrz)_3](BF_4)_2$ de départ.

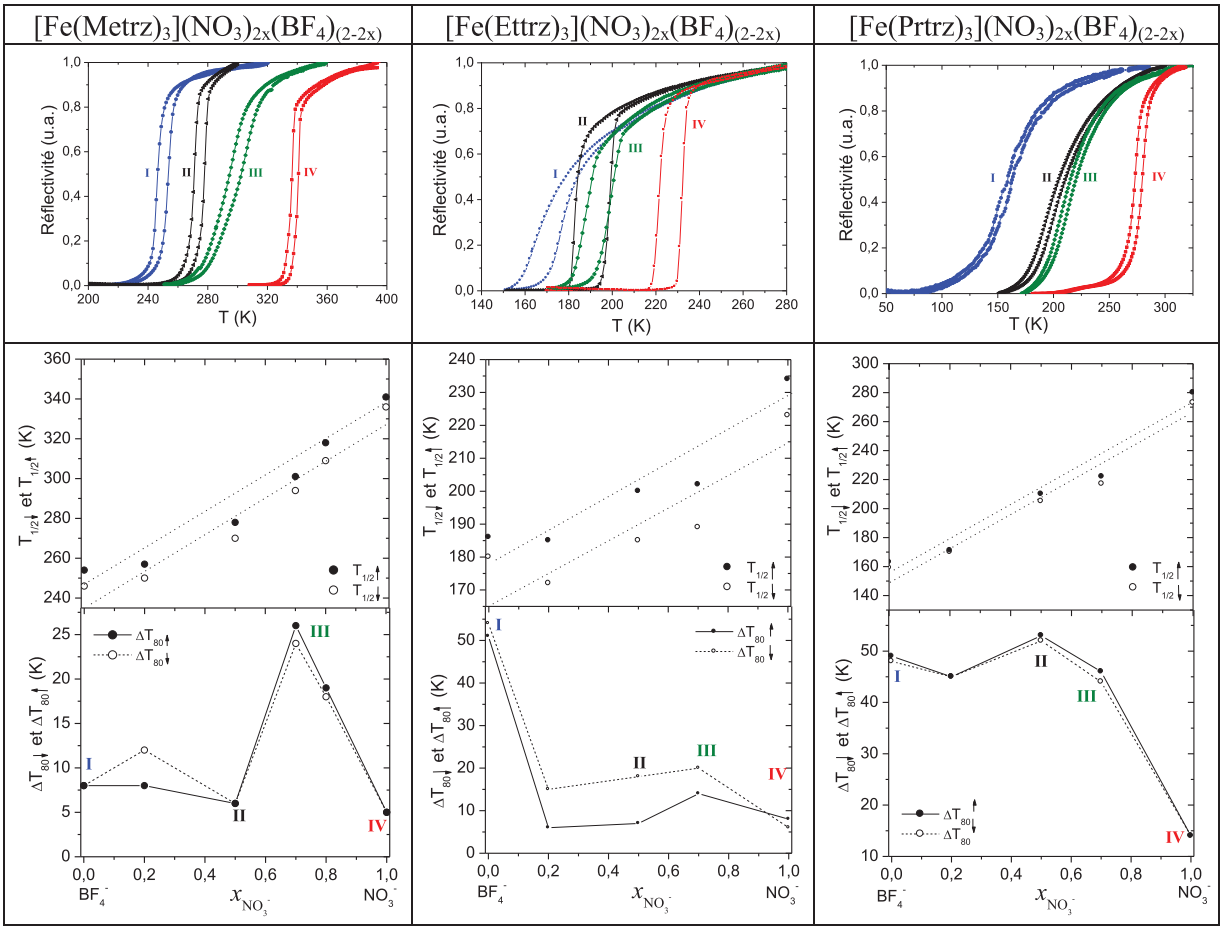


Figure III.29 : Récapitulatif des propriétés optiques des alliages des trois séries $[Fe(Metrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, $[Fe(Ettrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ et $[Fe(Prtrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ *Graphes du haut* : Suivi du signal de réflectivité en fonction de la température pour les alliages **I** (x_{NO3}- = 0) ; **II** (x_{NO3}- = 0,5) ; **III** (x_{NO3}- = 0,7) ; **IV** (x_{NO3}- = 1). Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés. *Graphes du bas* : $T_{1/2(\downarrow \text{ et } \uparrow)}$ = f(x_{NO3}-) et $\Delta T_{80(\downarrow \text{ et } \uparrow)}$ = f(x_{NO3}-). Les lignes servent de guide pour les yeux

III.3.3. Bilan – Discussion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les alliages moléculaires d'anion en mettant en œuvre les couples Br^-/BF_4^-, Cl^-/BF_4^- et NO_3^-/BF_4^-. Pour cela, nous avons utilisé les ligands 4-amino-1,2,4-triazole et 4-alkyl-1,2,4-triazole (avec les dérivés méthyl, éthyl, propyl).

Tout d'abord, d'après l'ensemble de ces résultats, nous avons confirmé la possibilité d'obtenir des alliages. En effet, tous les produits de compositions intermédiaires que nous avons analysés présentent des transitions en une seule étape et à des températures différentes des deux composés de référence « purs », ces deux critères sont la signature de la formation d'un alliage.

Si l'on examine l'évolution des propriétés de transition de spin avec la composition, nous pouvons constater divers comportements, selon le ligand mis en jeu.

- Concernant les alliages d'anions Br^-/BF_4^-, Cl^-/BF_4^- et NO_3^-/BF_4^- obtenus avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole, l'évolution des températures de transition en fonction de la composition est

non-linéaire, avec des disparités selon la nature de l'anion couplé à BF_4^-. En effet, dans les deux séries avec Br^-/BF_4^- et Cl^-/BF_4^-, nous avons observé une rupture de pente pour des compositions médianes ($x_{Br^-} = 0,4$ et $x_{Cl^-} = 0,5$) avec de part et d'autre une évolution linéaire des températures. La largeur de l'hystérésis est globalement conservée pour l'ensemble des compositions. La série avec NO_3^-/BF_4^- montre une évolution très différente. Lorsque les compositions sont telles que $0 < x_{NO3^-} < 0,6$, les températures évoluent linéairement avec une largeur d'hystérésis proche de celle de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$. Pour des compositions $0,6 < x_{NO3^-} < 1$, les alliages transitent à des températures plus proches de celles de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$, avec un élargissement notable de l'hystérésis. Cette dernière peut atteindre 57 K pour lorsque $x_{NO3^-} = 0,7$. Il est par ailleurs intéressant de noter des différences d'évolution du paramètre ΔT_{80} dans les différences séries. Les alliages obtenus avec les anions halogénés présentent des transitions avec un caractère graduel plus ou moins important : le paramètre ΔT_{80} est compris entre 15 et 30 K pour Br^-/BF_4^- et entre 40 et 70 K pour Cl^-/BF_4^-. D'un autre côté, les alliages de la série d'avec NO_3^-/BF_4^- montre des transitions plus abruptes, les valeurs de ΔT_{80} ont tendance à diminuer avec la composition x_{NO3^-}, elles varient ainsi de 22 à 8 K.

- A propos des alliages d'anions NO_3^-/BF_4^- synthétisés avec les ligands 4-alkyl-1,2,4-triazole (avec alkyl = méthyl, éthyl, propyl), l'évolution des températures en fonction de la composition semble quasi-linéaire et les largeurs des hystérésis sont proches des composés de référence « purs ». Les transitions des alliages présentent un caractère abrupt plus ou moins marqué selon les séries. En effet, les alliages à base de Metrz et Ettrz transitent de façon plus abrupte que les homologues constitués de Prtrz : les valeurs de ΔT_{80} sont comprises entre 5 et 25 K pour les premiers, et entre 45 et 55 K pour les seconds.

Si l'on rapproche maintenant les diverses séries d'alliages d'anions NO_3^-/BF_4^- obtenus avec les ligands NH_2trz et alkyltrz, il est intéressant de noter une divergence dans l'évolution des températures : non-linéaire avec élargissement brutal de la largeur de l'hystérésis pour le ligand NH_2trz et linéaire avec conservation de la largeur de l'hystérésis pour les ligands alkyltrz. La seule différence entre ces deux catégories d'alliages est la nature du substituant porté par le cycle triazole. Ainsi, le comportement singulier observé pour les composés $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ ne serait pas la conséquence de la combinaison des deux anions NO_3^- et BF_4^- mais celle de l'utilisation du 4-amino-1,2,4-triazole. Or, au vu de la structure du $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ résolue récemment[16,17], il semble tout à fait probable que les hydrogènes du groupement amino soient impliqués dans des liaisons de type hydrogène (pour rappel, la distance entre deux azotes de deux groupements amino de deux chaînes adjacentes est de 3,136(9) Å). Sur la base de ce résultat, dans les alliages $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ telles que $x_{NO3^-} > 0,6$, la présence de liaisons hydrogène (probablement entre deux groupements NH_2 de deux chaînes adjacentes et/ou entre les groupements NH_2 et les anions et/ou les molécules d'eau du réseau) pourrait alors améliorer les interactions dans le réseau cristallin. Tout ceci pourrait expliquer l'augmentation de la largeur de l'hystérésis et donc le caractère coopératif plus marqué.

Enfin, ces résultats montrent qu'il est possible, par la voie des alliages, de moduler les températures de transition. Les séries qui semblent les plus adaptées sont celles de formule générale $[Fe(alkyltrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$, dont les températures de transition semblent apparemment évoluer linéairement avec la composition. Il est également possible envisager l'utilisation des autres familles, sur des plages de composition plus restreintes. Le Tableau III.6 compile l'ensemble des séries d'alliages étudiées (alliages d'anion et de ligand Htrz/NH_2trz) et mentionne les plages de composition pour lesquelles on peut espérer moduler les températures de transition. Néanmoins, il convient de rester prudent quant à la possibilité d'adapter les températures de transition « à la demande». Il est en effet nécessaire de compléter cette étude des différentes séries d'alliages en synthétisant toutes les

compositions intermédiaires de façon systématique d'une part et en vérifiant la reproductibilité des synthèses (en termes de composition et de propriétés) d'autre part.

Série	Plage de température ($T_{1/2moy}$ des deux matériaux de référence)	Gamme de composition pour laquelle la modulation des températures est envisageable
$[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$	225 - 340	$0 < x < 1$
$[Fe(NH_2trz)_3](Br)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$	235 - 330	$0,4 < x < 1$
$[Fe(NH_2trz)_3](Cl)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$	235 - 340	$0,4 < x < 1$
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$	250 - 320	$0,5 < x < 1$
$[Fe(Metrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$	250 - 340	$0 < x < 1$
$[Fe(Ettrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$	185 - 230	$0 < x < 1$
$[Fe(Prtrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$	160 - 285	$0 < x < 1$

Tableau III.6 : Récapitulatif des différentes séries d'alliages étudiées

Chapitre III.4. Vers la création de ponts interchaînes

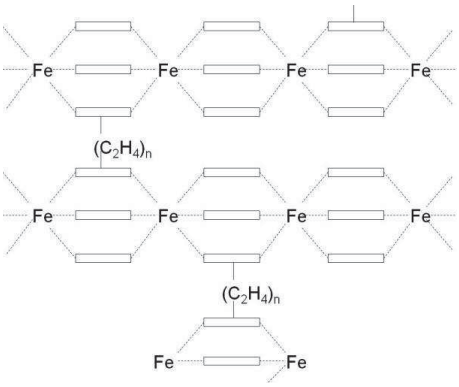
Il est connu que la coopérativité d'un système à transition de spin trouve son origine dans la présence d'interactions fortes entre les centres métalliques. De par sa structure chimique, le ligand 1,2,4-triazole permet d'établir des « ponts » entre les ions Fe(II) *via* les azotes 1 et 2 de l'hétérocycle, ce qui conduit généralement à des matériaux avec des transitions abruptes et/ou des hystérésis.

Différentes stratégies sont connues et ont déjà été utilisées, souvent avec succès, pour renforcer le caractère coopératif de systèmes mononucléaires de Fe(II) : l'introduction de groupements pouvant conduire à des interactions π–π[18] ou à des liaisons hydrogène[19], l'utilisation de molécules « pontantes ».[20,21] Or, cette dernière mène inévitablement à la formation d'un réseau.

Quelques voies ont déjà été explorées pour augmenter le caractère coopératif des polymères de coordination à base de triazole, notamment l'introduction de liaisons hydrogène dans le réseau. A titre d'exemple, les ligands 4-(*n*-hydroxyalkyl)-1,2,4-triazole avaient été utilisés car ils présentent un groupement OH susceptible de former des liaisons hydrogène avec les ligands de la chaîne polymérique adjacente et/ou avec les anions et/ou les molécules d'eau présentes dans les espaces inter-chaînes.

III.4.1. Concept

La stratégie envisagée ici consiste à créer des ponts chimiques entre les chaînes de Fe(II). L'idée est d'essayer de connecter les chaînes de Fe(II) (comme représenté sur la Figure III.30) dans le but d'augmenter la coopérativité, donc d'aboutir à un élargissement de l'hystérésis, sans altérer les propriétés du matériau initial.



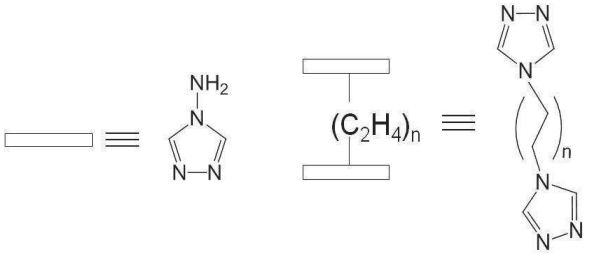


Figure III.30 : Vue schématique du réseau attendu dans le matériau de type $[Fe(NH_2trz)_3](Anion)_2$ dopé avec des molécules dérivées de bis-triazole

Les molécules que nous avons sélectionnées pour connecter les chaînes polymériques sont des molécules dérivées de bis(1,2,4-triazole). Comme leur homologue 4R-1,2,4-triazole, toutes les molécules dérivées des bis-triazoles sont susceptibles de se coordiner à des centres métalliques par les sites N1 et N2 de chacun des hétérocycles (Figure III.31).

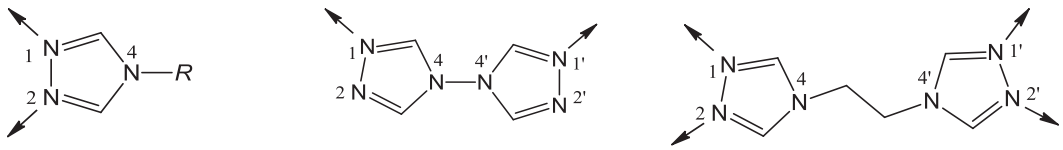


Figure III.31 : Molécules de 4R-1,2,4-triazole, 4,4'-bis(1,2,4-triazole), 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane et leurs sites de coordination actifs

L'utilisation de ces ligands avec des métaux de transition a été décrite par exemple par Vreugdenhil et *coll.*.[22] Ces auteurs ont obtenu, à partir du ligand 4,4'-bis(1,2,4-triazole) en présence de Fe(II), des réseaux bidimensionnels à l'identique du complexe $[Fe(btr)_2(NCS)_2].H_2O$ et/ou du $[Fe(btr)_2(NCSe)_2].H_2O$[22]. Il est à noté que seuls les sites N1 et N1' sont impliqués dans la coordination avec les ions métalliques, en raison probablement de la rigidité du ligand. Les deux hétérocycles sont en effet orientés perpendiculairement et la liaison N-N n'est pas assez flexible pour permettre un changement de conformation lors de la complexation.

Garcia et *coll.*[23] en introduisant un lien flexible (chaîne hydrocarbonée saturée) entre les deux hétérocycles ont obtenu des trimères de Cu(II) $[Cu_3(btre)_5(H_2O)_2](ClO_4)_6.H_2O$ (avec btre = 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane). Ces unités trinucléaires sont liées par des ligands btre qui peuvent être tridentates ou tétradentates conduisant à une structure tridimensionnelle[23]. La Figure III.32 représente une vue de la structure où les unités trinucléaires de Cu sont liées *via* les molécules de btre coordinées par les quatre atomes d'azote disponibles des hétérocycles.

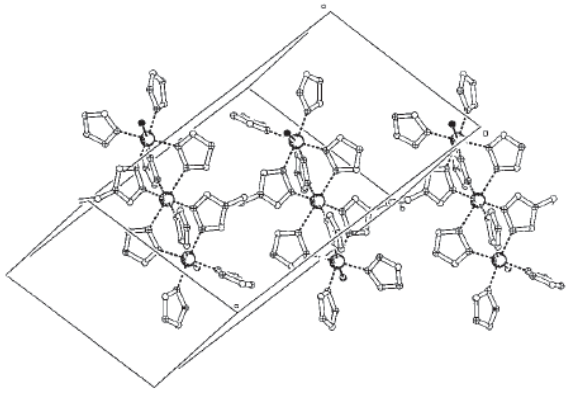


Figure III.32 : Dessin de la structure $[Cu_3(btre)_5(H_2O)_2](ClO_4)_6.H_2O$ obtenu par le logiciel PLUTON : vue de la chaîne (1-11) des unités de Cu trinucléaires liées par les ligands 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane)[23]

Dans la suite de leur étude, Garcia et *coll.*[24] ont montré que l'utilisation du ligand 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane (btre) avec des ions Co(II) et Fe(II) et NCS^- permettait également de former des réseaux bidimensionnels. Les ions métalliques sont alors liés entre eux *via* des ligands bis-triazole monodentate en N1 et N1', comme représenté sur la Figure III.33. Les propriétés magnétiques de ce matériau montrent que les atomes de Fe(II) sont dans l'état HS de 300 K à 14 K, puis présentent des interactions antiferromagnétiques à très basses températures.

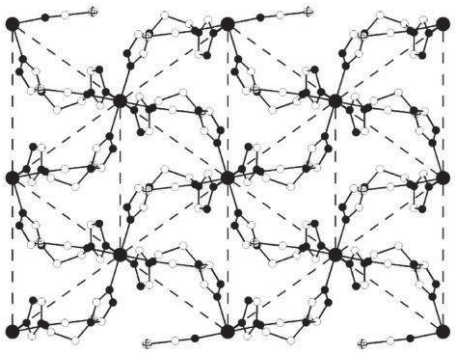


Figure III.33 : Vue du plan formé par des molécules de $[Fe(btre)_2(NCS)_2]$ le long de l'axe *c*. Les petites sphères noires, blanches et ellipsoïdes correspondent respectivement à des atomes d'azote, de carbone et de soufre. Les sphères noires les plus grosses correspondent à des ions Fe(II) [24]

Sur la base de ces quelques exemples, il semble possible d'utiliser de tels dérivés pour assurer la connection entre les chaînes polymériques à base de ligand triazole. Nous avons donc choisi trois ligands bis-triazole : 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane, 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane et 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane. Notre idée est de faire varier la longueur de la chaîne entre les unités

triazole (n = 2, 4 et 8) et d'en étudier l'influence sur les propriétés finales. Nous recherchons notamment si l'un de ces ligands est susceptible de favoriser les connections inter-chaînes. La stratégie que nous avons retenue pour mener à bien cette étude est d'utiliser les ligands bis-triazole comme agents dopants, à savoir dans des quantités variant de ε, 1, et 10 % (la quantité ε correspond à une quantité infime, très inférieure à 1 %). Nous avons fait le choix d'introduire une très faible quantité pour étudier les conséquences sur les propriétés finales. Par contre, l'introduction d'une très faible quantité risque d'être difficile à quantifier au niveau des analyses centésimales. Les composés sélectionnés pour cette étude sont les quatre analogues $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$. Ces complexes présentent des hystérésis respectivement d'environ 15 ; 5 ; 30 et 60 K.

III.4.2. Synthèse et étude des propriétés des matériaux dopés

III.4.2.1. Préparation des matériaux

Les ligands bis-triazoles (éthane, butane et octane) ont été synthétisés selon le protocole décrit par Y. Garcia et *coll*.,[24] et adapté du brevet de Bayer.[14] Ainsi, les différents dérivés sont préparés à partir de formylhydrazide (synthétisé auparavant), d'orthoformiate d'éthyle et de la bis-amine correspondante au bis-triazole désiré.

Les composés dopés en ligand bis-triazole sont préparés de façon similaire aux analogues non dopés, en milieu aqueux. La seule différence est l'addition du bis-triazole à la solution de 4-amino-1,2,4-triazole (dans les proportions ε, 1 et 10 %), avant l'étape d'addition de la solution des ligands à celle du sel de Fe(II).

Les valeurs des analyses centésimales du $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, celles de ses analogues dopés avec 1% des différents bis-triazoles et les valeurs théoriques attendues sont rassemblées dans le Tableau III.7.

		%Fe	%C	%H	%N
Exp.	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ (*NDDC03*)		13,50	2,86	32,25
	Dopé 1% Bis-trz éthane (*NDDC06*)		13,93	2,82	32,62
	Dopé 1% Bis-trz butane (*NDDC22*)		13,99	3,10	32,30
	Dopé 1% Bis-trz octane (*NDDC36*)		14,18	2,89	31,55
Théorique	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$	11,94	15,40	2,59	35,92
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.H_2O$	11,49	14,83	2,90	34,59
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2H_2O$	11,08	14,30	3,20	33,35
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	10,89	14,05	3,34	32,77
	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O$	**10,70**	**13,81**	**3,48**	**32,20**
	Dopé 1% Bis-trz éthane	11,87	15,63	2,60	35,92
	Dopé 1% Bis-trz éthane. H_2O	11,44	15,05	2,91	34,59
	Dopé 1% Bis-trz éthane.$2H_2O$	11,03	14,52	3,21	33,36
	Dopé 1% Bis-trz éthane.$3H_2O$	**10,65**	**14,02**	**3,48**	**32,22**
	Dopé 1% Bis-trz butane	11,85	15,75	2,62	35,85
	Dopé 1% Bis-trz butane.H_2O	11,42	15,17	2,93	34,53
	Dopé 1% Bis-trz butane.$2H_2O$	11,01	14,64	3,23	33,31
	Dopé 1% Bis-trz butane.$3H_2O$	**10,63**	**14,13**	**3,50**	**32,16**
	Dopé 1% Bis-trz octane	11,81	16,00	2,66	35,73
	Dopé 1% Bis-trz octane.H_2O	11,38	15,42	2,97	34,41
	Dopé 1% Bis-trz octane.$2H_2O$	10,97	14,87	3,28	33,20
	Dopé 1% Bis-trz octane.$3H_2O$	**10,60**	**14,36**	**3,54**	**32,06**

Tableau III.7 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ et de ses analogues dopés à 1 % en bis-triazole éthane, bis-triazole butane et bis-triazole octane

Les valeurs du pourcentage en C ont tendance à augmenter avec la longueur de la chaîne du bis-triazole, alors que la valeur en azote a tendance à diminuer. La valeur du pourcentage en H, quant à elle, diffère peu d'un composé à l'autre. En conclusion, ces analyses centésimales varient peu et il est difficile de prouver avec certitude l'insertion de ligand « pontant ».

III.4.2.2. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ dopés en bis-triazole

L'ensemble des valeurs issues des mesures du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ et des différents analogues « dopés » à ε, 1 et 10 % avec les divers bis-triazoles est rassemblé dans le Tableau III.8. La Figure III.34.a présente, à titre d'illustration, les propriétés obtenues pour le dopage au 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane. Globalement, l'hystérésis de 14 K obtenue pour le composé initial (entre 305 et 319 K), devient plus étroite dès l'introduction d'une quantité, même faible, de dérivé bis-triazole. L'effet du dopage, visible dès ε%, s'accentue avec 1 % d'agent dopant jusqu'à la disparition totale de l'hystérésis et de la transition de spin pour 10 % de bis-triazole introduit. Ce type de comportement a été retrouvé pour l'ensemble des composés.

Bis triazole	Pourcentage introduit	Lot	$T_{1/2\uparrow1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	ΔT (K)	Solvant
-	-	*NDDC03*	331 /15	305 /19	319 /18	14	H_2O
éthane	ε	*NDDC07*	329 / 19	305 / 19	319 / 21	14	H_2O
	1 %	*NDDC06*	337 / 37	312 / 32	322 / 28	10	H_2O
	10 %	*NDDC05*	332 / 52	308 / 41	312 / 37	4	H_2O
butane	ε	*NDDC23*	328 / 15	305 /18	317 / 20	12	H_2O
	1 %	*NDDC22*	322 /30	307 / 23	316 / 21	9	H_2O
	10 %	*NDDC21*	343 / 38 (approx.)	-/ -	-/ -		H_2O
octane	ε	*NDDC37*	325 / 23	307 / 25	316 / 21	9	H_2O
	1%	*NDDC36*	323 / 28	305 / 26	313 / 22	8	H_2O

Tableau III.8 : Températures de transition déduites des mesures de réflectivité pour les composés de la série $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ « dopés » en dérivés de bis-triazoles. Afin de faciliter la comparaison, seules les valeurs de $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ du cycle stabilisé (dernier cycle) ont été prises en compte.

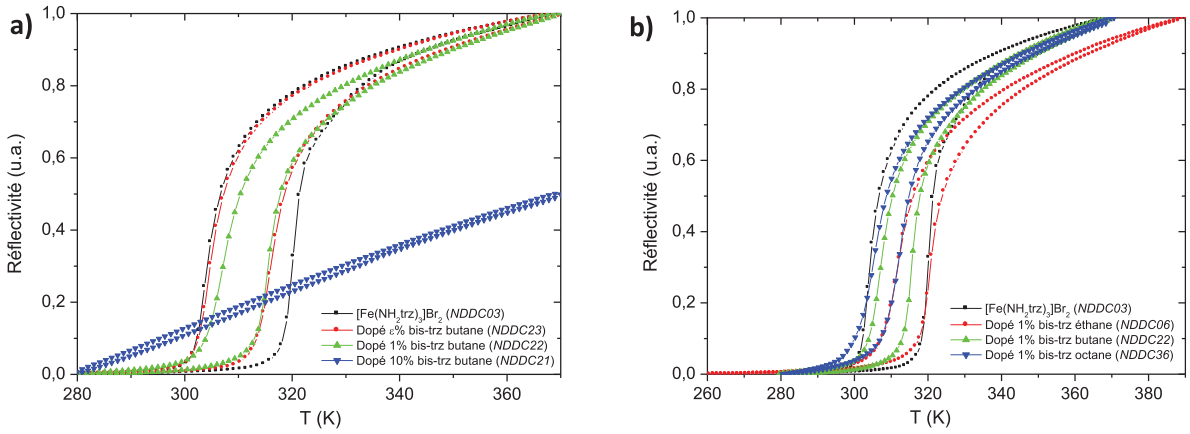


Figure III.34 : **a)** Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ et de ses analogues « dopés » à ε ,1 et 10 % en 1,4-bis(1,2,4-triazolyl)butane ; **b)** Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ et de ses analogues dopés à 1 % de 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane, 1 % en 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane, 1 % en 1,8-bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane. Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.

Si l'on considère les matériaux dopés à 1 % en bis-triazole (Figure III.34.b), les transitions sont dans tous les cas plus graduelles que le matériau initial et l'hystérésis devient de plus en plus étroite au

fur et à mesure que la chaîne carbonée est longue. Elle passe de 14 K pour le matériau de référence à 8 K pour celui avec 1 % en 1,8-bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane.

III.4.2.3. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ dopés en bis-triazole

Les propriétés des divers matériaux à base de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ dopés à 1% avec les dérivés bis-triazole éthane, bis-triazole butane et bis-triazole octane sont rassemblées sur la Figure III.35. Clairement, pour la série de composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ dopés à 1%, l'évolution des propriétés montre que plus le bis-triazole utilisé a une chaîne carbonée longue, plus les propriétés du composé initial sont affectées par le dopage, allant vers une diminution de la coopérativité au sein du matériau.

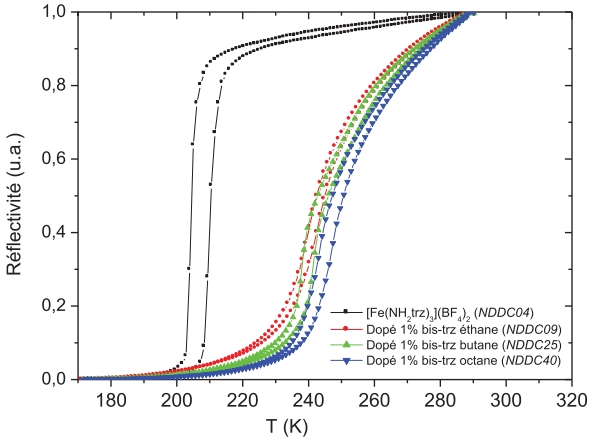


Figure III.35 : Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et de ses analogues dopés à 1 % de 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane, 1 % en 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane, 1 % en 1,8-bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane. Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.

Le Tableau III.9 réunit l'ensemble des données des mesures de réflectivité. D'un point de vue général, les valeurs présentes dans le tableau révèlent une nette différence entre les propriétés du matériau initial et des composés dopés, notamment pour les températures de transition. En effet, si l'on prend en compte les $T_{1/2\uparrow}$, nous pouvons observer un décalage de 25 à 40 K des températures de transition vers les hautes températures, notable dès les très faibles taux de dopage. Par contre, on constate une augmentation des valeurs de ΔT_{80} des composés par rapport à celles du composé initial et la quasi-disparition de la transition pour les composés « dopés » à 10 %. Les largeurs d'hystérésis ne sont, quant à elles, pas affectées par le dopage.

Bis triazole	Pourcentage introduit	Lot	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT(K)	Solvant
-	-	*NDDC04*	205 / 4	211 / 4	6	H_2O
éthane	ε	*NDDC10*	241 / 24	246 / 22	5	H_2O
	1 %	*NDDC09*	242 / 31	245 / 36	3	H_2O
	10 %	*NDDC08*	227 / 61	236 / 60	9	H_2O
butane	ε	*NDDC26*	242 / 19	247 / 19	5	H_2O
	1%	*NDDC25*	242 / 24	246 / 24	4	H_2O
	10 %	*NDDC24*	235 / 53	240 / 51	6	H_2O
octane	ε	*NDDC41*	240 / 19	248 / 17	8	H_2O
	1 %	*NDDC40*	247 / 25	250 / 24	3	H_2O

Tableau III.9 : Températures de transition déduites des mesures de réflectivité pour les composés de la série $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ « dopés » en dérivés de bis-triazoles. Afin de faciliter la comparaison, seules les valeurs de $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ du cycle stabilisé (dernier cycle) ont été prises en compte.

III.4.2.4. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ dopés en bis-triazole

La Figure III.36 compare, à titre d'illustration, les courbes obtenues pour les composés dopés à 1% avec des bis-triazole de longueur de chaîne différente. Nous pouvons noter la conservation de l'effet mémoire du composé initial, avec une légère perte du caractère abrupt.

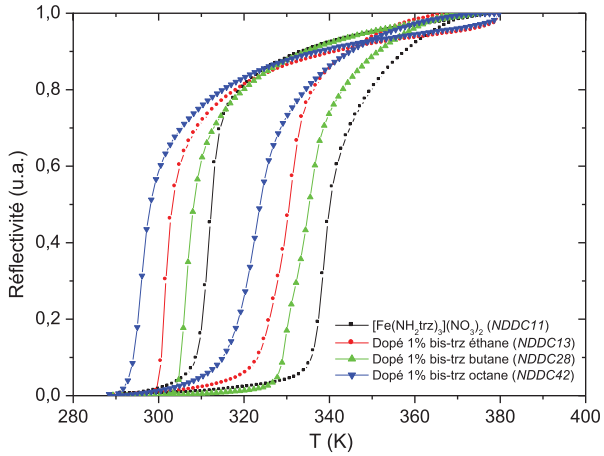


Figure III.36 : Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ et de ses analogues dopés à 1 % de 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane, 1 % en 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane, 1 % en 1,8- bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane. Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.

Le Tableau III.10 rassemble les caractéristiques des propriétés optiques de la série à base de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$. Le composé initial, $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ présente des transitions assez abruptes (ΔT_{80} < 15 K), avec la présence d'une hystérésis d'une trentaine de kelvins centrée à 326 K. Nous pouvons noter que quel que soit le bis-triazole utilisé, les températures de transition des composés dopés à ε et 1 % sont décalées de 1 à 17 K vers des valeurs plus basses tandis que celles des composés « dopés » à 10 % sont nettement inférieures (de 20 à 30 K). Le caractère abrupt est globalement conservé lorsque l'on utilise de faibles dopages de bis-triazole à chaîne carbonée courte. Par contre, il est fortement affecté par de forts taux de dopage et/ou lorsque le bis-triazole possède des chaînes carbonées longues.

Bis triazole	Pourcentage introduit	Lot	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80}(K)	ΔT(K)	Solvant
-	-	*NDDC11*	346 / 10	313 /10	340 / 13	27	H_2O
éthane	ε	*NDDC14*	346 / 11	310 / 11	339 / 13	29	H_2O
	1 %	*NDDC13*	344 / 14	303 / 18	331 / 11	28	H_2O
	10 %	*NDDC12*	324 / 25 (approx.)	300 / 32 (approx.)	303 / 27 (approx.)	3	H_2O
butane	ε	*NDDC29*	348 / 17	304 / 24	332 / 19	28	H_2O
	1 %	*NDDC28*	349 / 20	308 / 17	336 / 14	28	H_2O
	10 %	*NDDC27*	324 / 24 (approx.)	312 / 26 (approx)	317 / 25 (approx.)	5	H_2O
octane	ε	*NDDC43*	347 / 15	302 /19	333 / 19	31	H_2O
	1 %	*NDDC42*	343 / 15	299 /22	323 /16	24	H_2O

Tableau III.10 : Températures de transition déduites des mesures de réflectivité pour les composés de la série $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$ « dopés » en dérivés de bis-triazoles. Afin de faciliter la comparaison, seules les valeurs de $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ du cycle stabilisé (dernier cycle) ont été prises en compte.

III.4.2.5. Complexes $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ dopés en bis-triazole

Les caractéristiques des transitions obtenues avec les différents composés dérivés du $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ sont réunies dans le Tableau III.11. De façon générale, l'utilisation de molécules de bis-triazole comme agents dopants a des conséquences très nettes sur les propriétés, à

la fois sur la largeur de l'hystérésis et sur les pentes des transitions. En effet, les hystérésis observées pour les composés dopés (même à de petits pourcentages) sont plus étroites que celle du composé de départ. Elles restent globalement centrées au-dessus de la température ambiante (au-dessus de 295 K). La première montée en température laisse, quant à elle, toujours apparaître une transition comprise entre 326 et 344 K, c'est-à-dire 6 à 34 K au-dessus de la température de transition $T_{1/2\uparrow}$.

Bis triazole	Pourcentage introduit	Lot	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	ΔT (K)	Solvant
-	-	*NDDC15*	344 / 2	282 / 9	336 / 4	54	H_2O
éthane	ε	*NDDC18*	340 / 25	296 / 35	331 / 30	35	H_2O
	1 %	*NDDC17*	341 / 25	283 / 21	335 / 18	52	H_2O
	10 %	*NDDC16*	326 / 35	297 / 47	312 / 41	15	H_2O
butane	ε	*NDDC32*	338 / 6	286 / 20	304 / 26	18	H_2O
	1 %	*NDDC31*	343 / 17	305 / 38	314 / 33	9	H_2O
	10 %	*NDDC30*	343 / 35	318 / 49	322 / 47	4	H_2O
octane	ε	*NDDC39*	344 / 3	283 / 16	332 / 5	49	H_2O
	1 %	*NDDC38*	336 / 16	294 / 27	316 / 16	22	H_2O

Tableau III.11 : Températures de transition déduites des mesures de réflectivité pour les composés de la série $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ « dopés » en dérivés de bis-triazoles. Afin de faciliter la comparaison, seules les valeurs de $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ du cycle stabilisé (dernier cycle) ont été prises en compte.

La Figure III.37 représente les propriétés de quelques composés de la série $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ dopés en ligand bis-triazole. Les courbes de la Figure III.37.a illustrent l'effet de la longueur de la chaîne du bis-triazole mis en jeu sur les propriétés des matériaux synthétisés. L'hystérésis la plus large observée pour ces composés dopés est celle obtenue avec le 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane, où l'effet du dopage est le moins visible. Pour les deux autres composés de la série, le dopage provoque une diminution de l'effet mémoire et des transitions avec un caractère graduel très marqué. Si l'on regarde précisément le cas de ce dérivé bis-triazole éthane, la Figure III.37.c rassemble les courbes des produits à différents taux de dopage et révèle l'évolution des propriétés en fonction du taux de bis-triazole introduit. Ainsi, il apparaît que plus le pourcentage de ligand dopant augmente, plus les propriétés de transition de spin sont affectées, avec une diminution notable de la largeur d'hystérésis et du caractère abrupt de la transition.

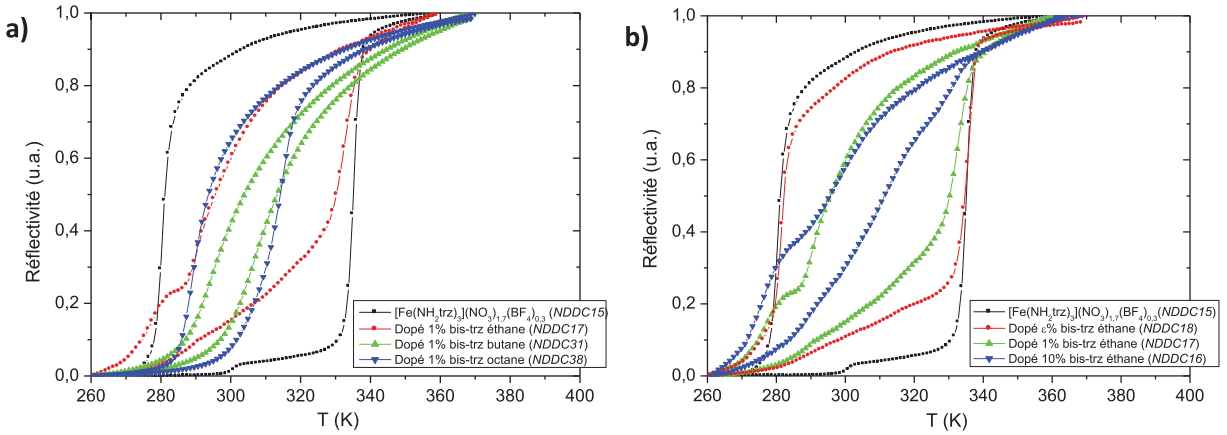


Figure III.37 : **a)** Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ (*NDDC15*) et de ses analogues dopés à 1 % en 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane (*NDDC17*), 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane (*NDDC31*), 1,8-bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane (*NDDC38*) ; **b)** Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ (*NDDC15*) et de ses analogues dopés à différents pourcentages de 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane : ε % (*NDDC18*), 1 % (*NDDC17*), 10 % (*NDDC16*). Par souci de clarté, seuls les cycles stabilisés sont représentés.

III.4.3. Discussion

L'objectif de ce chapitre était d'essayer d'augmenter le caractère coopératif des matériaux polymériques à base de triazole en ajoutant des ligands pontants sous forme d'agents dopants. Pour cela, une nouvelle voie a été testée : relier les chaînes polymériques par des ponts moléculaires afin de renforcer les interactions entre les centres métalliques de deux chaînes voisines. Les dérivés de bis-triazoles nous ont semblé être de bons candidats en raison de leurs potentialités de coordination comme ligand tétradentate. Ils ont été utilisés comme « agent dopant » lors des synthèses de différents complexes à base de 4-amino-1,2,4-triazole et d'anion Br^-, BF_4^- et NO_3^-. L'influence du dopage sur le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$ a également été examinée.

De façon générale, l'ajout des molécules de bis-triazole au cours de la synthèse provoque une modification des propriétés, notable dès les faibles quantités de bis-triazole mis en œuvre. Cependant, l'effet du dopage en bis-triazole sur les propriétés est contraire à celui qui avait été escompté.

Concernant les températures de transition, excepté dans le cas de l'alliage NO_3^-/BF_4^-, celles-ci sont souvent décalées pour les composés dopés, soit vers des valeurs inférieures (pour les analogues à base de Br^- et de NO_3^-) ou très supérieures (pour l'analogue à base de BF_4^-). Par ailleurs, les transitions des composés dopés sont souvent plus graduelles que leurs homologues non dopés avec quelques disparités. Si l'on considère les dopages à 1 %, les valeurs de ΔT_{80} augmentent nettement pour les composés à base d'anion BF_4^- (de 4 à 36 K) ou les alliages (de 4 à 38 K) ; cette évolution est moins marquée dans le cas des polymères à base d'anion Br^- (de 18 à 32 K) ou NO_3^- (de 10 à 22 K).

Pour chaque série de complexes étudiée, il résulte un effet « négatif » du dopage sur les propriétés des complexes, à savoir une augmentation du caractère graduel de la transition de spin pour les dopages importants. Ceci est d'autant plus visible que le bis-triazole mis en œuvre a une chaîne carbonée longue, et que la quantité introduite lors de la synthèse est importante.

Pour expliquer de tels résultats, l'une des hypothèses est que les dérivés bis-triazoles (monodentate ou bidentate) en se coordinant à des ions Fe(II) des polymères adjacents forment bien des ponts moléculaires, mais contribuent à diminuer les interactions interchaîne. La diminution du caractère coopératif serait ainsi due à la nature de ces « ponts » chimiques : les chaînes hydrocarbonées saturées entre les deux hétérocycles ne permettraient pas de renforcer les interactions interchaînes. Ceci est en accord avec les résultats observés à savoir que cet effet augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Une autre hypothèse est que la réactivité de complexation du Fe(II) vis-à-vis des ligands 4-amino-1,2,4-triazole est supérieure à celle des dérivés de bis-triazole. Dans ce cas, les ligands bis-triazole peuvent ne pas être coordinés aux atomes de Fe(II). Ils peuvent s'intercaler entre les chaînes de Fe(II) et en provoquer l'éloignement en jouant ainsi un rôle d' « intercalant ». Ils conduiraient ainsi à une diminution des interactions inter-chaînes à longue distance dans le matériau et donc à une perte de la coopérativité.

Enfin, nous ne devons pas exclure l'hypothèse de la différence de réactivité entre deux cycles triazolyl et/ou la coordination partielle d'un des deux azotes du bis-triazole. Dans ce cas, la chaîne hydrocarbonée aura tendance à se placer dans l'espace interchaîne et à éloigner les chaînes de Fe(II).

Chapitre III.5. Conclusion

De façon générale, la transition de spin peut être caractérisée du point de vue de la valeur de la température à laquelle a lieu le changement d'état de spin, mais également du caractère abrupt (ou pas) de la transition, voire de la présence d'une hystérésis. De nombreuses études ont déjà été consacrées à la compréhension des paramètres permettant d'obtenir un système coopératif.[11,20,25,26] Cette problématique, d'un caractère fondamental au premier abord, présente également un grand intérêt pour les applications. En effet, connaître les paramètres permettant d'augmenter (ou diminuer le caractère abrupt) et/ou d'élargir (ou supprimer l'hystérésis) représente un enjeu d'envergure si l'on envisage la création de nouveaux indicateurs de température (précis au degré près) ou autres dispositifs à effet mémoire. Or, certains matériaux moléculaires à transition de spin, dérivés des réseaux de Hoffman, sont connus pour présenter de larges hystérésis (jusqu'à 40 K) avec des transitions abruptes. Ces composés sont constitués de réseaux 2D[27] ou 3D.[20] Dans le contexte des matériaux à large hystérésis, les dérivés à base de 4R-1,2,4-triazole sont également très intéressants.[11,28] Des hystérésis relativement larges (supérieures à 40 K) ont été observées pour le composé $[Fe(Htrz)(trz)_2](BF_4)$, dans lequel le ligand *1H*-1,2,4-triazole présente un caractère anionique[28]. D'autres composés à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole, impliquant par exemple les anions BF_4^- et NO_3^-, ont également été décrits.[11] Dans ce cas, le composé résulte d'un alliage moléculaire de deux anions pour un même ligand.

Dans cette partie, nous avons étudié la synthèse et les propriétés de matériaux sur la base d'alliages de ligands, d'anions ou de dopage de ligands pontants. Dans les Chapitres III.2. et III.3., nous avons exploré deux voies : d'une part en créant des complexes « ligand mixte » (combinaison de deux ligands 4R-1,2,4-triazole (où R : -H, $-NH_2$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$) avec un même anion), d'autre part en préparant des complexes « anion mixte » (combinaison de deux anions (parmi lesquels Cl^-, Br^-, BF_4^-, NO_3^-) pour un même ligand). Au travers de l'ensemble des résultats, nous avons constaté qu'il est possible de former des alliages à partir des différents ligands et/ou anions que nous avons choisis. Les propriétés des différents matériaux synthétisés dans ces séries montrent en effet des transitions en une étape. Nous avons également constaté en particulier, dans les différentes séries de complexes «anion mixte» BF_4^-/Br^-, BF_4^-/Cl^- et BF_4^-/NO_3^- à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole et de 4-méthyl-1,2,4-triazole, des évolutions des propriétés (en particulier $T_{1/2}$) en fonction de la composition différentes d'une famille à l'autre. En effet, pour les combinaisons BF_4^-/Br^- et BF_4^-/Cl^-, les températures évoluent assez linéairement avec une rupture de pente autour de $x = 0,5$. En revanche, les valeurs de $T_{1/2}$ des matériaux obtenus par association des deux anions BF_4^- et NO_3^- présentent une divergence en fonction de la composition avec l'apparition d'un élargissement notable de l'hystérésis sur une certaine plage de valeur de x.

Afin de parfaire l'interprétation des propriétés, ces observations devraient être rapprochées des données cristallographiques. Cependant, rappelons qu'à ce jour, une dizaine de structures de polymère 1D de type $[Fe(Rtrz)_3]X_n$ ont été obtenues par diffraction sur monocristal[16,17] et sur poudre.[17,29] Elles font l'objet d'un travail de thèse parallèle et contemporain.[17] La compréhension des propriétés structurales de ces matériaux en est à ses balbutiements. Certains des résultats structuraux obtenus récemment l'ont été grâce aux efforts de synthèse réalisés dans ce travail. Un résumé des paramètres de maille connus et déterminés de façon fiable pour les matériaux de type $[Fe(Rtrz)_3]X_n$ est présenté dans le Tableau III.12. Toutefois, ces données sont obtenues à partir de lots différents de ceux présentés dans cette partie du manuscrit. Il conviendrait de réaliser maintenant une étude plus

approfondie. Notons par ailleurs que les complexes polymériques 1D de type $[Fe(Rtrz)_3]A_n$ présentent souvent des diffractogrammes avec des intensités de diffraction faibles et/ou un faible taux de cristallisation. De surcroît, comme nous l'avons montré dans la Partie II, ces composés sont sensibles au phénomène d'hydratation/déshydratation, avec un impact au niveau structural.[17] Enfin, les poudres de ces matériaux sont souvent constituées de plusieurs phases cristallographiques. Tout ceci rend l'exploitation particulièrement délicate.

L'analyse des structures cristallines a permis de montrer que pour les composés adoptant une maille trigonale/hexagonale (a = b, α = β = 90°, γ = 120°), le paramètre de maille c correspond à la distance intrachaîne Fe-Fe-Fe (le long des chaînes polymériques) et permet ainsi de déduire l'état de spin des centres Fe(II),[17,29] même si bien sûr c'est l'examen des distances Fe-N qui a conduit à ces conclusions. Ainsi, un paramètre de maille c de l'ordre de 7,7 Å correspond à un état HS alors qu'il se contracte autour de 7,3 Å dans l'état BS. Au regard des quelques résultats présentés dans le Tableau III.12, il apparaît que les complexes contenant les anions Br^-, Cl^- et NO_3^- et $(BF_4)(SiF_6)$ adoptent tous une métrique de maille cristalline similaire. De plus, ils sont tous dans l'état BS à température ambiante (valeurs du paramètre c voisines de 7,3 Å). En se basant sur cette seule observation, et au regard de leur proximité structurale, en première approche, la formation de complexes « anion mixte » semble plausible, sans être certaine bien évidemment, la proximité des phases structurales étant une condition nécessaire mais non suffisante. Par ailleurs, la progression linéaire des valeurs de $T_{1/2}$ avec la composition *x* n'est quant à elle *a priori* pas incompatible avec ces observations. Cependant, dans le cas des anions BF_4^- et NO_3^-, les arrangements cristallins adoptent des groupes d'espace différents ce qui pourrait expliquer le comportement non linéaire du diagramme de composition. A cet égard, l'alliage de composition théorique $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_{0,3}(NO_3)_{1,7}$ est l'un des rares à donner un diffractogramme de très bonne qualité. A titre d'exemple, la Figure III.38.a représente le diffractogramme sur poudre du lot *NDCM204*, et révèle que les pics sont relativement bien définis. Son exploitation a conduit au même type de maille que les composés purs, suggérant ainsi que l'agencement des chaînes est identique à ses homologues purs (Figure III.38.b). Cette proximité semble ainsi montrer la faisabilité de ce complexe « anion mixte ».[11]

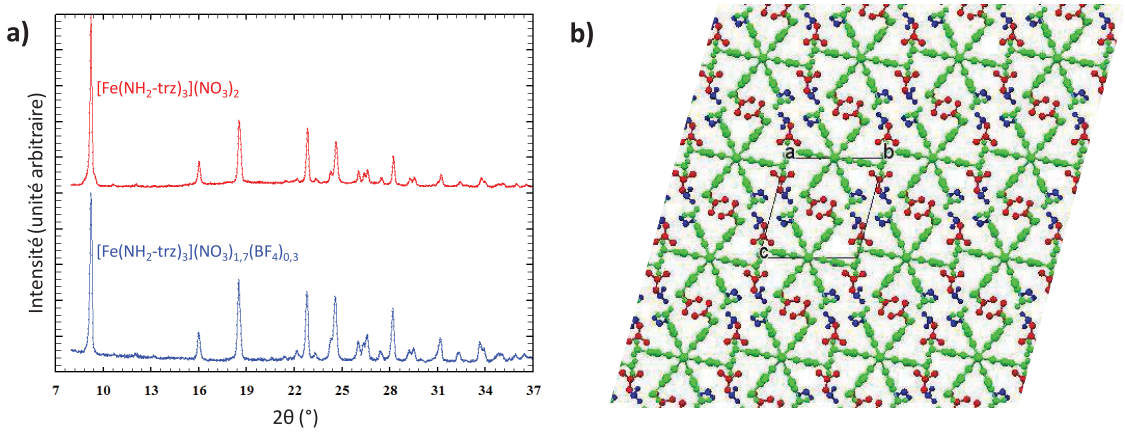


Figure III.38 : **a)** Diffractogrammes de : (*haut*) Composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ (*lot NDCM647*) et (*bas*) Composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}$ (*lot NDCM204*) ; **b)** Représentation de l'empilement cristallographique du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$ selon l'axe *a.* (Les chaînes sont représentées en vert, les anions NO_3^- en rouge et les molécules d'eau en bleu)[17]

Cette démarche doit être poursuivie. Il est encore prématuré de pouvoir affirmer la formation d'alliages à partir des seules données cristallographiques de chacun des complexes « purs » / « de référence ». Seules des déterminations structurales complètes et systématiques par diffraction des rayons X de toutes les compositions des complexes « anion mixte », synthétisées dans les mêmes

conditions, conduiraient à des informations essentielles pour interpréter les propriétés de façon définitive. Il s'agit là d'un travail ardu et de longue haleine qui dépasse le cadre de l'étude présentée ici.

Composé	Lot	Type éch.	ES	$T_{exp.}$ (K)	Groupe espace	Système cristallin	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å^3)
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$	*JFLM59*	Poudre	BS	150	P 6_3/m	hexagonal	19,355(5)	19,355(9)	7,355(2)	90	90	120	2386,2(2)
			HS	300	P 6_3/m	hexagonal	19,6439(4)	19,6439(4)	7,7265(2)				2582,06(9)
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$	*NDCM647*	Poudre	BS	300	P -3	trigonal	19,2454(5)	19,2454(5)	7,3243(2)				2349,4(1)
$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$	*JFCE213*	Poudre	BS	300	*en cours*	*en cours*	19,475(2)	19,475(2)	7,3697(6)				2420,8(4)
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$	*NDCM473*	Poudre	BS	300	*en cours*	*en cours*	19,653(2)	19,653(2)	7.371(1)				2465,7(6)
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)(SiF_6)_{0,5}$	*ND69W*	Monocr.	BS	120-300	P 6_3/m	hexagonal	19,2382(9)	19,2382(9)	7,3367(4)				2351,6(2)
			HS	340	P 6_3/m	hexagonal	19,4667(10)	19,4667(10)	7,7115(5)				2530,8(2)
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_{0,3}(NO_3)_{1,7}$	*NDCM204*	Poudre	BS	300	P -3	trigonal	19,237(2)	19,237(2)	7.3471(5)				2354,6(3)
$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	*JFCE204*	Poudre	BS	300	Pnma	orthorhombique	17,3100(9)	7,3495(4)	9,2149(5)	90	90	90	1172,3(2)
			HS	420		orthorhombique	17,5134(8)	7,8092(4)	9,5732(5)	90	90	90	1309,3(1)
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$	ND55	Monocr.	BS	120-300	P -1	triclinique	7,3358(5)	10,7242(13)	11,3244(11)	103,762(9)	98,035(7)	95,808(8)	848,41(14)
			HS	370		triclinique	7,811(3)	10,639(5)	11,063(15)	108,80(12)	109,73(8)	97,76(7)	787,9(16)

Tableau III.12 : Tableau récapitulatif des données cristallographiques choisies et obtenues pour des complexes polymériques à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole et de 4*H*-1,2,4-triazole. Ces résultats sont issus de déterminations structurales complètes par diffraction des rayons X obtenues lors de la thèse d'Arnaud Grosjean[16,17,29]

En résumé, la méthode des alliages (ligand et/ou anion) semble être une bonne méthode pour accéder à de nouveaux matériaux et permettre de moduler les propriétés par rapport à celles des matériaux contenant un seul ligand ou un seul anion. L'une des limites à cette approche concerne toutefois la diminution du caractère abrupt. Les matériaux dopés présentent souvent des transitions avec un caractère abrupt moins marqué. Le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ (avec $0,7 < x_{NO3^-\ introduit} < 0,9$ selon les conditions de synthèse) démontre à l'opposé une augmentation importante de la largeur de l'hystérésis à 60 K et des transitions très abruptes. Enfin, la voie des ligands pontants conduit à des matériaux dont les propriétés sont différentes par rapport à celles des matériaux de référence.

Tout ceci démontre que ce travail doit être poursuivi. Il est évident que l'insertion des dopants et/ou des ligands bis-triazole dans le matériau modifie les propriétés. A nous à terme d'en comprendre les mécanismes pour élaborer des matériaux à propriétés optimisées.

Bibliographie

[1] a) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*., **1996**, *354*, 359-379 ; b) O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 3199-3205

[2] G. A. Renovitch, W. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc*., **1967**, *89*, 6377-6378

[3] P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, *Inorg. Chem*., **1982**, *21*, 3429-3433

[4] J. Jeftić, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, *57(11)*, 1743-1750

[5] J.-P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem*., **1994**, *33*, 2617-2623

[6] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *J. of Struct. Chem.*, **1993**, *34(6)*, 960-965

[7] a) Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, L. G. Lavrenova, V. A. Drebushchak, N. G. Yudina, *J. of Struct. Chem.*, **1997**, *38(4)*, 578-584 ; b) V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, S. A. Gromilov, *J. of Struct. Chem.*, **1997**, *38(4)*, 585-595

[8] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115(21)*, 9810-9811

[9] O. G. Shakirova, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, V. L. Varand, T. A. Krieger, S. L. Larionov, *J. of Struct. Chem.*, **2000**, *41(5)*, 790-797

[10] O. G. Shakirova, M. Grunert, D. Y. Naumov, F. Gütlich, L. G. Lavrenova, *J. of Struct. Chem.*, **2010**, *51(1), 45-52*

[11] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44-48

[12] O. Roubeau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem*., **2001**, *25*, 144-150

[13] L. G. Lavrenova, E. V. Kirillova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. of Coord. Chem.*, **2001**, *27(1)*, 51-56

[14] H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. Von Meyer, US Patent, 3 821 376, **1974**

[15] M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. of Coord. Chem.*, **2004**, *30(4)*, 284-290

[16] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun*., **2011**, *47*, 12382-12834

[17] A. Grosjean, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multi-échelles*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2013**

[18] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *234*, 97-128

[19] T. Büchen, P. Gütlich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1134-1138

[20] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J.A. Real, *Top. Curr. Chem*., **2004**, 233, 229-257

[21] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2008**, *47*, 10098-10101

[22] a) W. Vreugdenhil, S. Gorter, J. G. Haasnoot, J. Reedjik, *Polyhedron*, **1985**, *4*, 1769-1775 ; W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, A. G. de Graaf, J. G. Haasnoot, J. Reedjik, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembovitch *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2971-2979 ; b) A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Darke, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3167-3174

[23] Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 307-314

[24] Y. Garcia, G. Bravic, C. Gieck, D. Chasseau, W. Tremel, P. Gütlich, *Inorg. Chem*., **2005**, 44, 9723-9730

[25] a) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, *35(4)*, 555-570 ; b) K. Boukheddaden, S. Miyashita, M. Nishino, *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 094112

[26] a) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater*., **1992**, *4(11)*, 718-728 ; b) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2024-2054

[27] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119-121

[28] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater*., **1994**, *6*, 1404-1412

[29] A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieig, S. Pechev, E. Lebraud, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2013**, 796-802

Partie IV : Etude de l'influence des paramètres de synthèse pour quelques matériaux polymériques de Fe(II) à base de triazole

Chapitre IV.1. Contexte de l'étude

IV.1.1. Quelques rappels bibliographiques : la prise en compte des conditions de synthèse

Depuis leur première description en 1977,[1] les composés polymériques à transition de spin à base de triazole ont fait l'objet de nombreuses publications.[2,3,4,5] D'importants efforts ont été dédiés à l'enrichissement de la famille en jouant sur la nature des réactifs mis en œuvre (ligand triazole et modification du groupement en position 4, anion). Il a été ainsi possible d'élaborer des matériaux avec des transitions allant de 100-110 K (pour le complexe $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2$)[6] à plus de 350-380 K (pour le complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$)[1,7,8,9]. Cependant, très peu d'articles mentionnent l'effet des conditions opératoires de la synthèse sur la composition des matériaux et/ou sur les propriétés. Les principales publications[2,10,11] dédiées à ce type d'étude concernent principalement les polymères à base de 1*H*-1,2,4-triazole et de 4-amino-1,2,4-triazole. A titre d'illustration, le Tableau IV.1 rassemble quelques uns des produits synthétisés, pour lesquels les protocoles expérimentaux ont suffisamment bien été décrits pour permettre de les comparer. Nous n'avons pris en compte que les composés obtenus par mélange direct entre une solution de sel de Fe(II) commercial et celle de ligand. En effet, de nombreux articles décrivent des composés obtenus à partir d'un sel de Fe(II) qui a été préalablement formé par échange d'anion. Bien que cette étape soit souvent nécessaire, elle est source d'incertitude sur la composition, dans le cas où l'échange ne serait pas total.

Reprenons brièvement chacun des matériaux présentés dans le Tableau IV.1 en examinant les conditions de synthèse et les propriétés des composés rapportées.

- Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ a été étudié à plusieurs reprises. Sugiyarto et *coll.*[8] rapportent en 1994 les propriétés de divers lots obtenus à partir de deux méthodes de synthèse différentes. La première consiste à complexer le chlorure de Fe(II) avec un excès de 1*H*-1,2,4-triazole (1 : 6) dans l'eau, puis à réaliser un échange d'anion avec le sel de sodium ou d'ammonium. La deuxième méthode de synthèse comporte une seule étape : le mélange du $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ avec le ligand en excès (1 : 6) en milieu éthanolique. Le premier mode opératoire mène à des matériaux avec des transitions comprises entre 341-351 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 371-385 K pour $T_{1/2\uparrow}$ avec une hystérésis comprise entre 20 et 34 K. Le second procédé conduit à des transitions à 346-349 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 378-380 K pour $T_{1/2\uparrow}$ avec une hystérésis thermique de 32 à 42 K. Il s'avère que seules les propriétés du second protocole sont similaires aux résultats antérieurs décrits par Haasnoot[1].
Simultanément, Kröber et *coll.*[9] rapportent également les propriétés de ce complexe synthétisé avec trois protocoles proches. Il est observé qu'avec une synthèse en milieu éthanol/eau, le matériau présente des transitions à 345 K et 385 K, tandis qu'avec le méthanol, le composé transite vers 320 K et 340 K et est fortement dépendant du lot de synthèse. La mise en œuvre de solutions méthanoliques moins concentrées conduit à un complexe de composition $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$ qui présente une transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ apparaissant vers 440 K. La phase α transite à 323 K / 345 K et β à 276 K / 282 K. Cet exemple démontre clairement que le rapport métal/ligand, la nature du solvant, la concentration sont des paramètres expérimentaux cruciaux.

- Dans le cas de $[Fe(Htrz)_2(trz)](ClO_4).nH_2O$, comme pour $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6).nH_2O$, le même protocole est utilisé[8] : une première réaction de complexation entre $FeCl_2$ (1 mmol) et un large excès de Htrz (6 mmol), puis un échange d'anion avec le sel de sodium ou d'ammonium. Les divers lots obtenus sont soit monohydrates soit anhydres et présentent des propriétés très divergentes.

Composé	*n*	ES	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT (K)	Solvant	Technique Caract.	Réf.
$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	0	BS	346-349	378-380	32	H_2O	ATD	[1]
	0	BS	290	330	40	-	Opt.	[7]
	0	BS	349	391	42	-	Opt./Magn.	[7]
	0	BS	351	385	34	H_2O	Magn.	[8]
	0	BS	341	371	30	H_2O	Magn.	[8]
	0	BS	345	385	40	H_2O/EtOH	Magn.	[9]
	0	BS	325	345	20	MeOH	Magn.	[9]
$[Fe(Htrz)_2(trz)](ClO_4)$	0	BS	339	360	21	H_2O	Magn.	[8]
	0	BS	280	280	0	Acétone	Magn.	[8]
$[Fe(Htrz)_2(trz)](ClO_4).H_2O$	1	BS	341	358	17	H_2O	Magn.	[8]
$[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6).nH_2O$	0-1	HS	242-269	249-287	7-18	H_2O	Magn.	[8]
	0	HS	269	279	10	H_2O	Magn.	[8]
$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$	0	BS	370	397	13	H_2O/EtOH	Magn.	[11]
$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2.H_2O$	1	BS (α)	323	345	22	MeOH	Magn.	[9]
	1	HS (β)	276	282	6	MeOH	Magn.	[9]
$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2.1{,}5H_2O$	1,5	BS	297	313	16	H_2O/EtOH	Magn.	[12]
$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$	0	BS	297	337	40	Ap. déshyd.	Magn.	[12]
$[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2.H_2O$	1	BS	315	320	5	H_2O/EtOH	Magn.	[11]
	0	HS	263	266	3	Ap.déshyd.	Magn.	[11]
	0	BS	262	268	5	MeOH	Magn.	[13]
	n	BS	296	313	17	Contact H_2O	Magn.	[13]
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$	0	BS	307	335	28	H_2O/EtOH	Magn.	[11]
	0	HS	248	255	7	Non Rens.	Magn.	[7]
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$	1	BS	284	302	18	EtOH	Magn.	[11]
	0	BS	302	312	10	Ap. déshyd.	Magn.	[11]
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.H_2O$	1	BS	279	307	28	Non rens.	Magn.	[7]
	1	BS	-	-	-	EtOH	-	[14]
	0	BS	318	328	10	Ap.déshyd.	Magn.	
$[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.H_2O$	1	BS	343	355	12	H_2O/EtOH	Magn.	[10]
	1	BS	355	300(part.)	302	H_2O/EtOH	Magn.	
	1	HS	-	-	-	H_2O/EtOH	Magn.	
$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$	2	BS	306	315	9	H_2O/EtOH	Magn.	[15]
	0	BS	340	355	15	Ap.déshyd.	Magn.	
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$	0	BS	310	342	32	H2O/EtOH	Magn.	[10]
	0	BS	313	348	35	Non rens.	Magn.	[16]
$[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$	0	HS	210	210	0	H_2O/EtOH	Magn.	[11]
	0	HS	130	130	0	MeOH	Magn.	[13]
	0	HS	165	165	0	H_2O/EtOH	Magn.	[14]
$[Fe(NH_2trz)_3](SO_4)$	0	BS	335,5	342,6	7,1	H_2O	Mössbauer	[17]
$[Fe(NH_2trz)_3](SO_4).H_2O$	1	BS	319	346	27	H_2O/EtOH	Magn.	[15]
	0	BS	323	355	32	Ap.déshyd.		

Tableau IV.1 : Extrait du tableau récapitulatif des composés de type $[Fe(Rtrz)_3]X_2.nH_2O$ présenté dans la Partie 1

- Le complexe $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2.nH_2O$ a été décrit deux fois. Lavrenova et *coll.*[11] ont obtenu le complexe monohydraté en deux étapes : le $FeSO_4.7H_2O$ réagit avec $Ba(ClO_4)_2$ en présence de $HClO_4$ pour conduire à $Fe(ClO_4)_2$ en solution, puis après filtration du précipité de $BaSO_4$, la solution de $Fe(ClO_4)_2$ est combinée à une solution éthanolique de 1*H*-1,2,4-triazole, avec la stœchiométrie Fe : trz = 1 : 3. Le composé monohydraté, issu de la synthèse transite à 315 K / 320 K et conduit à un composé anhydre (lors du chauffage) dont les températures de transition sont 263 K / 266 K. Kröber et *coll.*[13] accèdent au même composé anhydre par réaction directe entre deux solutions méthanoliques, l'une contenant $Fe(ClO_4)_2$ (2 mmol) et l'autre le 1*H*-1,2,4-triazole (6 mmol), en présence d'acide ascorbique. L'évaporation du solvant conduit au produit anhydre, dont la transition de spin est indiquée à 265 K avec une hystérésis de 5 K. Malgré des modes de préparation très différents, les matériaux synthétisés sont similaires du point de vue de la composition et du point de vue des propriétés.

- Le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ a été mentionné deux fois par l'équipe de Lavrenova.[11,14] Les auteurs décrivent systématiquement la préparation de l'analogue monohydraté : le mélange d'une solution éthanolique de $FeBr_2.6H_2O$ (5 mmol ; 15-20 mL) en milieu acide (acide ascorbique (0,2 g) et HBr concentré (2 gouttes)) et d'une solution de 4-amino-1,2,4-triazole (15 mmol ; 10 ml) conduit à la formation d'un précipité, qui est séparé du mélange par filtration puis lavé avec l'éthanol et séché à l'air. A chaque fois, les analyses centésimales concordent avec la composition d'un complexe monohydraté. Seules les propriétés des matériaux déshydratés ont été mesurées et sont assez distinctes : 302 K / 312 K pour l'un,[11] et 318 K / 328 K pour l'autre.[14]

- Concernant le composé $[Fe(NH_2trz)_{2,5}]Cl_2.nH_2O$, Lavrenova et *coll.*[10] indiquent clairement que les propriétés magnétiques de lots de composition identiques dépendent des conditions de synthèse. Différentes synthèses ont été décrites : le chlorure de Fe(II) est d'abord formé en solution par échange d'anion à partir de $FeSO_4$ et $BaCl_2$ en présence d'acide ascorbique ; après repos du mélange durant 4 à 6 h, puis séparation du précipité de $BaSO_4$, la solution de 4-amino-1,2,4-triazole est ajoutée en quantité stœchiométrique Fe : NH_2trz = 1 : 3. Divers procédés ont alors été utilisés pour l'étape de précipitation *(1)* maintien de la solution à température ambiante, *(2)* refroidissement, *(3)* bullage d'argon, *(4)* élimination de l'excès de solvant par chauffage. Les échantillons obtenus diffèrent les uns des autres, tant du point de vue de la couleur que des propriétés magnétiques. En effet, il a été observé que des lots obtenus selon le protocole *(1)* présentaient une première transition à 355 K ($T_{1/2\uparrow1}$), suivie d'une transition partielle vers 300 K ou restaient dans l'état HS sur la gamme de température considérée, tandis qu'un lot préparé avec le protocole *(4)* transitait à 343 K et 355 K. La même équipe a également décrit l'homologue chloré $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2H_2O$, obtenu avec un mode opératoire légèrement modifié (dissolution de $FeSO_4$ dans une solution de HCl 0,1 M en présence d'acide ascorbique, utilisation d'un large excès de ligand Fe : NH_2trz = 1 : 10).[15] Ce dernier présente des transitions à 306 K et 315 K et son analogue anhydre à 340 K et 355 K.

- Le composé $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$ a été initialement décrit par l'équipe de Lavrenova en 1990.[11] Il est préparé par réaction entre une solution aqueuse de $Fe(ClO_4)_2$ (par échange d'anion entre des quantités équimolaires de $FeSO_4$ et $BaClO_4$ en présence d'acide $HClO_4$, repos du mélange pendant 4 heures puis séparation du précipité de $BaSO_4$) et une solution éthanolique de 4-amino-1,2,4-triazole (en quantité stœchiométrique Fe : NH_2trz = 1 : 3). Le composé récupéré est anhydre et présente une transition à 210 K. Par la suite, en 2002 ces mêmes auteurs rapportent un complexe de même composition, préparé selon un protocole identique et mais avec une transition cette fois à 165 K. En 1993, l'équipe de Kahn[13] décrit l'obtention du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$ par réaction directe entre deux solutions méthanoliques, l'une de $Fe(ClO_4)_2.6H_2O$ (0,02 $mol.l^{-1}$) et l'autre de 4-amino-1,2,4-triazole (0,06 $mol.l^{-1}$). L'évaporation totale du solvant permet d'obtenir le composé $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$ qui transite à 130 K. Cet exemple démontre clairement qu'en fonction du protocole de la préparation du complexe, les propriétés finales peuvent être fortement affectées.

- Le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$ a été décrit pour la première fois par Drabent et *coll.*.[17] Le composé est obtenu par réaction de quantités stœchiométriques de $FeSO_4$ et de 4-amino-1,2,4-triazole en milieu aqueux à température ambiante. Les mesures de spectroscopie Mössbauer montrent des transitions à 335,5 K et 342,6 K. Lavrenova et *coll.*[15] ont également étudié ce composé. Dans ce cas, le produit est préparé par combinaison d'une solution aqueuse de $FeSO_4$, légèrement acidifiée avec H_2SO_4, avec une solution éthanolique de 4-amino-1,2,4-triazole à chaud, avec un rapport Fe : NH_2trz = 3 : 24. Après refroidissement à température ambiante, le précipité formé est lavé avec l'éthanol et filtré. Ses propriétés de transition de spin sont observées à 165 K. Autant dire que là encore, les conditions de synthèse semblent cruciales.

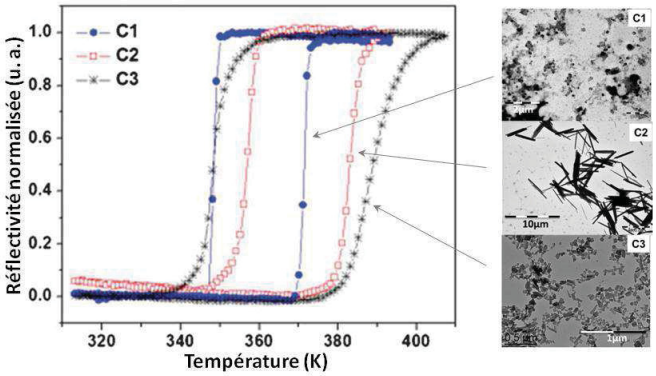
Ces quelques exemples tirés de la littérature montrent clairement l'importance des conditions expérimentales mises en œuvre lors de la préparation du complexe de coordination de type $[Fe(Rtrz)_3]X_2.nH_2O$ et les conséquences sur les propriétés. Il est cependant difficile de comparer les modes de préparation car malheureusement, les articles ne précisent pas systématiquement le volume de solvant utilisé, la température de réaction, durée de réaction, temps de repos… En fait, à cette époque, les auteurs n'avaient certainement pas réalisé l'importance de ces paramètres.

Aujourd'hui, de nombreuses études sont consacrées à l'importance des conditions de synthèse, en particulier pour les nanoparticules de ces composés polymériques. Par exemple, Céline Etrillard a montré dans ses travaux de thèse,[18] dédiés à la synthèse de nanoparticules par voie micellaire (système eau/Tergitol NP9), qu'il était possible de moduler les caractéristiques (morphologie/propriétés) en jouant sur les paramètres de synthèse : concentration, taux de tensioactif, technique d'agitation, temps de création des micelles, température de synthèse, durée de vieillissement. Une étude systématique a également été réalisée pour les composés $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$. Concernant l'analogue avec le 1*H*-1,2,4-triazole, l'étude a montré que globalement, les paramètres temps de création de micelles, temps de vieillissement n'influaient pas sur la taille, la forme et/ou les propriétés de transition des nanoparticules. A l'inverse, les paramètres de l'émulsion (concentration en réactif, rapport eau/tensioactif) et ceux de l'échange micellaire (durée de réaction, technique d'agitation, température de synthèse) étaient primordiaux pour contrôler la morphologie et la taille des particules. Il a ainsi été décrit des particules avec des formes variant du cube à des formes plus anisotropes (aiguilles) avec des tailles allant de 40 nm au micromètre. Les propriétés de transition de spin ont ainsi été modulées sur la gamme de température de 332 à 382 K, avec une largeur d'hystérésis de 17 à 32 K. Il a par ailleurs été constaté une différence de comportement entre les complexes fluorés $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et les complexes halogénés $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$. Les premiers ont tendance à former des particules anisotropes tandis que les autres donnent des particules plus sphériques. Concernant les propriétés, pour le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, la transition de spin a été déplacée vers les basses températures avec la diminution de la taille des particules, sans pour autant perdre l'hystérésis. L'homologue $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ présente un comportement inverse, tandis que pour les deux analogues halogénés, aucune tendance n'a été dégagée. Il semble donc évident que chaque complexe possède ses propres caractéristiques et n'est pas affecté de la même façon par les paramètres de synthèse.

En complément de ces travaux sur l'aspect nanométrique, signalons les travaux récents menés par l'équipe de Bousseksou sur les composés $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$,[19] $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$[20] et $[Fe(hptrz)_3](Tos)_2$.[22]

- Dans le cas du complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, Rotaru et *coll.*[19] ont synthétisé le composé selon trois protocoles différents. Le premier **(C1)** a été obtenu selon la méthode décrite par Kröber,[9] le second **(C2)** a été préparé selon le même procédé en présence de HBF_4 (2% en masse) et le troisième **(C3)** est une voie de synthèse à haute température : à savoir le sel de fer $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ (20 mg) et 1*H*-1,2,4-triazole (1 g) sont mélangés, puis chauffés rapidement à 130 °C, agités pendant 1 minute et refroidis à température ambiante. Le produit brut est alors dissous dans l'éthanol absolu (15 mL), centrifugé, et après lavage le précipité est recueilli. La Figure IV.1 rapporte les images des particules obtenues par microscopie et les propriétés optiques de transition de spin. Les deux premières voies conduisent à des complexes avec une hystérésis large de 25 K, le troisième protocole est caractérisé par une hystérésis plus large (42 K). Les auteurs ont attribué cette différence à une modification de la morphologie, à la présence de défauts structuraux différents et/ou à des degrés d'hydratation différents.

a)



b)

	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT (K)
C1	348	372	24
C2	357	383	26
C3	348	389	41

Figure IV.1 : **a)** Courbes de transition thermique et clichés MET des trois échantillons **C1-C3** de $[Fe(Htrz)(trz)](BF_4)$[19] ; **b)** Valeurs des températures de transition correspondantes (mode chauffage et en mode refroidissement)

- En ce qui concerne les travaux de Tokarev et *coll.*,[20] sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$ (où Tos = *p*-toluène sulfonate), diverses nanoparticules ont été obtenues sous forme de poudre ou de dispersions colloïdales en milieu micellaire méthanol/eau/Tergitol 15-S-3. Les auteurs ont ainsi fait varier les compositions de la microémulsion (quantité de précurseur de Fe(II), concentration en tensioactif) et les conditions expérimentales (température de réaction). Ils ont noté une forte dépendance de la taille et de la forme des particules. Ils ont également constaté, en utilisant les mêmes paramètres de synthèse, une différence notable entre les particules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ d'une part et $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$ d'autre part.
- Une démarche similaire a été employée pour la synthèse de nanoparticules de $[Fe(hptrz)_3](Tos)_2$ (où hptrz = 4-heptyl-1,2,4-triazole) par Gural'skiy et *coll.*,[21] obtenues en mettant en œuvre le système ternaire (H_2O + éthanol)/tergitol/hexane. En jouant sur le rapport (eau + éthanol)/tergitol, la concentration des réactifs ou la quantité d'hexane, les auteurs ont décrit des nanoparticules plutôt sphérique de taille variant entre 30 et 70 nm, et dont les transitions apparaissent à des températures proches de celles du produit macroscopique. Lorsqu'ils ont utilisé des systèmes binaires solvant/polymère (avec solvant : eau ou éthanol et polymère : Triton, PEG) et en faisant varier les paramètres solvant et/ou la quantité de polymère mise en œuvre, ces mêmes auteurs[22] ont rapporté l'obtention de nanoparticules avec différentes morphologies (bâtonnets, plaques, cristaux). Les propriétés sont là encore similaires à celles du matériau macroscopique pour les particules présentant des tailles supérieures à 100 nm. Enfin, dans leur article, ils utilisent l'aptitude du complexe $[Fe(hptrz)_3](Tos)_2$ à former des gels en présence de chloroforme pour réaliser la réaction de complexation dans un solvant organique chloré (chloroforme ou trichloroéthylène) en présence d'alcool. En suivant l'évolution de la formation des particules par diffusion de la lumière (repos du milieu réactionnel durant 24 heures), ils réussissent à obtenir des cristaux de 1670(±100) nm.

En résumé de cet ensemble de travaux de la littérature, il devient évident aujourd'hui que l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés de transition de spin et sur la morphologie (forme/taille) des particules a jusqu'à présent été souvent négligé.

IV.1.2. Présentation de la démarche adoptée

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à quatre composés $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, analysé dans la Partie 2, a été écarté car sa synthèse nécessite une étape supplémentaire d'échange d'anion et par conséquent la prise en compte de paramètres supplémentaires.

La démarche que nous avons utilisée pour chacun des composés est la suivante. Nous avons tout d'abord réalisé une série de synthèses en faisant varier un seul paramètre, par exemple la concentration des deux solutions de réactifs, tous les autres paramètres de réaction étant fixes. Après caractérisation par microscopie électronique en transmission et mesure des propriétés, la valeur retenue du paramètre est celle qui influe (ou semble influer) sur la morphologie (forme et/ou taille) des particules ou sur les propriétés. Le premier paramètre (concentration) étant alors fixé, une nouvelle série de synthèses est mise en œuvre dans laquelle le paramètre température de réaction va varier. Une fois le lot caractérisé et le paramètre optimum identifié, la démarche est poursuivie avec le troisième paramètre (la vitesse d'addition).

La Figure IV.2 représente schématiquement le déroulement d'une synthèse et les paramètres expérimentaux de chaque étape. Toutes les synthèses sont réalisées en conservant scrupuleusement le même protocole. De façon générale, la synthèse d'un complexe comprend différentes étapes clés :

1) *la préparation des solutions* (maintien des solutions à la température de réaction) ;
2) *l'addition* de la solution contenant le ligand à celle contenant le sel de Fe(II) à la température de réaction ;
3) *la formation du précipité* : l'agitation est maintenue pendant 15 minutes à la même température que celle de la réaction. Le milieu réactionnel est laissé au repos à 5°C pendant 1 heure. Le précipité est alors filtré, lavé à l'éthanol et laissé sécher à l'air libre.

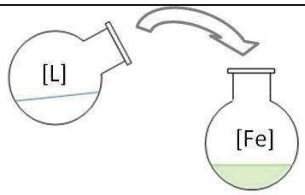
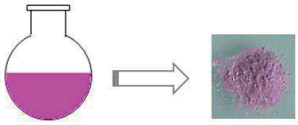
Etapes de la synthèse		***Paramètres fixés***	***Paramètres étudiés***
1) Préparation des solutions de Ligand **[L]** et de sel de Fe(II) **[Fe]**		- Nature du solvant - Quantité de solvant : 5 mL	- Quantité de réactif : concentration - Température de réaction
2) Addition de la solution du ligand dans celle du Fe(II)			- Température de réaction - Vitesse d'addition
3) Formation du précipité		- Durée de réaction avec agitation : 15 minutes à T réaction - Durée de repos : 1 heure à 5 °C - Filtration sur fritté - Lavage à l'éthanol - Séchage à l'air	

Figure IV.2 : Mode opératoire schématique pour l'obtention des composés $[Fe(NH_2trz)]_3X_2.nH_2O$ (avec X : Br^-, Cl-, BF_4^-) et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Pour mener à bien cette étude et essayer de dégager des tendances quant à l'importance de certains paramètres sur les morphologies des particules et/ou sur les propriétés, nous avons mis en place une stratégie d'expériences en fixant certains paramètres et en jouant sur d'autres.

Dès le départ, les paramètres fixés et communs à toutes les synthèses sont :

- le solvant de réaction : l'eau (à l'exception de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ qui est difficile à obtenir à partir de solutions aqueuses : le sel de Fe(II) a alors été dissous dans l'eau et le ligand dans l'éthanol)
- les volumes des deux solutions initiales des réactifs fixés à 5 mL
- la durée d'agitation après mélange des deux solutions fixée à 15 minutes
- le repos du précipité à 5°C durant à 1 heure
- le lavage à l'éthanol du précipité formé

Les paramètres successivement étudiés sont :

- la concentration des deux solutions de réactif ;
- la température de réaction ;
- la durée de réaction par un contrôle du débit d'addition ;
- le mode d'agitation (sans agitation, avec agitation magnétique, ultra-sons), dans certains cas.

Les lots obtenus ont été systématiquement caractérisés du point de vue de leurs propriétés de transition de spin et de la morphologie des particules. Les propriétés thermochromes ont systématiquement été mesurées par réflectivité. Pour les composés BS à température ambiante, les mesures ont été réalisées sur une première montée suivie de 3 cycles, tandis que pour les composés HS, le même nombre de cycles est effectué en mode refroidissement. Les morphologies (forme/taille) des particules ont été analysées par microscopie électronique en transmission.

Chapitre IV.2. Etude de l'influence des paramètres de synthèse pour une série de complexes à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole

IV.2.1. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$

La Figure IV.3 présente la démarche menée pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$. Brièvement, l'étude s'est déroulée en trois étapes. Nous avons examiné successivement les paramètres : concentration, température de réaction, vitesse d'addition et mode d'agitation. Les propriétés optiques ont été systématiquement mesurées en montée en température entre 280 et 390 K, puis au cours de trois cycles entre 390 et 260 K. Dans la suite, par souci de clarté, et pour faciliter la comparaison, seuls les cycles stabilisés seront représentés.

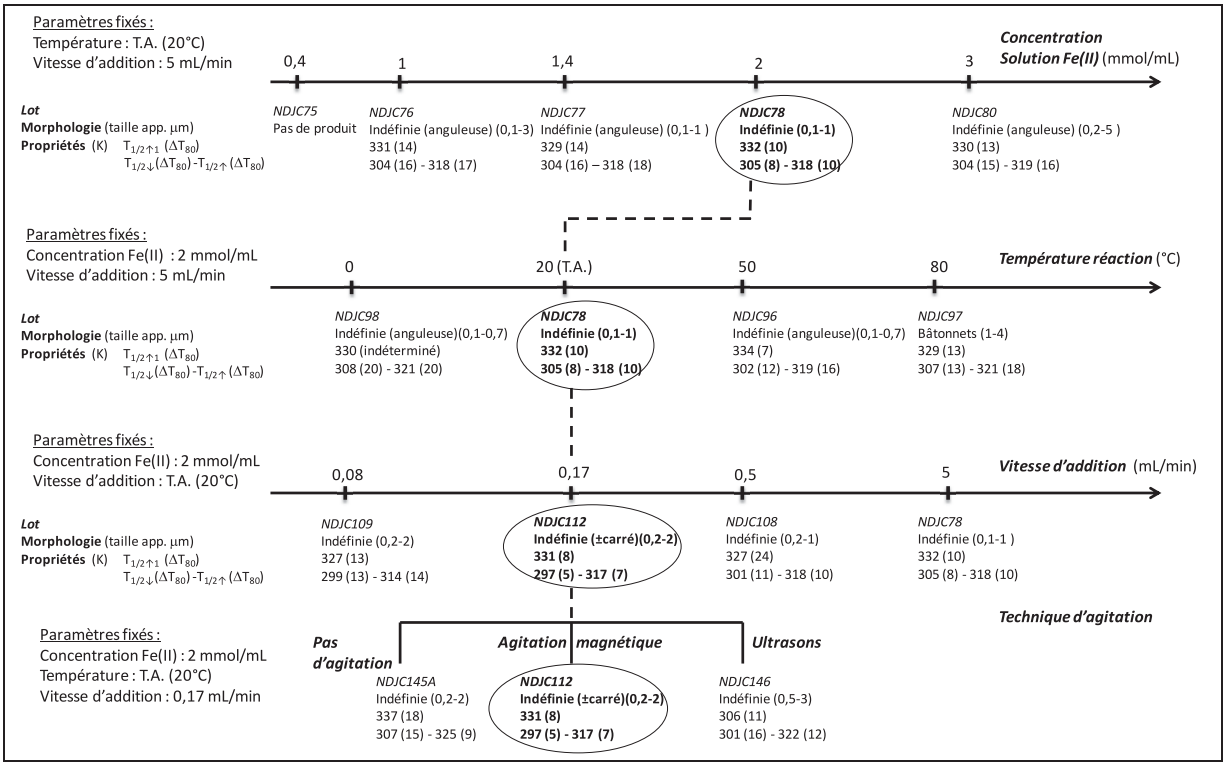


Figure IV.3 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ - Etude de l'influence des paramètres : concentration de la solution [Fe(II)], température de réaction, vitesse d'addition et technique d'agitation. Pour chaque paramètre de synthèse, la valeur fixée pour la suite de l'étude est celle du lot encadré.

IV.2.1.1. Effet de la concentration

Concernant le premier paramètre de synthèse, nous avons choisi cinq valeurs pour la concentration de la solution de Fe(II) : 0,4 ; 1 ; 1,4 ; 2 et 3 mmol/mL. Les autres paramètres (température de réaction et vitesse d'addition) sont respectivement fixés à 20°C (T.A.) et à 5 mL/min. Pour l'ensemble de ces réactions, nous avons également respecté la stœchiométrie 1 Fe(II) / 3 Ligands. Nous avons observé qu'une concentration minimale est nécessaire pour conduire à la formation de composé. En effet, la réaction réalisée avec la concentration la plus faible (0,4 mmol/mL) a un rendement quasi-nul, à tel point que la quantité obtenue est trop faible pour pouvoir réaliser l'étude des propriétés. A l'opposé, pour les autres concentrations, les rendements sont supérieurs à 90 %.

Les propriétés thermochromes ont été mesurées lors d'une première montée en température puis sur trois cycles thermiques. Nous observons pour chaque lot une première transition vers 330 K, soit plus de 10 K puis un cycle stabilisé à 304 K / 318 K (Figure IV.4). Il est intéressant de constater que les propriétés sont indépendantes des concentrations utilisées. L'examen attentif des propriétés thermochromes montre des transitions relativement abruptes (ΔT_{80} < 15 K). Le caractère le plus abrupt (8 K < ΔT_{80} < 10 K) est obtenu pour la concentration de 2 mmol/mL.

Les caractérisations par microscopie électronique à transmission sont rassemblées sur la Figure IV.5. Quelle que soit la concentration, nous obtenons des particules de forme relativement indéfinie et de taille souvent comprise entre 0,2 et 2-3 µm.

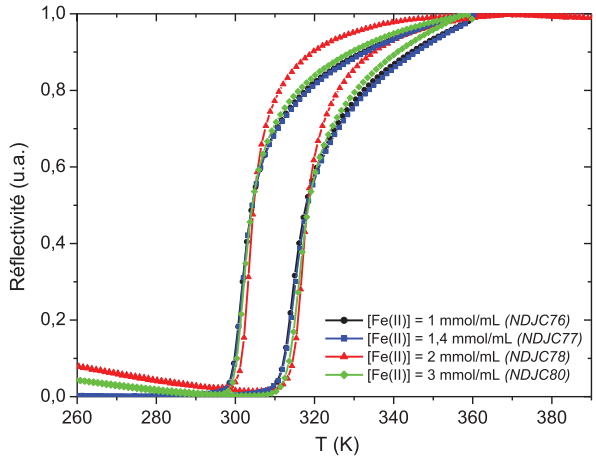


Figure IV.4 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 1 ; 1,4 ; 2 et 3 mmol/mL. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

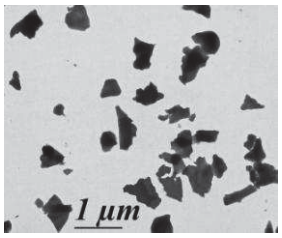
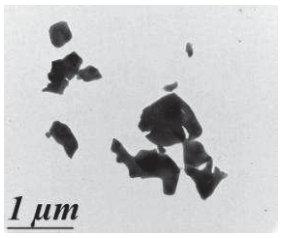
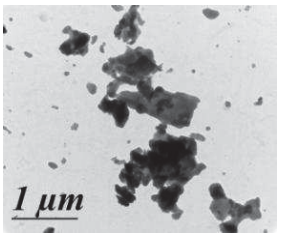
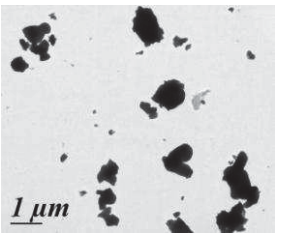
Effet de la concentration (T = 20°C – v = 5 mL/min)			
			
1 mmol/mL *(lot NDJC76)*	1,4 mmol/mL *(lot NDJC77)*	2 mmol/mL *(lot NDJC78)*	3 mmol/mL *(lot NDJC80)*

Figure IV.5 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Br_2,nH_2O$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 1 ; 1,4 ; 2 ; 3 mmol/mL

En résumé, la concentration des solutions initiales semble donc avoir peu d'influence sur la morphologie et les propriétés des matériaux formés. Le seul critère qui peut être considéré est la légère amélioration de la pente, observée pour la concentration de 2 mmol/mL. Cette valeur sera alors utilisée pour la suite des synthèses.

IV.2.1.2. Effet de la température

La concentration [Fe(II)] étant fixée à 2 mmol/mL et celle du ligand [L] à 6 mmol/mL, nous avons étudié l'influence de la température pour les valeurs : 0 °C, 20 °C (T.A.), 50 °C et 80 °C. La vitesse d'addition est, quant à elle, toujours égale à 5 mL/min.

Les résultats des mesures des propriétés sont regroupés sur la Figure IV.7. Tous les lots présentent des transitions à des températures relativement proches, comprises entre 302 et 308 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et entre 318 et 321 K pour $T_{1/2\uparrow}$, laissant apparaître des hystérésis de largeur comprises entre 13 et 17 K. Globalement, les transitions ont un caractère abrupt assez marqué (10 < ΔT_{80} < 20 K), la seule

différence entre les quatre lots provient de celui obtenu à 20 °C, qui présente une transition qui s'effectue en moins de 10 K.

Les clichés MET des lots préparés aux différentes températures sont réunis sur la Figure IV.7. Les lots synthétisés à 0, 20 et 50 °C sont constitués de particules de formes indéfinies et de tailles globalement comprises entre 0,1 et 1 µm. En ce qui concerne l'essai réalisé à 80 °C, nous notons la formation de particules de forme régulière : des bâtonnets de grande taille (1-5 µm).

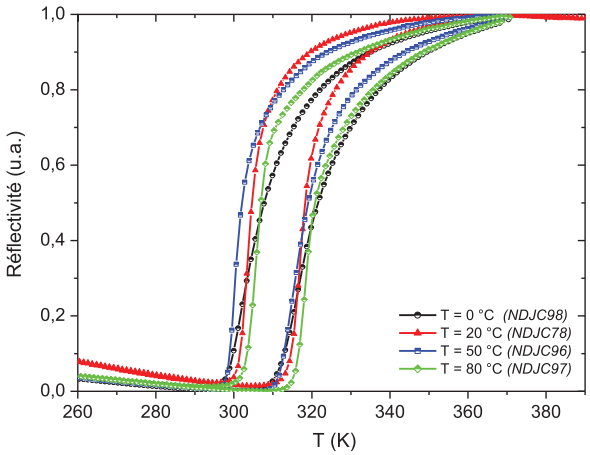


Figure IV.6 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0 ; 20 ; 50 et 80 °C. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

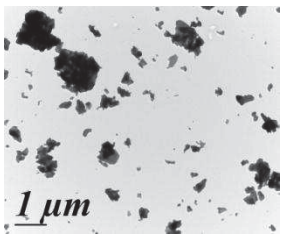
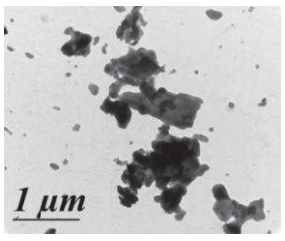
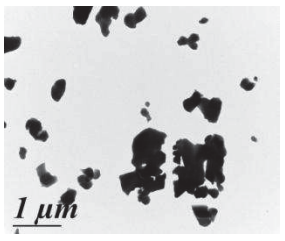
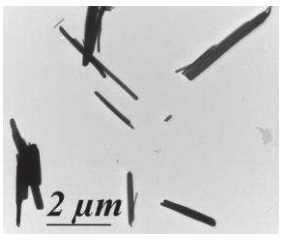
Effet de la température ([Fe(II)] = 2 mmol/mL – v = 5 mL/min)			
			
0°C *(lot NDJC98)*	20 °C *(lot NDJC78)*	50°C *(lot NDJC96)*	80°C *(lot NDJC97)*

Figure IV.7 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Br_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0, 20, 50 et 80°C

Sur la base des critères propriétés et morphologie des particules, nous avons sélectionné le lot préparé à température ambiante (20°C), car il présente des transitions les plus abruptes. La synthèse réalisée à 80 °C, bien qu'elle conduise à la formation de particules relativement bien définies, a été écartée en raison de la taille importante des objets.

IV.2.1.3. Effet de la vitesse d'addition

Suite aux études précédentes, les paramètres de synthèse, concentration et température, sont respectivement fixés à [Fe(II)] = 2 mmol/mL et T = 20 °C. Le troisième paramètre que nous avons désiré étudier est la vitesse d'addition de la solution de ligand dans celle de Fe(II). Trois valeurs ont été examinées : 0,08 ; 0,17 et 0,5 mL/min (correspondant à des durées d'addition respectivement de 60, 30, et 10 minutes).

La Figure IV.8 compare les propriétés des divers complexes. Nous notons là encore une influence relativement modeste du débit d'addition. On observe un léger déplacement des transitions vers des températures plus basses, entre 297-305 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 314-318 K pour $T_{1/2\uparrow}$ pour les lots préparés avec des vitesses d'addition lentes. Les largeurs d'hystérésis s'étalent de 13 à 20 K et les pentes des

transitions de 5 à 14 K. Le lot présentant le caractère coopératif le plus prononcé (hystérésis la plus large et transitions les plus abruptes) est celui obtenu avec un débit d'addition de 0,17 mL/min.

Les clichés de microscopie, collectés sur la Figure IV.9, montrent que tous ces lots sont constitués de particules de taille comprises entre 0,1 et 2 µm, de forme assez irrégulière. Il est toutefois remarquable que le lot obtenu avec un débit d'addition à 0,17 mL/min est constitué, dans des proportions non négligeables, de particules de forme plus régulière, proches du carré.

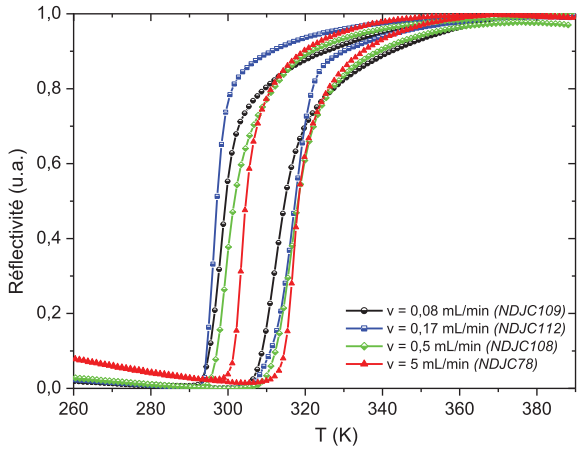


Figure IV.8 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

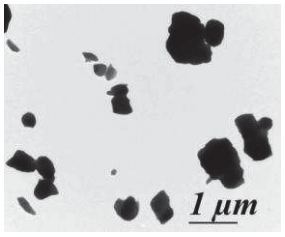
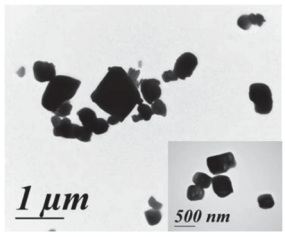
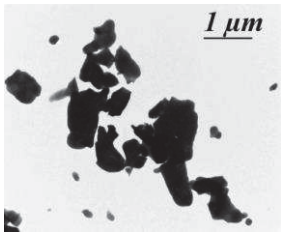
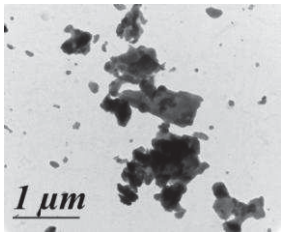
Effet de la vitesse d'addition ([Fe(II)] = 2 mmol/mL – T = 20 °C)			
			
0,08 mL/min *(lot NDJC109)*	0,17 mL/min *(lot NDJC112)*	0,5 mL/min *(lot NDJC108)*	5 mL/min *(lot NDJC78)*

Figure IV.9 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Br_2.nH_2O$ obtenus pour différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min

Ainsi, au vu des résultats de cette série d'essais avec différents débits d'addition, le caractère coopératif de la transition de spin, comme la morphologie des particules, sont améliorés pour une vitesse d'addition relativement lente et égale à 0,17 mL/min. Nous utiliserons cette valeur du paramètre pour la suite de l'étude.

IV.2.1.4. Effet de la technique d'agitation

Le dernier paramètre expérimental pris en compte est la technique d'agitation du milieu réactionnel lors de la réaction (étape d'addition et durée de l'agitation). Suite aux résultats précédents, les autres paramètres concentration [Fe(II)], température de réaction et vitesse d'addition ont été fixés respectivement à 2 mmol/mL, 20 °C (T.A.) et 0,17 mL/min. Nous avons réalisé deux essais, l'un en l'absence d'agitation et l'autre en utilisant les ultrasons. Dans chacun de ces deux cas, les solutions de réactifs sont préalablement préparées par agitation magnétique.

Les mesures des propriétés thermochromes des trois lots, absence d'agitation, ultrasons et agitation magnétique (Figure IV.10), montrent un déplacement de la transition de spin vers les températures plus élevées avec l'évolution du mode d'agitation. Il est à noter que la largeur d'hystérésis est

similaire (voisine de 20 K), et que les transitions les plus abruptes sont obtenues pour le lot obtenu avec l'agitation magnétique.

Les clichés de microscopie sont rassemblés sur la Figure IV.11. Par rapport au lot préparé avec l'agitation magnétique, aucune amélioration n'est réellement visible. Les particules restent de formes indéfinies, avec des tailles comprises entre 1 et plusieurs micromètres.

Au vu de ces essais, le mode d'agitation qui donne les meilleurs résultats en termes de morphologie de particules et de propriétés reste l'agitation magnétique.

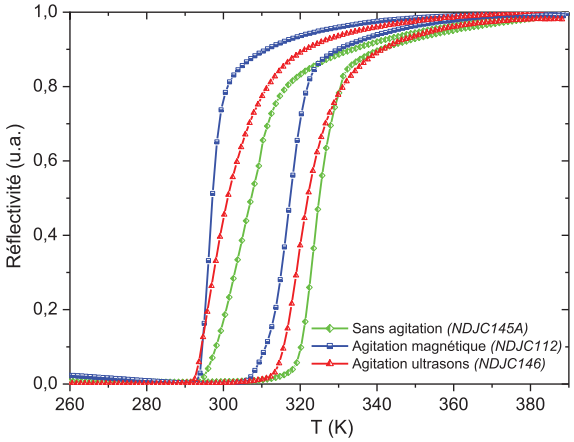


Figure IV.10 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation magnétique, et avec agitation ultrasons. Seul le cycle stabilisé est représenté.

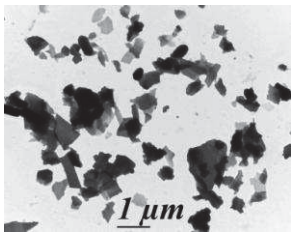
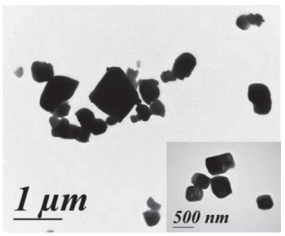
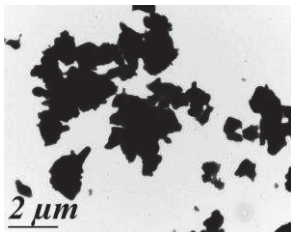
Effet de la technique d'agitation ([Fe(II)] = 2 mmol/mL - T = 20 °C – v = 0,17 mL/min)		
		
Pas d'agitation *(lot NDJC145A)*	Ag. magnétique *(lot NDJC112)*	Ag. ultrasons *(lot NDJC146)*

Figure IV.11 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Br_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation magnétique, et avec agitation ultrasons

IV.2.1.5. Bilan

En résumé, cette étude sur le complexe $[Fe(NH_2trz)]Br_2.nH_2O$ semble montrer que les paramètres concentration, température, vitesse d'addition et technique d'agitation influent peu sur les propriétés finales du composé. Nous pouvons donc considérer que l'obtention de ce composé est en conséquence facilement reproductible et doit être quasi-insensible au changement d'« expérimentateur ». Nous pouvons également noter que les conditions usuellement utilisées ([Fe(II)] comprise entre 1 et 2 mmol/mL, température ambiante, vitesse d'addition comprise entre 1 et 5 mL/min, agitation magnétique) pour préparer ce complexe sont proches des conditions optimales.
Enfin, de façon générale, les paramètres de synthèse ne semblent pas avoir beaucoup d'influence sur les morphologies des particules. Nous avons en effet obtenu pour la majorité des lots des particules de formes indéfinies. Il est toutefois intéressant de noter que la seule synthèse réalisée à 80 °C nous a permis d'accéder à des particules très homogènes, sous forme de bâtonnets de quelques micromètres. De même, la synthèse réalisée avec un débit relativement lent (0,17 mL/min) a également conduit, en quantité non négligeable à des particules de forme plus régulière, que l'on peut assimiler à des carrés avec des tailles inférieures au micromètre.

IV.2.2. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$

La même démarche est suivie pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$. La Figure IV.12 résume les différentes expériences réalisées. Les propriétés optiques ont été mesurées selon un protocole similaire à l'analogue bromé : lors d'une montée en température entre 290 et 390 K, puis au cours de trois cycles entre 390 et 290 K.

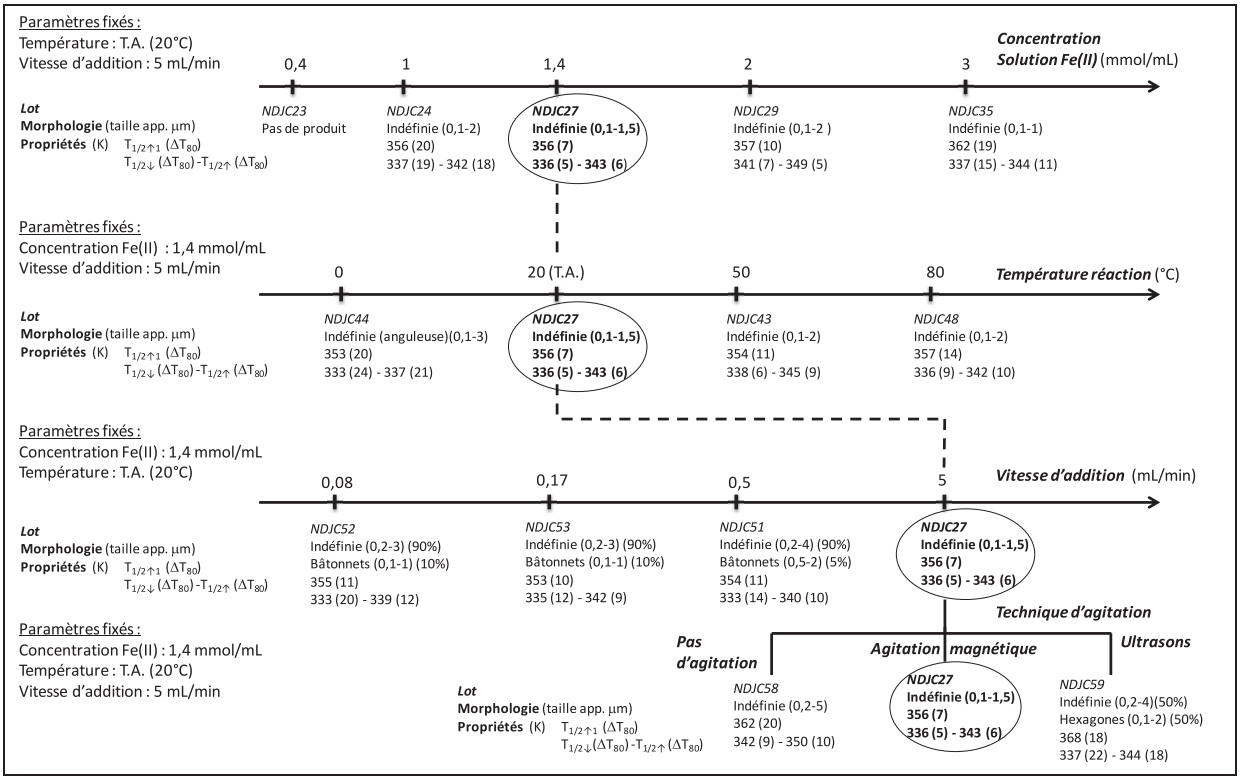


Figure IV.12 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ - Etude de l'influence des paramètres : concentration de la solution [Fe(II)], température de réaction, vitesse d'addition et technique d'agitation. Pour chaque paramètre de synthèse, la valeur fixée pour la suite de l'étude est celle du lot encadré.

IV.2.2.1. Effet de la concentration

Pour l'étude de la concentration, nous avons synthétisé une série de composés à partir de diverses solutions de Fe(II) de concentrations : 0,4 ; 1 ; 1,4 ; 2 et 3 mmol/mL. Comme pour l'homologue bromé, la mise en œuvre d'une solution à 0,4 mol/mL n'a pas permis d'obtenir une quantité suffisante de poudre pour réaliser l'étude des propriétés. La réaction réalisée à partir d'une solution à 1 mmol/mL a un rendement très faible d'environ 4 % après un repos d'une heure à 5 °C. Ce rendement peut être optimisé à 70 % après une nuit à 5°C. Ce comportement est différent de l'analogue bromé, pour lequel à concentration égale (1 mmol/mL), le rendement était déjà de 90 %. Ceci démontre que malgré une composition très proche, la cinétique de formation et/ou la solubilité des polymères de coordination sont différentes. L'analogue bromé se forme plus rapidement et à partir de solutions de concentrations plus faibles que le chloré. Concernant le lot obtenu à partir de la concentration à 1 mmol/mL, les différentes caractérisations et mesures présentées ont été réalisées sur la première fraction, obtenue après une heure de repos à 5 °C, afin de pouvoir être comparées aux autres lots de la série.

Les propriétés ont été systématiquement mesurées en mode chauffage entre 290 et 390 K puis sur trois cycles sur la même plage de température. La série des quatre composés présentent tous une première transition vers 360 K, puis la transition de spin stabilisée est située autour de 340 K avec une

hystérésis de 5 à 7 K. La Figure IV.13 représente les cycles stabilisés de ces divers lots. Les températures de transition sont comprises entre 336 et 341 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 342 et 349 K pour $T_{1/2\uparrow}$. A la vue de ces courbes, il est difficile d'établir une relation entre la concentration de la solution de Fe(II) initiale et les propriétés. Nous constatons toutefois que le composé obtenu avec la solution la plus diluée présente les transitions les plus graduelles (ΔT_{80} = 18-19 K). Les transitions les plus abruptes sont observées pour les concentrations intermédiaires (1,4 et 2 mmol/mL).

Les clichés MET des différents lots de cette série, rassemblés sur la Figure IV.14, révèlent des particules relativement peu définies et de tailles assez grandes (de l'ordre du micromètre).

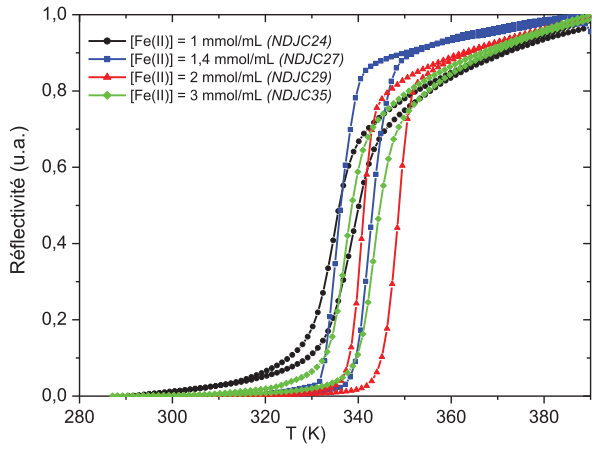


Figure IV.13 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 1 ; 1,4 ; 2 ; 3 mmol/mL. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

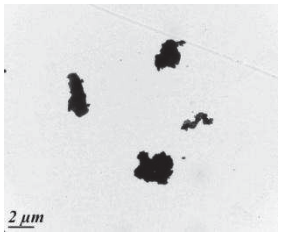
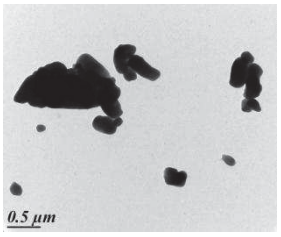
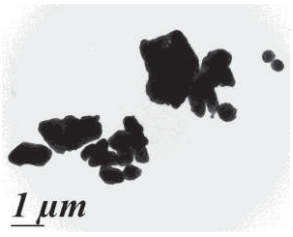
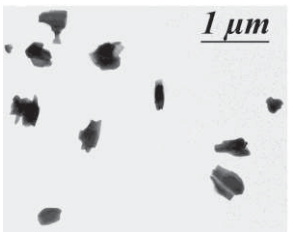
Effet de la concentration (T = 20°C – v = 5 mL/min)			
			
1 mmol/mL *(lot NDJC24)*	1,4 mmol/mL *(lot NDJC27)*	2 mmol/mL *(lot NDJC29)*	3 mmol/mL *(lot NDJC35)*

Figure IV.14 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Cl_2.nH_2O$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 1 ; 1,4 ; 2 ; 3 mmol/mL

Au vu des morphologies relativement similaires de l'ensemble des complexes (formes mal définies et tailles voisines du micromètre), nous avons sélectionné la valeur du paramètre concentration sur la base des propriétés de transition de spin, à savoir le caractère le plus abrupt. Le paramètre concentration de la solution de Fe(II) a alors été fixé à 1,4 mmol/mL.

IV.2.2.2. Effet de la température

L'effet de la température a été examiné en réalisant des synthèses à 0 °C, 50 °C et 80 °C, les autres paramètres concentration [Fe(II)] et vitesse d'addition étant respectivement fixés à 1,4 mmol/mL et 5 mL/min.

Les propriétés de transition de spin de ces différents lots sont regroupées sur la Figure IV.15. Les produits préparés à des températures supérieures ou égales à 20 °C transitent à des températures très proches (comprises entre 336-338 K et 342-345 K, respectivement, pour $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$) et les largeurs des hystérésis ΔT sont voisines de 6-7 K. Le lot obtenu à basse température présente des transitions

beaucoup plus graduelles (ΔT_{80} = 20 K) et une diminution de la largeur de l'hystérésis (ΔT = 4K) par rapport aux autres lots.

Les clichés MET, présentés sur la Figure IV.16, montrent des particules de formes non définies avec des tailles de l'ordre du micromètre, assez semblables à celles obtenues avec les différentes concentrations en Fe(II).

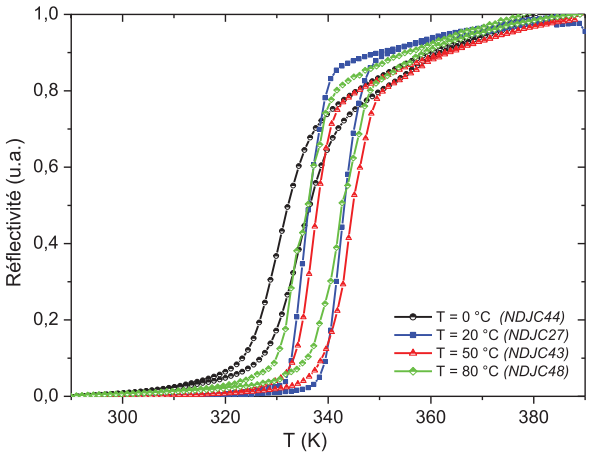


Figure IV.15 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0 ; 20 ; 50 et 80 °C. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

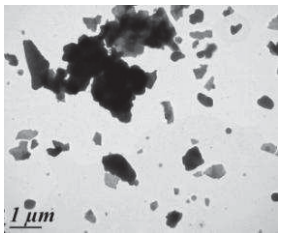
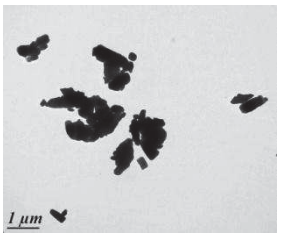
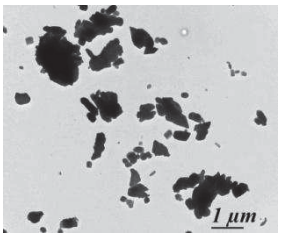
Effet de la température ([Fe(II)] = 1,4 mmol/mL – v = 5 mL/min)			
			
0°C *(lot NDJC44)*	20 °C *(lot NDJC27)*	50°C *(lot NDJC43)*	80°C *(lot NDJC48)*

Figure IV.16 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Cl_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0, 20, 50 et 80°C

Comme dans la série précédente (effet de la concentration), nous nous sommes basés sur les propriétés, en particulier le caractère abrupt de la transition, pour fixer la température de réaction (Figure IV.12). Nous avons ainsi retenu 20°C pour le paramètre température pour la suite de l'étude.

IV.2.2.3. Effet de la vitesse d'addition

Le paramètre temps de réaction a été étudié en modifiant le débit d'addition de 0,5 ; 0,17 et 0,08 mL/min.

L'évolution des propriétés de transition de spin (Figure IV.17), en fonction du débit, est très mineure. Les courbes sont quasiment superposables avec un caractère abrupt assez marqué (ΔT_{80} = 10-15 K) et des hystérésis de 6-7 K. Il est à noter que les transitions les plus abruptes sont obtenues avec le lot issu d'une synthèse avec un débit d'addition de 5 mL/min.

L'analyse des clichés MET (Figure IV.18) révèle pour les lots obtenus avec des vitesses d'addition plus faibles (0,08 ; 0,17 et 0,5 mL/min) des particules en forme de bâtonnets et/ou rectangulaires de taille inférieure au micromètre. Cependant, la proportion de ces particules est relativement faible (estimée à 10 % d'après les clichés MET). Il est donc difficile de conclure sur une réelle influence de ce paramètre de synthèse sur la morphologie.

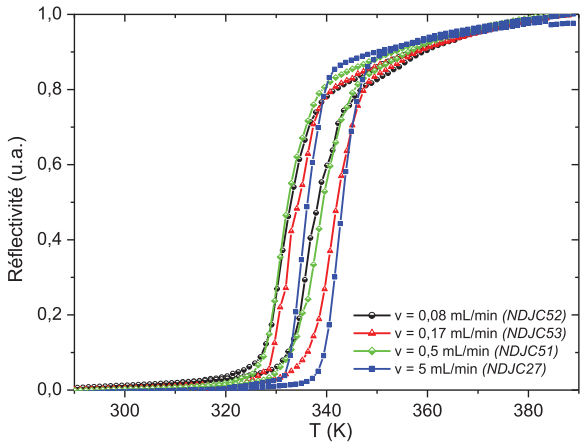


Figure IV.17 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

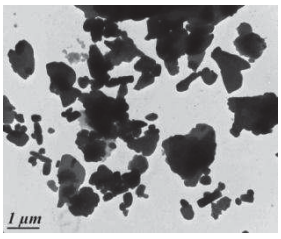
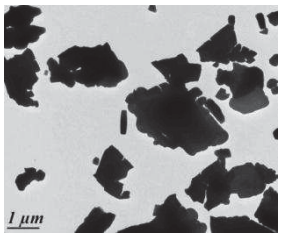
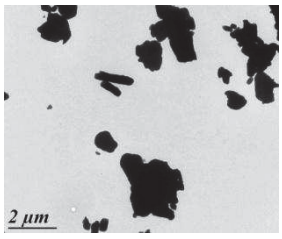
Effet de la vitesse d'addition ([Fe(II)] = 1,4 mmol/mL – T = 20°C)			
			
0,08 mL/min *(lot NDJC52)*	0,17 mL/min *(lot NDJC53)*	0,5 mL/min *(lot NDJC51)*	5 mL/min *(lot NDJC27)*

Figure IV.18 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Cl_2.nH_2O$ obtenus pour différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min

Sur la base de la légère amélioration du caractère abrupt de la transition de spin avec le débit d'addition de 5 mL/min, nous avons choisi cette valeur pour la suite de l'étude.

IV.2.2.4. Effet de la technique d'agitation

Après avoir considéré les paramètres concentration, température et débit d'addition, nous avons complété l'étude en considérant le critère agitation. Nous avons réalisé deux expériences supplémentaires : l'une en l'absence d'agitation et l'autre où le milieu réactionnel est soumis aux ultrasons. Les synthèses sont réalisées à température ambiante, avec une solution [Fe(II)] concentrée à 1,4 mmol/mL et une vitesse d'addition de 5 mL/min.

Les lots synthétisés sans aucune agitation ou en présence d'ultrasons montrent des transitions un peu différentes du lot obtenu avec un mode d'agitation classique (Figure IV.19). Le premier transite à des températures légèrement supérieures, avec une hystérésis de même largeur et un caractère abrupt similaire, tandis que le second présente des transitions aux mêmes températures que le lot de référence mais avec un caractère beaucoup plus graduel (ΔT_{80} = 18-22 K).

Du point de vue morphologique, les lots synthétisés en l'absence ou en présence d'agitation magnétique sont constitués de particules avec des formes indéfinies (Figure IV.20). En ce qui concerne le lot obtenu par ultrasons, nous notons la présence de particules de forme hexagonale en proportion non négligeable (évaluée à plus de 50 % en tenant compte des différents clichés).

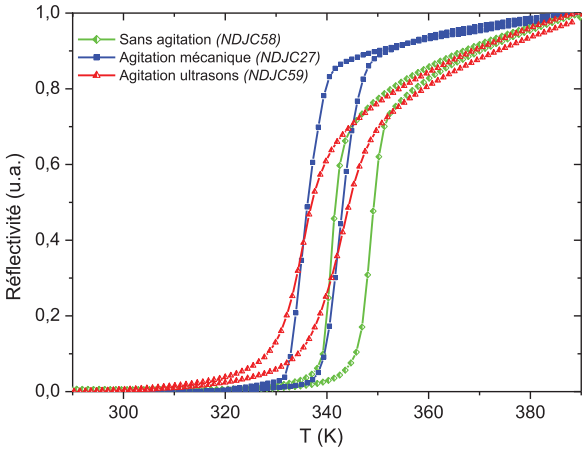


Figure IV.19 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ obtenu sans ou avec agitation magnétique, et avec agitation ultrasons. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

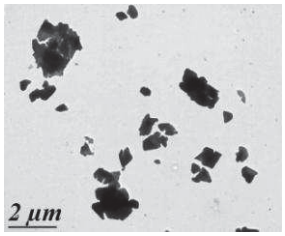
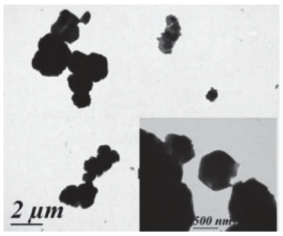
Effet de la technique d'agitation ([Fe(II)] = 1,4 mmol/mL - T = 20 °C - v = 5 mL/min)		
		
Pas d'agitation *(lot NDJC58)*	Ag. magnétique *(lot NDJC27)*	Ag. ultrasons *(lot NDJC59)*

Figure IV.20 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)]Cl_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation magnétique, et avec agitation ultrasons

IV.2.2.5. Bilan

Au travers de cette série d'expériences, nous avons examiné l'influence des paramètres de synthèse (concentration, température, vitesse d'addition et méthode d'agitation) sur les propriétés et la morphologie des particules de $[Fe(NH_2trz)]Cl_2.nH_2O$. A l'identique du complexe $[Fe(NH_2trz)]Br_2.nH_2O$, l'homologue chloré est relativement insensible aux conditions de synthèse. Notre étude a montré toutefois que le complexe chloré, par comparaison à son homologue bromé, avait tendance à précipiter plus lentement. Ainsi, pour la même concentration de 1 mmol/mL, le dérivé chloré a dû être placé une nuit à 5°C pour obtenir un rendement de 70%, tandis que l'homologue bromé précipitait avec un rendement de 90 %, après une heure de repos à 5°C. Enfin, cette étude a mis en évidence que l'agitation par ultrasons permettait de former des particules de forme hexagonale en quantité non négligeable (estimée à 50% sur la base des clichés MET).

IV.2.3. Cas du $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$

La démarche, utilisée pour le polymère $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ est résumée sur la Figure IV.21. Les propriétés optiques ont été systématiquement mesurées en descente en température entre 290 et 150 K, puis au cours de trois cycles entre 150 et 290 K. Dans la suite, par souci de clarté, et pour faciliter la comparaison, seuls les cycles stabilisés seront représentés.

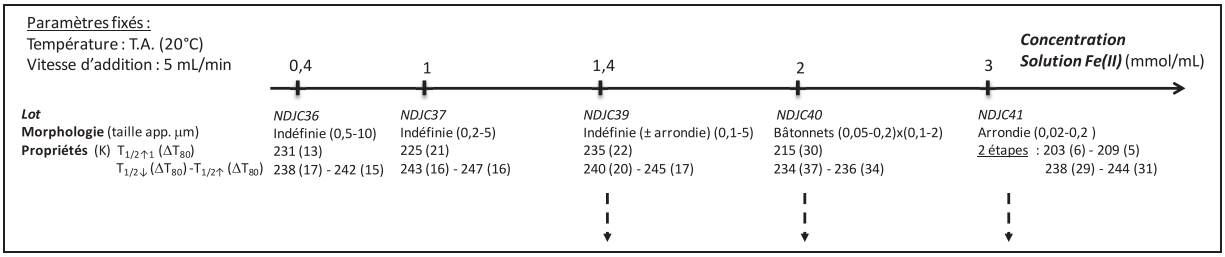


Figure IV.21 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ - Etude de l'influence du paramètre concentration de la solution [Fe(II)]

La première étape de l'étude portant sur l'influence de la concentration, nous avons mis en œuvre cinq synthèses avec les concentrations de [Fe(II)] égales à 0,4 ; 1 ; 1,4 ; 2 et 3 mmol/mL. Les paramètres température et vitesse d'addition ont été fixés respectivement à 20 °C et à 5 mL/min. A la différence des deux analogues halogénés précédents, la réaction réalisée à partir d'une solution avec la plus faible concentration a un rendement très correct (50 %). Ceci confirme que chaque polymère de coordination a une solubilité différente en milieu aqueux et que celle du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ est très faible.

Les propriétés optiques de ces cinq lots sont rassemblées sur la Figure IV.22. Les lots obtenus à partir de solutions à 1 et à 1,4 mmol/mL (*NDJC37* et *NDJC39*) montrent des hystérésis d'environ 5 K, avec des transitions relativement graduelles ($15 < \Delta T_{80} < 20$ K). Par ailleurs, l'utilisation de la solution de Fe(II) plus concentrée (3 mmol/mL) conduit à un produit qui transite en deux étapes, la principale (très abrupte avec $\Delta T_{80} = 5$ K) se situe vers 205 K (avec une hystérésis de 5 K). Enfin, le lot issu d'une synthèse avec une concentration intermédiaire (2 mmol/mL) transite de façon plus graduelle et semble refléter la présence d'un changement d'état de spin en deux étapes : l'une vers 230-240 K et l'autre vers 205-210 K.

Les clichés MET, rassemblés sur la Figure IV.23, révèlent trois types de particules, selon le type de morphologie. Les concentrations les plus faibles (0,4 ; 1 et 1,4 mmol/mL) conduisent à des agglomérats de particules micrométriques de formes mal définies. Les concentrations plus élevées donnent des formes mieux définies : des bâtonnets pouvant atteindre 2-3 µm lorsque la concentration initiale en Fe(II) est égale à 2 mmol/mL et des particules arrondies inférieures à 500 nm pour la concentration [Fe(II)] de 3 mmol/mL.

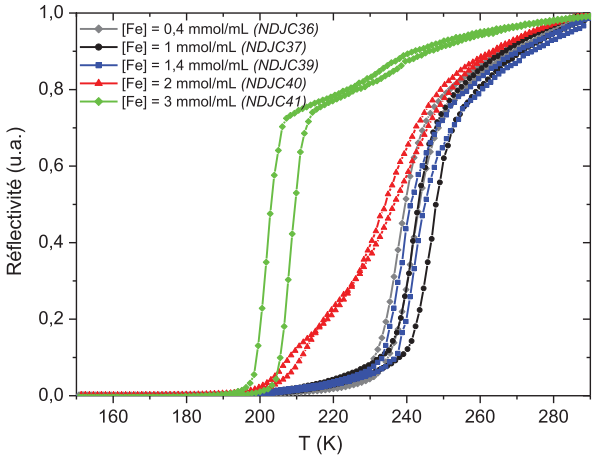


Figure IV.22 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 0,4 ; 1 ; 1,4 ; 2 ; 3 mmol/mL. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

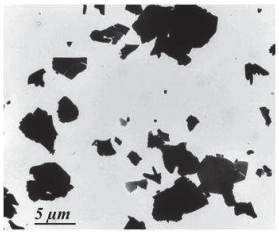
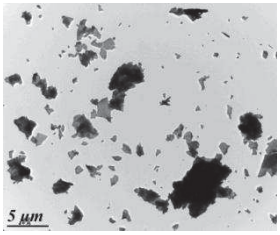
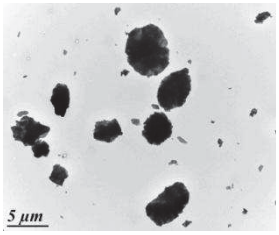
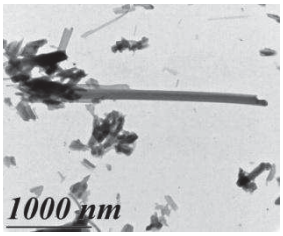
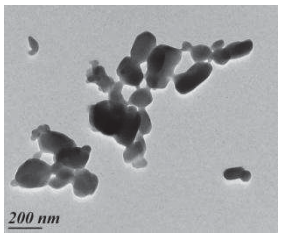
<table>
<tr><th colspan="4">Effet de la concentration (T = 20°C – v = 5 mL/min)</th></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>0,4 mmol/mL (lot NDJC36)</td><td>1 mmol/mL(lot NDJC37)</td><td>1,4 mmol/mL (lot NDJC39)</td><td>2 mmol/mL (lot NDJC40)</td></tr>
<tr><td>
</td><td colspan="3" rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>3 mmol/mL (lot NDJC41)</td></tr>
</table>

Figure IV.23 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 0,4 ; 1 ; 1,4 ; 2 ; 3 mmol/mL

A la vue de cette série de résultats, nous avons décidé de sélectionner trois concentrations 1,4 ; 2 et 3 mmol/mL pour poursuivre l'étude des autres paramètres température, débit d'addition et mode d'agitation.

IV.2.3.1. Première étude avec [Fe(II)] = 1,4 mmol/mL

L'ensemble des résultats obtenus (morphologie/propriétés) à partir de la concentration [Fe(II)] de 1,4 mmol/mL est rassemblé sur la Figure IV.24.

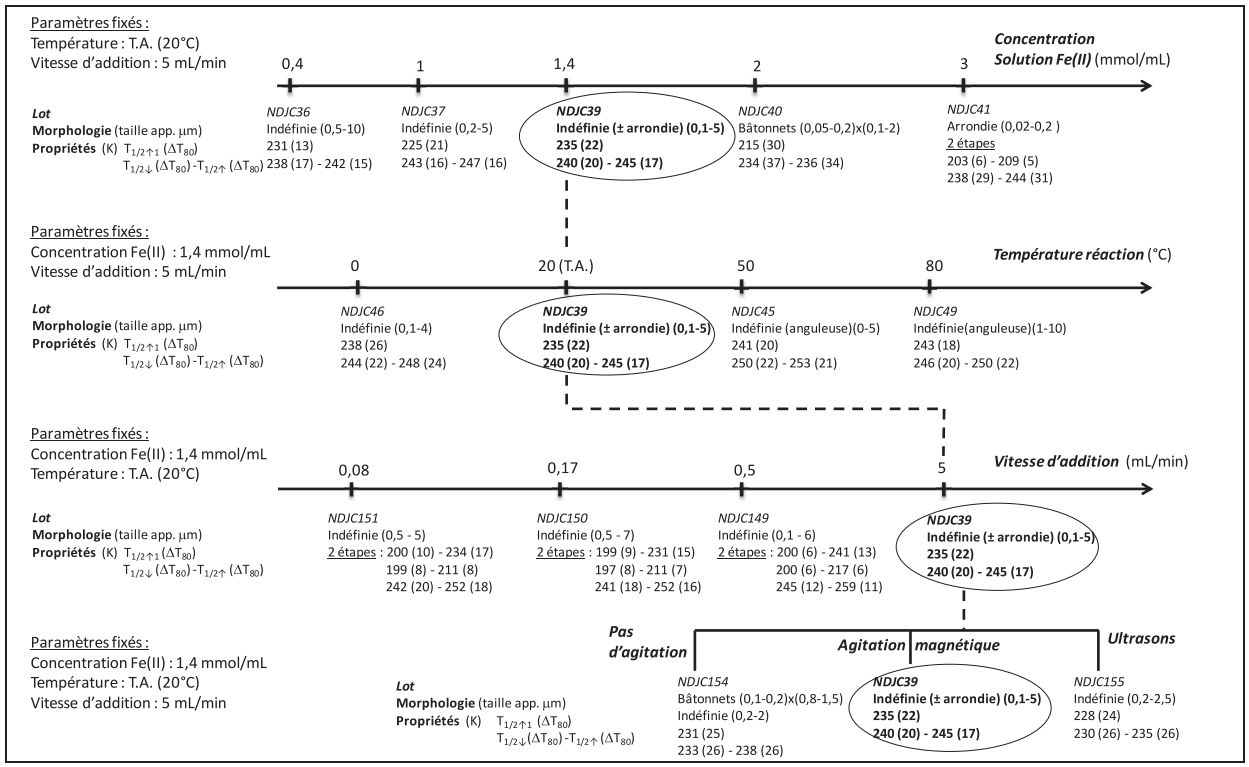


Figure IV.24 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ avec [Fe(II)] = 1,4 mmol/mL - Etude de l'influence des paramètres température de réaction, débit d'addition et mode d'agitation. Pour chaque paramètre de synthèse, la valeur fixée pour la suite de l'étude est celle du lot encadré

a. Effet de la température

Le paramètre concentration [Fe(II)] étant fixé à 1,4 mmol/mL, nous nous sommes tout d'abord intéressés au paramètre température en réalisant des synthèses à 0, 50 et 80°C.

Les courbes de réflectivité (Figure IV.25) montrent que les différents lots présentent des propriétés très proches avec des valeurs similaires pour les températures de transition ($T_{1/2\downarrow}$ = 240-245 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 245-253 K) et les pentes (ΔT_{80} = 20-25 K). Il est à noter que lors de l'enregistrement des propriétés en mode descente, la première transition apparaît à une température inférieure à celles des cycles suivants, les transitions se décalent vers des températures plus élevées au fur et à mesure des cyclages en températures. Ce type de comportement peut être associé soit à un phénomène de déshydratation du produit, soit à une mise en forme de la chaîne polymérique au cours de la transition de spin.

D'après les clichés MET (Figure IV.26), nous pouvons constater que l'ensemble de ces lots sont constitués de particules de forme mal définie, et de taille relativement importante variant de 0,1 à quelques micromètres. Les lots préparés à des températures supérieures à l'ambiante semblent constitués de particules de plus grande taille.

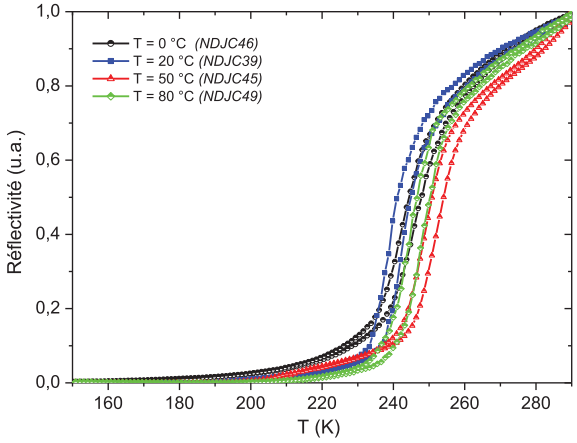
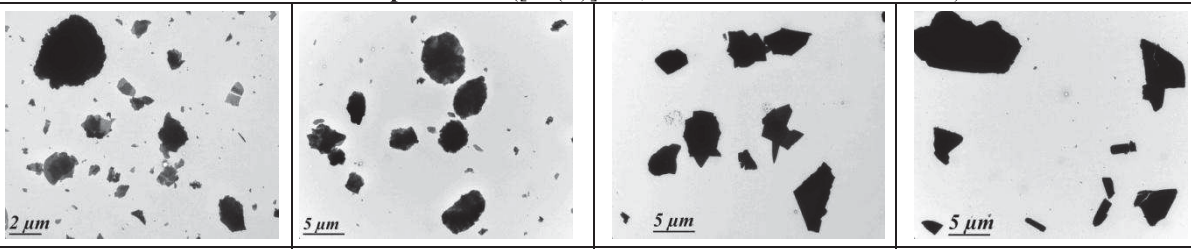


Figure IV.25 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0 ; 20 ; 50 et 80 °C. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

Effet de la température ([Fe(II)] = 1,4 mmol/mL – v = 5 mL/min)



0°C *(lot NDJC46)*	20 °C *(lot NDJC39)*	50°C *(lot NDJC45)*	80°C *(lot NDJC49)*

Figure IV.26 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0 ; 20; 50 et 80 °C

D'après ces données, il apparaît que le paramètre température ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur les différentes caractéristiques des composés synthétisés à partir d'une solution de Fe(II) de concentration égale à 1,4 mmol/mL. Nous avons donc poursuivi l'étude en fixant la température à 20 °C.

b. Effet de la vitesse d'addition

Les valeurs des deux premiers critères considérés, concentration [Fe(II)] et température de réaction étant fixées à 1,4 mmol/mL et 20 °C, une autre série de lots a été synthétisée en faisant varier le débit d'addition, pour des valeurs inférieures à 5 mL/min soit 0,5 ; 0,17 et 0,08 mL/min.

Les propriétés de transition de spin, rassemblées sur la Figure IV.27, présentent des disparités. Les produits obtenus avec les débits les plus faibles (≤ 0,5 mL/min) transitent en deux étapes contrairement au lot de référence (préparé avec un débit de 5 mL/min), qui change d'état de spin en une seule étape. Lorsque les transitions ont lieu en deux étapes, la première se produit autour de 200 K et la seconde est centrée vers 245 K, avec des hystérésis qui sont sensiblement plus larges (ΔT = 10 K).

Les clichés MET des différents lots (Figure IV.28) sont assez similaires : ils sont tous constitués de particules de forme irrégulière et de taille micrométrique (estimée comprise entre 0,1 et 5 µm). Le critère concentration ne semble donc pas avoir d'impact visible sur les morphologies des particules formées.

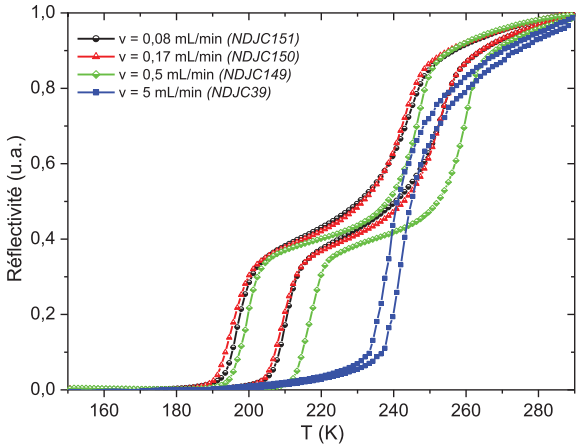


Figure IV.27 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 ; 5 mL/min. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

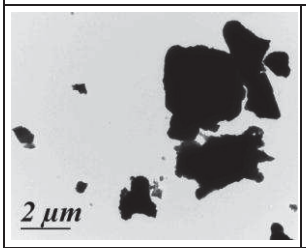
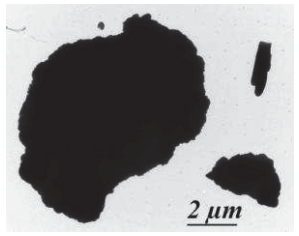
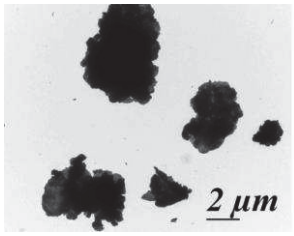
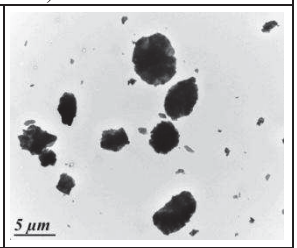
Effet de la vitesse d'addition ([Fe(II)] = 1,4 mmol/mL ; T = 20°C)			
			
0,08 mL/min *(NDJC151)*	0,17 mL/min *(NDJC150)*	0,5 mL/min *(NDJC149)*	5 mL/min *(NDJC39)*

Figure IV.28 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 ; 5 mL/min

Ces résultats montrent que le débit d'addition de la solution de Fe(II) influe de façon notable sur les propriétés (transition en une ou deux étapes). Il est toutefois délicat de prendre en compte le critère transition en deux étapes pour sélectionner une valeur de la concentration. Nous avons donc choisi le débit d'addition qui donne le lot qui transite en une seule étape et poursuivi l'étude en fixant la vitesse d'addition à 5 mL/min.

c. Effet de la technique d'agitation

Pour ces essais, nous avons fixé les trois premiers paramètres considérés, la concentration de [Fe(II)], la température et la vitesse d'addition respectivement à 1,4 mmol/mL, 20 °C et 5 mL/min. Nous avons examiné l'influence de la technique d'agitation en réalisant deux synthèses, l'une en l'absence de toute agitation, l'autre en présence d'ultrasons.

La Figure IV.29 compare les propriétés thermochromes de ces deux lots avec celles du composé préparé avec l'agitation magnétique. Nous pouvons observer que les trois produits transitent entre

230/235 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 235/245 K pour $T_{1/2\uparrow}$. A chaque fois, les transitions présentent une seule étape et sont relativement graduelles (20 K < ΔT_{80} < 25 K)

La Figure IV.30 rassemble les clichés MET et montrent que ces trois lots sont constitués de particules de forme indéfinie et de taille assez importante, pouvant atteindre 2 à 3 µm. Il est intéressant de noter dans le lot préparé sans agitation la présence de particules allongées, sous forme de bâtonnets, de longueur comprise entre 0,5 et 1,5 µm. Leur proportion est toutefois très faible, elle a été estimée à 5-10 %, d'après les différents clichés MET.

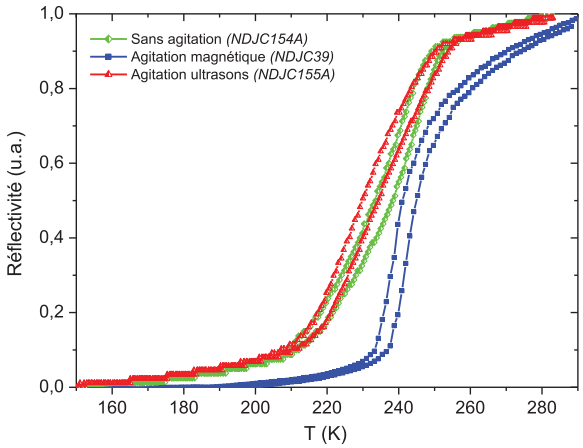


Figure IV.29 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenu sans ou avec agitation magnétique, et avec agitation ultrasons. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté. *Nota* : Les propriétés des lots obtenus en l'absence d'agitation et en présence d'ultrasons ont été mesurées par réflectivité hélium. (Des données complémentaires comparant les deux techniques sont données en annexe).

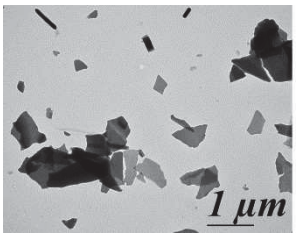
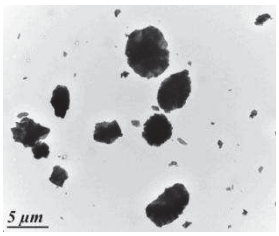
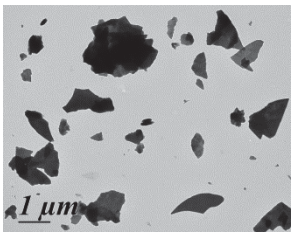
Effet de la technique d'agitation ([Fe(II)] = 1,4 mmol/mL - T = 20 °C - v = 5 mL/min)		
		
Pas d'agitation *(lot NDJC154)*	Ag. magnétique *(lot NDJC39)*	Ag. ultrasons *(lot NDJC155)*

Figure IV.30 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation magnétique, et avec agitation ultrasons

Ces quelques expériences complémentaires avec différentes techniques d'agitation montrent que ce paramètre influe très peu sur les caractéristiques des produits (propriétés, morphologies des particules).

d. Bilan

D'après cette série d'expériences réalisées avec la concentration [Fe(II)] égale à 1,4 mmol/mL, nous pouvons noter des différences quant à l'effet des différents paramètres température, vitesse d'addition et technique d'agitation. En effet, les paramètres température et technique d'agitation influent très peu sur les propriétés de transition de spin. En revanche, un résultat intéressant ressort des essais menés en faisant varier les vitesses d'addition. Ainsi, pour les débits d'addition plus faibles (≤ 0,5 mL/min), nous avons obtenu des composés qui transitent en deux étapes. En ce qui concerne la morphologie des particules, nous n'avons pas observé de réelle influence des paramètres de synthèse. En effet, de façon générale, quelles que soient les valeurs des paramètres, les particules n'ont pas une forme vraiment définie et leur taille est souvent comprise entre 0,1 et 5 µm. Seule l'utilisation d'ultrasons a conduit à la formation, en quantité très faible (5-10 %) de bâtonnets de taille comprise entre 0,5 et 1,5 µm.

IV.2.3.2. Deuxième étude avec [Fe(II)] = 2 mmol/mL

L'étude réalisée à partir de solutions de [Fe(II)] de concentration égale à 2 mmol/mL est représentée sur la Figure IV.31, avec l'examen des autres paramètres de synthèses choisis préalablement.

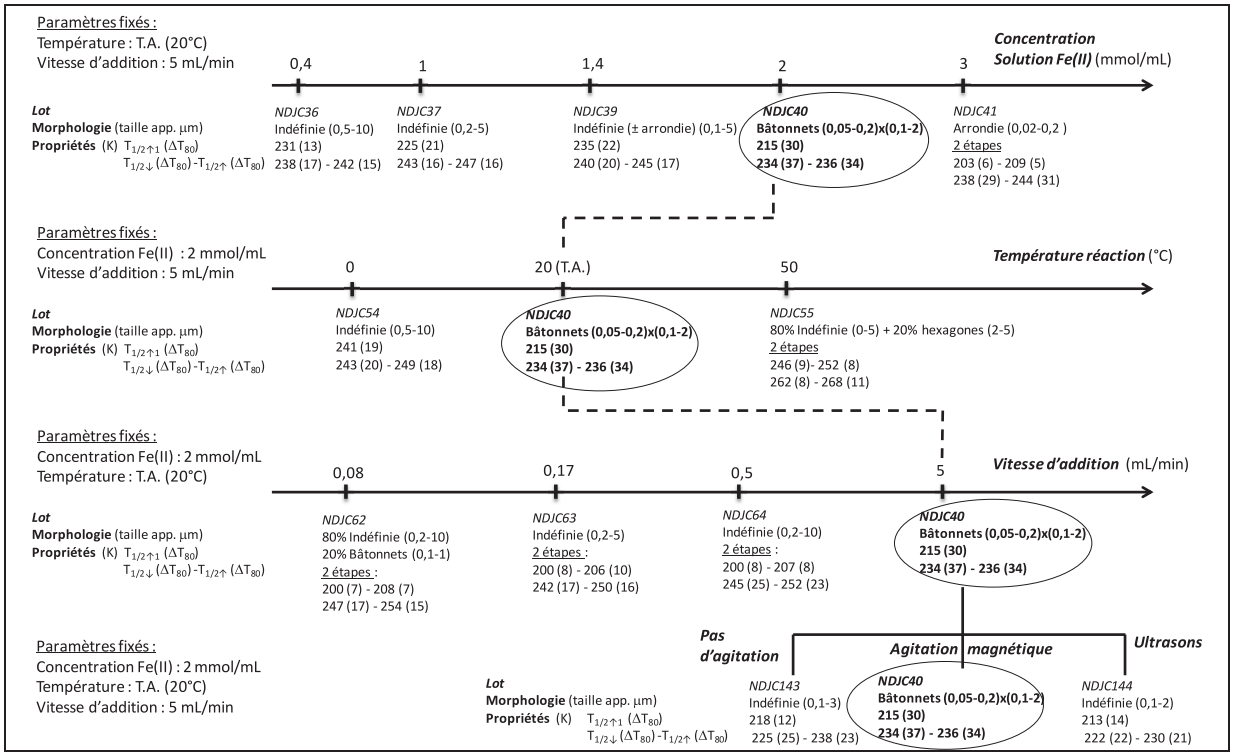


Figure IV.31 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ avec [Fe(II)] = 2 mmol/mL - Etude de l'influence des paramètres température de réaction, vitesse d'addition et technique d'agitation. Pour chaque paramètre de synthèse, la valeur fixée pour la suite de l'étude est celle du lot encadré

a. Effet de la température

L'étude du paramètre température a été effectuée pour T = 0 et 50 °C, avec les valeurs du paramètre concentration à 2 mmol/mL et un débit d'addition de 5 mL/min.

Les courbes de réflectivité (Figure IV.32) montrent que les synthèses mises en œuvre à 0 °C ou à 50 °C donnent des composés avec des températures de transition supérieures de 10 à 15 K par rapport à celles du lot obtenu à 20 °C. Nous constatons également que la transition de spin obtenue pour le complexe préparé à 0 °C est certes graduelle, mais elle ne semble présenter qu'une seule étape, située à $T_{1/2\downarrow}$ = 243 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 249 K avec une hystérésis de 6 K.

Les images MET (Figure IV.33) des trois lots préparés à 0 °C, 20 °C et 50 °C révèlent des particules de formes assez variées. A 0 °C, les formes sont irrégulières tandis qu'à 20°C, on observe quelques bâtonnets et à 50 °C, on note la formation d'hexagones. Quoi qu'il en soit, la taille de l'ensemble de ces particules est micrométrique et peut atteindre 2 µm pour les bâtonnets et jusqu'à 5 µm pour les hexagones.

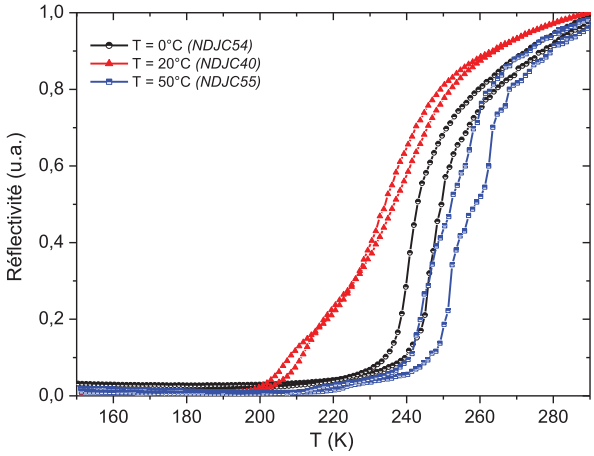


Figure IV.32 : Comparaison des propriétés optiques des lots $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à 0°C, 20°C et 50°C. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

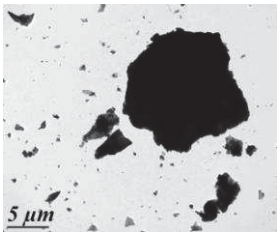
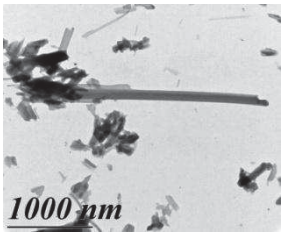
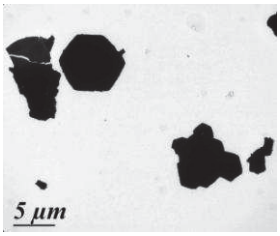
Effet de la température ([Fe(II)] = 2 mmol/mL – v = 5 mL/min)		
		
0°C *(lot NDJC54)*	20 °C *(lot NDJC40)*	50°C *(lot NDJC55)*

Figure IV.33 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à différentes températures : 0, 20 et 50°C

Nous avons décidé de conserver une température de 20 °C pour étudier l'influence du paramètre de la vitesse d'addition.

b. Effet de la vitesse d'addition

L'étude de l'influence du débit a été réalisée avec 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min, les autres paramètres de synthèse concentration [Fe(II)] et température de réaction étant respectivement fixés à 2 mmol/mL et à 20 °C.

Les propriétés mesurées par réflectivité optique des différents lots de cette série sont représentées sur la Figure IV.34. Les produits issus des synthèses avec des débits les plus faibles (inférieurs à 0,5 mL/min) présentent deux transitions, l'une vers 203 K et l'autre vers 250 K, et des hystérésis comprises entre 6 et 8 K. Pour un débit de 0,5 mL/min, les deux phases « basse température » et « haute température » sont en quantités quasi-équivalentes. Aux débits les plus faibles (0,17 et 0,08 mL/min), la proportion de la phase observée à basse température diminue par rapport à celle vers 250 K. Il est intéressant de noter que l'addition d'une solution de ligand à 5 mL/min favorise également la forme à haute température.

Du point de vue de la morphologie des particules, la Figure IV.35 révèle que seul le débit de 5 mL/min conduit à des particules de forme homogène (bâtonnets). Aux débits inférieurs, les particules ont des morphologies irrégulières. Toutefois, avec un débit très lent de 0,08 mL/min, on constate la formation de particules rectangulaires bien définies, de tailles inférieures au micromètre et en quantité estimée à 20-30 %.

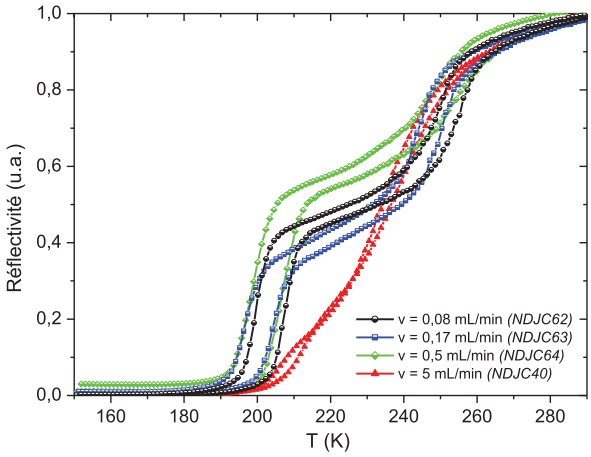


Figure IV.34 : Propriétés optiques des lots $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

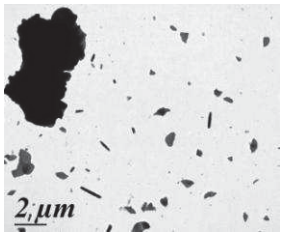
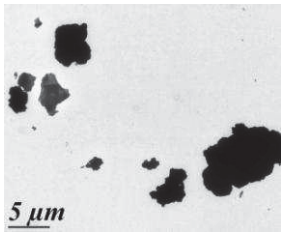
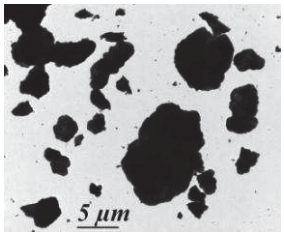
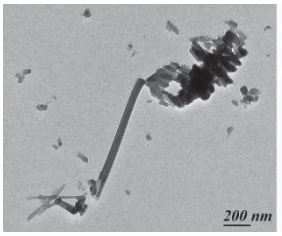
Effet de la vitesse d'addition ([Fe(II)] = 2 mmol/mL ; T = 20 °C)			
			
0,08 mL/min *(NDJC62)*	0,17 mL/min *(NDJC63)*	0,5 mL/min *(NDJC64)*	5 mL/min *(NDJC40)*

Figure IV.35 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition 0,08 ; 0,17; 0,5 ; 5 mL/min

En considérant les propriétés comme critère de sélection, nous avons choisi la valeur du débit pour laquelle le produit formé transite en une seule étape, soit 5 mL/min.

c. Effet de la technique d'agitation

Les paramètres concentration [Fe(II)], température, débit d'addition étant respectivement fixés à 2 mmol/mL, 20°C et 5 mL/min, nous avons examiné l'effet du mode d'agitation.

Les mesures de réflectivité des trois lots (Figure IV.36) montrent des transitions proches, les valeurs de $T_{1/2\downarrow}$ varient entre 222 K et 234 K, celles de $T_{1/2\uparrow}$ entre 230 K et 238 K. De plus, elles sont toutes relativement graduelles (20 K < ΔT_{80} < 35 K). Nous constatons néanmoins quelques différences notables pour la largeur d'hystérésis, qui varie de 2 K pour le lot obtenu avec agitation magnétique, à 8 K pour celui préparé sous ultrasons et jusqu'à 13 K pour la synthèse réalisée en l'absence d'agitation.

Du point de vue morphologique, les trois lots sont différents (Figure IV.37). Le lot synthétisé en présence d'agitation magnétique est constitué de bâtonnets de 2-3 µm, tandis que ceux obtenus en l'absence d'agitation ou en présence d'ultrasons sont constitués de particules avec des formes indéfinies de taille de l'ordre du micromètre.

D'après ces expériences, le mode d'agitation qui conduit aux meilleurs résultats en termes de propriétés et de morphologies des particules reste l'agitation magnétique.

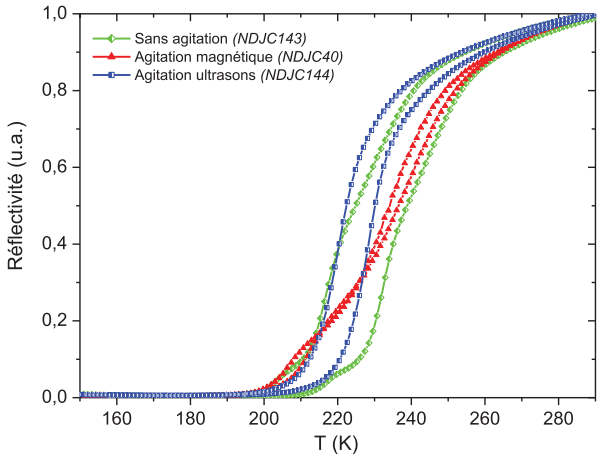


Figure IV.36 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation mécanique, et avec agitation ultrasons. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

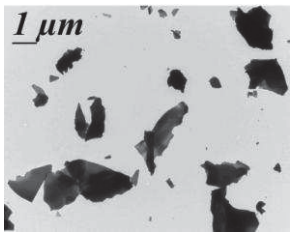
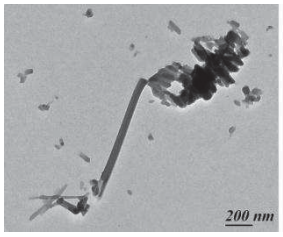
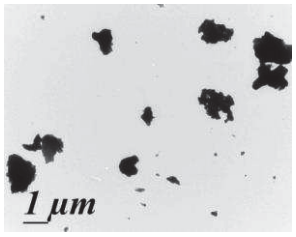
Effet de la technique d'agitation ([Fe(II)] = 2 mmol/mL - T = 20 °C - v = 5 mL/min)		
		
Pas d'agitation *(lot NDJC143)*	Ag. magnétique *(lot NDJC40)*	Ag. ultrasons *(lot NDJC144)*

Figure IV.37 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation mécanique, et avec agitation ultrasons

d. Bilan

En résumé de l'ensemble des études menées pour le paramètre initial de concentration fixé à 2 mmol/mL, nous constatons la présence d'une transition en deux étapes et/ou en une étape selon les conditions expérimentales. A l'identique de ce que nous avions obtenu lors de l'étude de la concentration [Fe(II)] = 1,4 mmol/mL, il est intéressant de noter que la formation des deux phases est toujours favorisée lorsque l'on joue sur le facteur temps de réaction.

En ce qui concerne le critère morphologie, la grande majorité des particules sont de forme indéfinie et de taille micrométrique. Les seules exceptions sont celles des lots préparés à 20 °C et 50 °C, pour lesquels nous avons observé des bâtonnets pour le premier et des hexagones pour le second. L'obtention de particules de morphologie plus régulière semble possible en faisant varier le critère de la température.

IV.2.3.3. Troisième étude avec [Fe(II)] = 3 mmol/mL

La troisième partie de cette étude concerne l'influence de la température de réaction, du débit d'addition et de la technique d'agitation sur des produits obtenus à partir de solution de Fe(II) à 3 mmol/mL.

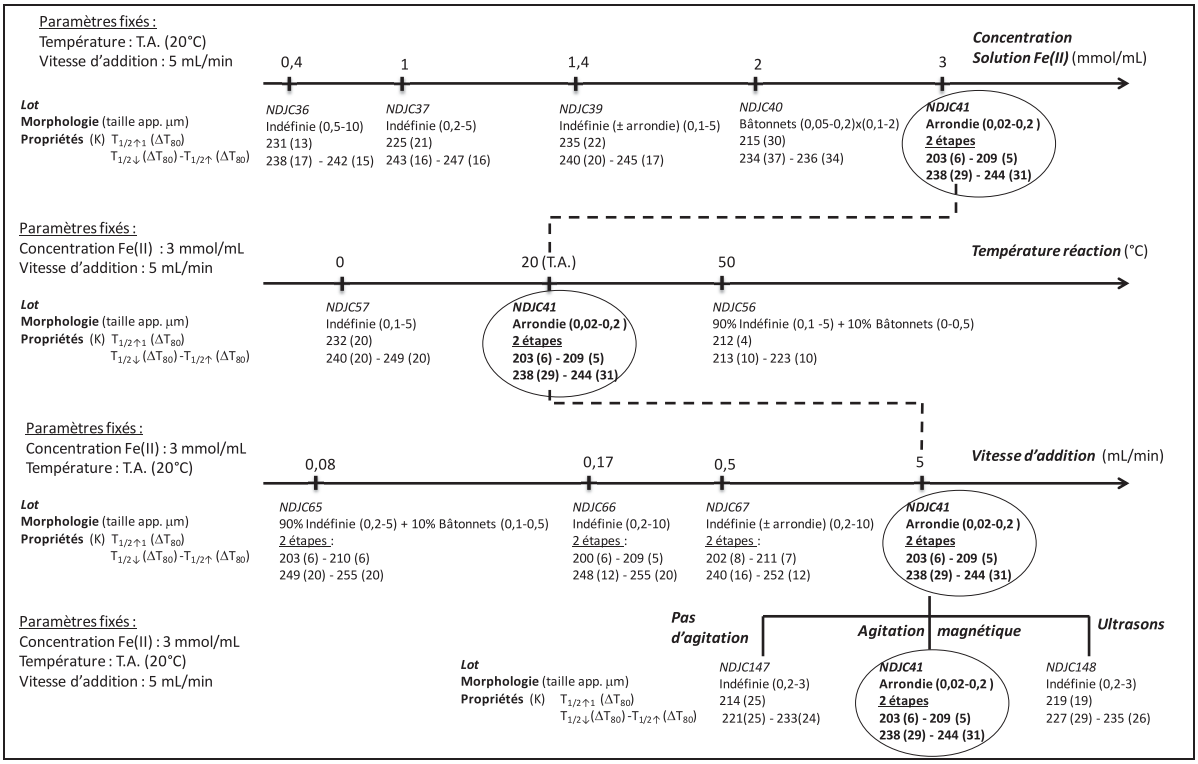


Figure IV.38 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ avec [Fe(II)] = 3 mmol/mL- Etude de l'influence des paramètres température de réaction, vitesse d'addition et technique d'agitation. Pour chaque paramètre de synthèse, la valeur fixée pour la suite de l'étude est celle du lot encadré

a. Effet de la température

Nous avons réalisé l'étude pour trois températures : 0, 20 et 50 °C. Le débit d'addition est fixé à 5 mL/min. Les différentes mesures des propriétés sont rassemblées sur la Figure IV.39 et les clichés MET sur la Figure IV.40

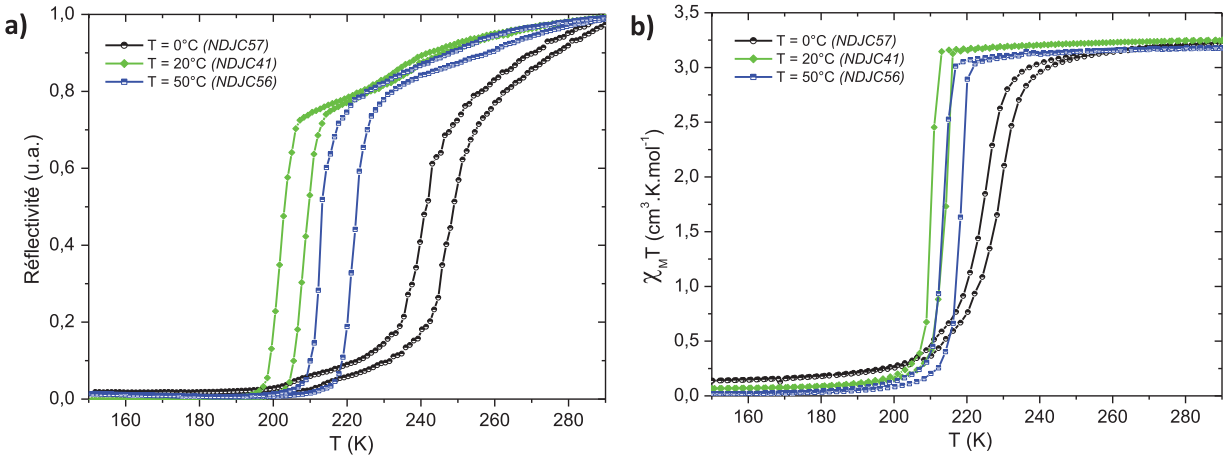


Figure IV.39 : Propriétés **a)** optiques et **b)** magnétiques des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à 0°C, 20°C et 50°C à partir de solutions [Fe(II)] = 3 mmol/mL. Pour les propriétés optiques, seul le cycle stabilisé est représenté.

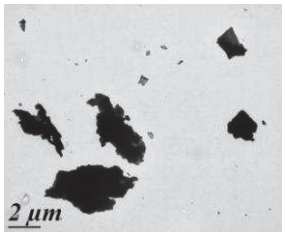
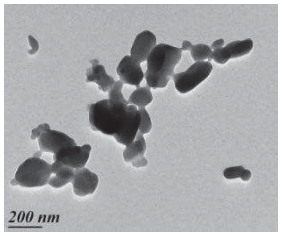
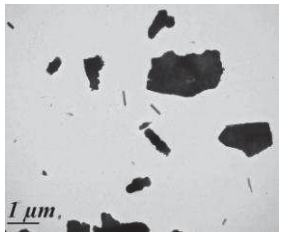
Effet de la température ([Fe(II)] = 3 mmol/mL ; débit d'addition = 5 mL/min)		
		
0°C *(NDJC57)*	20°C *(NDJC41)*	50°C *(NDJC56)*

Figure IV.40 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus à 0°C, 20°C et 50°C

Concernant les propriétés thermochromes (Figure IV.39.a), nous pouvons noter que le lot synthétisé à 0°C présente des transitions à des températures nettement supérieures aux deux autres. Le lot préparé à 0°C est caractérisé par des transitions à $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ respectivement à 240 K et 249 K, soit environ 40 K de différence avec le lot obtenu à 20 °C et 15 K avec celui à 50 °C. Nous pouvons par ailleurs noter que la proportion de la phase à haute température vers 238-244 K, très faible dans le cas de la réaction à 20°C, devient majoritaire pour la réaction à 0°C. Les mesures des propriétés magnétiques des différents lots entre 290 K et 150 K (Figure IV.39.b) confirment le déplacement des transitions en fonction de la valeur du paramètre de synthèse.

Les images MET montrent des particules de formes irrégulières et de taille supérieure au micromètre. Il est à noter dans le lot obtenu à 50°C la présence de particules définies, sous forme de bâtonnets, de taille inférieure à 500 nm.

D'après ces résultats, il apparaît que les transitions les plus abruptes sont obtenues lorsque la réaction est réalisée à 20°C. De plus, si l'on considère le critère morphologie, les particules qui présentent des formes et des tailles les plus homogènes sont obtenues à cette même température. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence des autres paramètres en fixant la température à 20°C.

b. Effet de la vitesse d'addition

Les quatre lots obtenus avec différentes vitesses d'addition ont été réalisés à 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min. La Figure IV.41. compare les mesures de réflectivité entre 290 et 150 K des divers matériaux. Nous constatons là encore la présence de deux transitions, l'une vers 200-210 K et l'autre vers 240-255 K, pour les produits synthétisés par addition lente de la solution du ligand à celle du sel de Fe(II). La proportion de composé transitant à plus haute température est d'autant plus importante que le débit utilisé est faible.

Les clichés des lots obtenus en fonction des débits d'addition sont présentés sur la Figure IV.42. Le lot obtenu à vitesse lente (0,08 mL/min) est constitué de deux types de particules de taille inférieure au micromètre : la majorité (estimée à 90%) de forme mal définie et le reste (environ 10 %) sous forme de bâtonnets (de taille inférieure à 500 nm). Les particules des lots synthétisés avec des vitesses intermédiaires (0,17 et 0,5 mL/min) présentent des formes relativement mal définies et de taille supérieure au micromètre. Enfin, il est intéressant de noter que les particules du lot obtenu avec un débit de 5 mL/min ont des formes plus régulières, sphériques et de l'ordre de 200-400 nm.

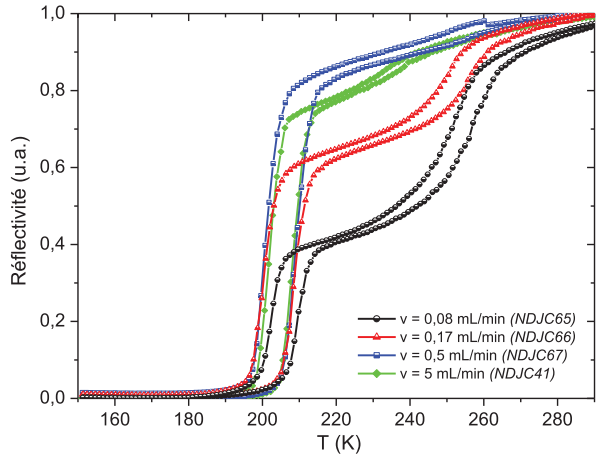


Figure IV.41 : Propriétés optiques des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec différentes vitesses d'addition : 0,08 ; 0,17 ; 0,5 ; 5 mL/min. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

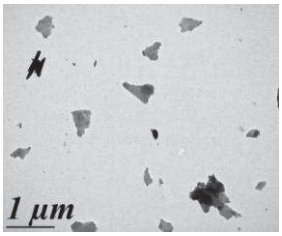
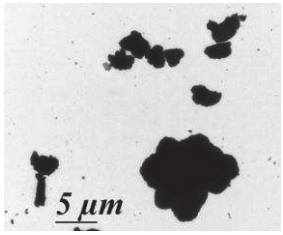
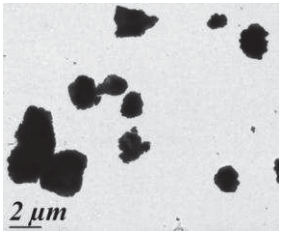
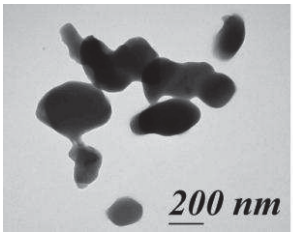
Effet de la vitesse d'addition ([Fe(II)] = 3 mmol/mL ; T = 20°C)			
			
0,08 mL/min *(NDJC65)*	0,17 mL/min *(NDJC66)*	0,5 mL/min *(NDJC67)*	5 mL/min *(NDJC41)*

Figure IV.42 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec des vitesses d'addition de 0,08 mL/min ; 0,17 mL/min; 0,5 mL/min et 5mL/min

c. Effet de la technique d'agitation

Les paramètres concentration, température de réaction, et débit d'addition étant fixés respectivement à 3 mmol/mL, 20°C et 5 mL/min, nous avons alors réalisé deux synthèses, l'une en l'absence d'agitation et l'autre en présence d'ultrasons. Les propriétés des trois lots, rassemblées sur la Figure IV.43, montrent deux types de comportements. Le lot obtenu avec l'agitation magnétique présente des transitions abruptes (ΔT_{80} = 5-6 K) en deux étapes, dont la principale apparaît à $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ respectivement à 203 et 209 K. Les deux autres lots présentent des transitions beaucoup plus graduelles (ΔT_{80} = 25-30 K) et à des températures supérieures à 220 K.

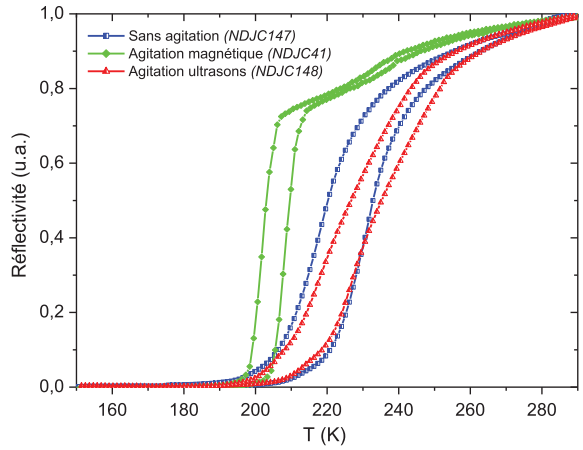


Figure IV.43 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation mécanique, et avec agitation ultrasons. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

Les clichés MET de ces lots (Figure IV.44) révèlent des différences dans les morphologies : des particules de forme assez arrondie et de taille inférieure à 200 nm pour le lot obtenu avec l'agitation

magnétique et des particules de forme plus irrégulière, de plus grande taille (0,2 à 3 µm) pour les autres lots.

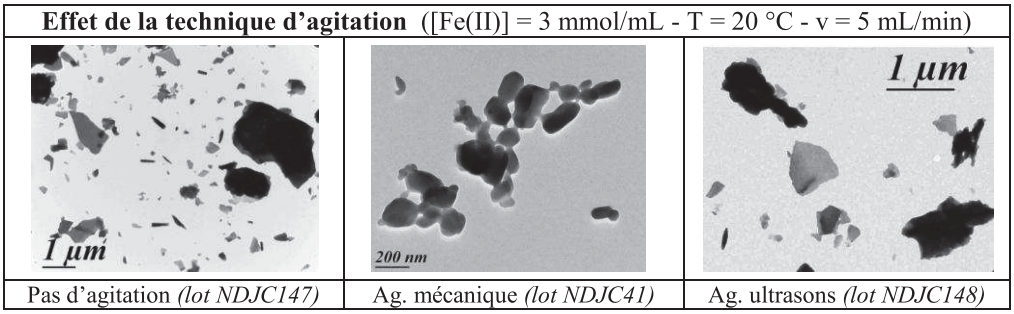


Figure IV.44 : Clichés MET des lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus sans ou avec agitation mécanique, et avec agitation ultrasons

d. Bilan

En résumé, cette série d'expériences avec une concentration [Fe(II)] à 3 mmol/mL a confirmé que certains paramètres semblaient plus influants que d'autres sur les propriétés de transition de spin. En particulier, les faibles débits d'addition donnent des composés qui transitent en deux étapes. Par ailleurs, la variation de la température de réaction, comme l'utilisation de différentes techniques d'agitation permettent de décaler les transitions vers des températures plus élevées. En revanche, cette étude n'a pas permis d'obtenir des particules de morphologie plus régulière que celles du composé à l'origine de cette étude, synthétisé à 20 °C, avec un débit de 5 mL/min.

IV.2.3.4. Conclusion

Les résultats de cette étude, consacré au complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ montre clairement l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques (morphologie/propriétés) des matériaux. Les particules les plus petites (< 200 nm), de formes sphériques, sont obtenues à température ambiante en présence des solutions les plus concentrées (3 mmol/mL) et dont l'addition est très rapide (5 mL/min). Ce lot est caractérisé par deux phases dont l'une, très majoritaire, avec des transitions autour de 200 K et très abruptes (ΔT_{80} = 5 à 6 K).

Nous avons également constaté qu'en faisant varier la vistesse d'addition, il était possible d'obtenir une transition de spin en deux étapes respectivement vers 200 K (1ère étape) et 250 K (2e étape). En jouant sur le paramètre concentration, il s'est avéré possible d'enrichir l'une ou l'autre phase. A titre d'exemple, avec une vitesse de 0,5 mL/min et une concentration [Fe(II)] de 3 mmol/mL, seule la transition de spin à 200 K est observée. A l'inverse, avec une vitesse de 0,5 mL/min et une concentration [Fe(II)] de 1,4 mmol/mL, seule la transition de spin à 240 K est enregistrée.

La question qu'il convient d'examiner est la nature de cette transition en deux étapes. Il peut s'agir tout d'abord de deux phases de formulation identique, à savoir du polymorphisme comme il a été décrit par exemple dans le cas du complexe mononucléaire $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$[23] (où PM-BiA = N-(2-pyridylméthylène-4-aminobiphényle)) qui présente une phase abrupte à 176 K et une phase graduelle vers 200 K selon les conditions de synthèse. Dans le cas des complexes de coordination à base de triazole, nous devons également considérer la possibilité que ce comportement en double étape soit le résultat de la coexistence des phases hydratée et déshydratée.

De façon à tester cette hypothèse, nous avons comparé les propriétés de transition de spin de l'ensemble des lots préparés avec une concentration [Fe(II)] de 3 mmol/mL à 20°C et pour les vitesses

d'addition de 0,08 ; 0,17 et 5 mL/min. Nous avons réalisé une première mesure sur un cycle entre 290 et 150 K, puis élevé la température à 380 K pendant 30 minutes dans le but d'étudier la potentielle déshydratation du composé. Une fois les 30 minutes à 380 K, les propriétés du composé sont enregistrées de 380 à 150 K puis de 150 à 290 K et le second entre 150 et 290 K. Les lots de cette série ont été étudiés avec cette procédure et les mesures sont regroupées sur la Figure IV.45. L'ensemble de ces lots présente des propriétés différentes après traitement thermique. Si les deux transitions observées initialement évoluent après traitement thermique vers une seule phase qui transite à 240 K, ce type de mesure suggère que la phase autour de 200 K corresponde à l'analogue hydraté et celle à 240 K au complexe déshydraté. Cette hypothèse est également confirmée par l'étude réalisée au cours de la Partie II de ce manuscrit où nous avions attribué la phase hydratée $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$ à une transition de spin complète à 219 K / 222 K et après déshydratation puis réhydratation partielle, la phase $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.0{,}5H_2O$ à la transition de spin complète à 236 K / 241 K.

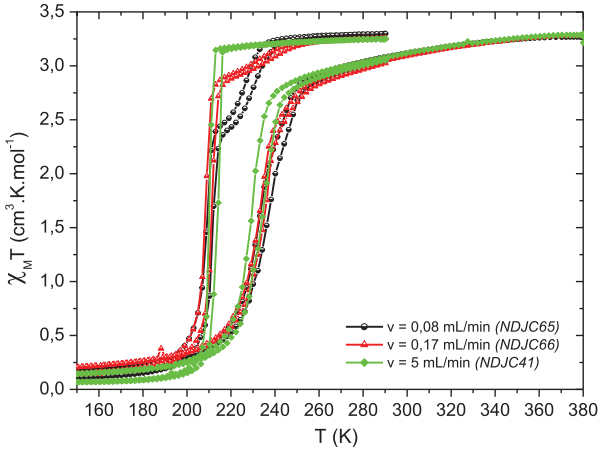


Figure IV.45 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ obtenus avec à partir de solutions [Fe(II)] = 3 mmol/mL, à 20°C, et avec les débits d'addition : 0,08 ; 0,17 et 5 mL/min. (Les propriétés des lots obtenus avec les débits d'addition 0,5 et 5 mL/min étant quasi-identiques, seules les propriétés du lot obtenu avec une vitesse de 0,5 mL/min sont représentées).

Enfin, si l'on considère les résultats obtenus par Céline Etrillard au cours de ses travaux de thèse[18] consacrés aux synthèses en milieu micellaire, l'augmentation de la concentration de [Fe(II)] de 1,25 à 2,5 mmol/mL avait engendré une diminution de la taille des particules et un décalage des températures de transition vers les basses températures ($T_{1/2}$ variant de 234 à 226 K). Concernant l'effet de la température de réaction (variant de 20, 50 et 80°C), elle avait observé l'apparition de différentes morphologies : bâtonnets mal définis et agglomérés à 20°C (300 nm), bâtonnets de taille plus grande (450*200) et d'oursins majoritaires à 80°C. Elle avait également rapporté qu'un complexe préparé à 20 °C transitait vers 240 K tandis que celui synthétisé à 50 ou 80°C transitait vers 220 K. Dans notre cas, l'effet de la température de synthèse semble moins évident sur la morphologie des particules. Néanmoins, nous avons constaté une évolution similaire des températures de transition pour des concentrations initiales en Fe(II) de 3 mmol/mL. Les produits obtenus à 20 ou à 50°C transitent à des températures nettement plus basses (210) par rapport à ceux obtenus à 0 °C ($T_{1/2}$ =240-250 K).

Il semble donc qu'en jouant sur les divers paramètres de synthèse, on affecte le degré d'hydratation du polymère final. Cette hypothèse pour être validée ou infirmée impose d'étudier méticuleusement l'ensemble de ces composés par analyse centésimale, ATG, diffraction des rayons X et mesure magnétique, en étant rigoureux sur l'histoire du complexe (traitement thermique).

Par ailleurs, au regard de résultats obtenus de façon contemporaine à la rédaction de ce travail, une autre hypothèse ne peut être exclue, à savoir la substitution d'anions BF_4^- par des anions SiF_6^{2-}.[24] Un analogue, étudié par Arnaud Grosjean au cours sa thèse,[24] présente une transition en deux étapes et est constitué de deux phases cristallines $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_{2-n}(SiF_6)_n$.

Chapitre IV.3. Cas du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

IV.3.1. Bref rappel sur l'état de l'art de ce complexe

Ce composé a été décrit pour la première fois par Haasnoot et coll.[1] en 1977 en mélangeant deux solutions aqueuses de ligand et de sel de fer. La transition de spin observée par ATD (Analyse Thermique Différentielle) est décrite entre $T_{1/2\uparrow}$ = 346-349 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 378-380 K avec une hystérésis de 31 K. En 1992, Kahn et coll.[7] rapportent les propriétés magnétiques et optiques du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, et proposent une utilisation potentielle dans un dispositif d'affichage. Les transitions rapportées sont $T_{1/2\downarrow}$ = 349 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 391 K, avec une hystérésis large de 42 K (Figure IV.46). Les auteurs notent toutefois le fait que les valeurs $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ peuvent dépendre de l'échantillon. Ils indiquent que la transition de spin peut être décalée de 60 K vers les basses températures, en conservant la largeur de l'hystérésis de 40 K. Ils mettent également en évidence le fait que la TS du matériau s'améliore à partir de 3 cycles, comme si le matériau nécessitait une « mise en forme ».

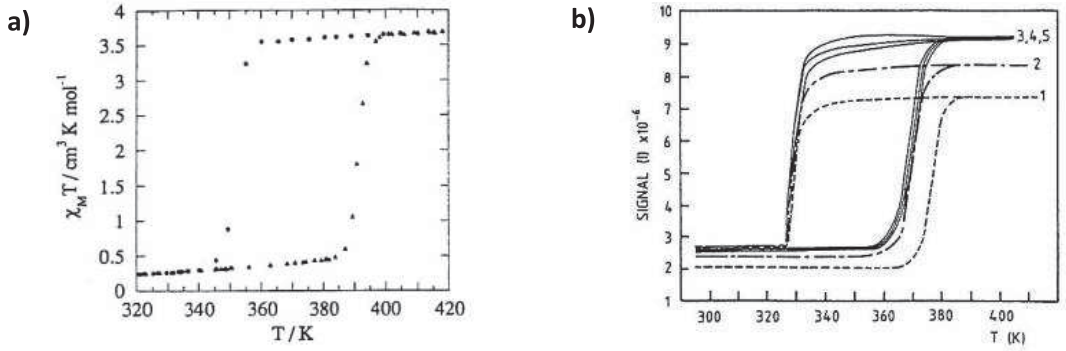


Figure IV.46 : **a)** $\chi_M T$ en fonction de la température. **b)** Evolution de la réponse optique lors des 5 premiers cycles en température, selon Kahn et *coll*.[7]

En 1994, un article plus complet et faisant aujourd'hui référence dans la communauté scientifique a été publié par Kröber, Kahn et Haasnoot (Figure IV.47).[9] Ils décrivent la synthèse et les propriétés du complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisé sous deux formes, notées **1a** et **1b**. Le composé **1a** est obtenu par une synthèse dans un mélange eau/éthanol de trois équivalents de ligand dissous dans 10 mL d'éthanol, auquel un équivalent de sel de fer dissous dans 20 mL d'eau est ajouté. Le composé **1b** est obtenu, quant à lui, dans les mêmes conditions en utilisant uniquement le méthanol comme solvant. Le composé **1a** présente une transition très abrupte entre $T_{1/2\downarrow}$ = 345 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 385 K pour son premier cycle thermique. Les auteurs précisent que pour les trois ou quatre cycles suivants, la transition reste toujours aussi abrupte, avec un décalage progressif de $T_{1/2\uparrow}$ vers les hautes températures, conduisant à une valeur d'hystérésis proche de 50 K. Ils justifient cette tendance par une sorte de « rodage » du matériau, et expliquent que les cycles suivants deviennent stables. La Figure IV.47.a rapporte le cycle stabilisé. Le composé **1b** présente, pour sa part, une transition moins abrupte entre 325 K et 345 K. Les cycles thermiques successifs ne modifient pas $T_{1/2\downarrow}$ mais déplacent $T_{1/2\uparrow}$ vers les basses températures, ce qui conduit à la diminution de la largeur de l'hystérésis (Figure IV.47.b).

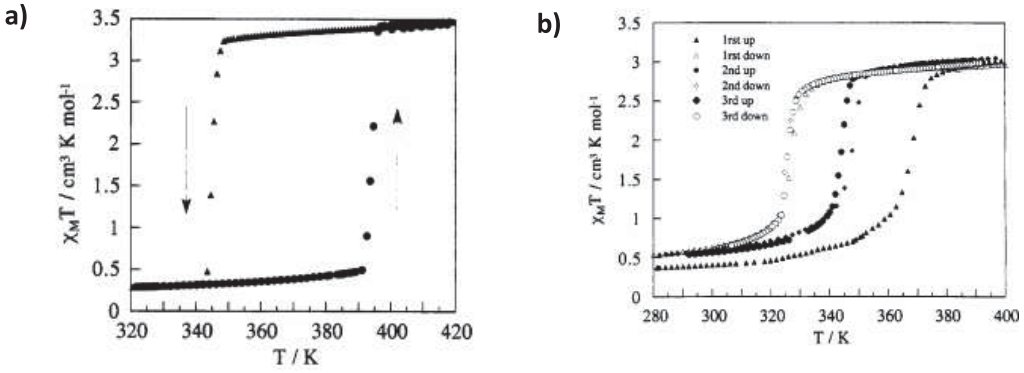


Figure IV.47 : **a)** et **b)** Courbes $\chi_M T$ en fonction de la température respectivement pour les composés **1a** et **1b** (cycles stabilisés) selon Kröber et *coll.*[9]

Curieusement, les auteurs constatent que les analyses chimiques des composés **1a** et **1b** sont similaires, à savoir n'indiquant aucune présence de solvant et notamment d'eau. Ceci pose le problème de la compréhension des différents comportements de transition de spin. L'hypothèse avancée par ces auteurs est que la différence de quantité d'eau entre les deux matériaux serait trop faible pour être déterminée par analyse chimique, mais qu'elle influencerait néanmoins fortement les propriétés de transition. La première idée est que l'eau crée un réseau *via* des liaisons hydrogène, et joue un rôle crucial sur la transition de spin. Cette eau serait tellement liée que même une montée à 400K ne changerait pas le matériau. La deuxième hypothèse avancée est que de l'eau intervient dans la structure même du complexe et modifie la structure cristalline ou la cristallinité du matériau, entrainant les deux comportements physiques différents. Cependant, les auteurs n'indiquent aucune explication sur l'amélioration du cycle pour **1a** et la détérioration du cycle pour **1b** au cours du traitement thermique.

En 1994, le complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ est également synthétisé par Sugiyarto et *coll.*.[8] Ces auteurs indiquent que selon le mode opératoire utilisé le polymère de coordination contient une ou deux molécules d'eau. Cependant seules les espèces déshydratées sont décrites. Les auteurs rapportent les propriétés magnétiques de deux échantillons avec des transitions de spin respectivement à 351 K / 385 K et 341 K / 371 K.

IV.3.2. Démarche adoptée

Dans le cadre de notre étude et sur la base des travaux de Kröber et *coll.*,[9] nous avons choisi le couple de solvants eau/éthanol. En effet, des tests préliminaires de synthèse à partir de deux solutions aqueuses ont montré que l'étape de filtration puis de lavage à l'éthanol, ne permettait pas d'aboutir à une poudre. Le composé est difficile à sécher. A l'opposé, lorsque la synthèse est réalisée avec le couple de solvant eau/éthanol, le précipité formé sèche bien et permet d'obtenir une poudre fine et homogène.

Il convient également de mentionner qu'il n'a pas été possible d'utiliser la même gamme de concentrations que celle utilisée précédemment (Chapitre IV.2) pour les analogues $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$ en raison de la solubilité du 1*H*-1,2,4-triazole dans l'éthanol. Ainsi, nous avons examiné l'effet de la concentration entre 0,2 et 1,2 mol/mL. Il est à noter que la concentration la plus faible n'a pas permis d'aboutir à la formation de composé, elle n'apparaît donc pas dans le schéma récapitulatif.

Pour cette famille de produits, les propriétés thermochromes ont été systématiquement mesurées lors d'une première montée entre 290 et 390 K et au cours de trois cycles suivants entre 390 et 280 K. Par souci de clarté, l'ensemble des graphes rapportés ne présente que le cycle stabilisé. L'ensemble des synthèses (avec les caractéristiques des lots obtenus) est rassemblé sur la Figure IV.48.

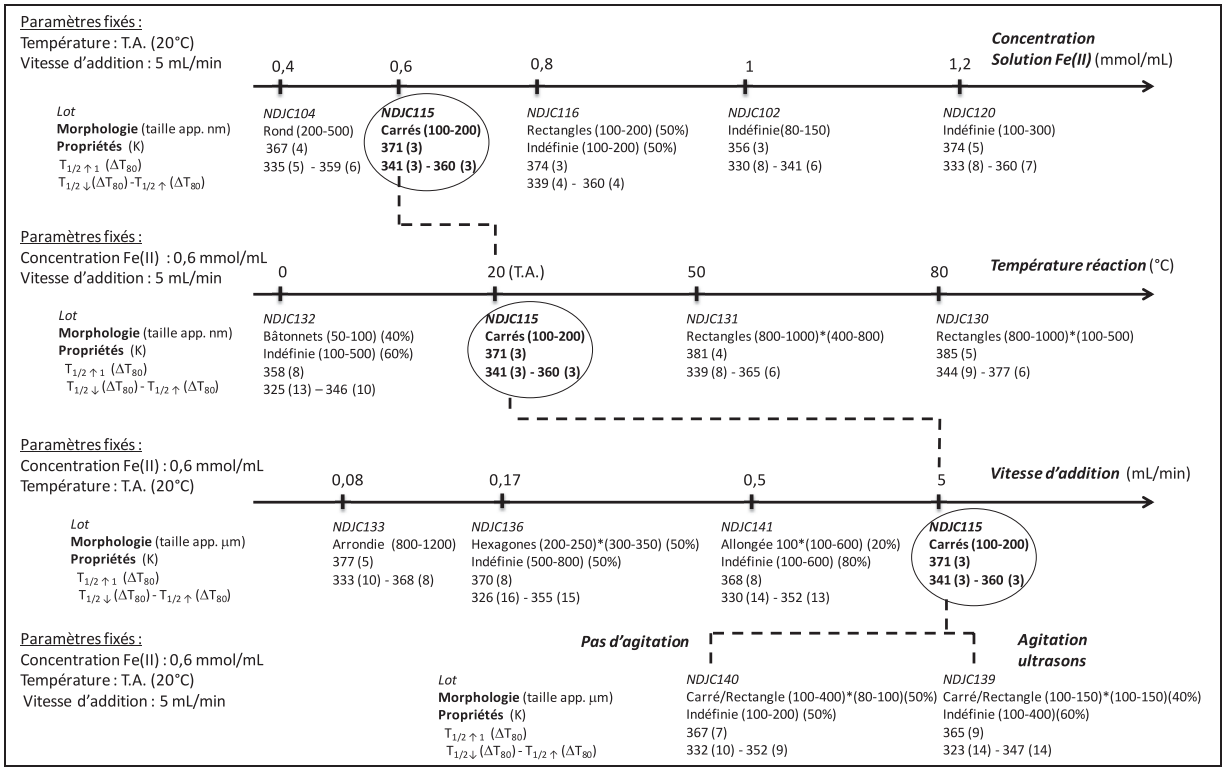


Figure IV.48 : Schéma récapitulatif de la démarche menée pour $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ - Etude de l'influence des paramètres concentration de la solution [Fe(II)], température de réaction, vitesse d'addition et mode d'agitation

IV.3.3. Effet de la concentration

Le premier paramètre testé est la concentration des solutions de réactif, variant de 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 à 1,2 mmol/mL.

La Figure IV.49 compare les propriétés de transition de spin de la série. Dans tous les cas, les transitions sont abruptes (ΔT_{80} < 10 K). Par contre, la position de température de la transition de spin et la largeur de l'hystérésis est fortement dépendante de la concentration. Une hystérésis d'une dizaine de kelvins et centrée vers 335 K est obtenue pour une synthèse à 1 mmol/mL. Une hystérésis d'une vingtaine de kelvins est mesurée pour des concentrations intermédiaires (0,6 et 0,8 mmol/mL). Enfin, une hystérésis d'une trentaine de kelvins centrée vers 345 K (les plus larges) est obtenue pour les concentrations « extrêmes » (0,4 et 1,2 mmol/mL).

Les clichés MET (Figure IV.50) montrent également une évolution importante de la morphologie des particules avec la concentration. En effet, pour de faibles concentrations (0,4 et 0,6 mmol/mL), les particules obtenues sont de forme et de taille assez homogène : plutôt sphériques et de taille voisine de 500 nm. Lorsque la concentration de la solution initiale augmente, on constate l'apparition de formes plutôt carrées avec de plus petites tailles entre 100 et 200 nm. Enfin, pour les concentrations plus élevées (1 mmol/mL), il est noté un mélange de particules rectangulaires et de forme moins bien définie de plus grande taille. Avec une concentration initiale de [Fe(II)] de 1,2 mmol/mL, les particules semblent agrégées et leur morphologie est très mal définie.

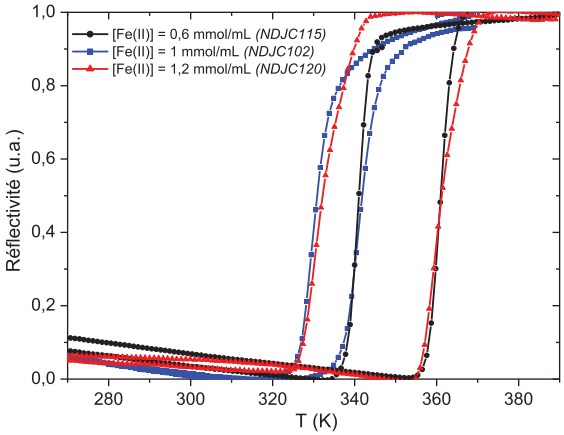
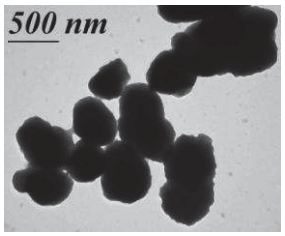
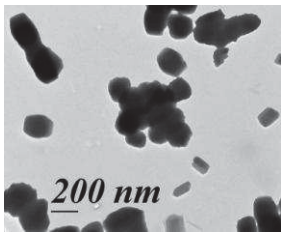


Figure IV.49 : Propriétés optiques des lots de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus à partir de solutions de Fe(II) de différentes concentrations : 0,6 ; 1 et 1,2 mmol/mL. Les propriétés des lots obtenus avec les concentrations [Fe(II)] à 0,4 et 1,2 mol/mL d'une part, et 0,8 et 0,6 mol/mL étant quasiment superposables, par souci de clarté, seules celles des lots synthétisés avec 0,6 et 1,2 mol/mL sont représentées (cycle stabilisé).

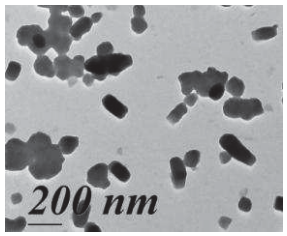
Effet de la concentration (T = 20°C – v = 5 mL/min)



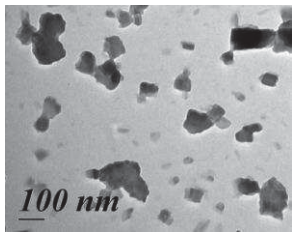
0,4 mmol/mL *(lot NDJC104)*



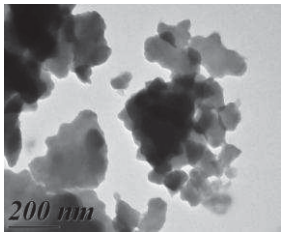
0,6 mmol/mL*(lot NDJC115)*



0,8 mmol/mL *(lot NDJC116)*



1 mmol/mL *(lot NDJC102)*



1,2 mmol/mL *(lot NDJC120)*

Figure IV.50 : Clichés MET des lots de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus à partir de solutions de Fe (II) de différentes concentrations : 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 et 1,2 mmol/mL

Au regard de l'ensemble de ces résultats, nous avons sélectionnée pour la suite de l'étude la concentration de 0,6 mmol/mL. Cette concentration semble en effet optimale pour obtenir des particules de morphologie définie, de taille inférieure à 200 nm et avec des transitions très abruptes (ΔT_{80} = 3 K) et une hystérésis de 18 K.

IV.3.4. Effet de la température

La concentration de la solution de Fe(II) étant fixée à 0,6 mmol/mL, nous nous sommes intéressés à l'effet de la température, en réalisant des synthèses à 0 °C, 50 °C et 80 °C.

Les mesures des propriétés thermochromes montrent une évolution à la fois des températures de transition et des largeurs d'hystérésis (Figure IV.51). Une réaction mise en œuvre à basse température conduit à une hystérésis avec des transitions plus graduelles (ΔT_{80} = 10 K) et décalées d'une vingtaine de degrés vers les basses températures ($T_{1/2\downarrow}$ = 325 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 346 K), tandis qu'une synthèse réalisée à 80°C conduit d'une part à un élargissement de l'hystérésis de 20 à 33 K, et un décalage des températures de transition vers des températures plus hautes ($T_{1/2\downarrow}$ = 344 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 377 K). Notons que le lot obtenu à température ambiante ne présente pas l'hystérésis la plus large, par contre, il est caractérisé par les transitions les plus abruptes (ΔT_{80} = 3 K).

Les clichés MET rassemblés sur la Figure IV.52 révèlent une évolution importante de la morphologie entre des produits synthétisés à basse température et ceux élaborés au-dessus de 20 °C.

Clairement, l'augmentation de la température du milieu réactionnel favorise la formation de particules rectangulaires de plus en plus longues. A 80 °C, les objets obtenus sont de longueur comprise entre 800 et 1000 nm.

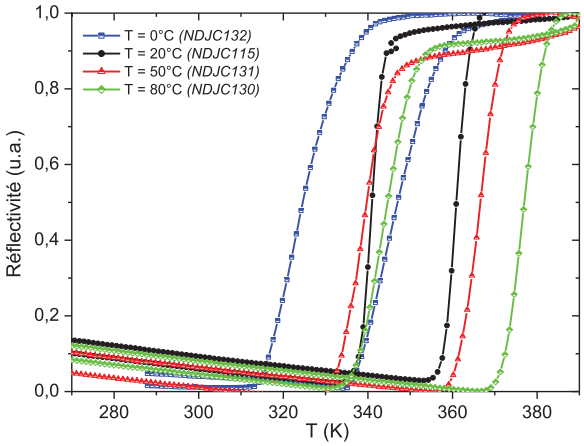
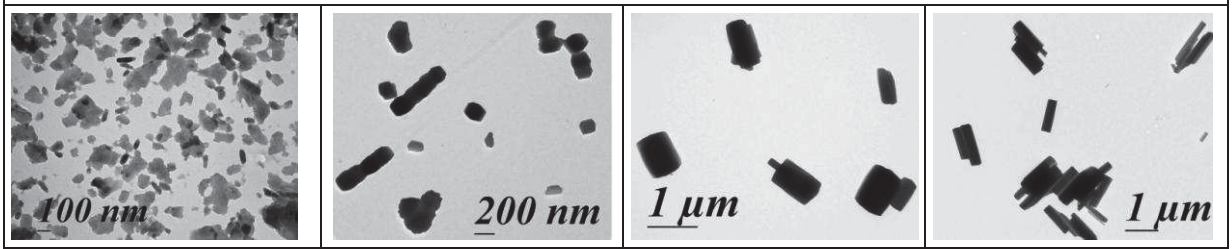


Figure IV.51 : Propriétés optiques des lots $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus à différentes températures : 0; 20; 50 et 80°C. Par souci de clarté, seul cycle le stabilisé est représenté.

Effet de la température ([Fe(II)] = 0,6 mmol/mL ; débit d'addition = 1 mL/min)



0°C *(NDJC132)*	20°C *(NDJC115)*	50°C *(NDJC131)*	80°C *(NDJC130)*

Figure IV.52 : Clichés MET des lots de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus à différentes températures : 0 ; 20 ; 50 et 80°C

De façon arbitraire, nous avons choisi de poursuivre l'étude en fixant le paramètre de la température à 20 °C.

IV.3.5. Effet de la vitesse d'addition

La concentration étant fixée à 0,6 mmol/mL et la température à 20°C, le paramètre suivant qui a été examiné est le débit d'addition. Pour cette étude, deux débits ont été utilisés : 0,08 et 0,17 mL/min.

La Figure IV.53 compare les diverses propriétés obtenues. Nous constatons une augmentation de la largeur de l'hystérésis de 20 K jusqu'à 35 K avec l'utilisation de débits de plus en plus faibles, ainsi qu'une diminution du caractère abrupt des transitions (ΔT_{80} varie de 3 à 16 K). Pour un débit de 0,08 mmol/mL, le composé transite à $T_{1/2\downarrow}$ = 333 K et $T_{1/2}$ = 368 K. Ses transitions sont décalées de 8 à 13 K vers les hautes températures, par rapport aux autres lots de la série.

Les clichés MET (Figure IV.54) montrent un changement de morphologie notable pour le lot de synthèse élaboré avec le débit d'addition le plus faible. Les particules sont de forme arrondie et de tailles comprises entre 500 nm et 1 µm. Le lot obtenu avec un débit intermédiaire (0,17 mmol/mL) est constitué de particules de taille et de morphologie proches de celles du lot initial (obtenues avec un débit de 5 mL/min), à savoir des particules de type hexagonal autour de 200 nm.

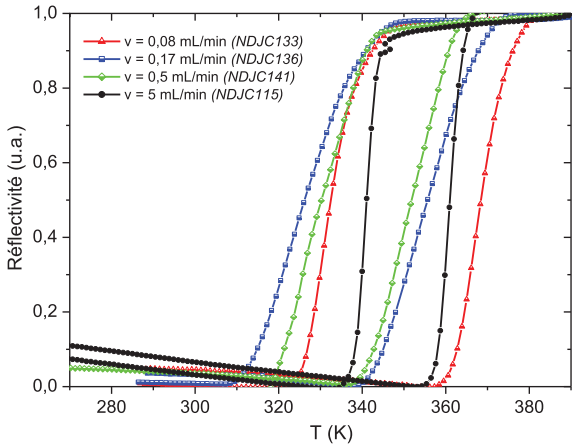


Figure IV.53 : Propriétés optiques des lots $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus différentes vitesses d'addition 0,08 ; 0,17 et 5 mL/min. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

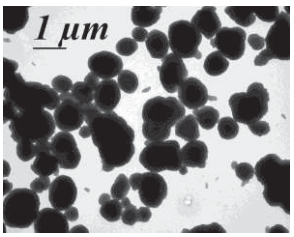
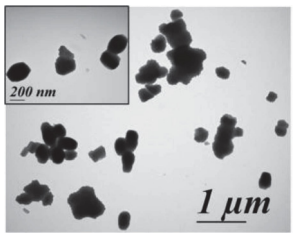
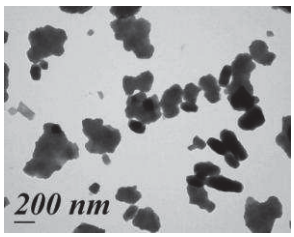
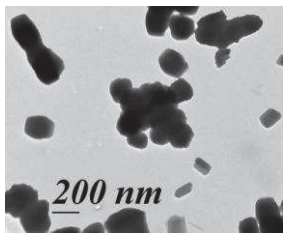
Effet de la vitesse d'addition ([Fe(II)] = 0,6 mmol/mL ; T = 20°C)			
			
0,08 mL/min *(NDJC133)*	0,17 mL/min *(NDJC136)*	0,5 mL/min *(NDJC141)*	5 mL/min *(NDJC115)*

Figure IV.54 : Clichés MET des lots de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus selon différents débits d'addition 0,08 ; 0,17 ; 0,5 et 5 mL/min

Pour la suite de l'étude, nous avons décidé de maintenir le paramètre de synthèse à 5 mL/min.

IV.3.6. Effet de la technique d'agitation

Ces synthèses complémentaires ont été réalisées en fixant les autres paramètres : concentration (0,6 mmol/mL), température (20°C) et débit d'addition (5 mL/min). Les synthèses ont été réalisées en l'absence d'agitation d'une part et l'autre en présence d'ultrasons d'autre part.

La Figure IV.55 rassemble les diverses propriétés. Nous constatons que les hystérésis mesurées ont des largeurs équivalentes (entre 19 et 24 K). Cependant, les synthèses avec agitation par ultrasons conduit à des transitions plus graduelles (ΔT_{80} compris entre 9 et 14 K) et déplacées de 6 à 13 K vers les basses températures par rapport à celles avec ou sans agitation magnétique.

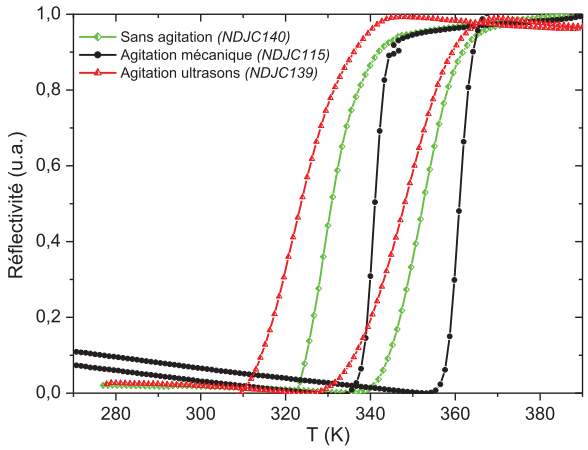


Figure IV.55 : Propriétés optiques des lots $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ avec différents modes d'agitation. Par souci de clarté, seul cycle le stabilisé est représenté.

Les clichés MET (Figure IV.56) des divers lots obtenus suggèrent un mélange de morphologies, à savoir des particules carrées (inférieures à 200 μm) et des formes mal définies semblables à des amas de taille comprise entre 100 et 400 nm.

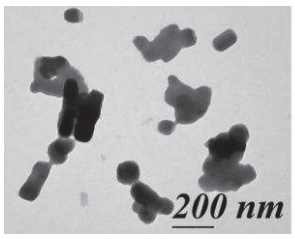
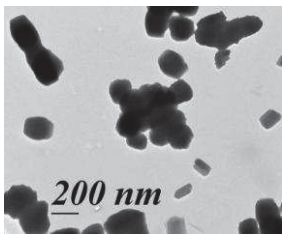
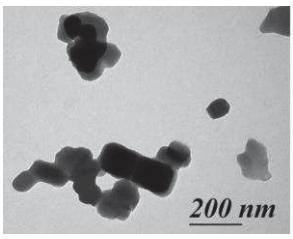
Effet du mode d'agitation ([Fe(II)] = 0,6 mmol/mL ; T = 20°C ; v =5 mL/min)		
		
Pas d'agitation *(NDJC140)*	Ag. magnétique *(NDJC115)*	Ag. ultrasons *(NDJC139)*

Figure IV.56 : Clichés MET des lots de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenus avec différents modes d'agitation

Ce type de résultat confirme bien la nécessité d'agiter la solution au cours de la synthèse et d'autre part que l'agitation magnétique à l'aide d'un barreau aimanté est la plus adéquate pour obtenir des particules de morphologies les plus régulières et avec des propriétés les plus intéressantes

IV.3.7. Bilan

A l'issue de cette étude, il apparaît clairement que les conditions de synthèse pour le composé $[Fe(Htrz)(trz)_2](BF_4)$ permettent de modifier tant les propriétés que la morphologie des particules.

Concernant les propriétés, les paramètres concentration, température et vitesse d'addition, influent de façon notable sur les propriétés. Ainsi en faisant varier la concentration, nous avons observé un élargissement notable de l'hystérésis, passant de 11 K pour 0,6 mmol/mL à 24-27 K pour les concentrations extrêmes (0,4 et 1,2 mmol/mL). Par ailleurs, si l'on augmente la température de réaction ou si l'on diminue la vitesse d'addition, nous avons également noté une variation importante de la largeur de l'hystérésis, de 20 K à plus de 30-35 K, pouvant s'accompagner d'une légère diminution du caractère abrupt. Les transitions sont, quant à elles, déplacées vers des températures plus élevées. A titre d'exemple, pour une synthèse à 0°C, l'hystérésis est observée à $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ respectivement à 325 K et 346 K, tandis qu'à 80°C, elle est mesurée à 344 K et 377 K, soit décalée de 31 K. Enfin, l'utilisation de différentes techniques d'agitation a permis de mettre en évidence l'effet d'une bonne homogénéisation du milieu réactionnel sur le caractère abrupt pour des transitions.
Il faut toutefois remarquer que l'hystérésis de 35 K la plus large obtenue au cours de cette étude reste inférieure à celle décrite dans la littérature. Rappelons que Kahn et *coll.*[7] ont rapporté une hystérésis de 42 K à $T_{1/2\downarrow}$ = 349 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 391 K et Kröber et *coll.*[9] ont mentionné une largeur de 40 K pour $T_{1/2\downarrow}$ = 345 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 385 K. Pour aboutir à ce composé, Kröber et *coll.*[9] ont ajouté 10 mL d'une solution éthanolique de Htrz à 3 mmol/mL à 20 mL d'une solution aqueuse de Fe(II) à 0,5 mmol/mL, les réactifs étant en quantité stoechiométrique 1/3. Ils ont observé l'apparition immédiate d'un précipité. Après l'avoir laissé reposé durant 24 h, ils l'ont obtenu par filtration, puis lavage à l'éthanol et séchage dans un dessicateur sous léger vide en présence de silicagel. Si l'on compare les protocoles expérimentaux, nous pouvons observer des similitudes et des divergences avec ceux que nous avons mis en œuvre dans notre étude. En effet, ces auteurs ont réalisé la réaction à température ambiante à partir d'une solution [Fe(II)] à 0,5 mmol/mL. Or, cette concentration est comprise entre 0,4 et 0,6 mmol/mL, pour lesquelles nous avons abouti à des hystérésis respectivement de 24 K et 19 K. Il est à noter que les auteurs ne mentionnent pas de vitesse d'addition. Ensuite, ils ont laissé reposer le précipité durant 24 heures à l'ambiante, au lieu de 1 heure à 5 °C dans notre cas. Or les résultats de notre étude montrent clairement que tous les paramètres de synthèse ont influé de façon notable sur les

propriétés. Sur la base des informations décrites dans l'article, cette hystérésis large de 40 K a pu être obtenue avec une vitesse d'addition très faible et/ou avec une phase de repos beaucoup plus longue.

Si l'on s'intéresse au critère morphologie, le paramètre température est celui qui semble le plus important pour aboutir à des particules de forme bien régulière et de taille relativement homogène. En effet, en augmentant la température de réaction de 20 °C à 80 °C, nous avons constaté une évolution allant de particules plutôt hexagonales d'environ 200 nm vers des particules bien rectangulaires de longueur moyenne 1100 nm. Par ailleurs, nous avons noté que la diminution de la concentration avait globalement les mêmes effets sur la morphologie que la réduction de la vitesse d'addition. En effet, pour des concentrations [Fe(II)] moyennes (0,6-0,8 mmol/mL) et/ou des débits compris entre 0,17 et 5 mL/min, les particules sont plutôt hexagonales et de taille aux alentours de 200 nm, tandis que pour une concentration faible (0,4 mmol/mL) ou une vitesse d'addition faible (0,08 mmol/mL), elles sont assez arrondies et de taille comprises entre 500 nm et 1 µm. Comme suite à ce travail, le lien entre la morphologie et le changement structural pourra être réalisé sur la base des structures récemment obtenues.[24,25]

Enfin, si l'on tente de comparer ces résultats avec ceux obtenus à partir de synthèse en milieu micellaire pour ce même composé (Thèse Céline Etrillard), quelques similitudes sont notables quant à l'effet de la température. En effet, dans les deux cas, des températures de synthèse plus élevées conduisent à des particules bien définies, rectangulaires et de taille plus importante que lorsque la réaction est mise en œuvre à plus basse température. De plus, il est à noter une augmentation des températures de transition avec la température de synthèse. Dans sa thèse, Céline Etrillard avait examiné l'évolution des températures de transition de spin (en montée et en descente en température) en fonction de la longueur des particules avec différents paramètres de synthèse. La Figure IV.57 reprend l'ensemble de ses données. Elle avait ainsi constaté une augmentation non linéaire des températures $T_{1/2}$ avec la longueur des particules, visualisée par le trait plein. Nous avons ajouté à ces données les valeurs que nous avons obtenues au cours notre étude pour les lots élaborés à 20, 50 et 80°C. Il apparaît que celles-ci obéissent à l'évolution de $T_{1/2}$ en fonction de la taille des particules.

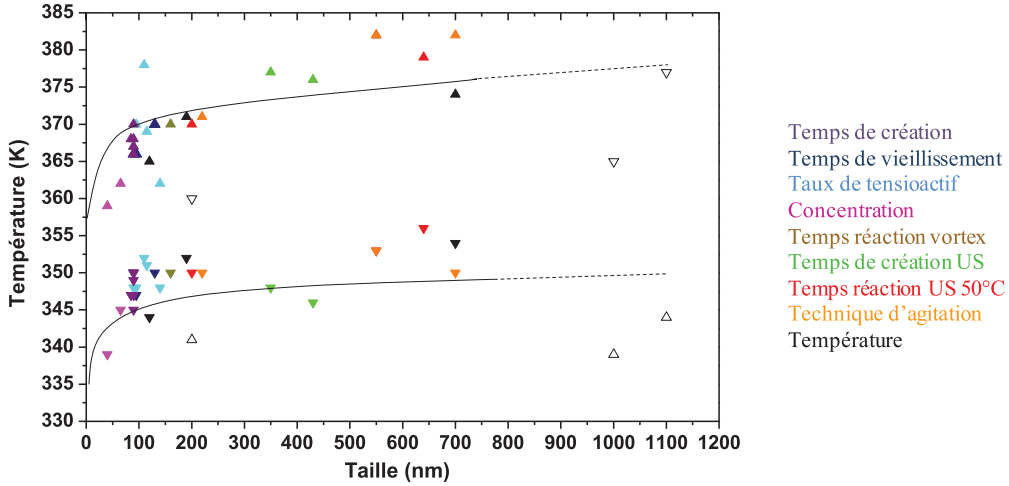


Figure IV.57 : Evolution des températures caractéristiques $T_{1/2\downarrow}$(▼) et $T_{1/2\uparrow}$(▲) de la transition de spin des particules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en fonction de leur longueur, synthétisées selon les différents paramètres. Les triangles blancs (Δ) correspondent aux particules obtenues à 20, 50 et 80 °C au cours de notre étude. Le trait sert de guide pour les yeux.

En résumé, cette série d'expériences a montré qu'une température de réaction relativement élevée semble être nécessaire pour optimiser les caractéristiques du matériau, que ce soit pour les propriétés comme pour la morphologie des particules.

Chapitre IV.4. Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons étudié l'influence des paramètres de synthèse sur deux classes de polymères $[Fe(NH_2trz)_3]X_2.nH_2O$ (avec X^- : Br^-, Cl^- et BF_4^-) et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).nH_2O$.

Pour les deux dérivés halogénés $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés et sur les morphologies des particules obtenues est globalement négligeable. Cette observation est importante car elle démontre que ces deux composés sont facilement reproductibles et peu dépendants de l'expérimentateur. Comme principale modification, nous avons constaté, dans le cas du dérivé chloré, que le caractère abrupt de la transition peut être amélioré en mettant en œuvre des solutions moyennement concentrées, ce qui n'a pas été observé pour l'homologue bromé. En ce qui concerne la morphologie, les seules particules de formes mieux définies et homogènes, des bâtonnets et des hexagones, ont été obtenues respectivement avec la synthèse à plus haute température (80 °C) pour le composé bromé et avec l'utilisation d'ultrasons pour le chloré. Enfin, il est intéressant de noter pour ces deux complexes que des débits d'addition semblent conduire à des morphologies plus régulières, bien que leur proportion soit faible. Il sera intéressant de poursuivre cette étude en diminuant encore le débit d'addition, pour confirmer ou infirmer cette tendance.

Concernant le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$, nous avons mis en évidence que les paramètres de synthèse pouvaient influer de façon notable sur les propriétés de transition de spin. En effet, en faisant varier la concentration, il est possible d'accéder à des produits avec des transitions à des températures assez éloignées : vers 200 K pour la concentration la plus élevée, et vers 240 K pour la plus faible. Nous avons par ailleurs noté que la transition à 200 K est décalée vers 240 K lorsqu'on synthétise les produits à 0 °C ou à 50 °C. En jouant ensuite sur la vitesse d'addition, et quelle que soit la concentration, nous avons obtenu des transitions en deux étapes. Elles ont été attribuées à deux phases : basse température vers 200 K et haute température vers 240 K. Nous avons également mis en évidence que la déshydratation de la phase basse température ou du mélange de phase conduisait à la phase haute température. Si l'on rapproche ces résultats de ceux de la Partie I où nous avions montré la déshydratation irréversible de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, alors la phase haute température serait similaire à la phase déshydratée. Pour connaître la nature cristalline et la proximité des phases cristallines, il sera nécessaire dans la suite d'étudier ces différents lots par diffraction des rayons X. Il est également intéressant de noter, pour les solutions les plus concentrées, que l'absence d'agitation conduit à un élargissement notable de l'hystérésis. Enfin, de façon générale, les paramètres de synthèse ont peu d'influence sur les morphologies des particules. Les seules formes homogènes ont été obtenues avec une solution [Fe(II)] moyennement concentrée (2 mmol/mL) à deux températures différentes : des bâtonnets pour la synthèse à 20 °C et des hexagones pour celle à 50 °C.

Enfin, l'étude du complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).nH_2O$ montre une grande influence des paramètres de synthèse à la fois sur les propriétés et sur la morphologie. Concernant les propriétés, nous avons constaté que la largeur de l'hystérésis peut être augmentée (comprise entre 30 et 35 K) en utilisant une concentration plus faible ou plus concentrée (0,4 et 1,2 mmol/mL) ou une température plus élevée (80°C) ou un débit d'addition lent (0,08 mL/min). Cet élargissement s'accompagne d'un décalage du cycle d'hystérésis vers les hautes températures, ce décalage peut atteindre 30 K dans la série d'expériences en température. Les morphologies sont également influencées par les paramètres de

synthèse. Le plus important semble être la température de réaction. Ainsi, à 50 °C et à 80 °C, les particules sont bien définies, rectangulaires de longueur moyenne respectivement de 1000 et 1100 nm. La concentration et la vitesse d'addition ont aussi des effets notables et similaires. Si pour des concentrations ou des débits moyens, les particules sont plutôt hexagonales et de tailles voisines de 200 nm, pour des concentrations ou des débits faibles, nous avons obtenu des particules plutôt arrondies de taille comprises entre 500 et 1000 nm.

En conclusion, cette étude a montré l'importance des paramètres de synthèse sur les propriétés et les morphologies des particules de quatre polymères decoordination : $[Fe(NH_2trz)]X_2.nH_2O$ ($X = Br^-$, Cl^-, BF_4^-) et $[Fe(Htz)_2(trz)](BF_4)$. Enfin, il est enfin intéressant de remarquer que les conditions opératoires n'ont pas le même effet sur les caractéristiques de chacun de ces matériaux, malgré des natures chimiques relativement voisines.

Bibliographie

[1] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch*, *Teil B*, **1977**, *32b*, 1421-1430

[2] a) L. G. Lavrenova, S. L. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem*., **1998**, *24(6)*, 379-395 ; b) L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2013**,*5-6*, 670-682

[3] J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev*., **2000**, *200-202*, 131-185

[4] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem*., **2004**, *233*, 229-257

[5] O. Roubeau, *Chem. Eur. J*., **2012**, *18*, 15230-15244

[6] a) Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7(6)*, 857-858 ; b) Y. Garcia, P. J. van Koningbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426-2433

[7] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, *4(11)*, 718-728

[8] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 263-277

[9] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1404-1412

[10] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207-215

[11] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1990**, *16*, 654-661

[12] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2003**, *29 (1)*, 24-30

[13] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9810-9811

[14] G. A. Berezovskii, G. Bessergenev, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, *Russ. J. Phys. Chem*., **2002**, *76(8)*, 1246-1250

[15] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2003**, *29 (1)*, 24-30

[16] O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials*, *ACS Symp. Series*, **1996**, *644*, *Chap. 20*, 298-310

[17] K. Drabent, R. Bronisz, M.F. Rudolf, *Conf. Proceedings ICAME 95*, Bologna, Ed. I. Ortalli (Societa Italiana di Fisica), **1996**, *50*, 7-10

[18] C. Etrillard, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés – Application en électronique moléculaire*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2011**

[19] A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Chem. Commun*., **2012**, *38*, 4163-4168

[20] A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnár, A. Bousseksou, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 2081-2088

[21] I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Polyhedron*, **2012**, *38*, 245-250

[22] I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.* , **2012**, *18*, 9946-9954

[23] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcén, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütlich, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 165-182

[24] A. Grosjean, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multi-échelles*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2013**

[25] A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieig, S. Pechev, E. Lebraud, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2013**, 796-802

Partie V : Matériaux moléculaires de Fe(II) à transition de spin en milieu supercritique

En science des matériaux, il est maintenant bien connu que la morphologie (forme, taille) des particules a une influence sur les propriétés des matériaux. Au cours de la partie précédente, par l'étude des paramètres de synthèse, nous avons démontré qu'il était possible de contrôler la morphologie finale des composés polymériques de Fe(II). Dans cette partie, nous désirons étudier l'opportunité d'utiliser la voie supercritique comme alternative aux approches conventionnelles pour la mise en forme et/ou l'enrobage de matériaux moléculaires à transition de spin. Cette voie a d'ores et déjà été largement appliquée pour de nombreux substrats de nature très variée (pharmaceutique, biologique, matériaux organiques, inorganiques, composites).[1] Elle est connue pour conduire à de très bons résultats pour le contrôle des caractéristiques des solides formés (taille, distribution de taille, morphologie,…). Cependant, à ce jour, cette voie est restée quasiment inexplorée dans le domaine des matériaux moléculaires à transition de spin. La seule étude connue mettant en œuvre des fluides supercritiques avec ce type de matériau concerne la synthèse du composé $[Fe(1,10\text{-phénanthroline})_3]_2^{+}$ en milieu supercritique par Smith et *coll.*.[2] Les auteurs ont rapporté l'effet de l'environnement solvant supercritique sur la formation et la stabilité du complexe de coordination. Le complexe est détecté *in situ*, lors de sa formation, grâce à une cellule haute pression, placée dans un spectrophotomètre UV/visible. Cette étude a montré que la formation du complexe de coordination en milieu CO_2 supercritique nécessitait le choix d'un cosolvant approprié. Ainsi, avec 5 % de méthanol, la présence du complexe est détectée avec l'apparition de la bande caractéristique vers 508 nm, tandis qu'avec un alcool moins polaire tel l'isopropanol (jusqu'à 15%), la réaction n'a pas lieu. Les auteurs ont également observé que le complexe, en milieu CO_2 supercritique/méthanol, était stable sur la gamme de température 300-360 K (avec une diminution du pic d'absorbance du complexe à 508 nm).

Dans cette partie, nous allons tenter d'utiliser la voie supercritique sur les composés polymériques $[Fe(Rtrz)_3]_2X_2$ pour modifier les morphologies (forme, taille) des matériaux, avec potentiellement de nouvelles propriétés. Cette voie pourrait également offrir l'opportunité d'enrober ou de « décorer » les particules de ces complexes à transition de spin par des matériaux inorganiques, et ainsi accéder à de nouveaux matériaux multifonctionnels.

Après une introduction sur les réactions en milieu supercritique, nous étudierons dans un premier temps la tenue des matériaux à transition de spin au contact du CO_2 supercritique, condition *sine qua none* à la poursuite de l'étude. En choisissant la technique la plus adaptée, nous examinerons ensuite l'effet éventuel des différents paramètres (température, pression, nature du solvant) sur les caractéristiques des matériaux qui nous intéressent (forme, taille des particules, propriétés de transition de spin). Enfin, nous présenterons quelques perspectives de l'utilisation des fluides supercritiques pour envisager la mise en forme des particules et l'enrobage et/ou le greffage en surface.

L'ensemble de ce travail a été réalisé conjointement avec le Groupe 7 « *Fluides Supercritiques* » de l'ICMCB, en particulier avec Sabine Saint-Martin (Etudiante en thèse) et Cyril Aymonier (Responsable du groupe).

Chapitre V.1. Apport des milieux fluides supercritiques pour la nanostructuration et l'ingénierie de surface des matériaux

V.1.1. Quelques généralités sur les fluides supercritiques[3,4]

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non condensable, qui est utilisé dans des conditions particulières de pression et de température, en l'occurrence pour des pressions et des températures supérieures à la pression et la température critique (p_c et T_c) du fluide considéré. Un tel fluide possède des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz.[5] Or, rappelons que les corps purs possèdent trois états de la matière (solide, liquide et gaz), décrits par l'équation d'état f(p,T,V) = 0, reliant les paramètres pression p, température T et volume molaire V. La Figure V.1 est une représentation schématique du diagramme de phase d'un corps pur à volume constant dans l'espace (p,T). Le point critique est le point maximum de la courbe de coexistence liquide-gaz dans l'espace (p,T) de coordonnées p_c (pression critique) et T_c (température critique).

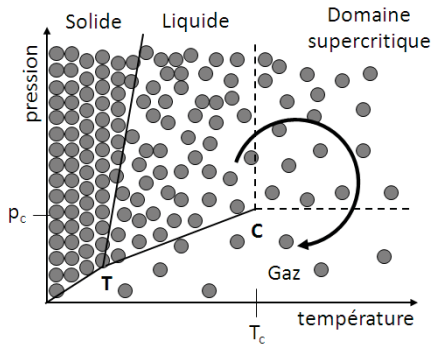


Figure V.1 : Diagramme de phase d'un corps pur dans l'espace (p,T)

L'un des intérêts de ces milieux réside dans le fait que leurs propriétés peuvent être modulées et ajustées par de simples variations de pression ou de température, de manière continue, depuis les propriétés du liquide jusqu'à celle du gaz. Le CO_2 supercritique est le fluide le plus largement utilisé pour des applications industrielles (imprégnation, extraction, séchage,…) car il possède des coordonnées critiques facilement accessibles (T_c = 31°C, p_c = 7,38 MPa).[6] De plus, il est peu onéreux, non toxique, ininflammable et chimiquement stable.

En science des matériaux, l'utilisation des fluides supercritiques est une alternative originale et innovante pour élaborer des matériaux nanostructurés[7,8]. La première publication décrivant la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques pour la formation de particules date de 1879 par Hannay et Hogarth[9] : ils ont observé la formation de « neige » en réalisant l'expansion d'une solution de polymère dans du CO_2 supercritique. Depuis, l'intérêt croissant pour cette technologie se traduit par le développement de divers procédés, associés à des transformations chimiques et/ou physiques spécifiques, pour l'élaboration, la mise en forme et/ou encore la structuration de surface des matériaux. De nombreux brevets et revues[10,11,12] traitent de ces différents aspects.
Pour cela, deux approches différentes peuvent être considérées (représentées schématiquement sur la Figure V.2), à savoir :

- *l'élaboration de nouveaux matériaux* par la mise en œuvre de réactions chimiques : le matériau final résulte d'une transformation chimique, dans laquelle le fluide supercritique peut parfois jouer le rôle de réactif. Le contrôle des caractéristiques du matériau élaboré repose sur la maîtrise

de la réactivité chimique et des processus de germination/croissance en milieux fluides supercritiques. Cette approche permet d'obtenir de nombreux matériaux (métaux, oxydes, nitrures, composites) dans une gamme allant du micromètre au nanomètre avec des morphologies variées. (Quelques exemples illustratifs sont rassemblés en annexe.)

• *la mise en forme des matériaux* (taille, morphologie, contrôle de la forme polymorphique) : Il s'agit là de réaliser une transformation physique sans modifier ses caractéristiques chimiques. Ce type de procédé est généralement utilisé pour la génération de poudres ou le dépôt de films organiques (enrobage, encapsulation…).

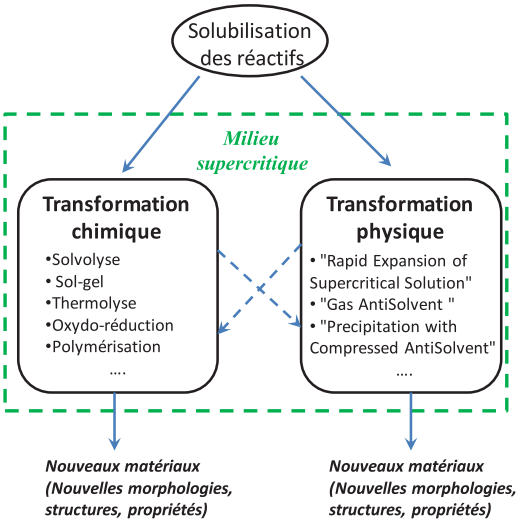


Figure V.2 : Représentation schématique des deux approches possibles pour élaborer des matériaux en milieu fluide supercritique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux procédés mettant en œuvre une transformation physique.

V.1.2. Principes des différents procédés utilisant une transformation physique

Depuis la fin des années 1970, plusieurs procédés utilisant les fluides supercritiques, et principalement le CO_2 supercritique, ont été développés. Si l'on considère ceux qui impliquent une transformation physique de substrat, ils peuvent être principalement classés en trois catégories, en fonction du rôle du fluide supercritique :

- comme solvant : le R.E.S.S. (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution*)
- comme antisolvant : le S.A.S. (*Supercritical AntiSolvent*) et les procédés dérivés
- comme soluté : le P.G.S.S. (*Particles from Gas Saturated Solutions*)

V.1.2.1. Le procédé R.E.S.S. (Rapid Expansion of a Supercritical Solution)[3,10]

Le principe du procédé R.E.S.S. consiste à solubiliser le produit à mettre en forme dans un fluide supercritique, puis à détendre cette solution dans une chambre à basse pression (Figure V.3). La détente accompagnée d'une diminution de température, provoque la germination extrêmement rapide du substrat qui conduit à la formation de particules de très petites tailles, de fibres ou de films (dans le cas où le jet est dirigé vers une surface). En jouant sur les différents paramètres expérimentaux tels que la température de la solution, la différence de pression, les dimensions du récipient d'expansion, la géométrie de la buse,… il est possible d'obtenir des produits de morphologies (taille, forme) très variées. Ce procédé peut également être mis en œuvre pour l'encapsulation de substances actives, si les deux produits (substance active et encapsulant) sont mélangés au cours de l'expérience.

La principale limite de ce procédé est la solubilité des produits dans le dioxyde de carbone supercritique (composés de faible polarité). Pour pallier cette difficulté, la solution la plus courante est l'utilisation d'un cosolvant, qui même dans de faibles proportions (1 à 5 %), peut augmenter significativement la solubilité de certains composés.
Une variante intéressante du procédé R.E.S.S. est le procédé R.E.SOLV. (*Rapid Expansion of a supercritical solution in a liquid SOLVant*). Il consiste à pulvériser la solution supercritique dans un liquide et permet de coupler les avantages du R.E.S.S. à des méthodes chimiques. Par exemple, si la solution contient un réducteur, le précurseur micronisé dans cette solution sera réduit et conduira à la formation des nanoparticules inorganiques.

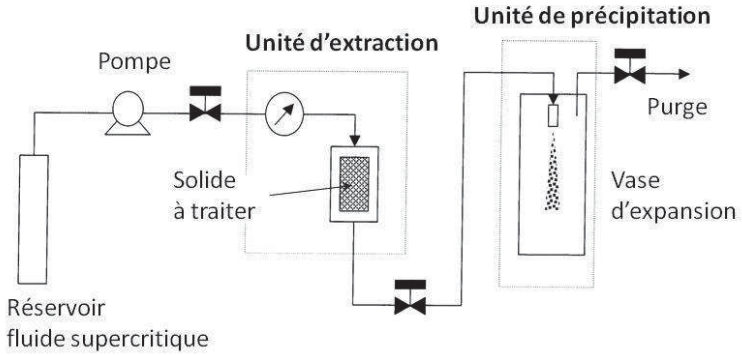


Figure V.3 : Représentation schématique du procédé R.E.S.S.

V.1.2.2. Les procédés « antisolvant » : S.A.S. (Supercritical AntiSolvent) et variantes[3,10]

Quand le produit est peu soluble, voire insoluble dans le CO_2 supercritique, celui-ci peut être utilisé comme antisolvant. Dans ce cas, le choix du solvant est primordial. Ce dernier doit être un bon solvant du composé étudié, avoir une bonne compatibilité avec l'antisolvant (idéalement, ils doivent être complètement miscibles) et persister le moins possible dans le solide récupéré en fin de procédé.
Lors de la mise en contact de la solution (solvant + composé) avec l'antisolvant CO_2 supercritique, celui-ci se dissout dans la phase, diminuant sa densité et donc la solubilité du composé. Ce processus entraîne la sursaturation du composé et conduit à sa précipitation.
Dans la pratique, deux modes d'opération principaux sont rencontrés : discontinu (mode fermé) et semi-continu. Dans le mode discontinu, la solution est préalablement introduite dans l'autoclave avant que ce dernier ne soit mis sous pression. Dans le mode semi-continu, la solution et l'antisolvant sont injectés de façon continue dans le réacteur de précipitation. Des variantes de ce procédé le plus souvent nommé S.A.S. (*Supercritical AntiSolvent*) ont été décrites. Il s'agit des méthodes :

* A.S.E.S. (*Aerosol Solvent Extraction System*) où la solution et le fluide supercritique sont injectés à contre-courant ;
* S.E.D.S. (*Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluid*) où la buse d'expansion a une géométrie coaxiale ;
* P.C.A. (*Precipitation by Compressed Antisolvent*) où la solution est dispersée dans l'antisolvant sous pression.

A titre d'illustration, la Figure V.4 présente les schémas de principe des procédés G.A.S. (*Gas AntiSolvent*) et S.A.S. (*Supercritical AntiSolvent*). Dans le cas du procédé G.A.S., le fluide supercritique est injecté dans un récipient sous pression contenant la solution. La cellule de précipitation est préalablement remplie avec la solution. Le fluide supercritique antisolvant est pompé à la pression désirée puis introduit dans le réacteur. Le débit d'injection du fluide supercritique est dans ce cas un paramètre crucial car ce dernier provoque une expansion volumique conduisant dans le

cas d'une réaction chimique à la sursaturation et à la formation de germes. Une fois les particules formées, le solvant en excès est éliminé par un balayage en continu de CO_2 supercritique pur *via* une vanne de purge. Ce procédé fonctionne pour des pressions modérées (5-8 MPa). Dans cette gamme, le CO_2 a une large solubilité dans la plupart des solvants organiques, tandis qu'en même temps, le pouvoir solvant du CO_2 pour des substrats à poids moléculaires relativement élevés est très bas.
A la différence, pour le procédé S.A.S., la solution (solvant + composé) et le CO_2 supercritique sont injectés en continu et simultanément dans le réacteur. Le mélange de ces flux provoque la précipitation du composé, du à l'effet antisolvant du fluide supercritique. Le solvant est récupéré dans des séparateurs en aval, tandis que l'antisolvant peut être recyclé par compression ou chauffage. Une étape de lavage ou d'extraction au CO_2 pur est recommandée en fin de procédé, afin d'éliminer les dernières traces de solvant qui pourraient se trouver au sein des particules. Ce procédé fonctionne à des pressions plus élevées que le procédé G.A.S., typiquement dans la gamme 9-15 MPa.

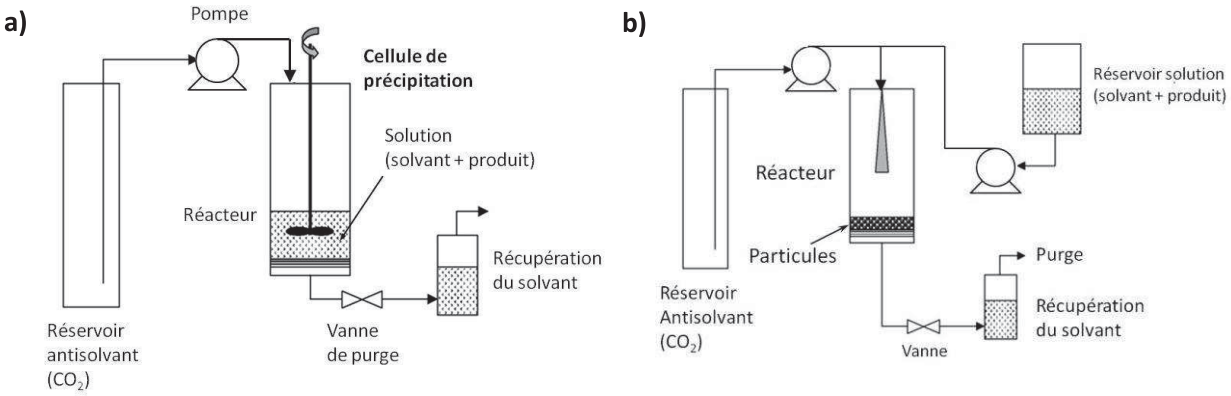


Figure V.4 : **a)** Représentation schématique du procédé G.A.S. (*Gas AntiSolvent*) ; **b)** Représentation schématique du procédé S.A.S. (*Supercritical AntiSolvent*)

Les procédés antisolvant sont particulièrement adaptés pour la réduction et le contrôle de taille de substances qui ne peuvent être micronisées par les méthodes classiques (spray-drying, broyage,…) et pour des molécules connues pour leur très faible solubilité dans le CO_2 supercritique. Les champs d'application sont variés : la mise en forme d'explosifs, de polymères, de produits alimentaires et pharmaceutiques, la conception de colorants et de catalyseurs.

V.1.2.3. Le procédé P.G.S.S. (Particles from Gas Saturated Solutions)[3,10]

Ce procédé est basé sur le fait qu'un gaz sous pression peut être solubilisé en grande quantité (de 5 à 50 % en masse) dans un liquide. Ce liquide peut être une solution, une suspension ou encore un polymère fondu. La Figure V.5 montre une représentation schématique de ce procédé.
La technique consiste dans un premier temps, à saturer un liquide par un fluide supercritique (tel le CO_2) dans un autoclave, puis à pulvériser cette solution à travers une buse dans une chambre d'expansion. La pulvérisation provoque la détente du gaz et le refroidissement du produit. L'effet conjugué du refroidissement du mélange ainsi que l'expansion de volume du gaz fait précipiter la substance. Les particules sont récupérées dans le réacteur après dépressurisation et le fluide supercritique peut être réutilisé.

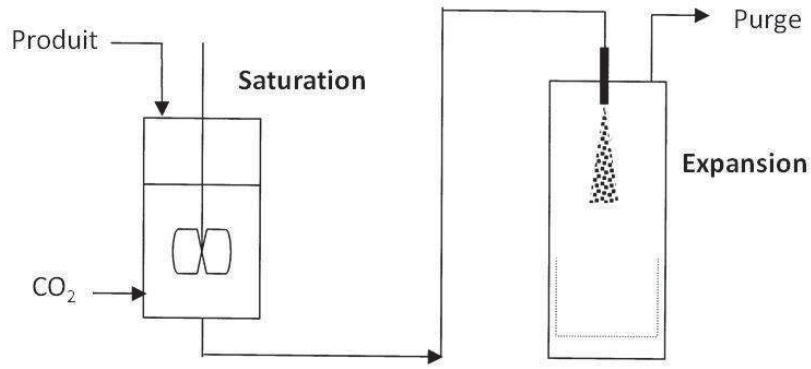


Figure V.5 : Représentation schématique du procédé P.G.S.S.

Ce procédé est bien adapté pour les polymères (dans lesquels le CO_2 est largement soluble) et pour obtenir des matériaux composites par micronisation de suspensions à base de polymères et de matériaux de diverses natures.

V.1.3. Exemples d'applications pour la mise en forme des matériaux (taille, morphologie, structure) *via* une transformation physique

Après cette brève description des principaux procédés, nous avons sélectionné quelques exemples afin d'illustrer leurs potentialités pour la mise en forme des matériaux. Les procédés impliquant les fluides supercritiques sont maintenant bien connus et utilisés avec succès pour les principes actifs, colorants, superconducteurs, (bio)polymères, explosifs…. Il est ainsi possible d'obtenir des particules de morphologie et de taille très variables, avec un contrôle de taille et de distribution en taille. Ces technologies sont également employées pour modifier la surface de ces matériaux (dépôt de films, réalisation d'architectures cœur/écorce).

V.1.3.1. Elaboration de nanomatériaux

Les matériaux mis en forme peuvent être de nature très variée : organique, polymère, inorganique. La Figure V.6 rassemble trois exemples de matériaux, correspondant à chacune des catégories.

- *Micronisation de matériaux organiques* :

Les principaux matériaux organiques traités en vue d'être micronisés sont les produits pharmaceutiques, les protéines et les enzymes. Il est maintenant bien connu que l'efficacité de ces molécules est particulièrement accrue lorsque la taille des particules diminue. Ainsi, en appliquant le procédé le plus adapté (R.E.S.S. ou antisolvant), il est aujourd'hui possible de micronniser de nombreuses substances actives telles l'ibuprofène,[13] l'aspirine,[14] l'insuline (5-300 μm),[15]…ou encore une multitude d'antibiotiques,[16,17] jusqu'à des tailles de particules de quelques centaines de nanomètres (Figure V.6.a). Par ailleurs, il est également possible de micronniser des substances naturelles comme le β carotène (2-10 μm)[18]. Le solvant joue un rôle important sur la morphologie et la taille des particules, et permet d'accéder à une large variété de formes, allant de l'aspect sphérique amorphe aux formes fibreuses cristallines. Nous pouvons également mentionner les matériaux organiques énergétiques, dont les propriétés dépendent de la taille des cristaux et pour lesquels la diminution de la taille des particules ne peut être envisagée par un procédé classique comme le broyage. A titre d'exemple, des microparticules (2-20 μm) de RDX (cyclotriméthylènetrinitramine) ont pu être obtenues par le procédé S.A.S.[19]

• *Polymères organiques*

La gamme des polymères traités par les procédés supercritiques (R.E.S.S., P.G.S.S. ou antisolvant) est très vaste[20] et comprend les polymères hydrocarbonés (polypropylène, polyméthacrylate de méthyle,[21] polyester,…) et biocompatibles (polymère à base d'acide lactique, polysaccharides, polycaprolactone,…). Les dimensions des particules formées peuvent varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, selon la nature du polymère, du solvant mis en œuvre (Figure V.6.b), le procédé et les paramètres expérimentaux (T, P,…). Notons que les polymères biocompatibles sont particulièrement intéressants pour le domaine pharmaceutique, car ils peuvent être employés comme support pour l'imprégnation de principes actifs ou comme coques pour protéger les molécules actives.

• *Composés inorganiques*

La réduction de taille de précurseurs métalliques par les procédés antisolvant constitue souvent une première étape à l'obtention de nanoparticules de métaux, d'oxydes de métaux ou de composites, destinés à l'élaboration de catalyseurs ou de supraconducteurs. Citons par exemple l'élaboration de particules - d'acétate d'yttrium (< 1 µm), de samarium (100-300 nm),[22] de gadolinium,[23]de chlorure de baryum (7-9 µm)[24] par le procédé S.A.S. (Figure V.6.c), - de chlorure de nickel, de nitrate de cobalt ou d'argent (300 nm)[25] par le procédé S.E.D.S.

En utilisant le procédé R.E.SOLV, variante du procédé R.E.S.S., où le précurseur métallique est pulvérisé dans une solution contenant un réducteur tel $NaBH_4$, il est alors possible d'obtenir des nanoparticules (4-15 nm) de nickel, de cobalt, de fer[26] ou d'argent.[27]

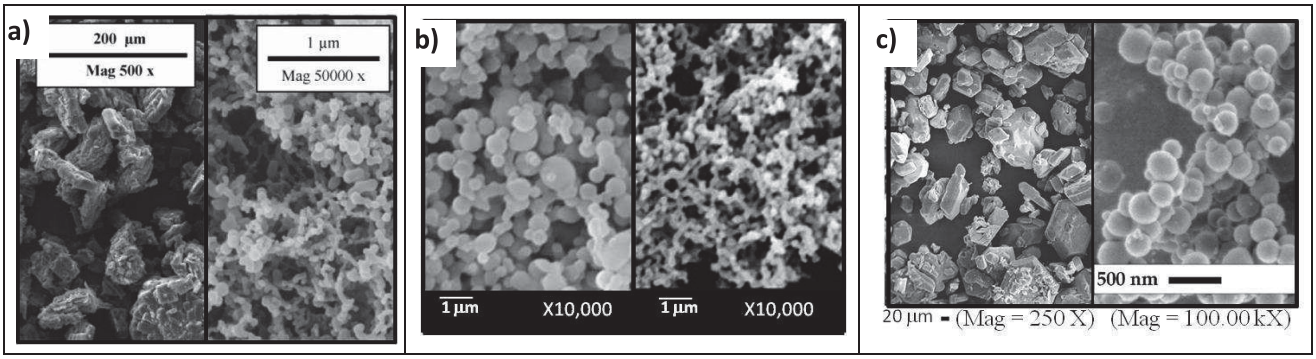


Figure V.6 : **a)** Clichés MEB de l'ampicilline non traitée (*à gauche*) et des nanoparticules obtenues après traitement S.A.S. en présence de N-méthylpyrrolidone (*à droite*)[17] ; **b)** Clichés MEB de particules de PMMA précipitées par le procédé P.C.A. à partir d'une solution à 1% massique à T = 298 K, P = 6,41MPa dans un réacteur rempli à un huitième (solvant utilisé : toluène (*à gauche*) ; acétone (*à droite*))[21] **c)** Clichés MEB d'acétate de gadolinium non traité (*à gauche*) et des nanoparticules obtenues par le procédé S.A.S. en présence de DMSO à 40°C et à 200 MPa (*à droite*)[23]

V.1.3.2. Modification de surface

Appliqués à la modification de surface, les procédés à transformation physique peuvent permettre de déposer des films à la surface de substrats ou de synthétiser des matériaux d'architecture cœur-écorce (en une ou deux étapes) à partir de particules organiques ou inorganiques. A titre d'illustration, la Figure V.7 regroupe un exemple de chaque type de modification de surface.

• *Déposition de films*

Quelle que soit la nature du film à déposer (organique ou inorganique), le procédé mis en œuvre est généralement le procédé R.E.S.S. ou des variantes de celui-ci.
Dans le cas de films organiques, la solution supercritique contenant le polymère est pulvérisée en direction du substrat. Les nanoparticules formées se déposent à la surface du substrat et constituent les films. Plusieurs types de polymères peuvent ainsi être déposés en faisant varier la nature des fluides supercritiques mis en œuvre.[28,29] Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseur faible et contrôlable en vue d'applications en microélectronique par exemple.
Si le polymère, comme le Téflon, est soluble dans le CO_2 supercritique, le film peut être obtenu par précipitation directe depuis le fluide supercritique sur le substrat (variante du procédé R.E.S.S.). Pour cela, le substrat et le polymère sont placés dans une cellule remplie de CO_2 supercritique, fluide dans lequel le polymère est soluble. La détente violente du milieu entraîne une saturation de la solution et conduit à la précipitation du polymère à la surface du substrat (Figure V.7.a), sous la forme d'une couche fine homogène (2-5 nm), pouvant être caractérisée par microscopie à force atomique (AFM).[30]
Dans le cas de films inorganiques, le procédé R.E.S.S. peut être couplé au procédé de thermolyse : le précurseur métallique est pulvérisé sur le substrat préalablement chauffé, qui conduit à la formation de nanoparticules composant le film. Il est à noter que les températures d'obtention de ces films sont nettement supérieures à celles utilisées dans les procédés chimiques. Ainsi, des films minces d'aluminium ou de chrome peuvent être déposés à partir de solutions supercritiques contenant les acétylacétonates métalliques sur des substrats de silicium ou de silice à plus de 600 °C (Figure V.7.b)[31]

• *Enrobage de particules*

L'enrobage de particules inorganiques peut être réalisé par divers procédés utilisés en fonction de la solubilité du polymère dans le fluide supercritique. Si le polymère est soluble dans le milieu supercritique, les particules préalablement dispersées dans ce milieu (fluide + polymère) sont enrobées en faisant précipiter le polymère (en jouant sur les paramètres pression et température). Cette voie a été utilisée avec succès pour l'enrobage de poudres métalliques (Al, Mg) ou de silice par le poly(vinylidène fluoride) ou le poly(4-vinylphényl) (PVB).[32] Lorsque le polymère n'est pas soluble dans le milieu supercritique, un procédé antisolvant est mis en œuvre. Citons par exemple l'enrobage par procédé S.A.S. de particules de silice[33] ou de magnétite (30-50 nm)[34] destinées à des applications médicales. Les polymères utilisés peuvent être le poly(lactide-co-glucolide) (PLGA), polymère biocompatible et biodégradable ou l'Eudragit (copolymère acrylate/méthacrylate), tel que représenté sur la Figure V.7.c.

Le procédé R.E.SOLV., variante du procédé R.E.S.S. peut également être utilisé. Ainsi, nous pouvons mentionner l'obtention de nanoparticules de CdS (semi-conducteur) incluses dans une matrice de polyvinylpyrrolidone (PVP).[35] Pour cela, une solution supercritique d'ammoniac contenant du nitrate de cadnium est pulvérisée dans une solution aqueuse de Na_2S contenant de la PVP. Ce procédé a par ailleurs été utilisé pour l'élaboration de nanoparticules de Ag_2S (< 10nm) enrobées par de la PVP ou fonctionnalisées par une protéine telle la BSA (Bovine Serum Albumine).[36]

L'enrobage de particules organiques a également été décrit. Les principaux travaux sont relatifs à l'encapsulation de protéines ou de médicaments par un polymère biocompatible, dans le but de protéger la substance active. Deux méthodes sont principalement utilisées : l'enrobage des particules organiques après leur formation, ou la coprécipitation de la substance active avec le polymère.[37]

Dans le premier cas, les particules organiques sont mises en suspension dans le milieu supercritique dans lequel le polymère a été préalablement solubilisé. Une variation de la densité fait précipiter le polymère à la surface des particules. Cette méthode permet par exemple d'enrober des nanoparticules de protéine telle la BSA (Bovine Serum Albumine) par des lipides à 37 °C et 20 MPa, sans en altérer la conformation.[38] De nombreux principes actifs (aspirine, flavone, *p*-acétamidophénol,…) ont également été enrobés par différents polymères (polyéthylène glycol, PMMA, cellulose).[39]

Dans le deuxième cas, les particules organiques et le polymère sont tous deux solubilisés. Les procédés les plus adaptés pour la coprécipitation sont les procédés antisolvant. Parmi les nombreux résultats publiés, nous pouvons mentionner l'obtention de microparticules d'acide para-hydroxybenzoïque enrobées par le PLA (polylactic acid) grâce au procédé A.S.E.S.. La solution contenant l'acide para-hydroxybenzoïque et le polymère est pulvérisée dans le CO_2 supercritique, conduisant à la formation de particules de 3 µm.[40] Par le même procédé, il est possible d'obtenir des microparticules d'insuline enrobées par du PLA ou du PEG (polyéthylène glycol) de taille variant entre 0,3 et 2 µm.[41] De multiples principes actifs (gentamycine, naloxone, naltrexone,…)[42] ont aussi été micronisés et enrobés par des polymères biocompatibles en utilisant le procédé P.C.A.

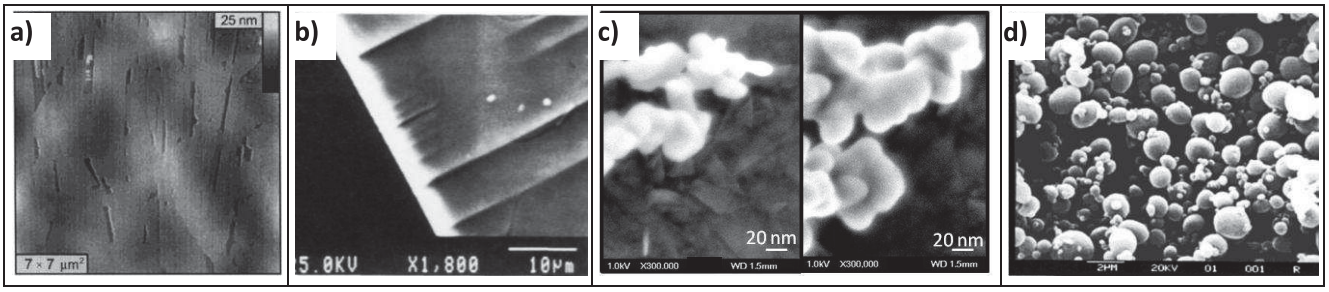


Figure V.7 : **a)** Images AFM (par contact) de film de copolymères à base de Téflon déposés sur un substrat de pyrographite[30] ; **b)** Cliché MEB de film de zirconium déposé sur de la silice (visible sur le bord), le film de zirconium apparaît en blanc et la silice en gris[31] ; **c)** Clichés MEB de nanoparticules de silice avant *(à gauche)* et après *(à droite)* enrobage par le polymère Eudragit[33] ; **d)** Clichés MEB de microparticules de PLA chargées en insuline [41]

Au travers de ces quelques exemples d'applications, nous avons montré la diversité des procédés mis en œuvre. Pour le traitement des matériaux moléculaires, nous nous sommes orientés vers le procédé G.A.S..

V.1.4. Démarche adoptée

Ce succinct tour d'horizon montre que les fluides supercritiques sont utilisés dans de nombreux domaines : le panel des matériaux traités est très vaste, et s'étend des substances naturelles jusqu'aux matériaux issus de la chimie du solide. Il nous a donc semblé intéressant d'envisager de traiter des matériaux à transition de spin en condition supercritique pour éventuellement en modifier la morphologie et/ou en permettre l'enrobage. Or, de nombreuses études consacrées aux composés à transition de spin, ont montré qu'ils étaient sensibles à la pression, avec pour conséquence une modification notable voire une disparition des propriétés de commutation.[43] Par ailleurs, la stabilité chimique d'un complexe à transition de spin est sensible à l'environnement. Il est connu que la liaison Fe-Ligand est faible et peut très facilement être dissociée. Pour ces deux raisons, la première vérification réalisée a été de soumettre les polymères à transition de spin au milieu CO_2 supercritique, et d'analyser l'éventuelle stabilité et/ou modification des propriétés physico-chimiques et de commutation.

V.1.4.1. Sélection du matériau

Afin de mener à bien cette étude, nous avons choisi le matériau $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*, tamisé entre 250 et 500 µm), étudié en détail dans la deuxième partie de ce manuscrit. Ce matériau a des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés qui sont maintenant bien connues. Par ailleurs, ce lot a été préparé en quantité suffisamment importante pour réaliser de nombreux essais et ainsi être à même de comparer l'ensemble des résultats.
Brièvement, pour rappel, ce matériau se trouve dans l'état BS à température ambiante. La mesure de ses propriétés thermochromes montre une première transition à 339 K puis la présence d'une hystérésis thermique à 307 et 321 K, avec des transitions assez graduelles (ΔT_{80} = 30-40 K). Du point de vue magnétique, la première transition apparaît à 333 K, et l'hystérésis du cycle stabilisé est située à 306 K / 321 K. Les pentes des transitions de spin sont relativement abruptes (ΔT_{80} = 6-10 K).

V.1.4.2. Dispositif expérimental

Le fluide supercritique sélectionné dans le cadre de notre étude est le CO_2 supercritique (CO_2sc). Le matériau transition de spin étant un polymère susceptible d'être polaire, il est pressenti peu soluble dans ce fluide supercritique. Ceci nous a orientés vers un procédé antisolvant de type G.A.S.. Dans ce cas, la suspension (matériau + solvant) est placée dans le réacteur, et le CO_2 supercritique est ensuite injecté. Le réacteur G.A.S. disponible à l'ICMCB est de 50 cm^3, il est adapté pour traiter des petites quantités de matériau (de l'ordre du gramme). Les Figure V.8 et Figure V.9 représentent les schémas et quelques photographies du montage utilisé.

La source de CO_2 **(1)** est une bouteille de type tube plongeur (Air Liquide, 50 bars) qui alimente le montage *via* une pompe à membrane haute pression **(3)**. Pour éviter les problèmes de cavitation au niveau des têtes de pompe, le solvant est refroidi préalablement à 5 °C dans un cryostat **(4)**. Le montage en lui-même se compose d'un réacteur haute pression / haute température de 50 cm^3, en acier inox **(5)** et dont les conditions maximales d'utilisation sont 30 MPa / 250 °C. Il est muni d'un système d'agitation (0 – 2000 tours/min) **(8)**. La température du réacteur peut être régulée grâce à un enroulement chauffant qui entoure le réacteur, couplé à un régulateur de température. Un thermocouple **(6)**, ainsi qu'un capteur de pression **(7)** permettent de connaître les conditions au sein du réacteur. Un filtre en sortie **(10)** permet de récupérer le solide qui pourrait être entraîné lors de la dépressurisation.

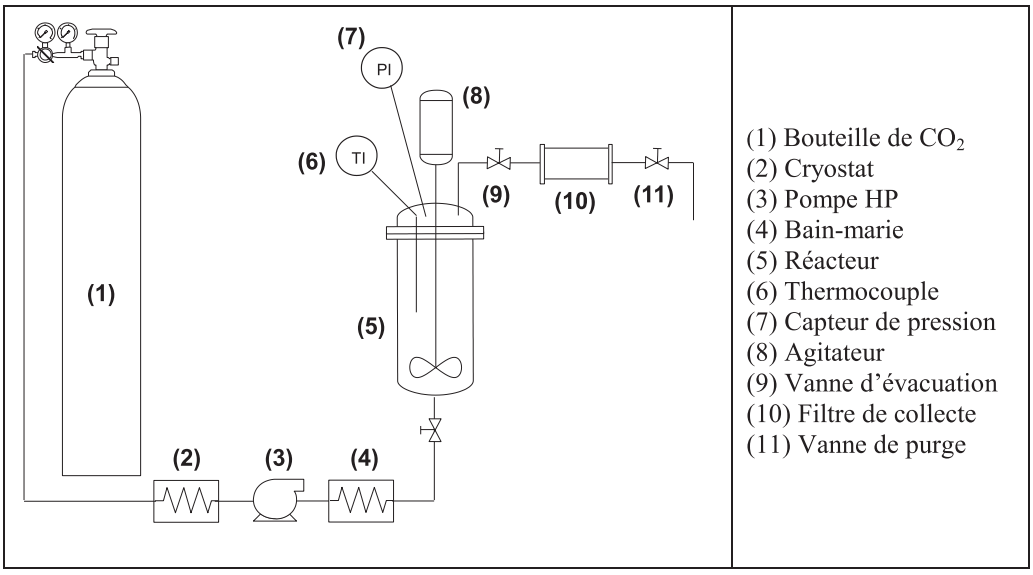


Figure V.8 : Représentation schématique du montage G.A.S. utilisé

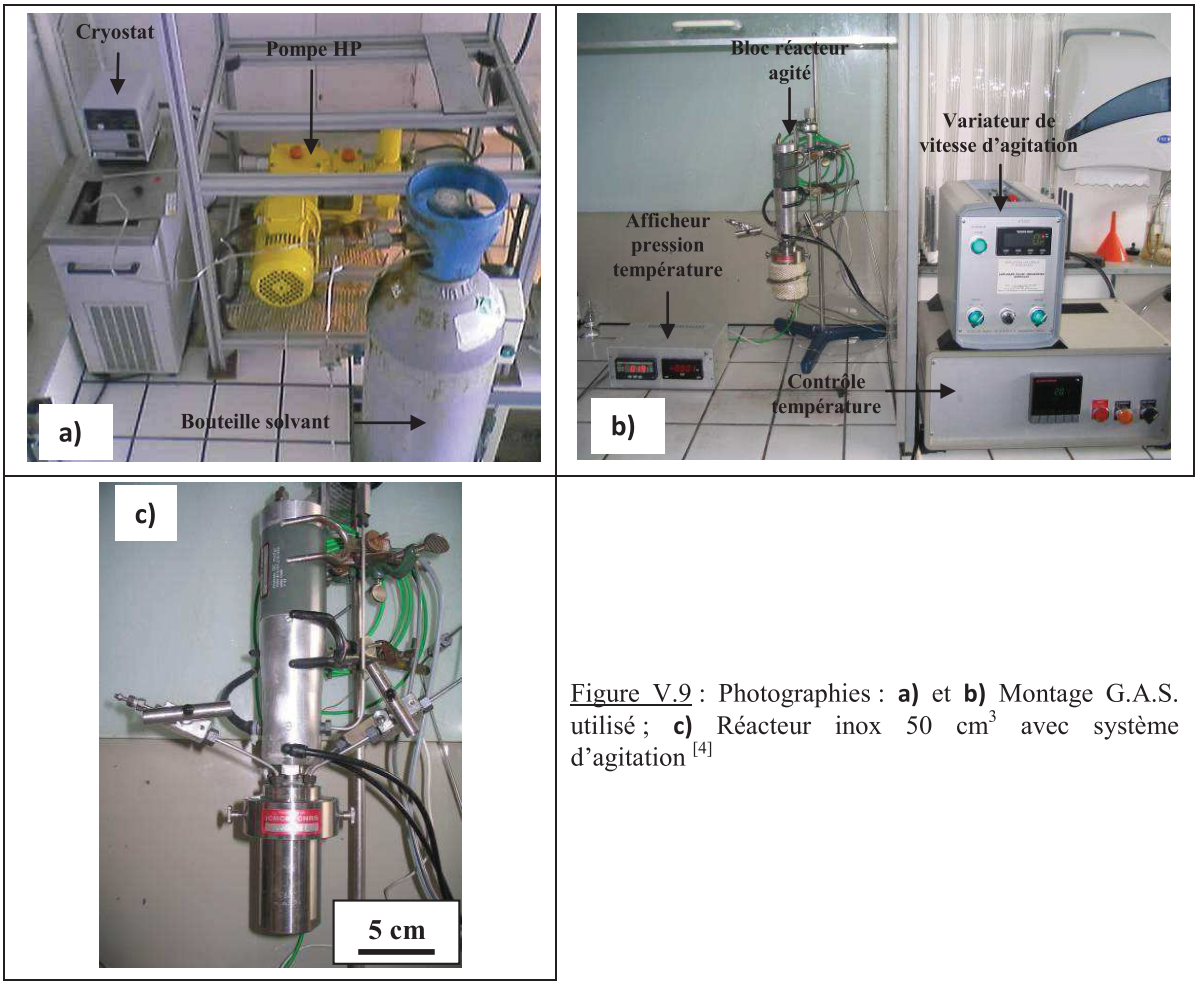


Figure V.9 : Photographies : **a)** et **b)** Montage G.A.S. utilisé ; **c)** Réacteur inox 50 cm^3 avec système d'agitation [4]

V.1.4.3. Expériences préliminaires : Comportement dans le CO_2 supercritique

La compatibilité du matériau $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ en milieu supercritique a été étudiée en le soumettant au CO_2 supercritique en l'absence de solvant : à 80°C /15 MPa et 80 °C / 25 MPa. Pour cela, le composé (environ 500 mg ou 200 mg selon les essais) est placé dans le réacteur haute pression qui, après fermeture, est amené à 80°C. Le CO_2 préalablement chauffé à 80°C et pressurisé à 15 MPa est ensuite injecté dans le réacteur dans des conditions supercritiques. Ces conditions sont maintenues entre 30 et 60 minutes. Après dépressurisation, le réacteur est ouvert et le matériau est alors récupéré afin d'être à nouveau caractérisé (analyses chimiques, DRX sur poudre, propriétés optiques et magnétiques).

a. Propriétés thermochromes et magnétiques

L'ensemble des caractéristiques des données déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme est rassemblé dans le Tableau V.1. Les mesures de réflectivité ont été réalisées lors d'une première montée en température jusqu'à 390 K, suivie de trois cyclages entre 260 et 390 K. La Figure V.10.a compare le cycle stabilisé des matériaux avant (*lot NSP85B*) et après traitement par le CO_2 supercritique (*lots CASS06* et *CASS40*). Celle-ci montre clairement que les cycles obtenus avec le matériau initial et le matériau traité sont parfaitement superposés. Les propriétés thermochromes sont donc bien conservées. La seule différence concerne le produit traité à 25MPa dont la première transition n'apparaît pas vers 330 K mais se confond avec les transitions des montées suivantes.

Nous avons complété ces analyses par des mesures des propriétés magnétiques. La Figure V.10.b rassemble les courbes obtenues pour le composé initial (*lot NSP85B*) et le lot traité en CO_2 supercritique à 80 °C et à 15 MPa (*lot CASS06*). Dans chacun des cas, le produit est amené à 360 K, la température est maintenue 30 minutes, puis la susceptibilité est enregistrée sur un cycle entre 360 et 260 K. L'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé avant et après traitement est quasi-identique. Les propriétés de transition de spin ne semblent donc pas être affectées par un traitement CO_2 supercritique.

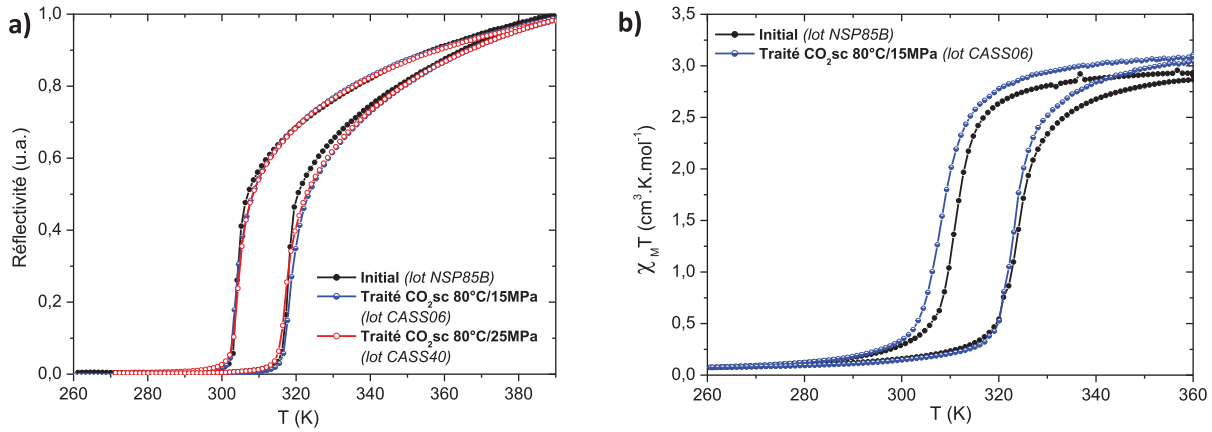


Figure V.10 : **a)** Comparaison des propriétés optiques du matériau initial *(lot NSP85B)*, après traitement en CO_2 supercritique (80 °C / 15 MPa *(lot CASS06)* ; 80 °C / 25 MPa *(lot CASS40)*) ; **b)** Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du matériau initial *(lot NSP85B)* et après traitement en CO_2 supercritique (80 °C / 15 MPa *(lot CASS06)*). Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté.

	Réflectivité			Magnétisme*	
	$T_{1/2\uparrow 1}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$ (K)
Initial *(lot NSP85B)*	339 / 33	307 / 32	321 / 29	311 / 7	324 / 10
Traité CO_2sc 80°C / 15MPa *(lot CASS06)*	330 / 19	308 / 32	323 / 31	308 / 9	323 / 8
Traité CO_2sc 80°C / 25MPa *(lot CASS40)*	334 / 34	308 / 33	323 / 31	309 / 9	325 / 8

Tableau V.1 : Valeurs des températures de transition $T_{1/2}$ ($T_{1/2\uparrow 1}$: 1ère montée ; $T_{1/2\downarrow}$ $T_{1/2\uparrow}$: cycle stabilisé) et des pentes ΔT_{80} déduites des courbes de réflectivité et de magnétisme pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ initial (*lot NSP85B*) et après traitement en milieu CO_2 supercritique (*lots CASS06 et CASS40*). * Les propriétés magnétiques sont enregistrées sur un cycle entre 360 et 260 K, après 30 minutes à 360 K. La procédure utilisée ici est légèrement différente de celle employée dans la Partie 2, où le traitement thermique était effectué à 380 K et les mesures réalisées entre 380 K et 260 K

b. Analyses élémentaires

Les valeurs issues des analyses élémentaires C, H, N réalisées sur les produits initial et ayant subi le traitement en milieu CO_2 supercritique sont rassemblées dans le Tableau V.2. Elles sont comparées aux valeurs théoriques pour des compositions avec différents taux d'hydratation et/ou avec une inclusion d'une molécule de CO_2 par molécule de complexe, comme cela est parfois rapporté pour le traitement de composés organiques par du CO_2 sous pression.[44] Les résultats ne laissent apparaître aucune différence significative dans les valeurs des pourcentages en C, H, N pour les trois lots (avant et après traitement). Le traitement par le CO_2 supercritique ne semble pas affecter la composition chimique par rapport au taux d'hydratation et/ou par rapport à une éventuelle absorption de molécule de CO_2. La formule chimique $[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ semble donc conservée.

		%Fe	%C	%H	%N	
Expérimental	*NSP85B Exp.*	10,92	13,79 13,98 14,00 14,05	3,15 3,06 3,24 2,78	32,91 32,23 32,83 32,01	
	CASS06(CO_2sc80°C/15MPa) *Exp.*		13,77	3,20	33,04	
	CASS40(CO_2sc80°C/25MPa) *Exp.*		14,13	3,09	32,67	
Théorique	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2$	11,94	15,40	2,59	35,92	MM = 467,9 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.H_2O$	11,49	14,83	2,90	34,59	MM = 485,9 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2H_2O$	11,08	14,30	3,20	33,35	MM = 503,9 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	**10,89**	**14,05**	**3,34**	**32,77**	**MM = 512,9 g.mol^{-1}**
	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.3H_2O$	10,70	13,81	3,48	32,20	MM = 521,9 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.CO_2$	10,91	16,42	2,36	32,83	MM = 511,9 g.mol^{-1}
	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O.CO_2$	10,03	15,10	3,08	30,18	MM = 521,9 g.mol^{-1}

Tableau V.2 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ initial (*lot NSP85B*) et après traitement en milieu CO_2 supercritique (*lots CASS06* et *CASS40*)

c. Morphologie des particules

Le lot initial (*NSP85B*) et celui traité à 80°C et 15MPa (*CASS06*) ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Les clichés, regroupés sur la Figure V.11, montrent des agglomérats (de particules submicrométriques) avec des formes assez globuleuses et des tailles comprises entre 1 et 3-4 micromètres. La morphologie des particules semble, là encore, conservée après un traitement en milieu CO_2 supercritique.

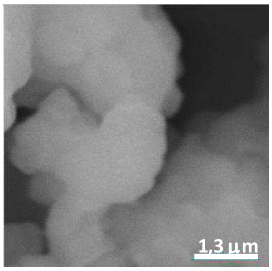
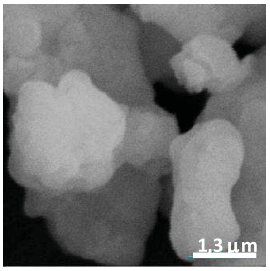
Avant traitement *(NSP85B)*	Après traitement *(CASS06)*
	

Figure V.11 : Clichés MEB du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ avant (*NSP85B*) et après (*CASS06*) traitement en milieu CO_2 supercritique (80 °C / 15MPa)

d. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes des rayons X sur poudre réalisés sur les trois lots (initial et traités) sont rassemblés sur la Figure V.12. Le diffractogramme du composé initial présente des pics larges et étalés, synonymes d'une mauvaise cristallinité. A l'opposé, le diffractogramme du composé traité à 80 °C et 15 MPa (*lot CASS06*) montre une meilleure résolution des pics, traduisant une bonne qualité cristalline, tandis que celui obtenu après traitement à 80 °C et 25 MPa (*lot CASS40*) présente des pics plus larges. Il semblerait que le traitement à 80 °C et 15 MPa aboutisse à une nouvelle phase cristalline. Des mesures complémentaires seront nécessaires pour confirmer ces résultats.

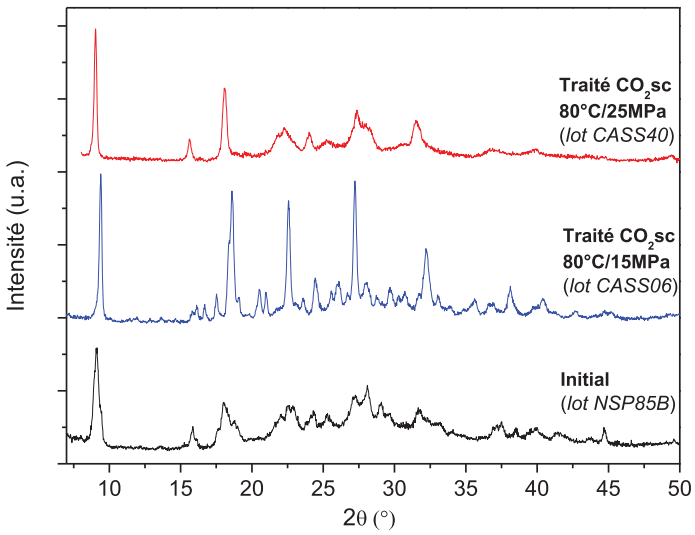


Figure V.12 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ avant (*NSP85B*) et après traitement en milieu CO_2 supercritique : 80 °C / 15 MPa (*CASS06*) et 80 °C / 25 MPa (*CASS40*)

V.1.4.4. Présentation de la stratégie adoptée

L'ensemble des caractérisations des deux lots soumis à du CO_2 supercritique à deux pressions différentes montrent qu'un polymère à transition de spin à base de triazole tel le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ n'est pas dénaturé par un traitement en milieu CO_2 supercritique. Ses caractéristiques physico-chimiques et ses propriétés magnétiques et thermochromes sont conservées. Nous avons même noté par l'analyse de la diffraction des rayons X sur poudre que le traitement du complexe en milieu CO_2 supercritique à des pressions intermédiaires permet d'améliorer la cristallinité tandis qu'à des pressions plus élevées, celle-ci est altérée. Il est alors possible d'envisager une étude plus étendue de ce matériau en milieu fluide supercritique.

Dans le Chapitre V.2., nous allons étudier l'influence du solvant sur les propriétés de transition de spin et la morphologie des particules. Nous analyserons ensuite, pour une sélection de solvants, l'influence des paramètres pression (P) et température (T).

Le Chapitre V.3. sera consacré à une ouverture vers l'élaboration de matériaux à transition de spin multifonctionnels. Nous examinerons ainsi le cas d'une synthèse en milieu supercritique associant deux composés moléculaires à transition de spin. Nous présenterons également les premiers résultats obtenus en combinant un matériau moléculaire et un analogue inorganique (silice, argent…).

Chapitre V.2. Etude de l'influence des paramètres

La mise en œuvre du procédé G.A.S. est basée sur l'utilisation du couple CO_2/solvant en conditions supercritiques. Nous avons réalisé divers traitements supercritiques de façon à étudier l'influence de la nature du solvant sur les propriétés des matériaux à transition de spin, en vue d'un enrobage ultérieur.

V.2.1. Influence de la nature du solvant

Les expériences ont été menées sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*) dans les mêmes conditions opératoires (T = 80°C, P = 15 MPa) avec neuf solvants organiques, de polarités très différentes, depuis l'hexane ($\varepsilon = 1,9$) à l'acétonitrile ($\varepsilon = 37$). Il est à noter que des solvants de polarité plus élevée, tels que le diméthylsulfoxyde ($\varepsilon = 47$) ou le formamide ($\varepsilon = 111$) n'ont pas pu être utilisés. Les matériaux à transition de spin sont en effet peu stables dans ces solvants.

Le protocole expérimental consiste à introduire une suspension du matériau à transition de spin (environ 500 mg) dans 20 mL de solvant (pour synthèses) au sein du réacteur haute pression qui, après fermeture, est amené à 80°C. Le CO_2 préalablement chauffé à 80°C est alors pressurisé à 15 MPa pour atteindre les conditions supercritiques, puis injecté dans le réacteur. Ces conditions sont maintenues durant 60 minutes. Le système est ensuite soumis à un balayage continu de CO_2 supercritique en gardant constantes les conditions de température et de pression, afin d'extraire le solvant du milieu. Après décompression, le réacteur est ouvert et le matériau sec est alors récupéré.

Chaque lot a été caractérisé, notamment par microscopie électronique pour étudier la morphologie des particules et par réflectivité et mesure magnétique pour l'analyse des propriétés de transition de spin. Les propriétés thermochromes des différents lots traités ont été mesurées de 260 à 390 K, suivi par 3 cyclages en température. Les propriétés magnétiques ont été enregistrées par maintien à 360 K pendant 30 minutes, puis suivi des propriétés tous les 3 K sur le cycle thermique 360 K - 260 K.

V.2.1.1. Propriétés de transition de spin

Les valeurs déduites de l'ensemble des mesures sont présentées dans le Tableau V.3. De façon générale, il est intéressant de remarquer que quel que soit le solvant utilisé pour le traitement supercritique, les propriétés de transition de spin sont préservées. Le suivi par réflectivité optique des différents lots confirment la présence de la transition de spin observée vers 330 K lors de la première montée en température (caractéristique du phénomène de déshydratation, quel que soit le solvant utilisé). En ce qui concerne le caractère abrupt (ΔT_{80}), nous pouvons distinguer deux groupes : les composés, pour lesquels $\Delta T_{80} > 20$ K, qui ont été traités en présence des solvants les moins polaires ($\varepsilon < 18$) et les composés pour lesquels $\Delta T_{80} < 15$ K, qui ont été traités avec les solvants les plus polaires ($\varepsilon > 18$). Il semble donc que la nature du solvant (polarité) présent lors du traitement en milieu supercritique permet de modifier, voire d'améliorer les propriétés thermochromes d'un matériau à transition de spin. Les solvants les plus polaires ($\varepsilon > 18$) conduisent à une amélioration du caractère abrupt de la pente sans modifier les températures de transition. Les mesures magnétiques révèlent que les caractéristiques des transitions ($T_{1/2}$ et ΔT_{80}) sont quasi-similaires pour l'ensemble des lots. Les valeurs de $\chi_M T$ pour la plupart des lots varient entre 0 et 3 $cm^3.K.mol^{-1}$, ce qui traduit l'absence d'impureté diamagnétique (pas de diminution de la valeur de $\chi_M T$ à haute température) et/ou paramagnétique (pas d'augmentation de la valeur de $\chi_M T$ à basse température). En revanche, pour les lots traités dans le butan-1-ol, l'éthanol, le méthanol, et l'acétonitrile, le résidu à basse température est

de 0,2-0,3 $cm^3.K.mol^{-1}$, tout comme la valeur à haute température. Des caractérisations complémentaires (analyses centésimales, spectroscopie Mössbauer,…) seront nécessaires pour tenter de déterminer l'origine de cette légère différence.

En résumé, l'ensemble de ces données confirment que globalement les propriétés de transition de spin ne sont pas affectées par le traitement en conditions supercritiques CO_2/solvant. A titre d'illustration, la Figure V.13 compare les propriétés thermochromes et magnétiques d'un même complexe avant et après traitement dans le milieu CO_2 / éthanol.

Solvant	ε*	Technique caractérisation	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$ / ΔT_{80} (K)	$\chi_M T$(360K) $\chi_M T$(260K)	Lot
Référence		Optique Magnétisme	339 / 33	307 / 32 311 / 7	321 / 29 324 / 10	2,9 0,07	*NSP85B*
Pas de solvant		Optique Magnétisme	330 / 19	308 / 32 308 / 9	323 / 31 323 / 8	3,07 0,07	*CASS06*
n-hexane	1,9	Optique Magnétisme	333 / 20	305 / 21 308 / 7	319 / 21 322 / 7	2,87 0,1	*CASS08*
Acétate d'ethyle	6,1	Optique Magnétisme	333 / 22	306 / 22 308 / 8	320 / 23 322 / 7	2,99 0,16	*CASS10*
Dichlorométhane	8,9	Optique Magnétisme	332 / 15	305 / 21 307 / 6	323 / 23 322 / 7	2,89 0,09	*CASS11*
Butan-1-ol	17,8	Optique Magnétisme	331 / 7	303 / 8 311 / 13	318 / 10 326 / 13	3,29 0,35	*CASS56*
Isopropanol	20,2	Optique Magnétisme	330 /13	304 / 13 308 / 8	319 / 10 322 / 7	2,90 0,1	*CASS12*
Acétone	21	Optique Magnétisme	332 / 10	303 / 12 307 / 8	317 / 8 323 / 9	2,80 0,16	*CASS09*
Ethanol	25,3	Optique Magnétisme	332 / 6	304 / 7 310 / 9	319 / 9 324 / 9	3,17 0,28	*CASS65*
Méthanol	33	Optique Magnétisme	328 / 10	304 / 13 307 / 7	318 / 12 321 / 9	3,08 0,28	*CASS66*
Acétonitrile	37	Optique Magnétisme	330 / 7	303 / 8 310 / 10	316 / 7 325 / 9	3,15 0,27	*CASS59*

Tableau V.3 : Récapitulatif des températures de transition ($T_{1/2\uparrow 1}$: 1ère montée ; $T_{1/2\downarrow}$ $T_{1/2\uparrow}$: cycle stabilisé) et des pentes (ΔT_{80}) déduites des courbes de réflectivité du matériau $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*) traité en milieu CO_2/solvant ; * : Valeurs de ε à 25 °C

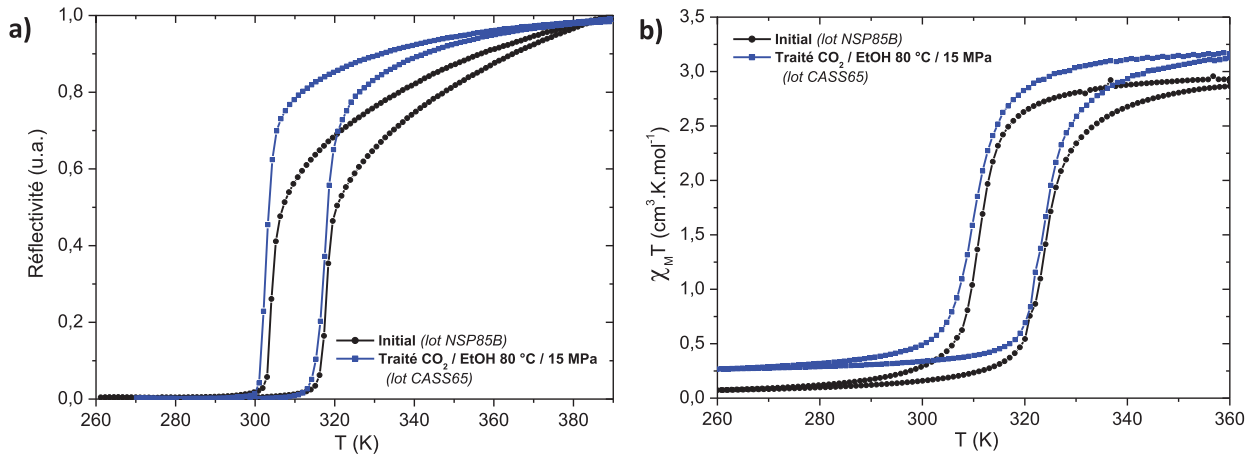


Figure V.13 : **a)** Comparaison des propriétés optiques du matériau initial *(NSP85B)*, après traitement en milieu CO_2 / EtOH *(CASS65)*. Seul le cycle stabilisé est représenté ; **b)** Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du matériau initial *(NSP85B)* et après traitement en milieu CO_2 / EtOH *(CASS65)*

V.2.1.2. Morphologie des particules

La Figure V.14 présente une sélection d'images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). De façon générale, l'ensemble des particules, à l'exception de celles traitées par le méthanol, sont relativement similaires à celles du composé de départ. Il s'agit d'agglomérats de taille de 1 à 3-4 µm, constitués d'entités submicrométriques. On peut toutefois constater que les formes assez globuleuses obtenues avec des solvants peu polaires semblent évoluer vers des formes plus anguleuses au fur et à mesure que la polarité du solvant mis en œuvre lors du traitement augmente.

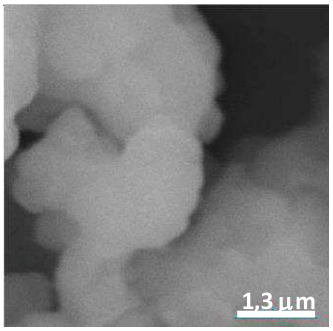
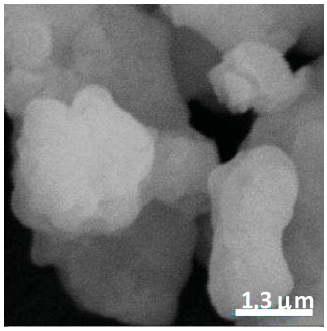
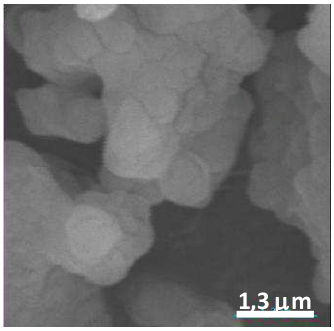
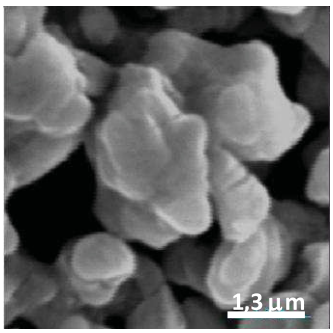
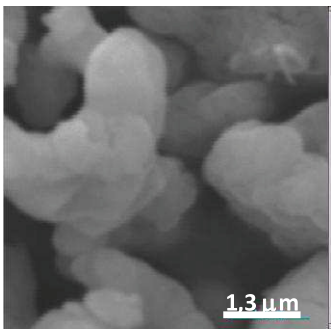
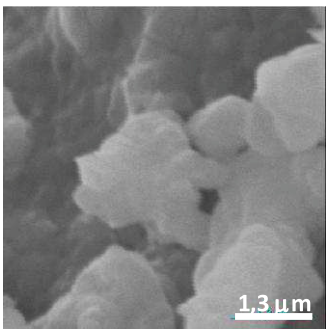
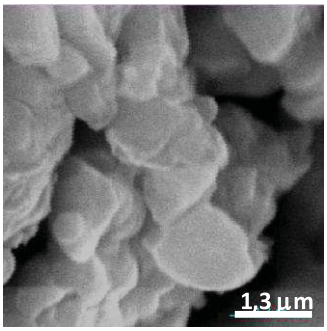
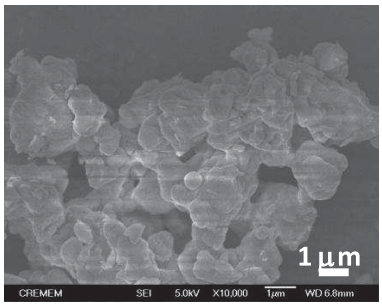
Référence *(NSP85B)*	Pas de solvant *(CASS06R)*	n-hexane / ε = 1,9 *(CASS08)*
		
Acétate d'ethyle / ε = 6,1 *(CASS10)*	Dichlorométhane / ε = 8,9 *(CASS11)*	Isopropanol / ε = 20,2 *(CASS12)*
		
Acétone / ε = 21 *(CASS09)*	Acétonitrile / ε = 37 *(CASS59)*	
		

Figure V.14 : Clichés MEB du matériau initial et des lots traités en conditions supercritiques CO_2 seul et CO_2/solvant (80 °C / 15 MPa)

En ce qui concerne le méthanol, les clichés MEB révèlent des particules de morphologie très différente. La Figure V.15 compare les images MEB obtenues en mode Haute Résolution du lot initial avec celles des lots traités avec l'éthanol et avec le méthanol. L'un des avantages d'un MEB Haute Résolution est de pouvoir travailler à des tensions plus faibles (5 kV au lieu de 10 kV pour le MEB conventionnel) pour une meilleure résolution. Les matériaux moléculaires étant assez sensibles au faisceau électronique, l'utilisation de tensions plus faibles permet d'obtenir des images de meilleure qualité. Pour le lot traité avec le méthanol, nous pouvons alors observer des bâtonnets de longueur comprise entre 0 et 5 µm et de largeur souvent inférieure à 0,2 µm. Par contre, les propriétés de transition de spin (Tableau V.3) sont globalement identiques à celles du composé de départ, seul le

caractère coopératif a été amélioré (ΔT_{80}), à l'identique de l'ensemble des lots traités en présence de solvants polaires.

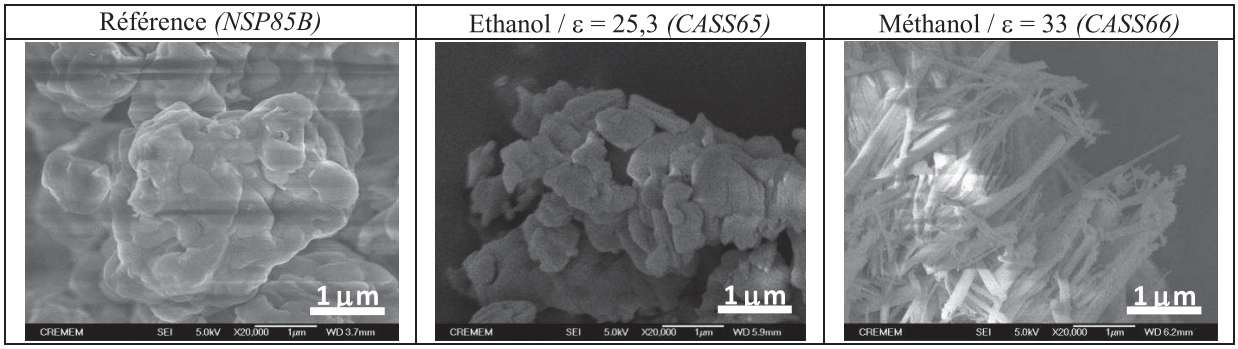


Figure V.15 : Clichés MEB HR du matériau initial et des lots traités en conditions supercritiques CO_2 / éthanol et CO_2 / méthanol (80 °C / 15 MPa)

V.2.1.3. Conclusion

Sur la base des données issues de mesures de réflectivité et des clichés de microscopie électronique, il semble possible de dégager une tendance quant à l'influence du solvant mis en œuvre. En effet, si le matériau est traité en présence d'un solvant très peu polaire ($\varepsilon < 18$), la morphologie des particules ainsi que les propriétés sont semblables à celles du composé initial. Si le composé est traité avec des solvants plus polaires ($\varepsilon > 18$), les particules présentent des formes plus anguleuses (voire des bâtonnets dans le cas du traitement par le méthanol) et transitent avec un caractère abrupt plus prononcé. Il est intéressant de noter que l'acétonitrile, bien qu'ayant une polarité supérieure à celle du méthanol, ne conduit pas à la formation de bâtonnets. La polarité du solvant ne semble certainement pas être le seul critère à prendre en considération pour tenter d'expliquer le changement de morphologie des particules. Quoiqu'il en soit, cette étude démontre qu'il devient envisageable de modifier la morphologie des particules et les propriétés du matériau en jouant sur la nature du solvant employé au cours du traitement.

V.2.2. Influence des paramètres P et T d'une sélection de solvants

De façon à compléter ces observations, nous avons réalisé une série d'expériences en faisant varier le couple Pression/Température, les valeurs de P étant fixées à 0, 15 ou 25 MPa et celles de T à 40, 80 ou 120 °C. Pour les solvants les plus polaires, cette série d'expériences a été complétée avec des traitements à pression atmosphérique. Les propriétés thermochromes ont été systématiquement mesurées et comparées au composé initial, les caractéristiques des transitions sont rassemblées dans le Tableau V.4.

L'ensemble de ces résultats démontre qu'indépendamment des conditions expérimentales (T, P) utilisées, la transition de spin est préservée. Elle est observée quasiment aux mêmes températures que pour le composé non traité. Par ailleurs, la première transition (vers 330 K) est presque toujours présente, à l'exception des lots traités par l'acétonitrile (80 °C / 25 MPa) et le méthanol (120 °C / 25 MPa), où l'on observe directement le cycle stabilisé.

Solvant	ε	Conditions T(°C) / P(MPa) *(T.P)*	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}$/ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\uparrow}$/ΔT_{80} (K)	Lot
Référence			339 / 33	307 / 32	321 / 29	*NSP85B*
Pas de solvant		80 / 15 *(1200)*	330 / 19	308 / 32	323 / 31	*CASS06*
n-hexane	1,9	80 / 15 *(1200)*	333 / 20	305 / 21	319 / 21	*CASS08*
		80 / 25 *(2000)*	335 / 24	306 / 30	320 / 31	*CASS39*
Acétate d'éthyle	6,0	80 / 15 *(1200)*	333 / 22	306 / 22	320 / 23	*CASS10*
		80 / 25 *(2000)*	-	306 / 11	325 / 15	*CASS51*
		120 / 15 *(1800)*	331 / 15	304 / 18	318 / 18	*CASS52*
		120 / 25 *(3000)*	330 / 11	304 / 12	317 / 14	*CASS53*
Isopropanol	20,2	40 / 15 *(600)*	326 / 19	305 / 9	319 / 11	*CASS 48*
		80 / 15 *(1200)*	330 / 13	304 / 13	319 / 10	*CASS12*
		80 / 25 *(2000)*	328 / 6	302 / 5	315 / 6	*CASS26*
Acétone	21	80 / 15 *(1200)*	332 / 10	303 / 12	317 / 8	*CASS09*
		80 / 25 *(2000)*	330 / 9	300 / 7	313 / 4	*CASS27*
Ethanol	25,3	40 / 0,1 (4)	336 / 21	304 / 17	318 / 20	*CASS49*
		40 / 15 *(600)*	334 / 20	305 / 17	319 / 17	*CASS19*
		40 / 25 *(1000)*	332 / 10	303 / 10	317 / 7	*CASS25*
		80 / 0,1 (8)	333 / 16	303 / 6	316 / 8	*CASS45*
		80 / 15 *(1200)*	332/ 6	304 / 7	319 / 9	*CASS65*
		80 / 25 *(2000)*	330 / 7	304 / 6	318 / 7	*CASS07*
		120 / 0,1 *(12)*	328 / 3	302 / 4	315 / 4	*CASS50*
		120 / 15 *(1800)*	329 / 3	300 / 5	314 / 6	*CASS18*
Méthanol	33	80 / 0,1 (8)	-	310 / 7	317 / 7	*CASS88*
		80 / 15 *(1200)*	328 / 10	304 / 13	318 / 12	*CASS66*
		80 / 25 *(2000)*	329 / 5	297 / 5	310 / 6	*CASS28*
		120 / 25 *(1800)*	-	310 /13	318 / 11	*CASS60*
Acétonitrile	37	20 / 15 (300)	338 / 23	304 / 23	316 / 22	*CASS58*
		80 / 15 *(1200)*	330 / 7	303 / 8	316 / 7	*CASS59*

Tableau V.4 : Récapitulatif des températures de transition ($T_{1/2\uparrow 1}$: 1ère montée ; $T_{1/2\downarrow}$ $T_{1/2\uparrow}$: cycle stabilisé) et des pentes (ΔT_{80}) déduites des courbes de réflectivité du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ traité en milieu CO_2 / solvant dans différentes conditions de température et de pression

Plus précisément, l'ensemble de ces valeurs permet de dégager quatre types de comportement du matériau soumis à des conditions CO_2 / solvant en fonction de la polarité du solvant et de la température du traitement :

- $\varepsilon < 6$, les valeurs ΔT_{80} sont similaires au matériau initial, les propriétés du matériau restent identiques,
- $6 \leq \varepsilon < 19$, les valeurs de ΔT_{80} sont inférieures à celles du matériau initial et comprises entre 11 et 23 K montrant une amélioration sensible des propriétés du matériau,
- $\varepsilon > 19$, pour $T < 80$ °C, les valeurs de ΔT_{80} sont comprises entre 10 et 17 K, les propriétés sont légèrement améliorées

  $\varepsilon > 19$, pour $T \geq 80$°C, les valeurs de ΔT_{80} sont inférieures à 10 K, la transition devient très abrupte.

Afin de compléter cette analyse, une étude MEB a été réalisée. La Figure V.16 compare les clichés obtenus pour la série des composés traités en présence d'éthanol (à différentes pressions) et de méthanol (à différentes pressions et températures) au composé initial. Dans le cas du couple CO_2 / éthanol, à 80 °C et une pression de 15 MPa et/ou 25 MPa, les clichés révèlent des particules de même morphologie que le matériau de départ, avec des formes un peu plus anguleuses. Par contre, nous ne constatons aucune évolution de la taille avec l'augmentation de la pression. Dans le cas du couple CO_2 / méthanol, les clichés montrent des particules en forme de bâtonnets, de quelques

micromètres de long. Ces caractéristiques des particules semblent indépendantes des conditions de traitement. En effet, les images obtenues pour des lots traités à 80°C et 120°C, sous 0,1 MPa, 15 MPa ou 25 MPa sont similaires. Ce point est particulièrement important car il suggère que l'expérience réalisée à une faible pression (0,1 MPa) conduit également à la formation de bâtonnets.

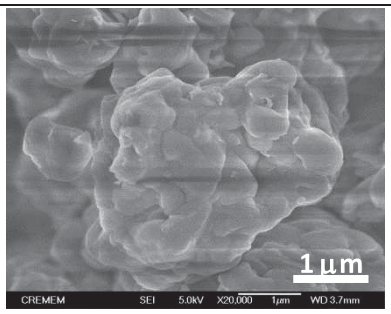
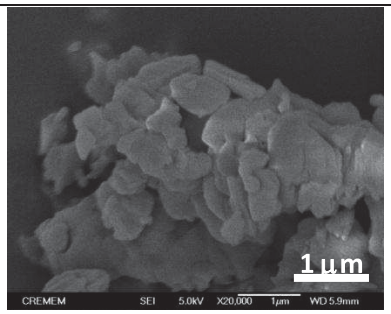
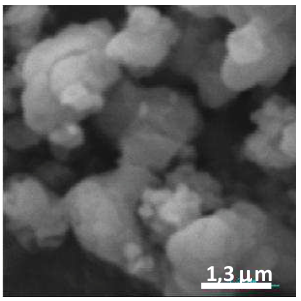
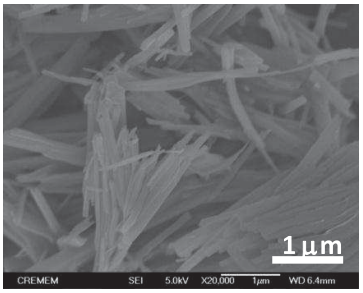
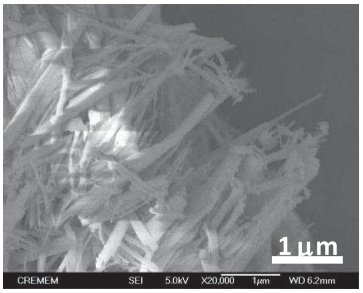
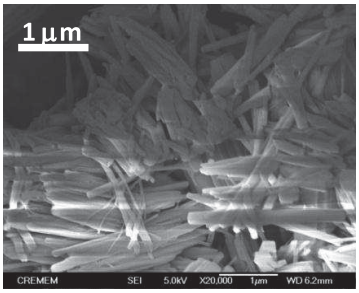
[Fe(NH$_2$trz)$_3$]Br$_2$.2,5H$_2$O *(NSP85B)*	Ethanol//80°C/15MPa *(CASS65)*	Ethanol//80°C/25MPa *(CASS07)*
		
Méthanol//80°C/0,1MPa *(CASS88)*	Méthanol//80°C/15MPa *(CASS66)*	Méthanol//120°C/25MPa *(CASS60)*
		

Figure V.16 : Clichés MEB du matériau initial et des lots traités en conditions supercritiques CO_2 / solvant (avec solvant : méthanol ou éthanol) à différentes températures (80/120 °C) et pressions (0,1/15/25 MPa)

V.2.3. Influence du mélange de solvants

Nous venons de voir que le traitement en milieu CO_2 / solvant polaire ($\varepsilon > 19$) conduit à une modification de la morphologie des particules et à l'amélioration des propriétés. Les résultats les plus significatifs apparaissent avec l'utilisation du méthanol ($\varepsilon = 33$). Afin de poursuivre cette étude, nous avons décidé de moduler le caractère polaire des solvants éthanol et méthanol et analyser les conséquences sur la morphologie et les propriétés des matériaux. Le moyen envisagé pour modifier sensiblement la polarité de chacun des deux solvants a été de réaliser des mélanges alcool/eau (avec de faibles quantités d'eau) et éthanol/méthanol (avec différentes compositions). Pour chacune de ces expériences, les paramètres température et pression ont été fixés à 80°C et 15 MPa.

V.2.3.1. Propriétés de transition de spin

Le Tableau V.5 regroupe les mesures de réflectivité et de magnétisme des matériaux après traitement. Quel que soit le mélange de solvant utilisé, les caractéristiques de la transition de spin (valeur de $T_{1/2}$, présence de la première transition vers 330 K) du matériau initial sont globalement conservées. Seul le caractère abrupt de la transition est systématiquement amélioré. Les valeurs de ΔT_{80} sont le plus souvent inférieures à 10 K, ce qui confirme un caractère de transition relativement abrupt. Il est à noter également qu'après traitement en milieu CO_2 / solvant, le produit $\chi_M T$ à basse température n'est pas nul et est compris entre 0,1 et 0,5 $cm^3.K.mol^{-1}$. A haute température, sa valeur est comprise entre 3 et 3,25 $cm^3.K.mol^{-1}$. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

A cet égard, la série avec le mélange EtOH/MeOH est intéressante. En effet, nous constatons une diminution constante du paramètre ΔT_{80} avec l'augmentation de la proportion de méthanol, ce qui corrobore la tendance observée.

En ce qui concerne l'addition d'eau et/ou la présence d'eau dans le méthanol selon sa provenance (qualité anhydre, de synthèse), son influence n'est pas négligeable. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

Solvant	ε	Technique caractérisation	$T_{1/2\uparrow 1}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$ (K)	$\chi_M T$(360K) $\chi_M T$(260K)	Lot
Référence		Optique Magnétisme	339 / 33	307 / 32 311 / 7	321 / 29 324 / 10	2,9 0,07	*NSP85B*
Pas de solvant		Optique Magnétisme	330 / 19	308 / 32 308 / 9	323 / 31 323 / 8	3,07 0,07	*CASS06*
EtOH anhydre	25,3	Optique Magnétisme	329 / 6	301 / 6 307 / 8	315 / 4 322 /7	3,00 0,25	*CASS29*
EtOH absolu		Optique Magnétisme	332 / 6	304 / 7 310 / 9	319 / 9 324 / 9	3,25 0,25	*CASS65*
EtOH/H_2O (99/1)		Optique Magnétisme	331 / 6	301 / 4 307 / 9	316 / 6 323 / 8	3,25 0,25	*CASS47*
MeOH anhydre	33	Optique Magnétisme	330 / 5	304 / 3 306 / 7	318 / 4 322 / 8	3,00 0,25	*CASS83*
MeOH synthèse		Optique Magnétisme	328 / 10	304 / 13 307 / 7	318 / 12 321 / 9	3,25 0,25	*CASS66*
MeOH/H_2O (90/10)		Optique Magnétisme	-	311 / 5 316 / 6	320 / 6 321 / 6	2,9 0,2	*CASS89*
EtOH/MeOH (95/5)*		Optique Magnétisme	330 / 9	304 / 13 309 / 5	319 / 14 323 / 7	3,25 0,25	*CASS72*
EtOH/MeOH (90/10)*		Optique Magnétisme	328 / 8	305 / 7 306 / 4	318 / 7 321 / 3	3,10 0,25	*CASS71*
EtOH/MeOH (80/20)*		Optique Magnétisme	335 / 6	304 / 10 308 / 5	321 / 11 320 / 7	3,00 0,12	*CASS70*
EtOH/MeOH (50/50)*		Optique Magnétisme	332 / 6	303 / 6 306 / 6	319 / 8 321 / 5	3,25 0,25	*CASS69*
EtOH/MeOH (30/70)*		Optique Magnétisme	324 / 4	302 / 3 307 / 4	316 / 4 322 / 5	3,25 0,5	*CASS87*

Tableau V.5 : Récapitulatif des températures de transition ($T_{1/2}$) et des pentes (ΔT_{80}) déduites des courbes de réflectivité du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ traité en milieu CO_2 / solvant (solvant : éthanol, méthanol, mélange des solvants) à 80 °C / 15 MPa. *Pour les mélanges EtOH/MeOH, nous avons utilisé de l'éthanol absolu (Atlantic Labo) et du méthanol distillé.

V.2.3.2. Morphologie des particules

Les clichés de microscopie électronique (balayage ou transmission) des différents lots traités sont rassemblés dans la Figure V.17 et la Figure V.18.

Dans le cas des lots traités avec l'éthanol (Figure V.17 (*haut*)), les clichés montrent une évolution de la morphologie des particules en fonction de la teneur en eau du solvant utilisé lors du traitement. En effet, l'utilisation d'éthanol absolu conduit à des particules de forme indéfinie mais qui paraissent plus « anguleuses » que celles du matériau de référence. L'utilisation d'un mélange éthanol/eau (99/1) conduit à des plaquettes de forme arrondie (en quantité majoritaire) et de bâtonnets (en quantité minoritaire).

Dans le cas des expériences réalisées avec du méthanol plus ou moins chargé en eau (Figure V.17 (*bas*)), la morphologie ne semble pas évoluer. Nous observons principalement des

bâtonnets pouvant atteindre plusieurs micromètres de longueur. Les clichés de microscopie électronique en transmission, réalisés pour les deux lots traités par du méthanol anhydre (*CASS83*) et du méthanol de synthèse (*CASS66*), révèlent toutefois des différences quant à leurs états de surface, qui ne peuvent être visualisées par microscopie électronique en balayage (Figure V.14). Avec le méthanol anhydre, les surfaces semblent bien lisses, alors qu'avec le méthanol pour synthèses, les surfaces semblent beaucoup plus irrégulières. Cette différence peut certainement être expliquée par la présence ou non d'eau dans les deux types de méthanol. Or, le méthanol pour synthèses contient toujours des traces non négligeables d'eau. Il semble donc qu'au cours du traitement supercritique, la présence d'eau engendre des bâtonnets moins bien définis.

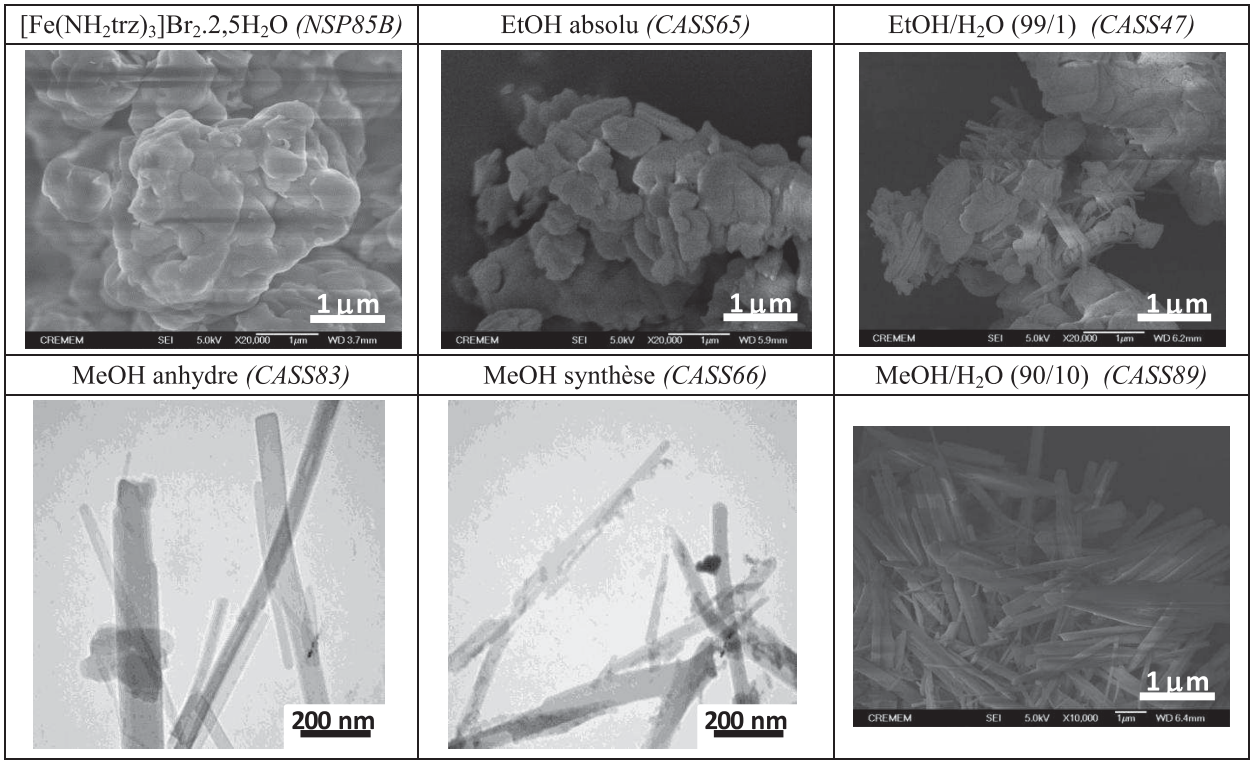


Figure V.17 : *Ligne du haut* : Clichés MEB HR du matériau initial (*lot NSP85B*) et des lots traités en milieu supercritique 80 °C / 15 MPa avec l'éthanol absolu (*lot CASS65*) et le mélange éthanol/eau (90/10) ; *Ligne du bas* : Clichés MET et MEB HR des lots traités en milieu 80 °C / 15 MPa avec le méthanol anhydre (*lot CASS83*) et le méthanol pour synthèses (*lot CASS66*) et le mélange méthanol/eau (90/10)

La Figure V.18 regroupe les clichés MEB obtenus pour les lots traités par des mélanges d'alcools. Pour les mélanges contenant de faibles proportions de méthanol (5 - 10 %), les particules sont semblables à celles issues d'un traitement en milieu CO_2 / EtOH. Les particules se présentent sous forme de plaquettes plus ou moins anguleuses. Le traitement avec des mélanges plus riches en méthanol conduit à la formation de bâtonnets. Pour le mélange EtOH/MeOH 20/80 *(CASS70)*, la quantité de bâtonnets est minoritaire, mais elle devient majoritaire lorsque le mélange est constitué principalement de méthanol (à partir de 30/70 en EtOH/MeOH (*CASS87*)). Nous pouvons toutefois remarquer que l'échantillon traité avec le mélange EtOH/MeOH 95/5 (*CASS72*) contient des bâtonnets alors que ceux traités avec les mélanges EtOH/MeOH 90/10 (*CASS71*) et 80/20 (*CASS70*) n'en contiennent pas. Il conviendra de reproduire cette étude pour valider cette observation.

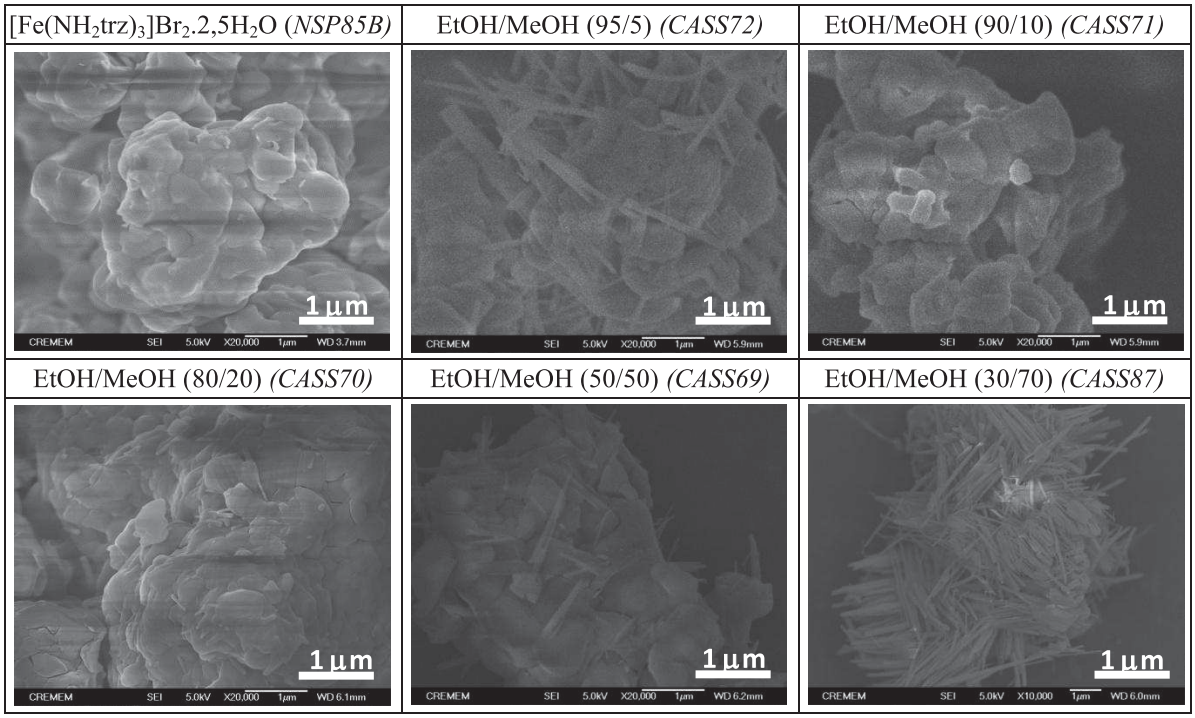


Figure V.18 : Clichés MEB HR du matériau initial (*lot NSP85B*) et des lots traités en milieu CO_2 / (EtOH/MeOH), avec différents mélanges EtOH/MeOH : 95/5 (*lot CASS72*), 90/10 (*lot CASS71*), 80/20 (*lot CASS70*), 50/50 (*lot CASS69*), 30/70 (*lot CASS87*). Les solvants utilisés pour ces traitements sont l'éthanol absolu (Atlantic Labo) et le méthanol distillé.

V.2.4. Caractérisations physico-chimiques

V.2.4.1. Analyses centésimales

Le Tableau V.6 rassemble les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des analyses centésimales de quelques uns des lots traités. Pour les valeurs théoriques, nous avons considéré celles correspondant à l'insertion de molécule du solvant mis en œuvre lors du traitement. Dans l'ensemble, les compositions sont similaires à celle du composé initial $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$. Nous ne constatons aucune insertion de molécule de solvant lors du traitement par fluide supercritique. Ceci a également été confirmé par analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse, réalisée sur un lot traité en présence d'éthanol. Seule la présence d'eau a été détectée par spectrométrie de masse.

Les lots traités par le mélange éthanol/eau (99/1) et par le méthanol ont, pour leur part, des compositions chimiques très voisines, mais différentes du produit initial. Les analyses centésimales ne correspondent pas à une augmentation du taux d'hydratation, ni à l'insertion de molécule de méthanol. Cette nouvelle composition indique une diminution globale des pourcentages en C,H,N qui pourrait être le résultat d'une déligantation d'un ou plusieurs ligands de la chaîne polymérique sous l'action du méthanol en milieu fluide supercritique. Celle-ci serait concomitante avec la modification de la morphologie des particules, de la forme d'agglomérats à celle de bâtonnets pouvant atteindre plusieurs micromètres de long.

Par ailleurs, si l'on compare les lots traités avec l'éthanol et le méthanol, ils présentent des compositions différentes. Par contre, les propriétés magnétiques (valeurs de $T_{1/2}$, ΔT_{80}, et décalage des valeurs de $\chi_M T$ à basse et à haute température) sont similaires. Il semble donc que le décalage que nous avons observé pour $\chi_M T$ ne soit pas relié à une évolution de la composition chimique.

	%C	%H	%N	
NSP85B Exp.	13,79 13,98 14,00 14,05	3,15 3,06 3,24 2,78	32,91 32,23 32,83 32,01	
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2$	15,40	2,59	35,92	MM = 467,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.H_2O$	14,83	2,90	34,59	MM = 485,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2H_2O$	14,30	3,20	33,35	MM = 503,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	**14,05**	**3,34**	**32,77**	**MM = 512,9 g.mol^{-1}**
CASS08 (n-hexane-80°C/15MPa)	14,15	3,11	32,56	
CASS39(n-hexane-80°C/25MPa)	14,09	3,21	32,50	(1 seule prise essai)
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.0,5C_6H_{14}$	21,15	3,75	32,89	MM = 511,0 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.1C_6H_{14}$	26,01	4,73	30,34	MM = 554,1 g.mol^{-1}
CASS26 (iPrOH-80°C/25MPa)	14,41	3,13	32,66	
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.0,5C_3H_8O$	18,09	3,24	33,76	MM = 497,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.1C_3H_8O$	20,47	3,82	31,83	MM = 528,0 g.mol^{-1}
CASS09 (acétone-80°C/15MPa)	14,13	3,06	32,25	
CASS27 (acétone-80°C/25MPa)	14,23	3,06	32,00	
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.0,5C_3H_6O$	18,13	3,04	33,82	MM = 496,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.1C_3H_6O$	20,55	3,45	31,96	MM = 523,9 g.mol^{-1}
CASS24 (éthanol absolu-80°C/15MPa)	14,02	3,30	32,12	
CASS29 (éthanol anhydre-80°C/15MPa)	13,98	3,19	32,12	
CASS07 (éthanol-80°C/25MPa)	13,96	3,15	32,81	
CASS47 (éthanol/eau(99/1)-80°C/15MPa)	13,34	2,67	30,87	
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.0,5C_2H_5OH$	17,13	3,08	32,55	MM = 490,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.1C_2H_5OH$	18,70	3,53	32,70	MM = 514,0 g.mol^{-1}
*CASS38 (MeOH anhydre 80°C/15MPa)**	13,73 14,23 16,76 15,54	3,09 3,01 2,99 3,01	31,64 33,15 30,69 31,26	
CASS28 (MeOH anhydre 80°C/25MPa)	13,67	2,76	30,52	
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.1CH_3OH$	16,82	3,23	33,62	MM = 499,9 g.mol^{-1}
$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2CH_3OH$	18,06	3,79	31,60	MM = 532,0 g.mol^{-1}

Tableau V.6 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ initial *(NSP85B)* et après traitement en milieu CO_2 / solvant (où solvant : n-hexane *(CASS08 et CASS39)*, isopropanol *(CASS26)*, acétone *(CASS09* et *CASS27)*, éthanol *(CASS24* et *CASS07)*, éthanol/eau *(CASS47)*, méthanol *(CASS38 et CASS28)*) (*Les différences constatées dans les valeurs expérimentales pour le lot *CASS38* révèlent une certaine inhomogénéité du matériau)

V.2.4.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La Figure V.19 compare les diffractogrammes sur poudre d'une sélection de lots traités en milieu CO_2 / solvant à 80 °C / 15 MPa à celui du produit initial. Du point de vue qualitatif, l'ensemble des diffractogrammes révèle une faible cristallinité du matériau.

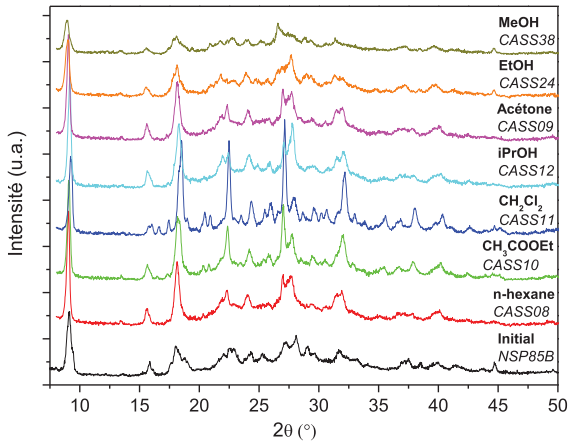


Figure V.19 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ *(NSP85B)* avant et après traitement en milieu CO_2 / solvant à 80 °C / 15 MPa (les solvants sont classés par polarité croissante du *n*-hexane au méthanol)

Nous avons utilisé ces diffractogrammes pour accéder aux tailles moyennes des domaines cohérents en première approximation. Pour cela, nous avons utilisé la loi de Scherrer[45,46] en utilisant la première raie du diffractogramme (apparaissant entre 8,9 et 9,3°). Le Tableau V.7 regroupe les différentes valeurs obtenues. De façon générale, les tailles moyennes des cristallites avec une analyse sphérique (valeur <R>) des matériaux traités (souvent comprises entre 15 et 24 nm) sont supérieures à celles du matériau initial. Le traitement en milieu supercritique semble conduire à une augmentation de la taille des domaines cohérents. Cependant, en rapprochant les valeurs <R> de celles du caractère abrupt de la transition de spin (ΔT_{80}) obtenues par réflectivité, il apparaît que les domaines de plus grandes tailles moyennes ne correspondent pas forcément aux lots présentant les transitions les plus abruptes. Il est donc difficile de corréler la valeur de ΔT_{80} (observées par mesures de réflectivité optique) et la taille moyenne de domaine cohérent telle qu'obtenue par cette méthode. Dans le cas du méthanol, nous constatons une diminution sensible de la valeur de la taille moyenne des cristallites en comparaison avec le composé de référence. Cependant, la forme bâtonnet des particules obtenues dans le méthanol demanderait une nouvelle analyse cristallographique en prenant en compte des domaines anisotropes. Cette analyse n'est cependant envisageable que par un traitement de type Rietveld, impossible ici compte tenu de la faible cristallinité.

Solvant	Conditions T(°C) / P(MPa)	*Lot*	Position de la raie 2θ utilisée (°)	<L> (nm)	<R> (nm)	$\Delta T_{80\downarrow}$ (K) / $\Delta T_{80\uparrow}$ (K) (Réflectivité)
Référence		*NSP85B*	9,11	15	10	32 / 29
Pas de solvant	80 / 15	*CASS06*	9,39	39	26	32 / 31
	80 / 25	*CASS40*	9,03	36	24	33 / 31
n-hexane	80 / 15	*CASS08*	9,02	27	18	21 / 21
	80 / 25	*CASS39*	9,03	35	24	30 / 31
Acétate d'ethyle	80 / 15	*CASS10*	9,07	27	18	22 / 23
Dichlorométhane	80 / 15	*CASS11*	9,23	28	19	21 / 23
Isopropanol	80 / 15	*CASS12*	9,01	28	19	13 / 10
	80 / 25	*CASS26*	9,09	25	16	5 / 6
Acétone	80 / 15	*CASS09*	9,03	27	18	12 / 8
	80 / 25	*CASS27*	9,02	20	14	7 / 4
Ethanol	40 / 15	*CASS19*	9,00	26	17	17 / 17
	40 / 25	*CASS25*	9,04	24	16	10 / 7
	80 / 15	*CASS24*	8,96	22	14	9 / 9
	120 / 15	*CASS18*	8,98	17	12	5 / 6
Méthanol	80 / 15	*CASS38*	8,92	13	9	4 / 5

Tableau V.7 : Caractéristiques des domaines calculés à partir des diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ avant *(NSP85B)* et après traitement en milieu CO_2 (seul ou en présence de solvant) ; <L> : taille moyenne des cristallites ; <R> : taille moyenne des cristallites, après approximation de la forme à des sphères

En résumé, le traitement supercritique en présence de solvant améliore de façon significative la cristallinité des échantillons, sauf pour le méthanol (Figure V.19 et Tableau V.7). Cette amélioration reste cependant très variable d'un traitement à l'autre.

V.2.4.3. Analyse détaillée des propriétés magnétiques et spectroscopie Mössbauer

Nous avons sélectionné ici, pour mener cette étude, deux lots (l'un traité en conditions CO_2 supercritique en présence d'éthanol et l'autre en présence de méthanol), dont les particules sont de morphologie différente (Figure V.16). Dans les deux cas, les propriétés thermochromes sont améliorées (caractère plus abrupt de la transition). Les propriétés magnétiques sont assez similaires au composé de départ. Nous constatons un léger décalage des températures de transition après traitement (Figure V.20). Par contre, il est beaucoup plus intéressant de constater que les deux lots présentent une augmentation générale des valeurs magnétiques $\chi_M T$. Le résidu à basse température augmente de 0,25 $cm^3.K.mol^{-1}$, tout comme la valeur de $\chi_M T$ à haute température.

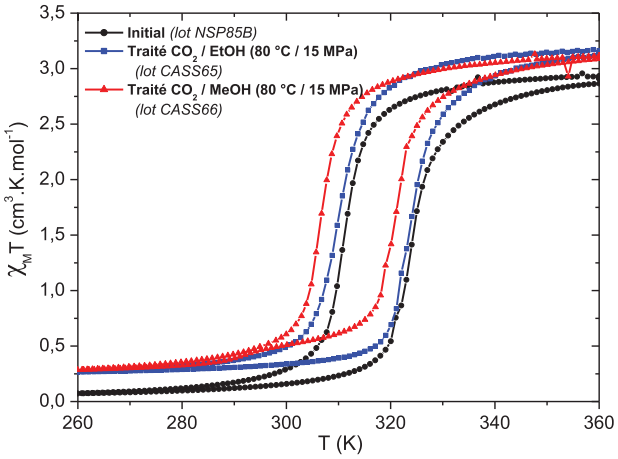


Figure V.20 : Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du matériau initial *(NSP85B)*, après traitement en milieu CO_2 / EtOH *(CASS65)* et CO_2 / MeOH *(CASS66)*

La Figure V.21 présente les résultats des mesures par spectroscopie Mössbauer des trois lots (*NSP85B*, *CASS65* et *CASS66*). Les spectres ont été enregistrés à 293 K et 4,2 K. A température ambiante, les spectres révèlent principalement un doublet central avec un déplacement isomérique δ = 0,43 ± 0,01 mm/s et un éclatement quadrupolaire Δ = 0,19 ± 0,02 mm/s, conformes aux caractéristiques de sites $Fe^{II}N_6$ BS. Cette composante semble diminuer lorsque l'on passe de l'échantillon non traité (97%) à l'échantillon traité en présence d'éthanol (92%) ou de méthanol (87 %). Par ailleurs, nous pouvons noter l'existence d'un autre doublet, attribué à une impureté de Fe(III) avec des déplacements isomériques tels que $0,1 \leq \delta \leq 0,2$ mm/s et les éclatements quadrupolaires $0,7 \leq \Delta \leq 0,9$ mm/s. Cette impureté, en quantité très minoritaire dans les trois lots, représente 5 ± 3 %. De plus, pour le lot traité par le méthanol la présence supplémentaire d'un autre doublet à δ = 1,01 mm/s avec un éclatement quadrupolaire plus large Δ = 2,83 mm/s est observé. Ce signal a été attribué à du Fe(II) HS, dont la quantité a été estimée à 8 %.

A 4,2 K, la signature des trois composés est quasiment identique, avec un doublet central (δ = 0,51 mm/s et Δ = 0,23 mm/s). Ceci permet d'affirmer que l'environnement du fer dans les trois composés est très proche. Toutefois, dans le cas du lot traité par le méthanol, il a été noté la présence d'une composante à forts éclatements quadrupolaires attribuée à des traces de Fe(II) HS (flèches sur la Figure V.21). En ce qui concerne maintenant la composante Fe(III) détectée à 293 K, cette dernière n'est pas observée à 4,2 K. L'une des raisons peut-être liée à l'apparition d'un ordre magnétique des ions Fe(III). Dans ce cas, le sextuplet associé à cette composante très minoritaire (< 5 % à 293 K) peut être confondu avec le bruit de fond et donc indétectable.

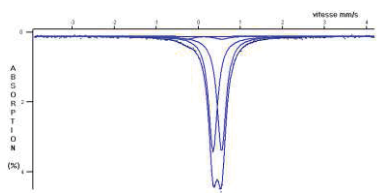
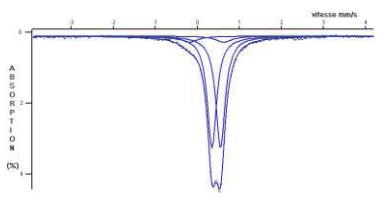
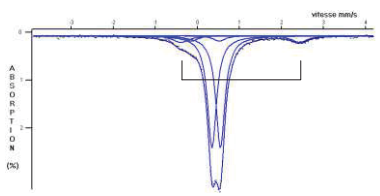
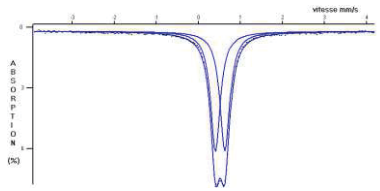
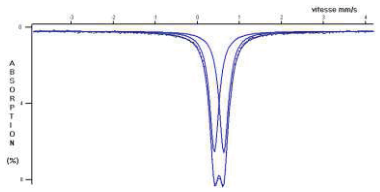
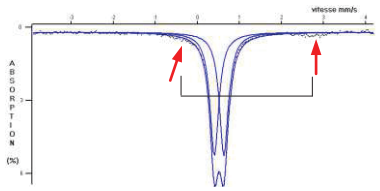
T (K)	$[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ *(NSP85B)*	Traité EtOH 80°C/15MPa *(CASS65)*	Traité MeOH 80°C/15MPa *(CASS66)*
293			
4,2			

Figure V.21 : Spectres Mössbauer des composés initial (*NSP85B*), après traitement par CO_2 / EtOH (*CASS65*) et CO_2 / MeOH (*CASS66*), enregistrés à 293 K (*haut*) et 4,2 K (*bas*)

En conclusion, l'analyse de ces spectres montre qu'une impureté de Fe(III) est présente dans le produit initial et que sa quantité n'évolue quasiment pas après les traitements en milieu supercritique en présence d'éthanol ou de méthanol. Elle révèle également l'apparition d'une quantité non négligeable de Fe(II) HS dans le lot traité au méthanol, par rapport aux deux autres lots initial et traité à l'éthanol. En rapprochant ces données de celles de magnétisme, il apparaît que les différences constatées pour les produits $\chi_M T$ à basse et à haute température ne seraient pas dues à une oxydation du Fe(II) en Fe(III) au cours du traitement. Enfin, l'apparition de Fe(II) (HS) (8 %) dans le lot traité au méthanol montre que ce traitement en milieu supercritique a des conséquences sur le Fe(II). Il reste cependant difficile d'attribuer la différence de $\chi_M T$ à la seule présence de Fe(II) HS, puisque cette composante n'apparaît pas dans le lot traité avec l'éthanol.

V.2.5. Discussion – Interprétation des résultats

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la polarité du solvant ainsi que des paramètres P et T du milieu fluide supercritique CO_2 / solvant sur la morphologie et les propriétés de transition de spin. L'ensemble de ces résultats démontre une parfaite stabilité des matériaux et une conservation du phénomène de transition de spin. Nous avons observé que l'utilisation de solvant de polarité élevée ($\varepsilon > 19$) avec des conditions ($40 \leq T \leq 150$°C et $15 \leq P \leq 25$ MPa) permettait d'améliorer le caractère abrupt de la transition de spin. Les analyses des images MEB, des valeurs de C,H,N,S, des mesures magnétiques, des spectres Mössbauer et de diffraction de rayons X n'ont toutefois pas permis d'identifier des modifications significatives permettant d'expliquer cette évolution de propriétés.

Concernant le décalage en température des courbes $\chi_M T$ en fonction de T, nous avons constaté une absence de reproductibilité. A titre d'exemple, la Figure V.22 compare les mesures magnétiques du produit de référence et de deux lots différents traités dans les mêmes conditions CO_2/EtOH (80 °C / 15 MPa). Des tests et des caractérisations supplémentaires seraient certainement nécessaires pour tenter d'expliquer cette anomalie.

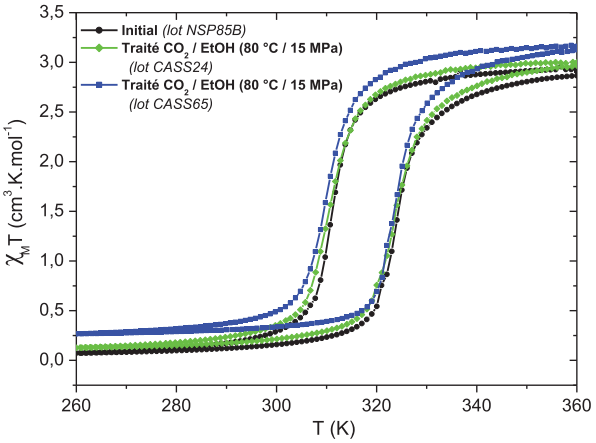


Figure V.22 : Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les matériaux : initial *(lot NSP85B)* et après traitement en milieu CO_2 / EtOH à 80 °C / 15 MPa *(lots CASS24 et CASS65)*

Parallèlement à cela, nous avons également constaté qu'en présence de méthanol, la morphologie des particules, initialement sous forme d'agrégats relativement peu définis, est modifiée avec la formation de bâtonnets. En utilisant le mélange éthanol/méthanol, nous avons été en mesure de former progressivement des plaquettes plus ou moins anguleuses, pour les mélanges les plus riches en éthanol, aux bâtonnets pour les couples en forte proportion de méthanol (Figure V.18). Tout cela démontre qu'au cours du traitement en milieu CO_2 / solvant, la morphologie initiale du polymère est modifiée. L'une des hypothèses peut être que le traitement en milieu CO_2 / solvant provoque la solubilisation (partielle ou non)-reprécipitation du matériau moléculaire à transition de spin. S'il y a effectivement une solubilisation (partielle ou non) du matériau initial, celle-ci doit avoir lieu lors de la mise en chauffe du réacteur, c'est-à dire avant l'introduction du CO_2 supercritique, qui joue le rôle d'antisolvant. A cet égard, nous avons réalisé des tests avec de l'éthanol (à trois températures différentes 40, 80 et 120 °C) et du méthanol (à 80°C) et en présence de CO_2 non supercritique. Pour cela, le réacteur, contenant la suspension du composé dans l'alcool, a été amené à la température désirée, puis soumis à une atmosphère de CO_2 à 0,1MPa.

Le Tableau V.8 rassemble les mesures de réflectivité de ces différents lots traités. Nous pouvons constater que le caractère abrupt de la transition de spin a été amélioré.

Solvant	ε	Conditions T(°C) / P(MPa) *(T.P)*	$T_{1/2\uparrow 1}$ / ΔT_{80} (K)	$T_{1/2\downarrow}/\Delta T_{80}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}/\Delta T_{80}$ (K)	Lot
Référence			328 / 42	304 / 32	318 / 32	*NSP85B*
Pas de solvant		80 / 15 *(1200)*	332 / 22	305 / 30	319 / 33	*CASS06*
Ethanol	25,3	40 / 0,1 (4)	336 / 21	304 / 17	318 / 20	*CASS49*
		40 / 15 *(600)*	334 / 20	305 / 17	319 / 17	*CASS19*
		40 / 25 *(1000)*	332 / 10	303 / 10	317 / 7	*CASS25*
		80 / 0,1 (8)	333 / 16	303 / 6	316 / 8	*CASS45*
		80 / 15 *(1200)*	332 / 6	304 / 7	319 / 9	*CASS65*
		80 / 25 *(2000)*	330 / 7	304 / 6	318 / 7	*CASS07*
		120 / 0,1 *(12)*	328 / 3	302 / 4	315 / 4	*CASS50*
		120 / 15 *(1800)*	329 / 3	300 / 5	314 / 6	*CASS18*
Méthanol	33	80 / 0,1 (8)	-	310 / 7	317 / 7	*CASS88*
		80 / 15 *(1200)*	328 / 10	304 / 13	318 / 12	*CASS66*
		80 / 25 *(2000)*	329 / 5	297 / 5	310 / 6	*CASS28*
		120 / 25 *(1800)*	-	310 /13	318 / 11	*CASS60*
Acétonitrile	37	20 / 15 (300)	338 / 23	304 / 23	316 / 22	*CASS58*
		80 / 15 *(1200)*	330 / 7	303 / 8	316 / 7	*CASS59*

Tableau V.8 : Récapitulatif des températures de transition ($T_{1/2}$) et des pentes (ΔT_{80}) déduites des courbes de réflectivité du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ traité en milieu CO_2 / solvant dans différentes conditions de pression et de température (avec solvant : éthanol, méthanol, acétonitrile)

A titre d'illustration, la Figure V.23 présente les courbes et les clichés de microscopie des lots traités à 80 °C / 0,1 MPa avec l'éthanol et le méthanol. Le cliché du lot traité dans le méthanol montre sans ambiguïté une modification de la morphologie des particules, semblables à celles obtenues avec le même solvant en présence de CO_2 supercritique. Ainsi, au cours du traitement, et cela est d'autant plus visible dans le méthanol, il semble que le polymère à transition de spin se solubilise, puis reprécipite avec un changement de morphologie.

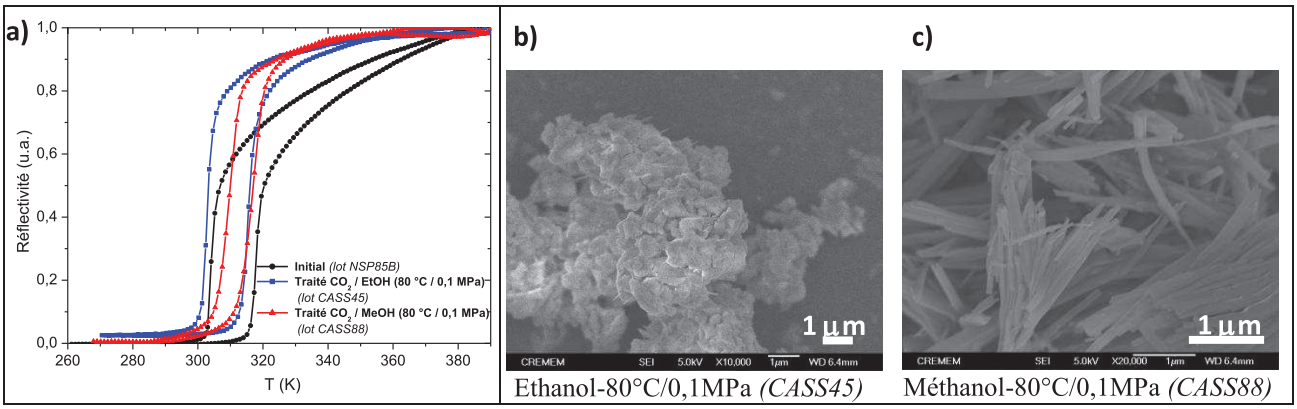
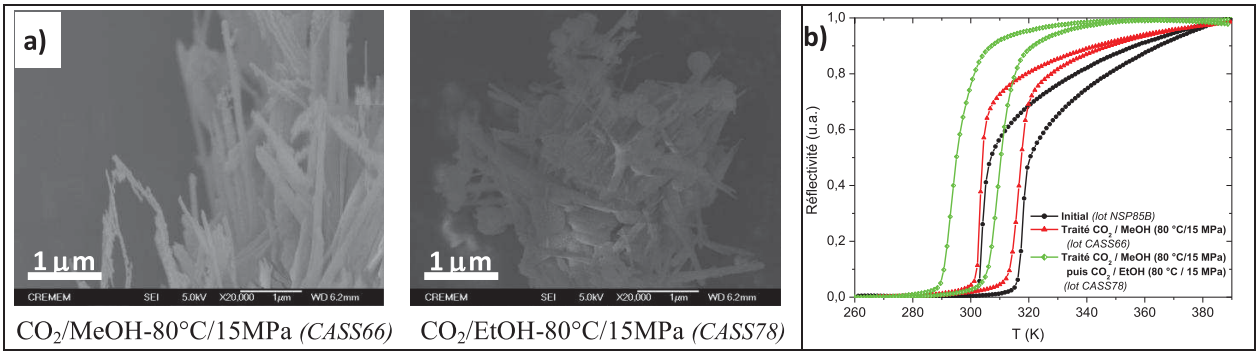


Figure V.23 : **a)** Propriétés optiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ et des lots traités avec CO_2 / EtOH ou CO_2 / MeOH (80 °C / 0,1 MPa) ; **b)** et **c)** Clichés MEB du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ traité avec CO_2 / EtOH *(lot CASS45)* ou avec CO_2 / MeOH *(lot CASS88)*

Afin de tester cette idée de solubilisation-reprécipitation du polymère $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$, nous avons décidé de réaliser deux expériences complémentaires, l'une combinant un milieu CO_2 / méthanol puis CO_2 / éthanol, l'autre à partir d'un matériau initial sous forme de nanoparticules.

- La première expérience a consisté à soumettre un échantillon à deux traitements successifs en présence de CO_2 / méthanol (80 °C / 15 MPa) puis de CO_2 / éthanol (80 °C / 15 MPa). L'idée anticipée était d'obtenir dans le méthanol la formation de fibres/bâtonnets et ensuite de voir si le traitement dans l'éthanol était en mesure de restituer la forme originelle d'agrégats de type plaquette. La Figure V.20 présente les clichés de microscopie électronique réalisés après chaque étape. Le traitement par le CO_2 / méthanol (80 °C / 15 MPa) conduit, comme attendu, à des particules présentant un seul type de morphologie (des fibres sous forme de bâtonnets dont la longueur semble atteindre plusieurs microns). Après traitement de ce lot en milieu CO_2 / éthanol (80 °C / 15 MPa), les clichés révèlent un mélange de morphologies. Les bâtonnets sont toujours majoritaires, mais nous constatons la présence également de particules de forme arrondie similaires à celles obtenues par un traitement direct en présence d'éthanol. Nous pouvons observer par ailleurs que la longueur des fibres encore présentes après le deuxième traitement à l'éthanol est de dimension inférieure (≤ 2 µm).

Cette expérience confirme que lors du traitement en milieu supercritique CO_2 / solvant, le polymère à transition de spin subit un phénomène de solubilisation-reprécipitation. Cependant, on peut noter une différence de solubilité du polymère à transition de spin entre le méthanol et l'éthanol en milieu CO_2 supercritique. En effet, le traitement en présence de méthanol conduit à des morphologies différentes de celles du composé initial, suggérant une dissolution quasi-totale suivie d'une reprécipitation. En revanche, après un traitement en présence d'éthanol, le fait d'observer deux types de particules (bâtonnet et plaquette agglomérée) suggère que, même s'il est utilisé dans des conditions supercritiques, le polymère de coordination n'est pas totalement solubilisé et conduit à des particules de formes hétéroclites.



CO_2/MeOH-80°C/15MPa *(CASS66)* CO_2/EtOH-80°C/15MPa *(CASS78)*

Figure V.24 : **a)** Clichés MEB du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ traité avec CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa) *(lot CASS66)(à gauche)* puis avec CO_2 / EtOH (80 °C / 15 MPa) *(lot CASS78)(à droite)* ; **b)** Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température des produits : initial (*lot NSP85B*) ; traité avec le CO_2 / MeOH (*lot CASS66*) puis avec CO_2 / EtOH (*lot CASS78*)

• La deuxième expérience a consisté à traiter un polymère de coordination $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ préalablement synthétisé en milieu micellaire sous forme nanométrique (Figure V.25.a, particules de 50 à 200 nm). L'idée est ici de voir si après traitement en milieu CO_2 supercritique dans le méthanol anhydre les formes nanométriques étaient conservées. La Figure V.25.b présente également les clichés MET après traitement. Nous constatons que les formes des nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, initialement cubiques sont après traitement fortement modifiées, avec la présence de formes sphériques (de 100 à 250 nm) et de bâtonnets (de 100 à 300 nm)). La Figure V.24.c compare les propriétés de transition de spin des nanoparticules avant et après traitement. Avant traitement, le composé de taille nanométrique présente des transitions à 298 et 303 K respectivement pour $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$, avec ΔT_{80} = 15 K, similaires à celles déjà décrites dans la littérature[46] pour ces tailles de particules. Après traitement, nous pouvons observer des propriétés différentes, à savoir un décalage des températures de transition $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ à 304 et 312 K, et donc un léger élargissement de l'hystérésis. La première transition se situe à $T_{1/2\uparrow 1}$ = 320 K. Le caractère abrupt de la transition est lui aussi amélioré (ΔT_{80} = 6 K).

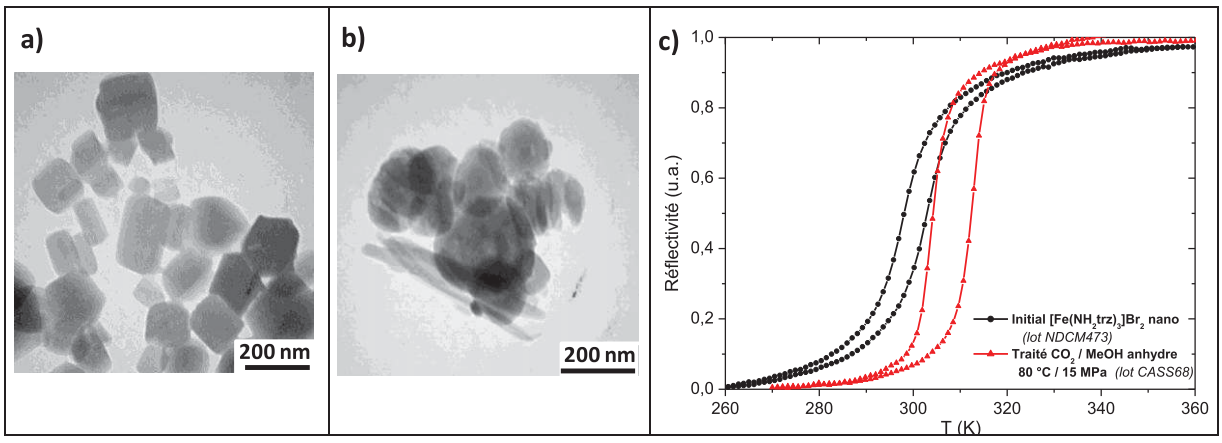


Figure V.25 : **a)** Cliché MET du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ nano (*lot NDCM473*) initial ; **b)** Cliché MET du composé après traitement en milieu CO_2 / MeOH à 80 °C / 15 MPa (*lot CASS68*) ; **c)** Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température des produits : initial (*lot NDCM473*) et traité en milieu CO_2 / MeOH à 80 °C / 15 MPa (*lot CASS68*). Seuls les cycles stabilisés sont représentés.

En résumé et globalement, le traitement supercritique modifie la morphologie des particules et semble améliorer les propriétés de transition de spin (caractère abrupt) de façon indépendante de la taille et de la morphologie des particules (nano- ou micrométriques).

V.2.6. Bilan

Au travers des résultats des différents essais sur le composé à transition de spin $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$, nous avons pu mettre en évidence d'une part que cette famille de matériaux moléculaires était stable dans les conditions CO_2/solvant, et d'autre part que la nature de l'alcool mis en œuvre permettait de modifier la morphologie du matériau certainement en raison d'un processus de solubilisation-reprécipitation durant le traitement. Sur la base de cette conclusion, nous avons voulu utiliser cette propriété de solubilisation-reprécipitation en milieu supercritique pour concevoir de nouveaux matériaux à transition de spin multifonctionnels en combinant, par exemple, deux matériaux différents. Cette approche fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V.3. Vers l'obtention de matériaux multifonctionnels

L'objectif de ce chapitre est surtout d'exposer les principes des différentes voies employées et leur mise en œuvre au travers de quelques essais préliminaires. Nous avons ainsi examiné la possibilité de mélanger deux composés moléculaires à transition de spin et celle d'associer un matériau moléculaire à un matériau inorganique (silice, argent).

V.3.1. Combinaison de deux matériaux moléculaires à transition de spin par coprécipitation

Il est important de signaler que la propriété d'un matériau de subir le phénomène de solubilisation-reprécipitation en milieu supercritique a été très largement exploitée pour la mise en forme d'une multitude de produits (substances biologiques, polymères,…) ou pour la coprécipitation de deux substances, en particulier pour l'imprégnation de polymères organiques par des substances biologiques (colorants,…)[47] ou des principes actifs.[48]

En gardant les mêmes conditions expérimentales pour solubiliser puis reprécipiter le matériau, nous avons alors examiné la possibilité d'obtenir un matériau composite à double transition à partir de deux matériaux à transition de spin à base de triazole. La Figure V.26. représente schématiquement les différents types de matériaux qui pourraient être obtenus idéalement en mettant en œuvre deux matériaux différents M1 et M2. En effet, si les deux matériaux ont une solubilité différente dans le solvant utilisé, il semble possible de former des matériaux de type cœur/écorce, le matériau M1 constituant le cœur et le matériau M2 l'écorce, ou inversement. Si par contre les deux matériaux M1 et M2 présentent la même solubilité dans le solvant, alors le matériau résultant peut être un mélange intime des deux produits initialement présents.

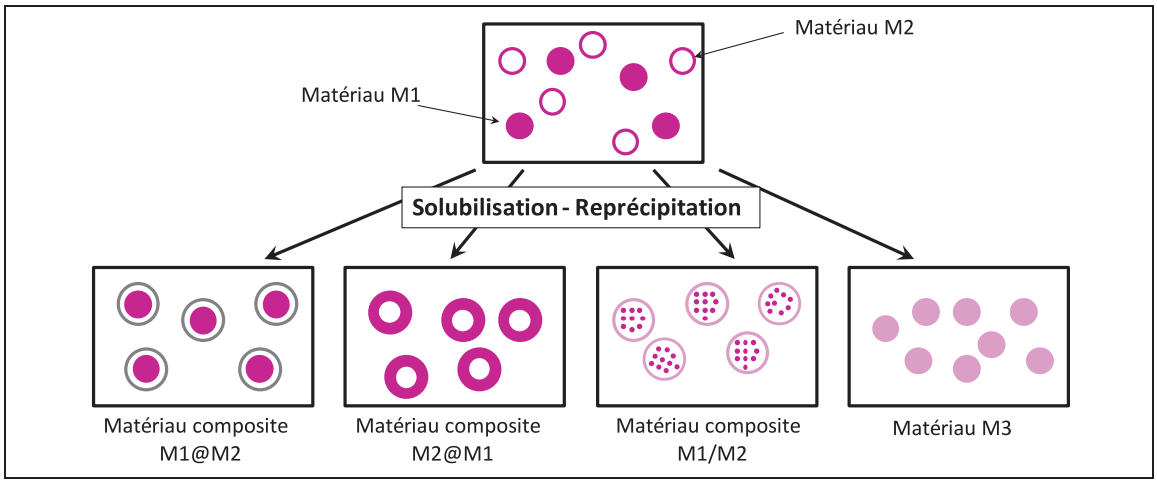


Figure V.26 : Représentation schématique des différents matériaux envisagés à partir des matériaux M1 et M2 par mécanisme de solubilisation-reprécipitation

Pour cet essai, nous avons sélectionné les deux matériaux $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ *(lot NDCM401)* et $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$ *(lot NSP85B)* dont les températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ / $T_{1/2\uparrow}$ sont respectivement 217 K / 225 K et 307 K / 321 K. Concernant les conditions expérimentales, nous avons décidé de réaliser les traitements en milieu CO_2 / méthanol anhydre (80 °C / 15 MPa). Au préalable, nous avons vérifié la tenue du matériau $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ à ce traitement.

La Figure V.27 rassemble les caractéristiques (morphologie des particules, propriétés thermochromes) du matériau traité. Ainsi, ce dernier se présente sous forme de bâtonnets, de longueur supérieure au micromètre. Cette morphologie est similaire à celle de l'homologue bromé, qui a subi un phénomène de solubilisation-reprécipitation. Le graphe de la Figure V.27.b compare les propriétés thermochromes du lot initial (*NDCM401*) et du lot traité (*CASS86*). Tout d'abord, nous pouvons constater qu'après traitement, le produit $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ présente toujours des propriétés de transition de spin. Nous pouvons cependant noter qu'il transite à des températures plus élevées, décalées d'environ 30 K par rapport au produit de référence, et le caractère abrupt est légèrement plus marqué (la valeur de ΔT_{80} est inférieure à 20 K, alors qu'initialement elle était proche de 30 K). Or, d'après l'étude menée dans la Partie II sur ce matériau, ces transitions à $T_{1/2\downarrow}$= 249 K et $T_{1/2\uparrow}$ = 255 K peuvent être attribuées à celles du matériau déshydraté. Ceci est tout à fait probable, au regard de la température du traitement en milieu supercritique (80°C).

Ainsi, en milieu CO_2 / MeOH, le matériau $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ subit le même phénomène de solubilisation-reprécipitation que son homologue bromé. Les conditions envisagées pour le traitement en milieu supercritique sont donc appropriées pour traiter conjointement les deux analogues.

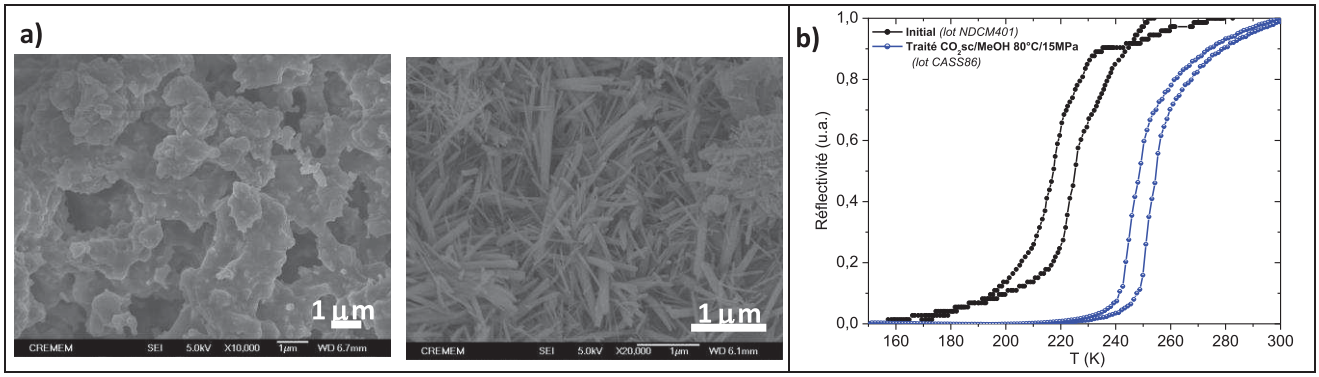


Figure V.27 : **a)** Clichés MEB du matériau $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ avant *(à gauche)* et après traitement *(à droite)* en milieu CO_2/MeOH (80 °C / 15 MPa) *(lots NDCM401* et *CASS86)* ; **b)** Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température du matériau initial *(lot NDCM401)* et après traitement en milieu CO_2/MeOH (80 °C / 15 MPa) *(lot CASS86)*

Suite à cette vérification, nous avons réalisé le mélange 50/50 des deux poudres de $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2{,}5H_2O$, puis traité dans les conditions milieu CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa). Après dépressurisation, le matériau résultant est collecté. Les caractérisations du matériau (visualisation des particules, étude des propriétés) sont rassemblées sur la Figure V.28. Les clichés de microscopie électronique en transmission révèlent des particules de forme arrondie et de taille inférieure aux composés de départ. Les formes diffèrent également de celles des images habituellement obtenues avec le traitement supercritique. La présence de bâtonnets est observée mais leur quantité est très faible. La Figure V.28.b rassemble les courbes obtenues pour les deux matériaux ayant subi séparément le traitement supercritique à celle correspondant au mélange. Nous constatons clairement que le produit issu du mélange traité présente une transition de spin à des températures de transition intermédiaires à celles des deux analogues bromé et tétrafluoroborate traités séparément. Ce nouveau matériau, de composition intermédiaire (théorique), transite en deux étapes, à des températures différentes de celles des deux constituants. Par ailleurs, il ne présente pas de première transition à des températures au-dessus de l'hystérésis thermique, contrairement à ce qui peut être observé pour le composé bromé traité dans les mêmes conditions.

Au premier abord, ces résultats semblent montrer que la mise en œuvre de deux composés moléculaires conduit à un nouveau matériau (morphologie des particules, propriétés). Les caractéristiques de ce matériau sont différentes de celles attendues pour un alliage moléculaire, tel

que cela a été abordé dans la Partie III de ce manuscrit. En effet, dans ce cas, nous aurions obtenu une transition de spin en une seule étape à des températures intermédiaires. La présence ici d'une transition en deux étapes peut être la résultante d'un simple mélange des deux espèces sans interaction. Cependant, comme nous l'avons signalé ci-dessus, les formes initiale et finale des matériaux ont été modifiées. Par ailleurs, il ne s'agit pas non plus de la résultante du mélange des particules sphériques et bâtonnets car ces derniers sont en faible quantité. Cela nous conduit donc à proposer la formation d'une architecture de type cœur-écorce ou d'un matériau de type « composite » sur la base d'une différence de comportement des deux matériaux par rapport à la solubilisation/reprécipitation. Par contre, il est impossible de déterminer à ce stade lequel des deux matériaux constitue le cœur et l'écorce. Des expériences complémentaires sont nécessaires.

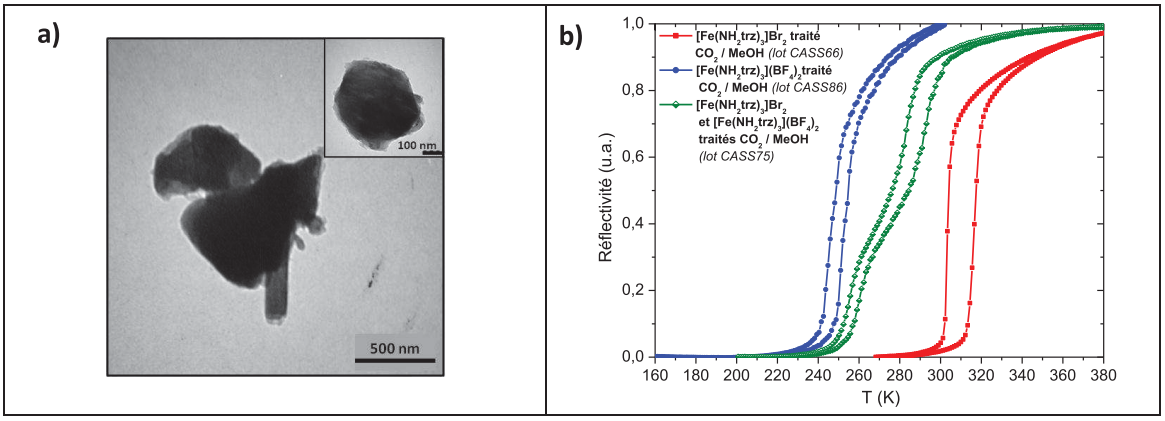


Figure V.28 : **a)** Cliché MET du matériau résultant du traitement du mélange $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ *(lot NDCM401)* et $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$ *(lot NSP85B)* en milieu CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa) *(lot CASS75)* ; **b)** Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température de matériaux traités en milieu CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa) : $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$ *(lot CASS66)* ; $[Fe(NH_2trz)_3]_2(BF_4)_2.H_2O$ *(lot CASS86)* et mélange $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$ *(lot CASS75)*

V.3.2. Combinaison de matériau inorganique/moléculaire par enrobage

L'exploitation du phénomène de solubilisation-reprécipitation du matériau moléculaire au cours du traitement CO_2/méthanol est mis à profit pour concevoir des matériaux composites inorganique/moléculaire de type cœur/écorce. Le principe de cette expérience est basé sur l'enrobage par des polymères organiques (cf. Paragraphe *V.1.3.2*). La Figure V.29 en donne une représentation schématique.

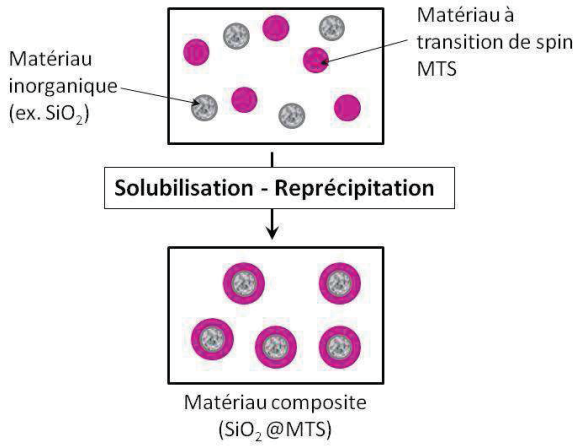


Figure V.29 : Représentation schématique pour obtenir des matériaux composites inorganique/moléculaire de type cœur/écorce par mécanisme de solubilisation-reprécipitation

Le substrat inorganique choisi pour tester cette idée a été d'utiliser des billes de silice de 500 nm de diamètre. L'agent enrobant est le matériau moléculaire $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$, étudié dans les chapitres antérieurs. Pour cette expérience, les billes de silice de 500 nm de diamètre sont placées en suspension dans le méthanol en présence du matériau à transition de spin (MTS) puis soumis aux conditions CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa). Divers essais ont été réalisés en jouant sur le rapport massique MTS/Silice (1, 3, 5, 10 et 50 %).

Les mesures de réflectivité et de magnétisme ont été effectuées sur l'ensemble des lots traités. Cependant, pour les faibles pourcentages de matériau à transition de spin par rapport à la silice (1 ; 3 et 5 %), la présence de la transition de spin est difficilement détectable. Le signal de réflectivité est trop faible en comparaison à celui de la silice. Par ailleurs, le suivi des propriétés magnétiques est rendu délicat par le diamagnétisme de la silice. A partir de 10 % de matériau à transition de spin (MTS), la mesure de réflectivité (Figure V.30.a) permet de suivre les propriétés de transition de spin. Les températures de transition du mélange MTS/Silice (≥10%) sont identiques à celles du matériau bistable initial. A titre d'illustration, la Figure V.30.a montre les propriétés mesurées pour le mélange MTS/Silice (50%), identiques à celles obtenues pour un lot traité dans les mêmes conditions en l'absence de silice. La Figure V.30.b présente les clichés MET du mélange MTS/Silice à 50% traité (*lot CASS76*). Nous constatons parmi les billes de silice, également la présence de particules en forme de bâtonnets, ou des agglomérats fibreux correspondant au matériau moléculaire, observés dès le mélange à 10 % en proportion MTS/Silice.

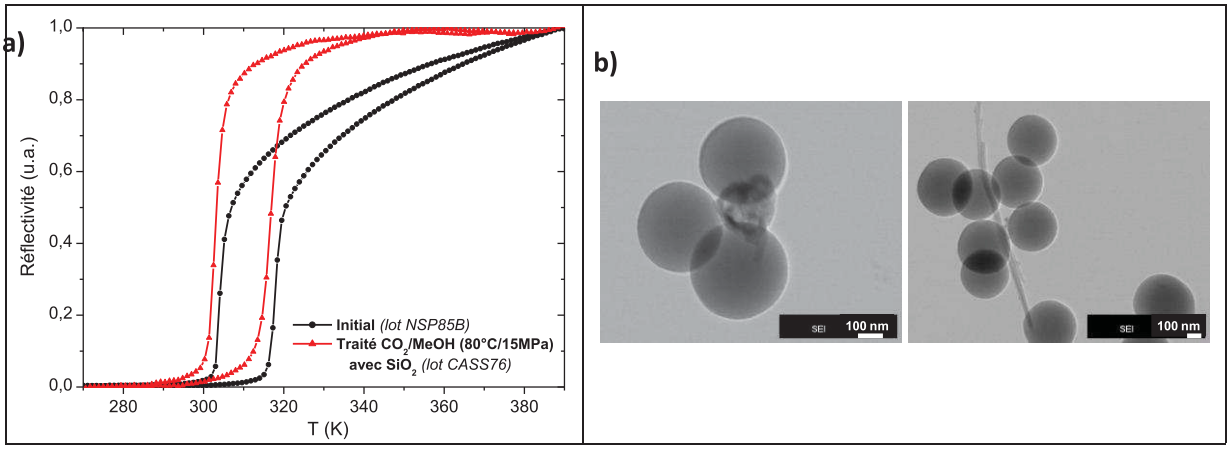


Figure V.30 : **a)** Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température du matériau initial $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$ *(lot NSP85B)*, et du mélange MTS/silice (50/50) après traitement en milieu CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa) *(CASS76)*. Par souci de clarté, seul le cycle stabilisé est représenté ; **b)** Clichés MET du mélange MTS/silice (50/50) après traitement en milieu CO_2 / MeOH (80 °C / 15 MPa) *(CASS76)*

Ces deux caractérisations ne nous permettent cependant pas de conclure sur l'enrobage des billes de silice par le matériau moléculaire. L'un des moyens pour connaître si le matériau moléculaire s'est greffé autour des billes de silice est de réaliser des clichés en microscopie électronique haute résolution, complétées par des analyses dispersives en énergie (EDS). La Figure V.31 présente un cliché MET de quelques billes de silice, et les analyses réalisées pour le Fe, le Br et la superposition des deux éléments. La présence des deux éléments Fe et Br à la surface des particules est donc confirmée. Ces analyses révèlent une répartition spatiale relativement homogène des composés à transition de spin à la surface des billes de silice. Ceci prouve que l'enrobage des particules de silice par le matériau à transition de spin a bien eu lieu. Cependant la présence de matériau moléculaire séparé des billes de silice montre également que les conditions expérimentales doivent être optimisées. Il sera ainsi nécessaire par exemple de jouer sur la quantité de solvant et/ou le débit d'addition du CO_2 pour obtenir des billes de silice parfaitement enrobées.

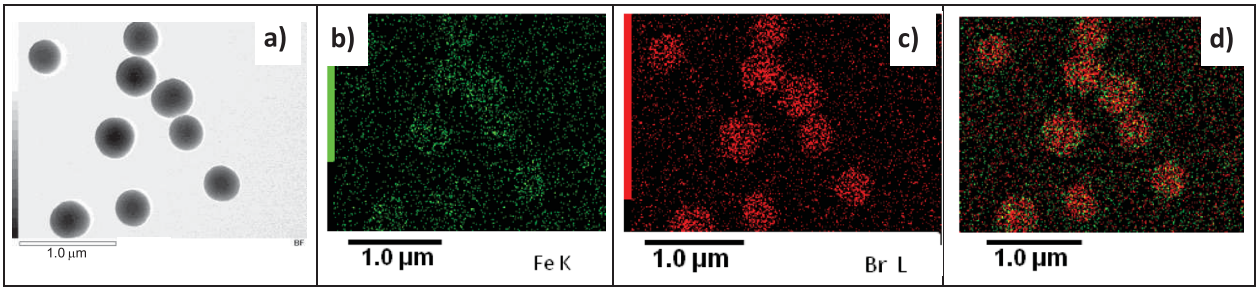


Figure V.31 : **a)** Cliché MET HR du mélange MTS / silice (50/50) traité en milieu CO_2 supercritique / MeOH (80 °C / 15 MPa) *(lot CASS76)*, le MTS mis en œuvre est le $[Fe(NH_2trz)_3]_2Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*); **b)** et **c)** Cartographies chimiques élémentaires EDS en mode STEM pour Fe et Br ; **d)** Superposition de **b)** et **c)**

V.3.3. Combinaison d'un matériau moléculaire à transition de spin et d'un métal par nanostructuration de surface

Une autre approche offerte par le milieu fluide supercritique est la nano-ingénierie de surface des matériaux basée sur le procédé de dépôt chimique par fluides supercritiques (SCFD). C'est une technique décrite pour élaborer des matériaux multifonctionnels (nanoparticules supportées, films nanostructurés). Ce procédé implique la dissolution d'un précurseur métallique dans un fluide supercritique et l'exposition du substrat à la solution. Deux mécanismes différents peuvent être utilisés et ont été appliqués avec succès par exemple pour la décoration de billes de silice par des nanoparticules de cuivre[49] ou pour l'enrobage de nanoparticules de $BaTiO_3$ par une coque d'alumine.[50] Dans la première méthode, le précurseur métallique est réduit *via* un agent réducteur qui génère des germes métalliques. Ces derniers s'adsorbent à la surface du substrat. La formation de nanostructure est contrôlée cinétiquement, basée sur la nucléation homogène et la croissance hétérogène (par coalescence). Dans la seconde approche, le précurseur métallique s'adsorbe sur le substrat, puis subit une transformation chimique de type réduction. La formation de nanostructures de surface est ici contrôlée thermodynamiquement.

La voie envisagée pour obtenir des nanoparticules d'argent supportées sur les matériaux moléculaires à transition de spin est celle de l'imprégnation-réduction. Il s'agit d'imprégner le précurseur métallique sur le matériau à décorer en milieu CO_2 supercritique, puis à réduire les molécules de précurseur par un agent réducteur tel que l'hydrogène. Cette voie est basée sur le fait que le précurseur métallique est soluble dans le CO_2 supercritique, et insoluble dans le CO_2 gazeux. Ainsi, lors de la dépressurisation du milieu, le précurseur devient insoluble dans le CO_2 et se fixe sur le matériau. Elle peut être réalisée en une étape ou deux étapes, représentées schématiquement sur la Figure V.32.

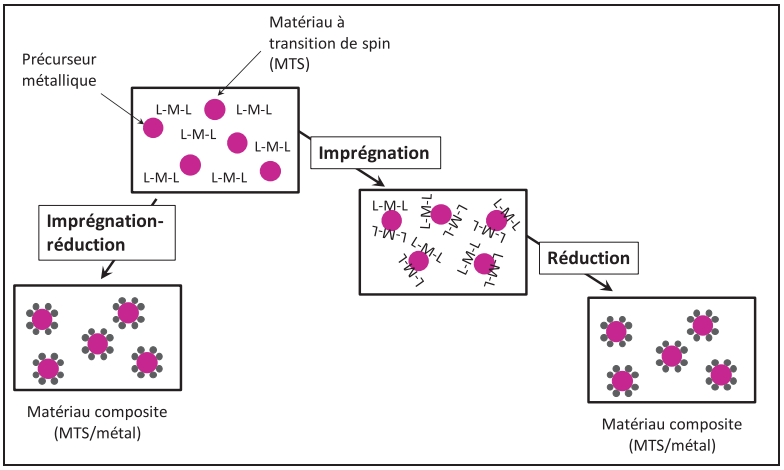


Figure V.32 : Représentation schématique de la voie d'imprégnation-réduction, en une ou en deux étapes

De façon à utiliser cette stratégie, la première vérification que nous avons réalisée est de contrôler que le matériau moléculaire soit inerte à une atmosphère réductrice. Nous avons pour cela soumis le matériau à transition de spin à des conditions similaires : hydrogène gazeux (0,15 MPa), milieu CO_2 / éthanol, température (80 °C) et pression (15 MPa). Plus précisément, une suspension de particules dans l'éthanol est placée dans un réacteur, muni d'un système d'agitation. L'hydrogène gazeux est injecté à température ambiante jusqu'à ce que la pression atteigne 0,15 MPa. Le CO_2 est ensuite injecté tout en augmentant la température, jusqu'à ce que les conditions P et T atteignent le palier : 15 MPa, 80°C. Les conditions sont maintenues stables pendant environ une heure. Le réacteur est alors dépressurisé et balayé par un flux de CO_2 pendant environ 10 minutes, pour permettre le séchage de la poudre. Une poudre de couleur rose, semblable à celle du composé initial, est récupérée. La Figure V.33 en présente les clichés MEB et les propriétés thermochromes. Ces résultats montrent sans ambiguïté que le traitement en milieu CO_2 / éthanol en présence d'hydrogène gazeux ne dégrade pas le matériau. On retrouve l'ensemble des caractéristiques précédemment décrites pour un matériau ayant subi un traitement CO_2 / éthanol.

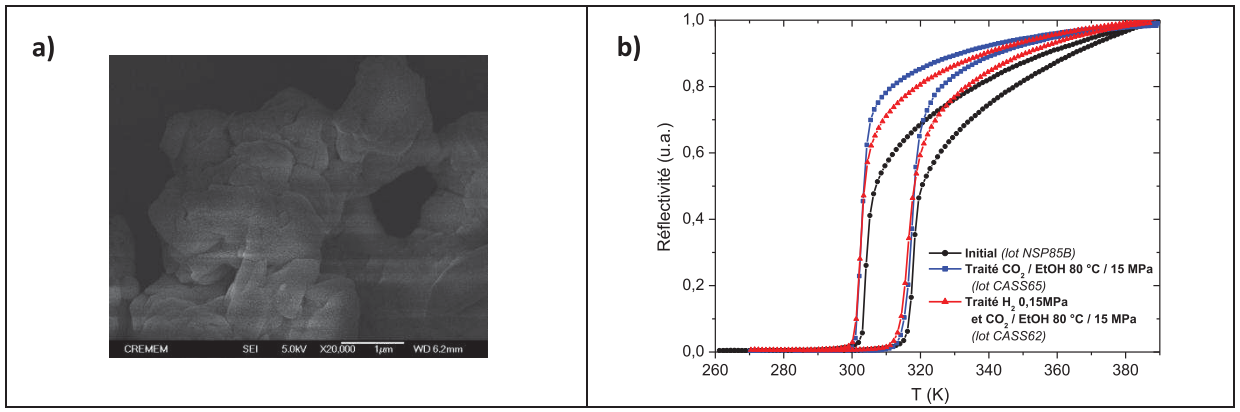


Figure V.33 : **a)** Cliché MEB du matériau $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*NSP85B*) traité en milieu H_2 (0,15 MPa) et CO_2/EtOH (80 °C / 15 MPa) *(CASS62)* ; **b)** Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température du matériau initial $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ *(lot NSP85B)*, après traitement en milieu CO_2/EtOH (80 °C / 15 MPa) *(CASS65)* et après traitement milieu H_2 (0,15 MPa) et CO_2/EtOH (80 °C / 15 MPa) *(CASS62)*

Ayant confirmé que le matériau à transition de spin est inerte à un traitement CO_2 / éthanol en présence d'hydrogène, nous avons envisagé la possibilité de décorer les matériaux moléculaires par des nanoparticules d'argent. Pour cela, nous avons choisi de réaliser la réaction d'imprégnation-réduction avec un lot ayant subi un traitement préalable avec du CO_2 / méthanol. En effet, d'après les résultats de l'étude précédente, le matériau moléculaire traité dans ces conditions est constitué de particules que l'on peut assimiler à de longues fibres. Si des nanoparticules d'argent se créent à la surface du matériau, elles devraient alors être facilement visualisables en microscopie électronique en transmission.

Deux essais ont été réalisés pour tester l'imprégnation-réduction à partir d'un même lot traité préalablement traité en présence de CO_2/ méthanol *(CASS80)*. Le premier essai est effectué en une seule étape tandis que le second en fait intervenir deux. Le précurseur d'argent utilisé est le (1,5-cyclooctadiène)(hexafluoroacetylacetonato) d'argent(I), connu pour être soluble dans le CO_2 supercritique.

- Pour le premier essai, le matériau moléculaire et le précurseur d'argent (avec un rapport massique $m_{matériau}/m_{précurseur}$ voisin de 5) sont placés dans le réacteur en présence d'éthanol. L'hydrogène gazeux est alors injecté à température ambiante jusqu'à ce que la pression atteigne 0,16 MPa. Le CO_2 gazeux est ensuite injecté tout en augmentant la température de l'ambiante jusqu'à 80 °C, la

pression atteint environ 150 bars. Ces conditions sont maintenues pendant une heure, puis le réacteur est dépressurisé, un flux de CO_2 permet d'éliminer le solvant puis de sécher le matériau. Le solvant et le matériau récupérés sont de couleur rose *(CASS82)*.

- Pour le second essai, les phases d'imprégnation et de réduction sont découplées. Lors de la première étape, le précurseur est placé dans un petit récipient, qui est ensuite introduit dans le réacteur contenant déjà le matériau. Ainsi, matériau et précurseur ne sont pas en contact (le rapport massique $m_{matériau}/m_{précurseur}$ est proche de 10). L'injection du CO_2 gazeux démarre à température ambiante, puis est poursuivie jusqu'aux conditions supercritiques 80 °C, 25 MPa. Dans ces conditions, le précurseur d'argent se solubilise dans le CO_2 supercritique puis imprègne le matériau moléculaire. Après maintien de ces conditions pendant une heure, le système est dépressurisé. Le récipient contenant le résidu noir du précurseur d'argent métallique (initialement blanc) est retiré du réacteur. A partir de là, le matériau imprégné, placé au fond du réacteur, est soumis à de l'hydrogène (agent réducteur) à 0,15 MPa, suivi de l'ajout du CO_2 supercritique (environ 90°C / 10 MPa) pendant une heure. Après retour à des conditions (P, T) ambiantes, le matériau récupéré est de couleur rose *(CASS81)*.

Les lots ainsi traités (*CASS81* et *CASS82*) ont été caractérisés par MET et par réflectivité optique et leurs propriétés thermochromes ont été mesurées. La Figure V.34 compare les clichés des deux essais d'imprégnation-réduction à celui initialement traité par CO_2 / MeOH. Après le traitement par CO_2 / MeOH, le matériau est constitué de particules en forme de bâtonnets de plusieurs micromètres de long (Figure V.34.a). Dans le cas du lot traité par imprégnation-réduction en une seule étape, on constate que le matériau est constitué de particules de deux morphologies. On observe des bâtonnets et des agglomérats de forme indéfinie. Dans le cas de l'imprégnation-réduction en deux étapes, le matériau est constitué par plusieurs types de particules. On observe des bâtonnets, des agglomérats de forme indéfinie et des bâtonnets décorés de nanoparticules d'argent d'environ 20 nm de diamètre (Figure V.34.c). Il convient de signaler que les bâtonnets décorés par les particules d'argent ne sont pas majoritaires, toutefois leur nombre est loin d'être négligeable et représente environ 30 % des particules d'après les clichés MET. Pour les deux lots ayant subi l'imprégnation-réduction, le spectre EDS confirme la présence de l'élément argent (Figure V.35). Les propriétés thermochromes des différents lots (Figure V.36.) sont assez similaires avec la présence d'une hystérésis aux mêmes températures que le matériau initial. La seule différence concerne le lot où l'imprégnation-réduction est réalisée en une seule étape, dont le matériau présente des transitions moins abruptes qu'après le traitement en milieu CO_2 / méthanol.

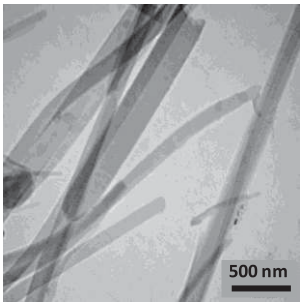
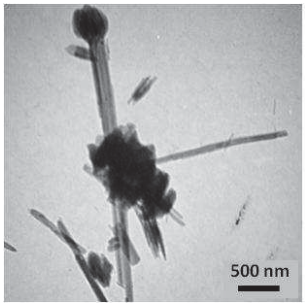
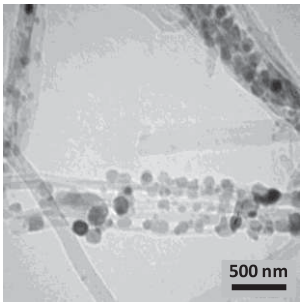
Traitement préalable au MeOH (80°C/15MPa) *(CASS80)*	Imprégnation-réduction en une seule étape *(CASS82)*	Imprégnation-réduction en deux étapes *(CASS81)*
a) 	**b)** 	**c)** 

Figure V.34 : Clichés MET **a)** matériau traité par CO_2 / méthanol (80 °C / 15 MPa) *(lot CASS80)* ; **b)** Matériau (préalablement traité au méthanol) après imprégnation-réduction par Ag(cod)(hfac)(I) en une seule étape *(lot CASS82)* ; **c)** Matériau (préalablement traité au méthanol) après imprégnation-réduction par Ag(cod)(hfac)(I) en deux étapes *(lot CASS81)*

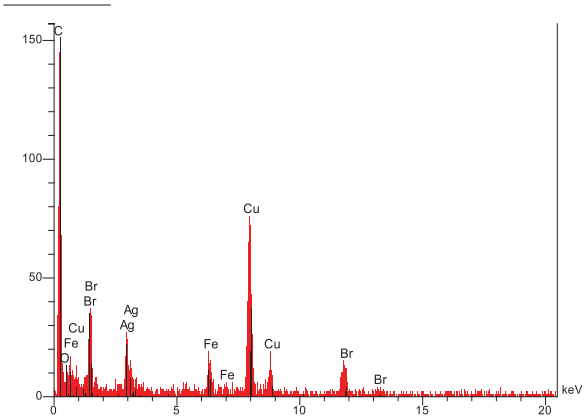


Figure V.35 : Spectre EDS du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ *(lot NSP85B)* (préalablement traité au méthanol) après imprégnation-réduction par Ag(cod)(hfac) en deux étapes *(lot CASS81)*

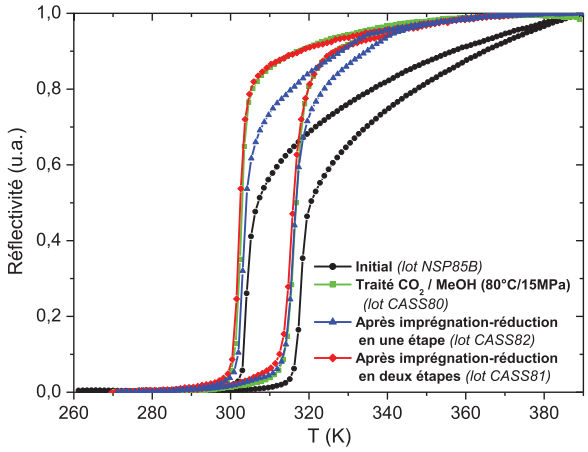


Figure V.36 : Suivis du signal de réflectivité en fonction de la température pour le matériau initial $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ *(NSP85B)*, après traitement en milieu CO_2 / MeOH *(CASS80)* et après les essais d'imprégnation-réduction : en une étape *(CASS82)* et en deux étapes *(CASS81)*

Nous avons réalisé l'enregistrement des spectres d'absorption des poudres des trois lots (matériau initial et après les deux essais d'imprégnation-réduction). L'idée était ici de voir s'il était possible de détecter la présence de la bande de résonance plasmon de l'argent, qui apparaît vers 400-450 nm pour des particules inférieures à 50 nm (Figure V.37).[51]

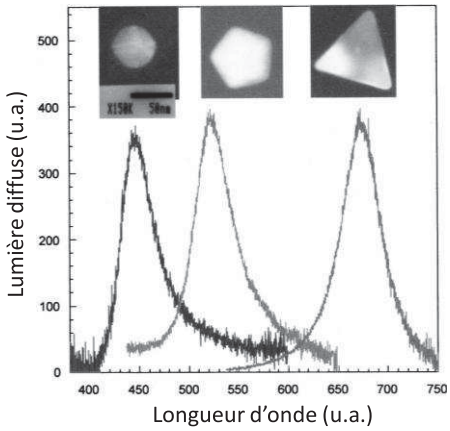


Figure V.37 : Spectres de nanoparticules d'argent isolées rouges, vertes et bleues obtenus par spectroscopie optique et clichés MET Haute Résolution correspondants

Les spectres enregistrés à température ambiante entre 300 et 900 nm sont quasi-similaires (Figure V.38.a et c). Ils montrent la présence d'une bande large vers 550 nm relative à la transition $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ de l'état BS du Fe(II). Concernant la bande plasmon des particules d'argent, une hypothèse est qu'elle est masquée par la présence de l'absorption de la bande d-d de l'état BS, qui se situe autour

de 500 nm. L'expérience que nous avons réalisée a été d'enregistrer le spectre d'absorption des différents matériaux à plus haute température, après transition dans l'état HS. La Figure V.38.b et d rassemble ces spectres d'absorption enregistrés sous courant d'air chaud. Nous pouvons observer la disparition de la bande caractéristique de l'état BS (vers 550 nm). De plus, nous pouvons toujours noter la présence d'un épaulement de 350 à 450 nm, sans réelle apparition d'une nouvelle bande. Il reste donc difficile de conclure quant à la présence de la bande plasmon. Des essais d'imprégnation en augmentant la quantité de précurseur d'argent pourraient alors être envisagés.

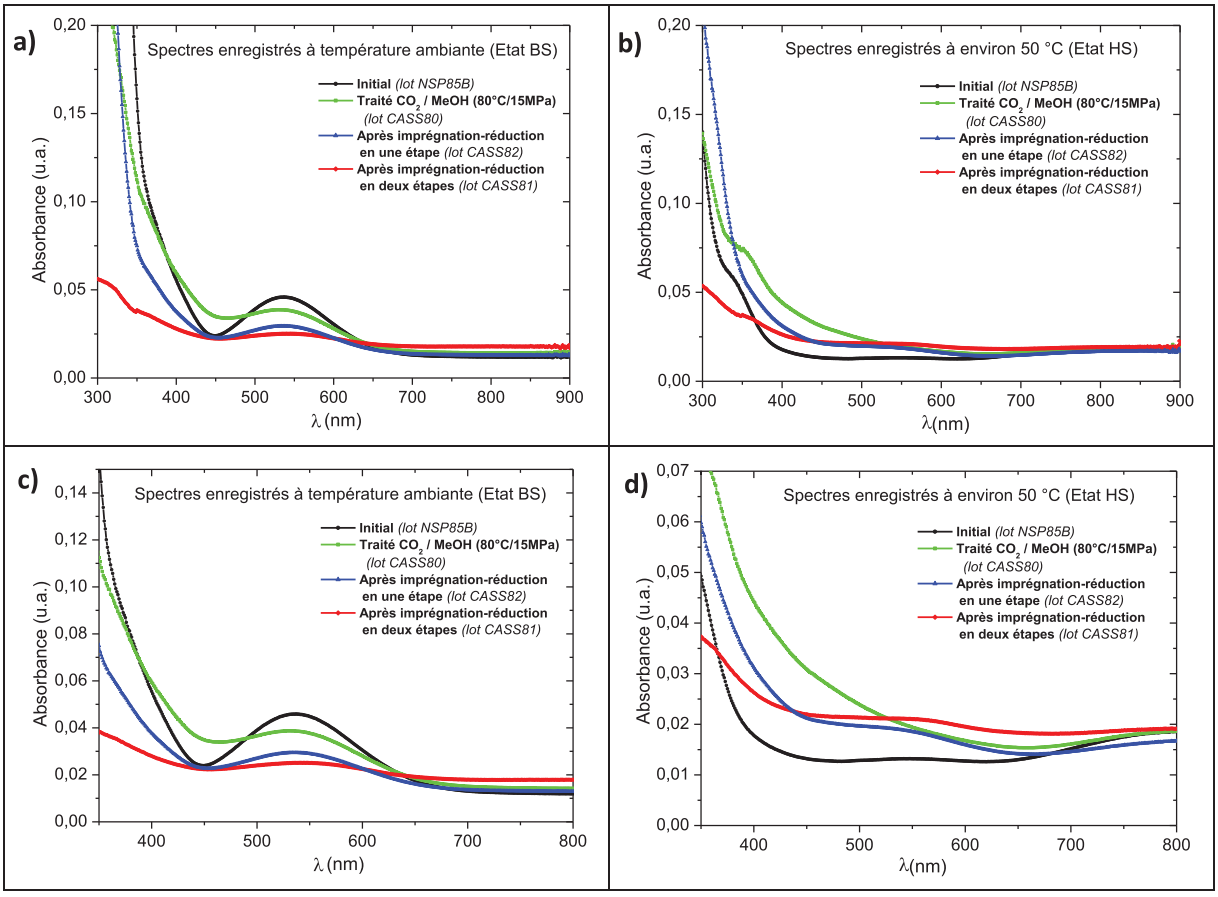


Figure V.38 : Spectres d'absorption UV sur poudre du matériau initial *(lot NSP85B)* et après les essais d'imprégnation-réduction : en une étape *(lot CASS82)* et en deux étapes *(lot CASS81)* ; **a)** à température ambiante (état BS) ; **b)** à environ 50°C (état HS) ; **c)** et **d)** : Détails des spectres **a)** et **b)**

Chapitre V.4. Conclusion

La voie supercritique est déjà bien connue pour la synthèse, la mise en forme et la modification de surface de nombreux substrats de nature très variée (principes actifs, polymères organiques, composés inorganiques,…) mais n'avait jamais été appliquée à des matériaux moléculaires à transition de spin. Pour cette première étude, nous avons sélectionné un procédé antisolvant G.A.S.. Le matériau moléculaire de référence $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$, est mis en présence d'un solvant organique, et le CO_2 en conditions supercritiques joue le rôle d'antisolvant.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la tenue des matériaux moléculaires aux conditions CO_2 supercritiques, pour deux couples P/T. Nous avons ainsi montré qu'après traitement, la morphologie des particules et les propriétés de commutation n'étaient pas altérées.

Ensuite, nous avons examiné l'influence des différents paramètres : polarité du solvant, pression et température. Globalement, quel que soit le solvant et le couple P/T sélectionné, les résultats obtenus prouvent que le composé moléculaire reste stable et que le phénomène de transition de spin est préservé. De façon intéressante, nous avons noté une amélioration du caractère abrupt dans certaines conditions expérimentales ($\varepsilon > 19$, $T \geq 80$ °C). Les résultats des diverses caractérisations (MEB, analyses centésimales, DRX, Mössbauer) n'ont cependant pas permis d'entrevoir l'origine de l'évolution des propriétés.

Nous avons par ailleurs observé dans le cas d'un traitement en présence du méthanol (solvant le plus polaire) une modification de la morphologie des particules, passant de la forme d'agrégats mal définis à des bâtonnets. En jouant sur les proportions de méthanol dans le mélange éthanol/méthanol, nous avons observé la transformation progressive des plaquettes en bâtonnets. Des essais complémentaires, en particulier sur les matériaux initialement de taille nanométrique, ont permis de mettre en évidence qu'un phénomène de solubilisation-précipitation serait à l'origine de cette modification.

Cette propriété a alors été mise à profit pour envisager l'élaboration de matériaux multifonctionnels, en combinant deux matériaux différents, en présence de méthanol, au travers de plusieurs essais.

Tout d'abord, nous avons envisagé la coprécipitation de deux composés moléculaires $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.H_2O$, avec des températures de transition bien distinctes. Après avoir contrôlé la stabilité du deuxième matériau, nous avons traité simultanément le mélange (50/50). Nous avons obtenu un matériau, qui transite à des températures intermédiaires et dont la morphologie des particules a été modifiée.

Ensuite, nous avons mis en présence un composé moléculaire à transition de spin (MTS) et des billes de silice, avec différents rapports MTS/Silice (1, 3, 5, 10 et 50 %). Pour les rapports les plus élevés (50 %), nous avons pu mettre en évidence l'enrobage relativement homogène des matériaux moléculaires à la surface des billes de silice.

Enfin, nous avons réalisé des essais d'imprégnation-réduction. Nous avons tout d'abord vérifié que les matériaux moléculaires étaient stables aux conditions expérimentales mises en œuvre pour la formation de nanoparticules d'argent par la voie d'imprégnation-réduction. En séparant l'étape d'imprégnation de l'étape de réduction, nous avons réussi à obtenir des nanoparticules d'argent supportées sur les particules de transition de spin, avec la conservation des propriétés de commutation. D'autres précurseurs métalliques pourraient alors par la suite être utilisés, pour synthétiser des nanoparticules de nature différente, comme par exemple le cuivre, l'or,…

Ces diverses expériences restent préliminaires et exploratoires. Une phase d'optimisation des paramètres (rapport massique des deux matériaux, volume de solvant, conditions expérimentales,..) et d'approfondissement de leur influence s'avèrera nécessaire.

En résumé, ces résultats sont très encourageants car ils ouvrent la voie à la conception et à la création de nouveaux matériaux moléculaires multifonctionnels. Il paraît donc tout à fait envisageable, à partir de matériaux moléculaires bien connus, d'accéder à des matériaux présentant de nouvelles structurations et de nouvelles fonctionnalités. Enfin, grâce à la versatilité des réactions mises en œuvre, cette voie permet de coupler les propriétés des matériaux inorganiques et organiques, et offre ainsi une alternative intéressante et performante pour le développement de matériaux nanostructurés avancés.

Bibliographie

[1] M. Perrut, *Techniques de l'Ingénieur*, **2010**, *J 4 950*, 1-9

[2] R. D. Smith, C. R. Yonker, J. L. Fulton, J. M. Tingey, *J. Supercrit. Fluids*, **1988**, *1*, 7-14

[3] J. Fages, J.-J. Letourneau, M. Sauceau, E. Poirier, *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**, *RE26*, 1-12

[4] S. Marre, *Ingénierie de surface des matériaux en milieux fluides supercritiques*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2006**

[5] Supercritical fluids – Fundamentals for application, Ed. E. Kiran, J. M. H. Sengers, Nato ASI Series, *Serie E : Applied Sciences*, Kluwer, Dordrecht, **1994**, *vol. 37*

[6] IUPAC, International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon dioxide, Pergamon Press, Oxford England, **1976**

[7] E. Reverchon, R. Adami, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *37*, 1-22

[8] F. Cansell, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, *Current Opinion Sol. State Mater. Sc*., **2003**, *7*, 331-340

[9] J. Hannay, J. Hogart, *Proceeding of the Royal Society of London*, **1879**, *29*, 324-326

[10] J. Jung, M. Perrut, *J. Supercrit. Fluids*, **2001**, *20*, 179-219

[11] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reverón, Y. Garrabos, F. Cansell, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *38*, 242-251

[12] a) D. Sanli, S. E. Bozbag, , E. Erkey, *J. Mater. Sci*., **2012**, *47*, 2995-3025 ; b) S. E. Bozbag, D. Sanli, E. Erkey, *J. Mater. Sci*., **2012**, *47*, 3469-3492

[13] A. Z. Hezave, F. Esmaeilzadeh, *J. Supercrit. Fluids*, **2010**, *52*, 84-98

[14] C. Domingo, E. Berends, G. Van Rosmalen, *J. Supercrit. Fluids*, **1997**, *10*, 39-55

[15] R. Thireing, F. Dehghani, A. Dillow, N. Foster, *Proc. of the Internat. Symp. on Supercrit. Fluids*, 8-11 avril **2000**, Atlanta

[16] a) E. Reverchon, G. Della Porta, *Powder Tech*., **1999**, *106*, 23-29 ; b) E. Reverchon, I de Marco, *Powder Tech*., **2006**, *164*,139-146

[17] A. Tenorio, M. D. Gordillo, C. M. Pereyra, E. J. Martinez de la Ossa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 114-123

[18] F. Mattea, A. Martín, A. Matías-Gago, M. J. Cocero, *J. Supercrit. Fluids*, **2009**, *51*, 238-247

[19] B.-M. Lee, J.-S. Jeong, Y.-H. Lee, B.-C. Lee, H.-S. Kim, H. Kim, Y.-W Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 11162-11167

[20] S. G. Kazarian, *Polym. Sci.*, *Ser. C*, **2000**, *42(1)*, 78-101

[21] I-H. Lin, P.-F. Liang, C.-S. Tan, *J. Appl. Polym. Sci*., **2010**, *117*, 1197-1207

[22] E. Reverchon, G. Della Porta, A. Di Triolo, S. Pace, *Ind. Eng. Chem . Res.*, **1998**, *37*, 952-958

[23] I. de Marco, E. Reverchon, *J. Supercrit. Fluids*, **2011**, *58*, 295-302

[24] S.-D Yeo, J.-H. Choi, T.-J. Lee, *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, *16*, 235-246

[25] M. Hanna, P. York, Patent, WO 95/01221, **1994**

[26] Y.-P. Sun, H. W. Rollins, R. Guduru, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 7-9

[27] Y.-P. Sun, P. Atorngitjawat, M. J. Meziani, *Langmuir*, **2001**, *17*, 5707-5710

[28] N. Levit, D. Pestov, G. Tepper, *Sensors and Actuators B*, **2002**, *82*, 241-249

[29] J.-J. Shim, M. Z. Yates, K. P. Johnston, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 3655-3662

[30] M. O. Gallyamov, R. A. Vinokur, L. N. Nikitin, E. E. Said-Galiyev, A. R. Khokhlov, I. V. Yaminsky, K. Schaumburg, *Langmuir*, **2002**, *18*, 6928-6934

[31] B. N. Hansen, B. M. Hybertson, R. M. Barkley, R. E. Sievers, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 749-752

[32] E. M. Glebov, L. Yuan, L. G. Krishtopa, O. M. Usov, L. N. Krasnoperov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 4058-4068

[33] Y. Wang, R. N. Dave, R. Pfeffer, *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, *28*, 85-99

[34] P. Chattopadhyay, R. B. Gupta, *Ind. Eng. Chem . Res.*, **2002**, *41*, 6049-6058

[35] Y.-P. Sun, H. W. Rollins, *Chem. Phys. Lett*., **1998**, *288*, 585-588

[36] M. J. Meziani, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc*., **2003**, *125*, 8015-8018

[37] M. J. Cocero, A. Martín, F. Mattea, S. Varona, *J. Supercrit. Fluids*, **2009**, *47*, 546-555

[38] I. Ribeiro Dos santos, J. Richard, B. Pech, C. This, J. P. Benoit, *Int. J. of Pharm.*, **2002**, *242*, 69-78

[39] K. Matsuyama, K. Mishima, K.-I. Hayashi, H. Ishikawa, H. Matsuyama, T. Harada, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 742-752

[40] L. Sze Tu, F. Dehghani, N. R. Foster, *Powder Techn*., **2002**, *126*, 134-149

[41] N. Elvassore, A. Bertucco, P. Caliceti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 795-800

[42] R. Falk, T. W. Randolph, J. D. Meyer, R. M. Kelly, M. C. Manning, *J. Controlled Rel.*, **1997**, *44*, 77-85

[43] a) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem*., **1981**, *20*, 131-139 ; b) E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *93*, 567-571 ; c) V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütlich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett*., **1998**, *294*, 545-553

[44] S. Saint Martin, S. Marre, P. Guionneau, F. Cansell, J. Renouard, V. Marchetto, C. Aymonier, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13473-13478

[45] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par des poudres*, 2012

[46] T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro , E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J*., **2009**, *15*, 6122-6130

[47] F. Miguel, A. Martín, F. Mattea, M. J. Cocero, *Chem. Ing. Proc.*, **2008**, *47*, 1594-1602

[48] N. Elvassore, A. Bertucco, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 795-800

[49] S. Marre, F. Cansell, C. Aymonier, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 4594-4599

[50] C. Aymonier, C. Elissalde, H. Reverón, F. Weill, M. Maglione, F. Cansell, *J. Nanosci. Nanotechnology*, **2005**, *5*, 980

[51] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116(15)*, 6755-6759

Conclusion générale

Les polymères à transition de spin à base de ligand 1,2,4-triazole, de formule générale [Fe(4-R-1,2,4-triazole)$_3$](Anion)$_2$.nSolvant ont des propriétés de commutation proches de la température ambiante. De plus, le changement d'état magnétique s'accompagne d'un thermochromisme, ces deux caractéristiques sont particulièrement intéressantes pour des applications potentielles. L'engouement pour ce type de matériaux s'est traduit, depuis leur découverte en 1977, par une multitude de travaux sur l'enrichissement de cette famille. En effet, la synthèse chimique permet d'accéder à une grande diversité de ligands substitués en position 4 par des groupements de différentes natures. L'utilisation de ligand et/ou d'anion de nature différente a conduit à de nouveaux matériaux avec des propriétés originales. En parallèle, de nombreux efforts ont porté sur la collecte d'informations structurales, sur la détermination de la structure et les corrélations entre structures et propriétés. Enfin, plus récemment, une multitude de résultats ont été obtenus sur la mise en forme de ces matériaux : synthèse de nanoparticules, formation de gels, de couches minces, incorporation dans des polymères organiques.

Au travers de ce travail, nous avons contribué à approfondir les connaissances de cette famille de matériaux, en étudiant l'influence des molécules de solvant, l'influence des paramètres de synthèse et la mise en forme par une voie alternative (milieu supercritique).

La partie II de ce manuscrit a été consacrée à étudier l'influence du taux d'hydratation sur les propriétés de commutation en focalisant l'attention sur quelques polymères à base de 4-amino-1,2,4-triazole et de 4-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole. L'étude minutieuse des complexes [Fe(NH$_2$trz)$_3$]X$_2$ avec X$^-$ = Br$^-$, Cl$^-$, BF$_4^-$, NO$_3^-$, avec la caractérisation des formes hydratées et déshydratées a permis de montrer que le phénomène de déshydratation n'avait pas le même effet sur les propriétés pour tous les composés. Pour les deux analogues halogénés, le départ des molécules d'eau est réversible, les composés retrouvent rapidement leur taux d'hydratation et donc leurs propriétés initiales. Pour le dérivé avec BF$_4^-$, la déshydratation induit un changement définitif des propriétés de commutation, correspondant à un produit partiellement hydraté. Quant au matériau nitraté, ses propriétés ne sont pas affectées par le départ des molécules d'eau. Enfin, concernant les composés [Fe(4-hydroxyalkyltrz)$_3$](3NO$_2$ps)$_2$, l'étude a confirmé l'importance de la fonction OH des groupements hydroxyalkyles sur le caractère irréversible de la déshydratation, et en conséquence sur les propriétés de commutation.

L'ensemble de ces résultats a également permis de mettre en évidence la présence de deux types d'eau qualifiés « eau de surface » et « eau de réseau », et d'illustrer leur impact différent sur les propriétés. En effet, si le composé ne « contient » que de l'eau de surface, ses propriétés de transition de spin ne semblent pas affectées par le phénomène de déshydratation, elles correspondent quasiment à celles du produit déshydraté/anhydre. A ce jour, seuls deux matériaux [Fe(NH$_2$trz)$_3$](NO$_3$)$_2$ et [Fe(Htrz)$_2$(trz)](BF$_4$), parfaitement caractérisés d'un point de vue cristallographique, ne présentent pas d'eau dans leur réseau. A l'opposé, si le composé contient de l'eau de réseau, alors le phénomène de déshydratation, réversible ou irréversible, influe sur les propriétés. Dans ce dernier cas, le départ des molécules d'eau conduit à un nouveau matériau avec de nouvelles propriétés. Nos résultats démontrent le rôle primordial joué par le ligand et/ou l'anion. A titre d'exemple, le caractère irréversible de la déshydratation a été mis en évidence lorsque le ligand porte un groupement OH et l'anion est le BF$_4^-$. L'enjeu pour progresser plus amplement dans la compréhension des phénomènes mis en jeu impose

l'obtention systématique des structures cristallographiques des différents matériaux. Ce type d'étude apportera des informations précieuses sur le rôle de l'eau présente dans le matériau, que ce soit de réseau et/ou de surface. Ceci est capital au regard des potentielles applications. En effet, dans le cas de déshydratation réversible, tel que pour $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2{,}5H_2O$ ou $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$, éviter la présence d'eau de réseau permettrait de s'affranchir de la première montée et d'obtenir des matériaux aux propriétés bien fixées.

La partie III de ce manuscrit a été dédiée à l'obtention de nouveaux matériaux par la méthode des alliages moléculaires. Pour cela, nous avons combiné soit deux ligands (Htrz/NH_2trz ou Metrz/NH_2trz), soit deux anions (Cl^-/BF_4^-, Br^-/BF_4^- et NO_3^-/BF_4^-). L'ensemble des composés décrits présentent des transitions en une étape, à des températures intermédiaires à celles des composés « purs », caractéristiques attribuées à la formation d'un alliage. Cet ensemble de résultats a ainsi permis de montrer la faisabilité de cette approche. Nous avons pu constater que dans la majorité des cas l'évolution des températures de transition en fonction de la composition est quasiment linéaire et les largeurs d'hystérésis sont conservées. L'alliage $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ révèle un comportement plus singulier avec une évolution non linéaire des températures de transition, et un net élargissement de l'hystérésis pour des valeurs de x voisines de 0,7. Il conviendra de reproduire et compléter ces séries d'alliages moléculaires de façon plus systématique : synthèse dans les mêmes conditions pour toutes les séries en combinant les différentes caractérisations physico-chimiques : analyses centésimales, diffraction de rayons X sur poudre. Par ailleurs, nous avons mis en œuvre cette approche en utilisant des ligands bis-triazole (avec différentes longueurs de chaînes carbonées) comme dopants. Indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée, nous avons observé une modification des propriétés des matériaux moléculaires avec l'augmentation du taux de dopant introduit. Là encore, il sera intéressant de poursuivre ce travail, en jouant par exemple sur les conditions de synthèse et sur la nature chimique des liens entre les cycles triazoles (insertion d'une double liaison). L'objectif serait, à terme, d'obtenir des matériaux de type « polymères moléculaires réticulés ».

Dans la partie IV de ce manuscrit, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres de synthèse sur les caractéristiques (morphologie et propriétés de transition de spin) de quatre complexes $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Pour cela, une méthodologie similaire a été utilisée pour tous les composés, avec la variation successive de la concentration, la température, le débit d'addition puis la technique d'agitation. Nous avons noté des différences notables de comportement des matériaux par rapport aux conditions de synthèse. Les deux analogues $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.nH_2O$ paraissent relativement peu sensibles aux conditions de synthèse. Les morphologies des particules et les propriétés sont globalement identiques, quel que soit le mode opératoire choisi. En revanche, pour les complexes $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, la variation de certains paramètres modifient notablement les propriétés et/ou les morphologies des particules. Plus précisément, pour l'analogue à base de 4-amino-1,2,4-triazole, nous avons observé un déplacement des températures de transition en jouant sur la concentration, et des transitions en deux étapes en jouant sur la vitesse d'addition. Pour l'homologue à base de 1*H*-1,2,4-triazole, la température est le facteur de synthèse le plus influant à la fois sur la morphologie et sur les propriétés. Nous avons ainsi obtenu des particules rectangulaires de longueur environ $1 \pm 0{,}2$ µm.

Cette étude, réalisée de façon exploratoire, confirme l'importance des paramètres de synthèse, même pour un mode opératoire qui paraît relativement simple. Ce travail mérite d'être poursuivi, en complétant les différentes séries d'expériences. Il sera également nécessaire de caractériser de façon plus approfondie (diffraction de rayons X sur poudre, analyses centésimales, ,…) pour tenter de

comprendre l'origine de la modification des propriétés (transition en deux étapes, déplacement des transitions) et/ou des morphologies.

Enfin, la partie V de ce manuscrit a été consacrée à la synthèse de ces matériaux polymériques en milieu supercritique CO_2 / solvant. A notre connaissance, cette étude est une première dans le domaine des matériaux à transition de spin. Le matériau sélectionné a été le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ caractérisé dans la Partie II. L'étude de l'influence des paramètres, à savoir la polarité du solvant, la pression et la température, a montré que le composé est stable dans des conditions supercritiques. Ses propriétés de transition de spin sont conservées avec une amélioration du caractère abrupt constatée pour certaines conditions expérimentales ($\varepsilon > 19$, $T \geq 80°C$). Diverses études ont été menées pour tenter d'interpréter cette modification. A terme, il conviendra de poursuivre cette analyse. Dans le cas particulier du méthanol, nous avons observé que le traitement en milieu supercritique provoquait une modification de la morphologie des particules avec l'apparition de bâtonnets à partir d'agrégats de forme indéfinie. Cette modification serait le résultat d'un phénomène de solubilisation-précipitation au cours du traitement. Le traitement en milieu CO_2 supercritique / méthanol a ensuite été utilisé pour tenter d'élaborer des matériaux multifonctionnels. Les premières expériences ont été réalisées en mettant en œuvre - deux matériaux polymériques (coprécipitation), - un matériau polymérique et de la silice (enrobage), - un matériau polymérique et un précurseur métallique (réaction d'imprégnation-réduction). Ces essais s'avèrent d'ores et déjà très encourageants et montrent la validité et les potentialités de cette approche.

Il convient maintenant d'étendre cette étude à d'autres matériaux polymériques de la même famille, voire à d'autres séries de complexes à transition de spin, tels les composés mononucléaires. Il sera dans ce cas nécessaire de reproduire les différentes expériences et caractérisations pour chaque composé envisagé, car chaque matériau peut se comporter différemment malgré des compositions chimiques très voisines. Par ailleurs, grâce aux résultats préliminaires sur l'élaboration de matériaux multifonctionnels, nous pouvons envisager d'autres matériaux multifonctionnels, par exemple de type cœur/écorce (matériau à transition de spin/inorganique ou polymère organique fluorescent) ou des matériaux à transition de spin décorés avec des nanoparticules de différente nature.

Au travers de ce travail de thèse, nous avons abordé différentes problématiques inhérentes à la famille des matériaux polymériques 1D de type $[Fe(4\text{-}R\text{-}1,2,4\text{-}triazole)_3](Anion)_2.nSolvant$. Ce travail ouvre de nombreuses voies et mérite d'être poursuivi et approfondi. En ce qui concerne la synthèse d'alliages moléculaires ou l'étude de l'influence des paramètres, il serait nécessaire de compléter les synthèses et les caractérisations, avant de l'étendre à d'autres composés. L'obtention systématique de structures fiables devrait permettre, à terme, de corréler structures et propriétés et ainsi apporter des informations pour accéder à des matériaux à propriétés optimisées.

Annexes

Annexe 1 : Synthèse des ligands et des polymères de Fe(II)

Abréviations utilisées

Ligands
NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole
Htrz = 1*H* -1,2,4-triazole
hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole
hptrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole
Metrz = 4-méthyl-1,2,4-triazole
Ettrz = 4-éthyl-1,2,4-triazole
Prtrz = 4-propyl-1,2,4-triazole
bistrzethane = 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane
bistrzbutane= 1,4-bis(1,2,4-triazole-4-yl)butane
bistrzoctane= 1,8-bis(1,2,4-triazole-4-yl)octane

Anion
$3NO_2$ps = 3-nitrophénylsulfonate

1. Synthèse des ligands

Ils ont été obtenus en adaptant la méthode générale de synthèse des 4R-1,2,4-triazole décrite par Bayer,[1] à partir de monoformylhydrazine (préalablement synthétisé), triéthylorthoformate et d'amine R-NH_2 (ou de diamine dans le cas des bis-triazole).

*** Monoformylhydrazine**

L'hydrazine monohydrate (19,4 mL ; 0,5 mol) est ajoutée au goutte à goutte à température ambiante à une solution méthanolique (30 mL) de formiate de méthyle (31,7 mL; 0,5 mol). Le mélange est porté à reflux, qui ensuite maintenu pendant 2 h 30. Après refroidissement et évaporation du solvant, un précipité cristallin blanc est récupéré. Le produit solide est lavé deux fois avec de l'éther de pétrole, séché sous vide et conservé au congélateur (son point de fusion est proche de la température ambiante).
Rdt = 60 % à 90 % selon les synthèses.
RMN ^{1}H (D_2O ; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,02 (s,1H, C=O)
IR (cm^{-1}) : 3300 (w, s, *ν*(NH/NH_2)) ; 1670 (w, *ν*(C=O))

*** 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole *(hyetrz)*** et **4-(2'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole *(hptrz)***

Les dérivés 4-hydroxyalkyl-1,2,4-trz ont été synthétisés selon un protocole identique.
A une solution de monoformylhydrazine (36 g ; 0,6 mol) dans du méthanol distillé (150 mL), est ajouté le triéthylorthoformate (199,5 mL ; 1,2 mol). L'ensemble est porté à reflux sous atmosphère inerte pendant 4 heures. L'amino alcool (0,6 mol) est ajouté goutte à goutte à chaud, le reflux est alors maintenu pendant 5 heures supplémentaires. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est éliminé. L'huile rouge obtenue est diluée dans quelques mL d'éthanol, la solution est surmontée de quelques mL d'éther diéthylique, et laissée au repos à 5°C. Après quelques heures, les cristaux blancs apparus sont séparés du milieu réactionnel par filtration puis séchés sous vide. Une fraction supplémentaire peut être obtenue en suivant la même procédure.

hyetrz : Cristaux blancs Rdt = 70 %
RMN ^{1}H (D_2O ; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,49 (s, 2H, trz-H) ; 4,22 (t, 2H, CH_2) ; 3,85 (t, 2H, CH_2)
hyptrz : Cristaux blancs Rdt = 31 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,22 (s, 2H, trz-H) ; 4,23 (t, 2H, CH_2) ; 3,62 (t, 2H, CH_2) ; 2,02 (qt, 2H, CH_2)

*** 4-alkyl-1,2,4-triazole (alkyl = méthyl, éthyl, propyl)**

Les dérivés 4-alkyl-1,2,4-trz ont été synthétisés selon un protocole identique.
A une solution de monoformylhydrazine (6 g ; 0,1 mol) dans du méthanol fraîchement distillé (40 mL), est ajouté le triéthylorthoformate (24,95 mL ; 0,15 mmol). Le milieu réactionnel est porté à reflux sous atmosphère inerte, celui-ci est maintenu pendant 4 heures. L'amine (0,1 mol), transférée au moyen d'une seringue dans l'ampoule à brome, est ajoutée goutte à goutte et à chaud. Le reflux est maintenu pendant 5 h supplémentaires. Après refroidissement à température ambiante, et élimination du solvant, une huile rosée est obtenue. Celle-ci est ensuite distillée sous vide primaire (2 mm Hg).
Remarque : La méthylamine utilisée pour cette synthèse se présente sous forme de solution à 33 % dans l'éthanol absolu.
Metrz : Fraction recueillie à T = 130-135 °C (2 mm Hg), Cristaux blancs; Rdt. = 47 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,13 (s, 2H, trz-H) ; 3,76 (s, 3H, CH_3)
Ettrz : Fraction recueillie à T = 120-130 °C (2 mm Hg), Huile incolore ; Rdt. = 42 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,16 (s, 2H, trz-H) ; 4,07 (q, ^{3}J = 7,3 Hz, 2H, CH_2) ; 1,48 (t, ^{3}J = 7,3 Hz, 3H, CH_3)
Prtrz : Fraction recueillie à T non mesurée (120-125 °C (0,06 mm Hg) selon le brevet de Bayer,[1]) Huile incolore ; Rdt. = 43 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,14 (s, 2H, trz-H) ; 3,97 (t, ^{3}J = 7,3 Hz, 2H, CH_2) ; 1,82 (qt, ^{3}J = 7,3 Hz, 2H, CH_2) ; 0,94 (t, ^{3}J = 7,3 Hz, 3H, CH_3).

*** 1,*n*-bis(1,2,4-triazole-4-yl)alcane (avec alcane : éthane (*n* = 2), butane (*n* = 4), octane (*n* = 8))**

Le protocole utilisé est similaire à celui décrit par Garcia et *coll*.[2] et adapté du brevet de Bayer.[1]
A une solution de monoformylhydrazine (6 g ; 100 mol) dans du méthanol fraîchement distillé (50 mL), est ajouté le triéthylorthoformate (33 mL ; 200 mmol). Le milieu réactionnel est porté à reflux sous atmosphère inerte, qui est ensuite maintenu pendant 2 heures. La dialkylamine (50 mmol) est ajoutée goutte à goutte à chaud, le reflux est alors maintenu pendant 5 heures supplémentaires. Après refroidissement à température ambiante, et évaporation du solvant, un solide ou une huile de couleur rosée est obtenu(e) selon la dialkylamine mise en œuvre. Le produit est alors dissous à chaud dans environ 20 à 40 mL de méthanol distillé, surmonté d'éther diéthylique et laissé au repos à 5°C. Dans le cas du 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane et du 1,4-bis(1,2,4-triazol-4-yl)butane, un solide cristallin se forme, est séparé par filtration et séché sous vide. Pour le 1,8-bis(1,2,4-triazol-4-yl)octane, l'huile rouge est diluée dans quelques mL de méthanol puis lavée à l'éther diéthylique.

bistrzethane : Poudre cristalline blanche ; Rdt. = 39 %
RMN ^{1}H (D_2O ; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,39 (s, 4H, trz-H) ; 4,65 (s, 4H, CH_2)
bistrzbutane : Poudre cristalline blanche ; Rdt. = 41 %
RMN ^{1}H (D_2O ; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,52 (s, 4H, trz-H) ; 4,19 (t, 4H, CH_2) ; 1,84 (qt, 4H, CH_2)
bistrzoctane : Huile jaune ; Rdt. = 50 %
RMN ^{1}H (D_2O ; 300 MHz) : δ (ppm) : 8,50 (s, 4H, trz-H) ; 4,11 (t, 4H, CH_2) ; 1,78 (qt, 4H, CH_2) ; 1,26 (m, 4H, CH_2).

2. Synthèse du sel de Fe(II) **[Fe(H_2O)$_6$](3-nitrophénylsulfonate)$_2$** *([Fe(H_2O)$_6$](3NO_2ps)$_2$)*

Une solution aqueuse (58 mL) de 3-nitrophénylsulfonate de sodium (0,1 mol ; 22,5 g) est additionnée goutte à goutte à une solution aqueuse (14,5 mL) contenant $FeCl_2.4H_2O$ (0,05 mol ; 9,9 g). Un précipité blanc-vert se forme assez rapidement. Après une heure d'agitation à température ambiante, le précipité cristallin vert très pâle est filtré puis lavé trois fois avec un minimum d'eau (puis conservé à 5°C). Rdt. = 83 %
IR (cm^{-1}) : 1270 (s, $\nu(SO_3^-)$)

3. Synthèse des complexes [Fe(Rtrz)$_3$]A_2.nH_2O

L'eau utilisée dans les synthèses est de l'eau déminéralisée, et l'éthanol est de qualité « pour synthèses »

*** [Fe(NH_2trz)$_3$](BF_4)$_2$.H_2O** (*lot NDCM401*)

A une solution aqueuse (230 mL) contenant $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ (0,25 mol ; 84,39 g) et 3 g d'acide ascorbique est ajoutée goutte à goutte une solution aqueuse (230 mL) de NH_2trz (0,75 mol ; 63,02 g) à température ambiante. Un précipité blanc se forme immédiatement. L'agitation est maintenue pendant 1 heure. Après une nuit au repos à 5°C, le précipité est filtré, lavé trois fois avec de l'éthanol et laissé sécher à l'air. (Le solide blanc est ensuite tamisé avec un tamis de 250 µm) Rdt. = 95 %

*** [Fe(NH_2trz)$_3$]Br_2.2,5H_2O** (*lot NSP85B*)

Le sel de Fe(II) $FeBr_2$ (0,21 mol ; 47 g) et 1,50 g d'acide ascorbique sont dissous dans 150 mL d'un mélange éthanol/eau (50/50). Le 4-amino-1,2,4-triazole (0,65 mol ; 55 g) est dissous dans 100 mL d'un mélange éthanol/eau (50/50) à température ambiante. La solution du ligand est ajoutée goutte à goutte à celle de Fe(II). La réaction est exothermique. Un précipité blanc se forme instantanément. Après 35 heures au repos à 5°C, le précipité rose est filtré, et laissé sécher à l'air. Rdt = 98 %.
Le précipité est ensuite tamisé et séparé en plusieurs lots selon la granulométrie (250-500 µm / 100-250 µm / < 100 µm). Le lot NSP85B a une granulométrie comprise entre 100 et 250 µm (m = 91,5 g).

*** [Fe(NH_2trz)$_3$]Cl_2.3H_2O** (*lot NDCM561*)

A une solution aqueuse (100 mL) contenant $FeCl_2.4H_2O$ (0,15 mol ; 32,35 g) et 1 g d'acide ascorbique est ajoutée goutte à goutte une solution aqueuse (100 mL) de NH_2trz (0,45 mol ; 39,16 g) à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes, le milieu réactionnel se trouble légèrement. Après une nuit au repos à 5°C, le précipité, de couleur rose, est filtré, lavé trois fois avec de l'éthanol et laissé sécher à l'air. Rdt. = 98 %

*** [Fe(NH_2trz)$_3$](NO_3)$_2$.0,5H_2O** (*lot NDCM647*)

Le sel $Fe(NO_3)_2$ n'étant pas disponible commercialement, il est préparé *in situ* par échange d'anion.
Pour cela, une solution aqueuse (2 mL) contenant $FeSO_4.7H_2O$ (1 mmol ; 278 mg) et une pointe de spatule d'acide ascorbique, chauffée à 60 °C est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse (5 mL) de $Ba(NO_3)_2$ (1 mmol ; 261 mg) placée dans un bain-marie d'eau à 60 °C. Le précipité de $BaSO_4$ se forme immédiatement. La solution contenant $Fe(NO_3)_2$ est obtenue après filtration (fritté n°5) du précipité. Une solution aqueuse (2 mL) de NH_2trz (6 mmol ; 504 mg) est alors ajoutée goutte à goutte à la solution de Fe(II). L'agitation est maintenue pendant 15 minutes. Le mélange réactionnel est laissé

au repos à 5°C pendant 4 heures. Le précipité rose formé est ensuite séparé par filtration et lavé 3 fois avec de l'éthanol. Rdt = 97 %

*** $[Fe(hyetrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$** et **$[Fe(hyptrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$** *(lots NDPRXX)*

Les synthèses ont été réalisées dans le méthanol distillé ou l'éthanol absolu ou l'eau déminéralisée.

A température ambiante, une solution contenant $[Fe(H_2O)_6](3NO_2ps)_2$ (568 mg ; 3 mmol) et une pointe de spatule d'acide ascorbique dans le solvant choisi est ajoutée goutte à goutte à une solution du ligand hyetrz (339 mg ; 1 mmol) ou hptrz (378 mg ; 3 mmol), préalablement préparée avec le même solvant. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, puis repos à 5°C pendant quelques heures, le précipité formé est filtré, lavé avec le même solvant que celui de la synthèse, puis laissé sécher à l'air.

Solvant	Solution de $[Fe(H_2O)_6](3NO_2ps)_2$	Solution de hyetrz	Solution de hyptrz	Couleur produit	Rdt.(%)*	Lot
H_2O (mL)	7	2		Rose clair	30	*NDPR13*
Méthanol (mL)	4,5	2,5		Rose foncé	87	*NDPR15*
Ethanol (mL)	7	4		Rose	88	*NDPR14*
H_2O (mL)	7		3,5	Rose	21	*NDPR16*
Méthanol (mL)	5		3	Rose très clair	81	*NDPR17*
Ethanol (mL)	7		3	Blanc jaune	87	*NDPR18*

* Les valeurs des rendements, approximatives, sont données à titre indicatif car elles ont été obtenues en considérant la masse molaire du produit formé non hydraté

*** $[Fe(hyetrz)_3](Anion)_2.nH_2O$** et **$[Fe(hyptrz)_3](Anion)_2.nH_2O$ (Anion : Br^-, Cl^-, BF_4^-, NO_3^-)**,*(lots NDPRXX* et *NDMLXX)*

Lots *NDPR*XX

Une solution aqueuse de sel de Fe(II) contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse du ligand hyetrz ou hyptrz. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, puis repos à 5°C pendant quelques heures, le précipité formé est filtré. Il est ensuite lavé, soit avec de l'eau (cas des composés avec hyetrz), soit avec de l'éthanol (cas des composés avec hyptrz).

Pour l'analogue contenant NO_3 est préparée selon le mode opératoire tel que présenté précédemment.

Lots *NDML*XX

Ils ont été synthétisés selon un protocole similaire, le solvant de synthèse est l'eau et celui de lavage est l'éthanol.

Anion	$Fe(Anion)_2.nH_2O$ n (mmol) / V_{eau} (mL)	hyetrz n (mmol) / V_{eau} (mL)	hyptrz n (mmol) / V_{eau} (mL)	Couleur produit	Rdt.(%)	Lot
Br^-	2 / 1 à 1,5	6 / 1		Rose foncé	63	*NDPR19*
Cl^-	2 / 1 à 1,5	6 / 1		Violet foncé	58	*NDPR21*
BF_4^-	2 / 1 à 1,5	6 / 1		Blanc	44	*NDPR20*
	2 / 2	6 / 2		Blanc	75	*NDML16*
NO_3^-	2 / 1 à 1,5	6 / 1		Rose	70	*NDPR22*
Br^-	1 / 0,5		3 / 0,5	Rose clair	42	*NDPR23*
Cl^-	1 / 0,5		3 / 0,5	Rose foncé	10	*NDPR25*
BF_4^-	1 / 0,5		3 / 0,5	Blanc cassé	47	*NDPR24*
	2 / 2		2 / 2	Blanc	35	*NDML20*
NO_3^-	1 / 0,5		3 / 0,5	Rose violacé	21	*NDPR26*

NB : Les valeurs des rendements, approximatives, sont données à titre indicatif car elles ont été obtenues en considérant la masse molaire du produit formé non hydraté.

*** $[Fe(Ettrz)_3](3NO_2ps)_2.nH_2O$** (*lot NDPR27*)

A température ambiante, une solution aqueuse (4 mL) du sel de Fe(II) $[Fe(H_2O)_6](3NO_2ps)_2$ (284 mg ; 0,5 mmol) contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse (1 mL) du ligand (97 mg ; 1,5 mmol). Après maintien de l'agitation pendant 30 minutes, le milieu réactionnel est placé au repos à 5°C pendant deux jours. Le précipité blanc est alors filtré puis lavé avec l'eau. Rdt. = 62 %

*** $[Fe(4\text{-alkyl-}1,2,4\text{-trz})_3]X_2.nH_2O$ (avec alkyl = méthyl, éthyl, propyl et X = Br^-, Cl^-, BF_4^- et NO_3^-)**

Des protocoles un peu différents ont été utilisés selon les lots (*NDCB*XX et *NDAB*XX). Les quantités mises en œuvre sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Les lots *NDCB*XX ont été préparés selon le protocole décrit par Roubeau et *coll.*.[3] A 60-70 °C, une solution aqueuse de Fe(II) contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique est ajoutée goutte à goutte à une solution éthanolique du ligand. L'agitation est maintenue durant 15 à 30 minutes à la même température. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est filtré puis lavé à l'éthanol.

Les lots *NDAB*XX ont été obtenus selon un protocole similaire : à 45 °C, une solution aqueuse du ligand est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse de Fe(II) (contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique), les deux solutions étant au départ à la même température. Après repos à 5 °C durant une nuit, le précipité est filtré puis lavé à l'éthanol.

Pour les analogues à base de NO_3^-, une étape supplémentaire de formation du $Fe(NO_3)_2$ à partir de $FeSO_4$ est nécessaire, selon le mode opératoire décrit précédemment pour $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ (les quantités de solvant mentionnées dans le tableau ci-dessous correspondent au volume total nécessaire pour cette étape).

$Fe(Anion)_2.nH_2O$		Ligand		Couleur produit	Lot
Anion	n (mmol) / m (mg) / V_{eau} (mL)	Rtrz	n (mmol) / m (mg) / V_{EtOH} (mL)		
Br^-	0,7 / 151 / 2	Metrz	2,1 / 175 / 2	Rose	*NDCB21*
Cl^-	0,7 / 139 / 1	Metrz	2,1 / 175 / 2*	Rose	*NDCB22*
BF_4^-	0,7 / 236 / 2	Metrz	2,1 / 175 / 2	Blanc	*NDCB20*
	2 / 675 / 2	Metrz	6 / 498 /2 (H_2O)	Blanc	*NDAB03*
NO_3^-	2 / - / 6	Metrz	6 / 507 / 1 (H_2O)	Rose	*NDAB02*
Br^-	0,6 (129) / 2	Ettrz	1,8 / 175 / 2	Rose	*NDCB12*
Cl^-	0,6 (119) / 2	Ettrz	1,8 / 175 / 2*	Rose	*NDCB25*
BF_4^-	0,6 (203) / 2	Ettrz	1,8 / 175 / 2	Blanc	*NDCB15*
	2 / 672 / 2	Ettrz	6 / 582 / 2 (H_2O)	Blanc	*NDAB37*
NO_3^-	2 / - / 6	Ettrz	6 / 582 / 1 (H_2O)	Rose	*NDAB49*
Br^-	0,6 / 129 / 2	Prtrz	1,8 / 200 / 2**	Blanc	*NDCB05*
Cl^-	0,6 / 119 / 2	Prtrz	1,8 / 200 / 2*	Rose	*NDCB11*
BF_4^-	0,6 / 203 / 2	Prtrz	1,8 / 200 / 2	Blanc cassé	*NDCB09*
	1 / 338 / 0,5	Prtrz	3 / 333 / 1,5 (H_2O)	Blanc cassé	*NDAB04*
NO_3^-	2 / - / 6	Prtrz	6 / 666 / 2 (H_2O)	Rose	*NDAB07*

* L'analogue chloré ayant du mal à se former, le milieu réactionnel est refroidi à 5°C ou dans un bain de glace (une heure à quelques heures) pour favoriser la précipitation.

** Les deux solutions ont été préparées dans un mélange eau/éthanol (50/50)

4. Synthèse des alliages moléculaires

* Alliages moléculaires $[Fe(Metrz)_{1,5}(NH_2trz)_{1,5}]X_2$ (avec $X^- = Br^-, BF_4^-, NO_3^-$)

- Les solutions aqueuses de Fe(II) sont préparées différemment selon la nature du sel de fer mis en œuvre :

- Pour $FeBr_2$ et de $Fe(BF_4)_2$: le sel de Fe(II) est dissous dans l'eau en présence d'une pointe d'acide ascorbique.
- Pour $Fe(NO_3)_2$: La solution est obtenue par échange d'anion. Une solution de $Ba(NO_3)_2$ (2 mmol ; 528 mg) dans 1,5 mL d'eau est placée dans un bain-marie d'eau à 40°C. Par ailleurs, le $FeSO_4.7H_2O$ (2 mmol ; 562 mg) est dissous dans 3,5 mL d'eau à 40°C, avec une pointe d'acide ascorbique. La solution de $Ba(NO_3)_2$ est ajoutée goutte à goutte à celle du Fe(II), conduisant à la formation immédiate d'un précipité de $BaSO_4$. La solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$ est obtenue après filtration et lavage du précipité avec 1,5 mL d'eau.

- En parallèle, la solution aqueuse de ligands est préparée par dissolution simultanée des deux triazoles.
- La solution des ligands est ajoutée goutte à goutte à celle de Fe(II) à température ambiante. Après 3 heures de repos au réfrigérateur, le précipité est filtré, lavé avec de l'éthanol et laissé séché à l'air libre.

[Fe(II)]				Metrz		NH_2trz			Couleur	Lot
FeX_2	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)	V (mL)		
$FeBr_2$	2	430	1	3	249	3	252	1,5	Rose	*NDCM27*
$Fe(BF_4)_2.6H_2O$	2	674	1	3	249	3	252	1	Blanc	*NDCM29*
$Fe(NO_3)_2$	2		6,5	3	249	3	252	1	Rose	*NDCM32*

* Séries des alliages moléculaires $[Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{(3-3x)}](BF_4)_2$

Une solution aqueuse contenant les deux ligands est ajoutée goutte à goutte à la solution aqueuse de $Fe(BF_4)_2$ (contenant une pointe d'acide ascorbique) à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 15 min supplémentaires. Après repos au réfrigérateur durant une heure, le précipité est filtré, lavé avec 3 mL d'éthanol et laissé sécher à l'air libre.

Les couleurs des produits obtenus vont du rose au blanc au fur et à mesure que le pourcentage en NH_2trz introduit augmente.

	Fe(II)			**Ligands**					**Lot**
x	**$Fe(BF_4)_2.6H_2O$**			**Htrz**		**NH_2trz**			
	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	
0,2	2	675	2	1,2	83	4,8	403	2	*NDCM179*
0,5	2	675	2	3	252	3	207	2	*NDCM180*
0,7	2	675	2	4,2	290	1,8	151	2	*NDCM181*
0,75	2	675	2	4,5	310	1,5	126	2	*NDCM524*
1	2	675	2	6	414				*NDCM523*

*** Séries des alliages moléculaires $[Fe(NH_2trz)_3]Br_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$**

Les deux sels de Fe(II), $FeBr_2$ et $Fe(BF_4)_2.6H_2O$, sont dissous séparément dans deux mélanges de solvants $EtOH/H_2O$ (50/50) en présence d'une pointe de spatule d'acide ascorbique et placés dans un bain-marie à 50°C. Les deux solutions sont mélangées et maintenues à 50 °C. Par ailleurs, le ligand 4-amino-1,2,4-triazole est mis en solution dans les mêmes conditions (solvant, température). L'ajout goutte à goutte de la solution du ligand à celle des deux sels de Fe(II) conduit à la formation immédiate d'un précipité. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes à 50°C puis 15 minutes à température ambiante. Après repos de une à plusieurs heures au réfrigérateur, le précipité est filtré, lavé 2 fois avec 2 mL du mélange $EtOH/H_2O$ 50/50), puis récupéré et séché à l'air libre. Les couleurs des produits obtenus vont du rose au blanc au fur et à mesure que le pourcentage en BF_4^- introduit augmente.
(Les quantités mentionnées dans le tableau ci-dessous ont été calculées pour obtenir théoriquement 1 g des différents alliages.)

x	$FeBr_2$			$Fe(BF_4)_2.6H_2O$			NH_2trz			Lot
	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	
0				1,7	572	2	5,1	428	2	*NDBA53*
0,1	0,17	37	2	1,56	526	2	5,19	437	2	*NDBA75*
0,15	0,26	57	2	1,49	502	2	5,25	442	2	*NDBA76*
0,2	0,35	76	2	1,42	477	2	5,31	446	2	*NDBA64*
0,25	0,45	96	2	1,34	452	2	5,37	451	2	*NDBA77*
0,3	0,54	117	2	1,27	427	2	5,43	456	2	*NDBA78*
0,4	0,74	160	2	1,11	374	2	5,55	466	2	*NDBA65*
0,5	0,95	204	2	0,95	319	2	5,68	477	2	*NDBA61*
0,6	1,16	251	2	0,77	261	2	5,81	488	2	*NDBA66*
0,7	1,39	299	2	0,59	200	2	5,94	500	2	*NDBA63*
0,8	1,62	351	2	0,41	137	2	6	512	2	*NDBA62*
1	1	216	2			6	3	252	2	*NDBA12*

*** Série des alliages moléculaires $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$**

Cette série a été synthétisée selon un protocole similaire à celle des analogues bromés. La seule différence concerne la préparation de la solution de Fe(II) : les deux sels $FeBr_2$ et $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ sont dissous dans le même mélange $EtOH/H_2O$ (50/50).
(Les quantités mentionnées dans le tableau ci-dessous ont été calculées pour obtenir théoriquement 400 mg des différents alliages.)

x_{Cl^-}	Fe(II)					Ligand			Lot
	$FeCl_2.4H_2O$		$Fe(BF_4)_2.6H_2O$			NH_2trz			
	n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	n(mmol)	m(mg)	V (mL)	
0			1,7	572	2	5,1	428	2	*NDDH08*
0,1	0,07	14	0,63	210	2	2,1	175	2	*NDDH19*
0,2	0,14	28	0,56	192	2	2,1	175	2	*NDDH20*
0,3	0,22	44	0,51	172	2	2,2	184	2	*NDDH21*
0,4	0,30	60	0,45	152	2	2,3	194	2	*NDDH22*
0,5	0,38	76	0,38	130	2	2,3	194	2	*NDDH14*
0,6	0,47	94	0,32	107	2	2,3	194	2	*NDDH24*
0,65	0,52	103	0,28	94	2	2,4	202	2	*NDDH25*
0,7	0,57	113	0,24	82	2	2,4	202	2	*NDDH16*
0,8	0,67	133	0,17	56	2	2,5	211	2	*NDDH17*
0,9	0,78	154	0,09	29	2	2,6	217	2	*NDDH18*
1	2,2	441				6,6	559	2	*NDDH09*

*** Série des alliages $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$**

La synthèse des alliages moléculaires contenant NO_3^- ($x > 0$) nécessitent l'étape préalable de formation du $Fe(NO_3)_2$. Dans un premier temps, le mélange à 80°C d'une solution aqueuse de $FeSO_4$ avec une solution aqueuse de $Ba(NO_3)_2$ permet d'obtenir, après séparation par filtration du précipité de $BaSO_4$ ainsi formé, une solution de $Fe(NO_3)_2$, qui sera utilisée telle quelle dans l'étape suivante. Afin de favoriser l'échange d'anion, il a été décidé pour cette série de composés d'utiliser un excès de $Ba(NO_3)_2$ par rapport à la quantité de $FeSO_4$. La quantité adéquate de sel de Fe(II) $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ est alors dissoute dans l'eau et ajoutée à la solution précédente, le mélange réactionnel est alors maintenu à 80°C et sous agitation pendant 15 minutes. Après refroidissement pendant 15 minutes à température ambiante puis une nuit à 5 °C (réfrigérateur), le solide est séparé par filtration, lavé à l'eau puis laissé à température ambiante. Les couleurs des produits obtenus vont du rose au blanc au fur et à mesure que le pourcentage en BF_4^- augmente.
(Les quantités mentionnées dans le tableau ci-dessous ont été calculées pour obtenir théoriquement 1 g des différents alliages.)

x_{NO3-}	$Fe(NO_3)_2$						$Fe(BF_4)_2.6H_2O$			NH_2trz			Lot
	$FeSO_4.7H_2O$			$Ba(NO_3)_2$									
	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	
0							1,7	572	2	5,1	428	2	*NDDH31*
0,135	0,2	58	2	0,42	110	2	1,28	433	2	6	529	2	*NDDH43*
0,27	0,4	116	2	0,85	220	2	1,15	388	2	6,4	535	2	*NDDH36*
0,3	0,55	154	2	1,1	289	2	1,3	435	2	5,5	465	2	*NDDH28*
0,4	0,76	211	2	1,5	397	3	1,14	384	2	5,7	479	2	*NDDH27*
0,54	0,98	273	2	1,96	512	4	0,8	274	2	6,5	545	2	*NDDH41*
0,6	1,1	304	2	2,2	572	5	0,7	251	2	6,6	555	2	*NDDH37*
0,68	1,3	369	2	2,65	694	6	0,6	203	2	6,6	555	2	*NDDH38*
0,7	1,46	406	2	2,9	763	6	0,625	211	2	6,7	562	2	*NDDH39*
0,8	1,73	480	2	3,45	902	5	0,46	154	2	6,5	545	2	*NDDH32*
0,82	1,7	469	2	3,4	882	7	0,38	129	2	6,7	562	2	*NDDH45*
0,85	1,9	519	2	3,7	975	5	0,33	111	2	6,6	555	2	*NDDH33*
0,93	2	572	2	4,1	1076	7	0,15	52	2	6,9	580	2	*NDDH40*
1	2,3	643	2	4,6	1209	7				6,9	580	2	*NDDH30*

*** Série des alliages $[Fe(alkyltrz)_3](NO_3)_{2x}(BF_4)_{(2-2x)}$ (avec alkyl = méthyl-, éthyl-, propyl)**

Les synthèses des alliages moléculaires contenant NO_3^- ($x > 0$) nécessitent l'étape préalable de formation du $Fe(NO_3)_2$, par échange d'anion à partir du $FeSO_4$. Pour cette série, la réaction est réalisée à 45 °C et conduit à la solution aqueuse de $Fe(NO_3)_2$.
Une solution aqueuse de $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ (contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique) est mélangée à celle de $Fe(NO_3)_2$. La solution aqueuse de NH_2trz est alors ajoutée goutte à goutte à celle de Fe(II), à température ambiante. Un précipité se forme instantanément. Après repos à 5°C pendant une nuit, le précipité est filtré, lavé à l'éthanol, puis laissé sécher à température ambiante. Les couleurs des produits obtenus vont du rose au blanc au fur et à mesure que le pourcentage en BF_4^- augmente.

- [Fe(Metrz)$_3$](NO$_3$)$_{2x}$(BF$_4$)$_{(2-2x)}$

x_{NO3-}	$Fe(NO_3)_2$						$Fe(BF_4)_2.6H_2O$			Metrz			Lot
	$FeSO_4.7H_2O$			$Ba(NO_3)_2$									
	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	
0							2	675	0,5	6	498	1,5	*NDAB03*
0,2	0,4	111	1	0,4	105	3	1,6	540	1	6	498	1,5	*NDAB14*
0,5	1	278	1	1	261	3	1	338	1	6	498	1	*NDAB32*
0,7	1,4	389	2	1,4	365	4	0,6	203	2	6	498	1	*NDAB35*
0,8	1,6	444	1	1,6	419	4	0,4	135	1	6	498	1	*NDAB31*
1	2	556	1,5	2	523	4,5				6	507	1	*NDAB02*

- [Fe(Ettrz)$_3$](NO$_3$)$_{2x}$(BF$_4$)$_{(2-2x)}$

x_{NO3-}	$Fe(NO_3)_2$						$Fe(BF_4)_2.6H_2O$			Ettrz			Lot
	$FeSO_4.7H_2O$			$Ba(NO_3)_2$									
	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	
0							2	675	2	6	582	2	*NDAB37*
0,2	0,4	111	1	0,4	105	3	1,6	540	1	6	582	2	*NDAB42*
0,5	1	278	1	1	261	3	1	338	1	6	582	2	*NDAB41*
0,7	1,4	389	1	1,4	365	3	0,6	203	1	6	582	2	*NDAB40*
1	2	556	1	2	523	4				6	582	2	*NDAB49*

- [Fe(Prtrz)$_3$](NO$_3$)$_{2x}$(BF$_4$)$_{(2-2x)}$

x_{NO3-}	$Fe(NO_3)_2$						$Fe(BF_4)_2.6H_2O$			Prtrz			Lot
	$FeSO_4.7H_2O$			$Ba(NO_3)_2$									
	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	n (mmol)	m (mg)	V_{eau} (mL)	
0							1	338	0,5	3	112	0,5	*NDAB04*
0,2	0,4	111	1	0,4	105	2,5	1,6	540	1	6	672	1	*NDAB19*
0,5	1	278	1	1	261	3	1	338	1	6	672	1	*NDAB18*
0,7	1,4	389	1	1,4	365	3,5	0,6	203	1	6	672	1	*NDAB17*
1	2	556	1	2	523	4,5				6	672	1	*NDAB07*

*** Synthèse des complexes dopés avec les ligands bis-triazole**

Les complexes [Fe(NH$_2$trz)$_3$]Br$_2$.nH$_2$O et [Fe(NH$_2$trz)$_3$](BF$_4$)$_2$.nH$_2$O sont préparés par addition de la solution aqueuse du(des) ligand(s) à celle du sel de Fe(II), en présence d'acide ascorbique et à température ambiante. Après 15 minutes d'agitation supplémentaire à température ambiante, et repos au réfrigérateur pendant quelques heures, le précipité est filtré et lavé 3 fois avec 5 mL d'éthanol.

Pour le complexe [Fe(NH$_2$trz)$_3$](NO$_3$)$_2$.nH$_2$O, la synthèse nécessite la préparation préalable de la solution de Fe(NO$_3$)$_2$ par échange d'anion entre FeSO$_4$ et Ba(NO$_3$)$_2$, à 50°C. La synthèse est mise en œuvre dans les mêmes conditions que pour les complexes à base de NO_3^- précédents.

La série de complexes [Fe(NH$_2$trz)$_3$](NO$_3$)$_{1,7}$(BF$_4$)$_{0,3}$.nH$_2$O est préparée selon le même mode opératoire que pour [Fe(NH$_2$trz)$_3$](NO$_3$)$_2$.nH$_2$O. L'échange d'anion entre FeSO$_4$ et Ba(NO$_3$)$_2$ est réalisé à 85°C. Le sel de Fe(II) Fe(BF$_4$).6H$_2$O est ajouté à la solution aqueuse de Fe(NO$_3$)$_2$ en quantité stœchiométrique, puis chauffé à 100 °C. La solution aqueuse du(des) ligand(s), préalablement chauffée à 85 °C est ajoutée goutte à goutte à celle de Fe(II). Le mélange est maintenu à 100°C avec l'agitation pendant 15 minutes puis est traitée de la même façon que les composés précédents. Les quantités des divers réactifs et volumes de solvants sont rassemblés dans les tableaux suivants.

Les rendements sont donnés à titre indicatif, ils ont été calculés en prenant en compte la masse molaire du produit de référence et anhydre.

Dopages des complexes $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$

		$FeBr_2$			**Ligands**					**Rdt app. (%)**	**Lot**
					NH_2trz		Bis-triazole		V_{eau}(mL)		
		n(mmol)	m(mg)	V_{eau}(mL)	n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)			
	0	2	431	1,5	6	504			1,5	95	*NDDC03*
Dopage en bis-trz éthane	ε	2	431	1,5	6	504	ε	< 5	1,5	96	*NDDC07*
	1%	2	431	1,5	5,94	499	0,06	9	1,5	97	*NDDC06*
	10%	2	431	1,5	5,4	454	0,6	98	1,5	91	*NDDC05*
Dopage en bis-trz butane	ε	2	431	1,5	6	504	ε	< 5	1,5	97	*NDDC23*
	1%	2	431	1,5	5,94	499	0,06	12	1,5	98	*NDDC22*
	10%	2	431	1,5	5,4	454	0,6	115	1,5	99	*NDDC21*
Dopage en bis-trz octane	ε	2	431	1,5	6	504	ε	< 5	1,5	99	*NDDC37*
	1%	2	431	1,5	5,94	499	0,06	19	1,5	98	*NDDC36*
	10%										

Dopages des complexes $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$

		$Fe(BF_4)_2$			**Ligands**					**Rdt app. (%)**	**Lot**
					NH_2trz		Bis-triazole		V_{eau}(mL)		
		n(mmol)	m(mg)	V_{eau}(mL)	n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)			
	0	2	675	1,5	6	504			1,5	95	*NDDC04*
Dopage en bis-trz éthane	ε	2	675	1,5	6	504	ε	< 5	1,5	96	*NDDC10*
	1%	2	675	1,5	5,94	499	0,06	9	1,5	97	*NDDC09*
	10%	2	675	1,5	5,4	454	0,6	98	1,5	91	*NDDC08*
Dopage en bis-trz butane	ε	2	675	1,5	6	504	ε	< 5	1,5	97	*NDDC26*
	1%	2	675	1,5	5,94	499	0,06	12	1,5	98	*NDDC25*
	10%	2	675	1,5	5,4	454	0,6	115	1,5	99	*NDDC24*
Dopage en bis-trz octane	ε	2	675	1,5	6	504	ε	< 5	1,5	99	*NDDC41*
	1%	2	675	1,5	5,94	499	0,06	19	1,5	98	*NDDC40*
	10%										

Dopages des complexes $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.nH_2O$

		$Fe(NO_3)_2$		**Ligands**					**Rdt app. (%)**	**Lot**
				NH_2trz		Bis-triazole		V_{eau}(mL)		
		$FeSO_4.7H_2O$	$Ba(NO_3)_2$	n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)			
	0	2 mmol soit 556 mg dans 1,1 mL eau	2 mmol soit 523 mg dans 3,4 mL eau	6	504			3,7	57	*NDDC11*
Dopage en bis-trz éthane	ε			6	504	ε	< 5	3,7	59	*NDDC14*
	1%			5,94	499	0,06	9	3,7	60	*NDDC13*
	10%			5,4	454	0,6	98	3,7	77	*NDDC12*
Dopage en bis-trz butane	ε			6	504	ε	< 5	3,7	35	*NDDC29*
	1%			5,94	499	0,06	12	3,7	60	*NDDC28*
	10%			5,4	454	0,6	115	3,7	82	*NDDC27*
Dopage en bis-trz octane	ε			6	504	ε	< 5	3,7	42	*NDDC43*
	1%			5,94	499	0,06	19	3,7	41	*NDDC42*
	10%									

Dopages des complexes $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_{1,7}(BF_4)_{0,3}.nH_2O$

		Fe(II)			Ligands					Rdt app. (%)	Lot
		$Fe(NO_3)_2$		$Fe(BF_4)_2.6H_2O$	NH_2trz		Bis-triazole		V_{eau}(mL)		
		$FeSO_4.7H_2O$	$Ba(NO_3)_2$		n(mmol)	m(mg)	n(mmol)	m(mg)			
	0	1,7 mmol soit 473 mg dans 1 mL eau	1,7 mmol soit 444 mg dans 2 mL eau	0,3 mmol soit 101 mg	6	504			3,7	80	*NDDC15*
Dopage en bis-trz éthane	ε				6	504	ε	< 5	3,7	81	*NDDC18*
	1%				5,94	499	0,06	9	3,7	84	*NDDC17*
	10%				5,4	454	0,6	98	3,7	80	*NDDC16*
Dopage en bis-trz butane	ε				6	504	ε	< 5	3,7	77	*NDDC32*
	1%				5,94	499	0,06	12	3,7	64	*NDDC31*
	10%				5,4	454	0,6	115	3,7	71	*NDDC30*
Dopage en bis-trz octane	ε				6	504	ε	< 5	3,7	82	*NDDC39*
	1%				5,94	499	0,06	19	3,7	63	*NDDC38*
	10%										

5. Synthèse de nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ par voie micellaire *(Lot NDCM473)*

Le tensio-actif utilisé pour cette synthèse est un tensio-actif neutre de la famille des polyoxyéthylénique : l'Ifralan D205 ou Lauropal 205 (fourni par IFRACHIMIE S.A.S.).
Les deux solutions micellaires de $FeBr_2$ et de NH_2trz (à 70% de tensio-actif) sont préparées de façon concomitante. D'une part, le sel de fer $FeBr_2$ (12 mmol ; 2,59 g) et l'acide ascorbique (200 mg) sont dissous dans 11,2 mL d'eau déminéralisée, à 50°C (ballon de 500 mL). D'autre part, le ligand NH_2trz (36 mmol ; 3,03 g) est dissous dans 11,2 mL d'eau déminéralisée, à 50 °C (ballon de 250 mL).
Une fois la dissolution terminée et refroidissement à température ambiante, le tensio-actif est ajouté à chacune des solutions précédentes : 32,3 g à la solution de Fe(II), et 33,2 g à la solution de NH_2trz. Les deux mélanges sont agités au vortex pendant 2 minutes pour être homogénéisés. La solution micellaire du ligand est ensuite ajoutée à celle du sel de Fe(II), puis le mélange est agité au vortex pendant 3 minutes (échange micellaire).
La précipitation des nanoparticules est réalisée en ajoutant environ 100 mL d'éther diéthylique. Le mélange est ensuite agité au vortex pendant 2 minutes, puis centrifugé à 6000 trs/min pendant 3 minutes. Le surnageant est retiré. Les nanoparticules sont alors lavées deux fois avec de l'éther diéthylique en utilisant le même protocole (dispersion dans le solvant, agitation au vortex, puis centrifugation). Le précipité de couleur gris bleuté est recueilli et laissé sécher à l'air libre.

Bibliographie

[1] H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. von Meyer, U. S. Patent 3 821 376, **1974**
[2] Y. Garcia, G. Bravic, C. Gieck, D. Chasseau, W. Tremel, P. Gütlich, *Inorg. Chem*., **2005**, *44*, 9723-9730
[3] O. Roubeau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. H. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 144-150

Annexe 2 : Techniques expérimentales

1. Techniques de caractérisation

- ***Analyses centésimales des éléments***

- Analyse centésimale CHNS

Les analyses élémentaires C, H, N, S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA^{TM}1112. L'échantillon (1 à 2 mg), pesé à l'aide d'une microbalance Mettler Toledo MX5, est conditionné minutieusement dans les capsules d'étain. Pour chaque produit, deux prises d'essai sont préparées. Les échantillons sont ensuite placés dans un four d'oxydation/réduction à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800 °C pendant quelques secondes. A cette température élevée, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaires. Ces mêmes gaz subissent plusieurs réductions. Ils sont séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conducteur de conductivité thermique hautement sensible.

- ICP : Inductively Coupled Plasma – Torche à Plasma

L'ICP est une méthode d'analyse chimique permettant de doser de nombreux éléments. Les analyses ont été effectuées sur un analyseur Varian 720-ES.

Préparation des échantillons

L'échantillon (prise d'essai de l'ordre de 2 à 10 mg) est pesé de façon précise. 2 à 3 mL d'acide chlorhydrique HCl 37 % sont ensuite ajoutés afin de dissoudre complètement le produit. La solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée avec de l'eau déminéralisée. Un calibrage adapté de l'appareil est réalisé avec 3 étalons + 1 blanc en fonction de la concentration en élément à analyser. De nombreux métaux peuvent être analysés, ainsi que des éléments légers tels que B ou le K. La gamme d'analyse de l'appareil va de ~ 30 ppb à 100 ppm.

Fonctionnement de l'appareil

La solution est injectée dans l'appareil vers une chambre de nébulisation par un nébuliseur. Un aérosol (mélange de gaz et de gouttes) est formé sous une pression d'argon de 0.7 bar. Les gouttes se subdivisent en gouttelettes en entrant en collision avec la paroi de la chambre. Ce même aérosol, finement divisé, est envoyé vers une torche à plasma. Sous induction d'un champ magnétique, les éléments sont ionisés, excités. L'excès d'énergie est libéré sous forme de photons, qui seront caractéristiques d'un élément donné, à une longueur d'onde donnée. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un réseau polychromateur. L'intensité de l'élément recherché est alors comparée à la gamme d'étalon préalablement préparée pour l'élément considéré.

- ***Spectroscopie Infrarouge***

Les spectres Infrarouges des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 fonctionnant dans la gamme 400-4000 cm^{-1} en utilisant des pastilles de KBr.

- ***Spectroscopie UV-Visible***

Les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceaux Varian Cary 5000 par A. Fargues et O. Nguyen. Cet appareil permet l'acquisition de spectres d'absorption de l'UV au proche IR (de 175 à 3300 nm). Les mesures sur poudres sont effectuées à l'aide d'une sphère de réflexion diffuse (de 200 nm à 2500 nm).

- ***Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)***

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brüker AC 300, muni d'un passeur d'échantillons. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane).

- ***Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe***

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés par A. Wattiaux (ICMCB) à l'aide d'un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium). Un crysostat à circulation d'hélium liquide a été utilisé pour le spectre à 4.2 K.
Les échantillons devraient contenir en moyenne entre 5 et 10 mg de fer par cm^2. Pour ces concentrations, les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. Les déplacements isomériques sont rapportés au fer α à 293 K. La méthode de calcul utilisée permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Cette approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites du fer. Pour ce type d'affinement, la déconvolution en lorentzienne est représentée sur le spectre.

- ***Diffraction de Rayons X sur poudre***

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par E. Lebraud (ICMCB) à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1820 avec une géométrie Bragg-Bentano (λ = 1,5406 Å). Le domaine angulaire s'étend de 8 à 80° en θ avec un pas de 0,02° et une acquisition de 1 ou 10 secondes. Les diffractogrammes ont été dépouillés à l'aide du logiciel Fullprof par S. Saint Martin.
Deux lois principales permettent l'exploitation d'un diffractogramme ; la loi de Bragg et la loi de Scherrer. La première permet d'indexer les raies en 2θ (angle de diffraction), la seconde nous donne la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs intégrales des raies :

- La loi de Bragg traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistants :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre les plans atomiques, appelée distance réticulaire, θ l'angle de diffraction complémentaire à l'angle d'incidence, n l'ordre d'interférence (entier naturel) et λ la longueur d'onde du rayonnement.

- La loi de Scherrer traduit le fait que ce n'est pas un domaine ponctuel qui diffracte mais un domaine cohérent de taille L, le pic obtenu n'est donc pas un pic de Dirac à un θ précis, mais un pic de la largeur intégrale β centré en θ.

$$\beta \text{ (rad)} = \lambda / \langle L \rangle \cdot \cos\theta$$

Largeur intégrale : largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic considéré.

Domaine cohérent : à ne pas confondre avec la taille des particules de la poudre, c'est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Une particule peut contenir un ou plusieurs domaines. ‹L› est la valeur moyenne de la taille apparente de la particule. Si cette particule est assimilée à une sphère, alors le diamètre de la sphère est :

$$D = 4\langle L\rangle/3$$

- ***Analyse thermogravimétrique (ATG)***

Les mesures ont été effectuées par P. Dagault (ICMCB) à l'aide d'un appareil SETARAM MT10. L'appareil permet une mesure de la perte de masse. Le creuset en platine contenant l'échantillon est placé dans l'enceinte pendant 3 heures sous flux d'azote, puis subit une première montée en température à raison de 1 $K.min^{-1}$ jusqu'à 150 °C. L'échantillon est laissé 1 h à cette température avant d'être refroidi à température ambiante à la vitesse de 1 $K.min^{-1}$.

- ***Calorimétrie différentielle en balayage (DSC)***

Les mesures ont été réalisées par P. Négrier (LOMA) et A. Grosjean (ICMCB) à l'aide d'un appareil Perkin Elmer DSC-7, équipé d'un système de régulation en température permettant de travailler entre 110 et 950 K. La vitesse de chauffe utilisée est 2 K/min. L'échantillon (quelques mg) est placé dans une capsule d'aluminium. Celle-ci est scellée puis pesée avant et après l'expérience pour contrôler l'éventuelle perte de masse.

- ***Microscopie Electronique à Balayage (MEB)***

Les clichés MEB ont été effectués par S. Buffière (ICMCB) et M. Majimel (ICMCB) sur deux types de microscopes électroniques à balayage, conventionnel et haute résolution :

- MEB conventionnel JEOL (filament de tungstène) :

Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 10 kV, WD (distance de travail) = 15 mm, diaphragme 3, courant de sonde = 1.10-9 A, grandissement 50, 1000, 5000, 10000 et 20000

- MEB haute résolution JEOL 6700F (canon à émission de champ (pointe FEG))

Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 5kV, WD (distance de travail) = 6 mm, diaphragme 4, courant de sonde = 7 A, grandissement 100, 500, 2000, 5000, 10000, 20000 et 50000, résolution théorique = 1,1 nm.

Préparation des échantillons

L'échantillon est d'abord placé sur du scotch carbone double face (collé sur des supports MEB en aluminium). Il est ensuite métallisé grâce à un flash Au/Pd pendant 15 secondes.

- ***Microscopie Electronique en Transmission (MET)***

Deux types de microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour ce travail de thèse : conventionnel et haute résolution.

- Microscope conventionnel

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés dans ce travail de thèse :

* Le premier est un microscope JEOL JEM-2000FX (clichés de la partie V réalisés par S. Buffière et M. Majimel). Les principaux éléments sont les suivants : un canon à électrons (un filament de monocristal de LaB_6), des lentilles magnétiques (projettent l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent), et un système de détecteur d'électrons. Ces éléments sont placés dans un vide variant de 10^{-7} mbar pour le détecteur CDD à 10^{-10} mbar pour la source d'électrons. Les conditions

expérimentales sont les suivantes : tension = 200 kV, spot = 2, bias = 6,6 (133 µA), diaphragme condenseur = 70 / 120 µm, diaphragme de sélection d'aire ouvert. La résolution théorique de l'appareil est 3,1 Å.

* Le second est un microscope Hitachi H7650 (clichés de la partie IV). La tension utilisée est 60 kV. Ce MET est optimisé pour obtenir des images digitales avec un fort contraste à faible dose d'électrons et une haute sensibilité avec la caméra CCD intégrée. Les éléments sont globalement les mêmes à la différence du filament qui est en tungstène.

- Microscope haute résolution JEOL 2200FS (canon à émission de champ (pointe FEG))

Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 200 kV, G max = 1.5 M. La résolution théorique 0,9 Å. Ce microscope permet de travailler en modes STEM, EDS, diffraction des électrons et EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons). Les cartographies chimiques ont été obtenues en mode STEM. (Clichés de la partie V réalisés par J. Majimel (ICMCB)).

Préparation des échantillons

Les particules sont dispersées dans l'éthanol : environ 1 mg de produit est mis en suspension dans 1 à 2 mL d'éthanol. Le mélange est passé 30 secondes à 1 minute aux ultrasons pour éliminer les agglomérats. Immédiatement après les ultrasons, une goutte de surnageant est prélevée et déposée sur une grille de cuivre (200 Mesh) recouverte d'un voile de carbone (Formvar).

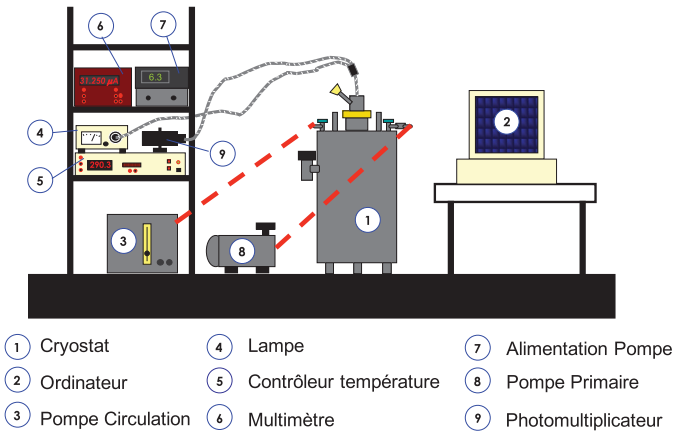
2. Mesures des propriétés

- ***Détection de la transition de spin par voie optique***

L'étude de la transition de spin de matériaux possédant un thermochromisme peut être suivie par réflectivité. Selon la gamme de température, deux appareils ont été utilisés.

- Réflectivité azote

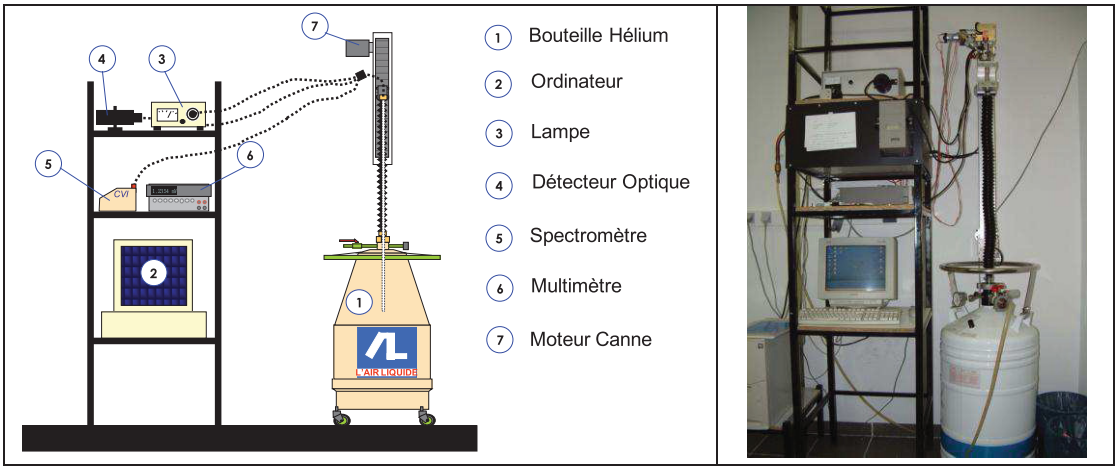
La réflectivité azote permet d'analyser la lumière réfléchie entre 150 K et 395 K sous une atmosphère inerte d'hélium. La lumière d'une lampe halogène (100 W) est envoyée sur l'échantillon au travers d'une fibre optique multibrins. La lumière réfléchie est ensuite mesurée par un photomultiplicateur relié à un multimètre. Seule la réflectivité totale de l'échantillon est obtenue. La température de l'échantillon varie à une vitesse de 2 $K.min^{-1}$. Le balayage en température est réalisé grâce à une résistance chauffante combinée à un système de pompage de l'azote liquide.





- Réflectivité hélium

L'appareil de réflectivité est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Iluminator Model 77501) d'un spectromètre compact SM240 (Opton Laser International) et d'un détecteur optique ainsi qu'un système de régulation en température à l'hélium. L'échantillon, placé dans une nacelle en verre, est continûment éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène au moyen d'une fibre optique multibrins. La lumière réfléchie par l'échantillon est analysée par le détecteur optique et le spectromètre compact. Ce dispositif permet d'enregistrer simultanément, les spectres de réflexion diffuses entre 450 et 950 nm à une température donnée mais aussi l'évolution en fonction de la température (10 – 290 K) du signal réfléchi. La vitesse de balayage est de 3 K/min. La régulation thermique est assurée selon le positionnement de l'échantillon dans l'enceinte d'hélium. En effet, il existe dans la bouteille un gradient de température variant de la température « proche ambiante » (290 K) jusqu'à la température de l'hélium liquide (4,2 K). En faisant varier la position d'un échantillon dans cette zone d'hélium gazeux, la température au niveau de l'échantillon peut donc varier entre 10 et 290 K. Le spectre de la lumière réfléchie a été calibré avec du noir de charbon comme standard noir et du sulfate de baryum ($BaSO_4$) comme standard du blanc.



• ***Détection de la transition de spin par mesures magnétiques***

- Susceptomètre azote

Le susceptomètre azote est constitué d'une alimentation Brüker, d'un électro-aimant Brüker et d'un cryostat Oxford. L'échantillon (environ 20 mg dans une nacelle en verre) est placé entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide : 77 K < T< 360 K) pour un champ magnétique appliqué fixé à 10 kOe. Cette mesure nous permet d'accéder à la courbe d'évolution de $\chi_M T$ en fonction de la température.

- Magnétomètre SQUID

Les magnétomètres à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5 S et MPMS-7 S permettent d'effectuer des mesures entre 1,7 et 380 K pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 50 kOe (70 kOe pour le MPMS-7). Le contact thermique entre l'échantillon et le réservoir d'hélium se fait au moyen du gaz d'échange (hélium) qui circule dans le compartiment de l'échantillon. Les températures inférieures à 4.2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium.
L'échantillon (10-20 mg) est conditionné dans une gélule. Celle-ci est placée dans une paille, fixée à l'extrémité de la canne. Toutes les mesures ont été réalisées à 5000 Oe.

Annexe 3 : Transition de spin et détection optique : quelques remarques

Deux appareils de réflectivité disponibles à l'ICMCB, peuvent être utilisés pour suivre le changement de couleur des matériaux en fonction de la température (Annexe 2). La grande majorité des matériaux présentés dans cette thèse a été caractérisée grâce à l'appareil de réflectivité azote, dont la gamme de température accessible est comprise entre 150 et 395 K. Les composés qui présentent des températures de transition inférieures à 290 K, tel que $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$, peuvent être, pour leur part, caractérisés par les deux techniques. Or, lorsque nous avons réalisé ces deux types de mesures, nous avons constaté des divergences à la fois pour les valeurs des températures de transition et l'allure des courbes. A titre d'exemple, les Figures 1a et 1b comparent les mesures de deux lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ (étudiés dans les Parties I et IV), obtenues par ces deux techniques. Pour la réflectivité hélium, nous avons pris en compte les valeurs de réflectivité totale.

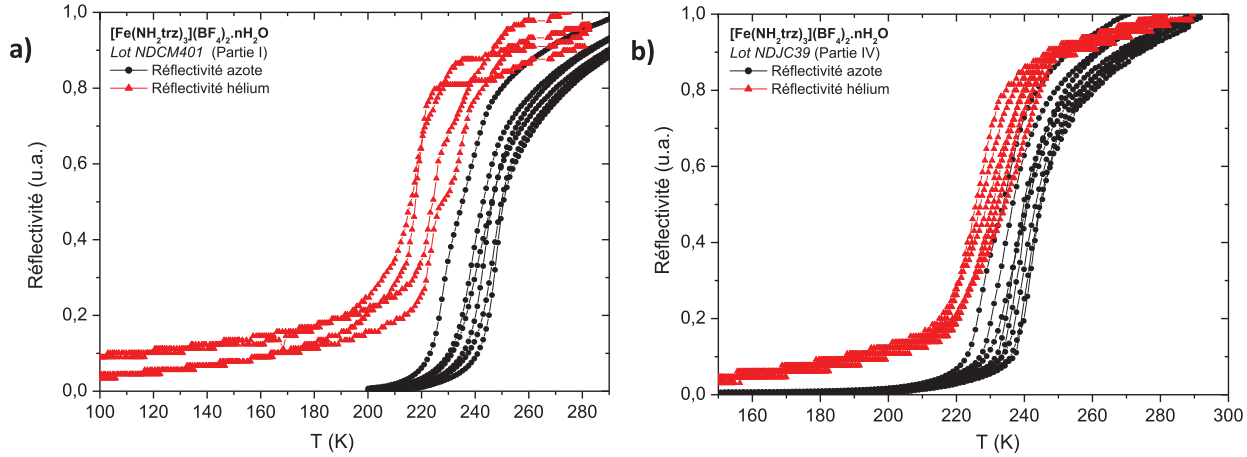


Figure 1 : Comparaison des résultats de mesures de réflectivité optique en fonction de la température, réalisées avec les réflectivités hélium et azote – Exemples de deux lots de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$:**a)** *Lot NDCM401* (étudié dans la Partie I) et **b)** *Lot NDJC39* (étudié dans la Partie IV)

Les transitions détectées par réflectivité azote sont décalées d'une vingtaine de degrés vers les températures supérieures par rapport à celles obtenues par réflectivité hélium. Ceci est d'autant plus visible pour la représentation des cycles stabilisés (Figures 2a et b).

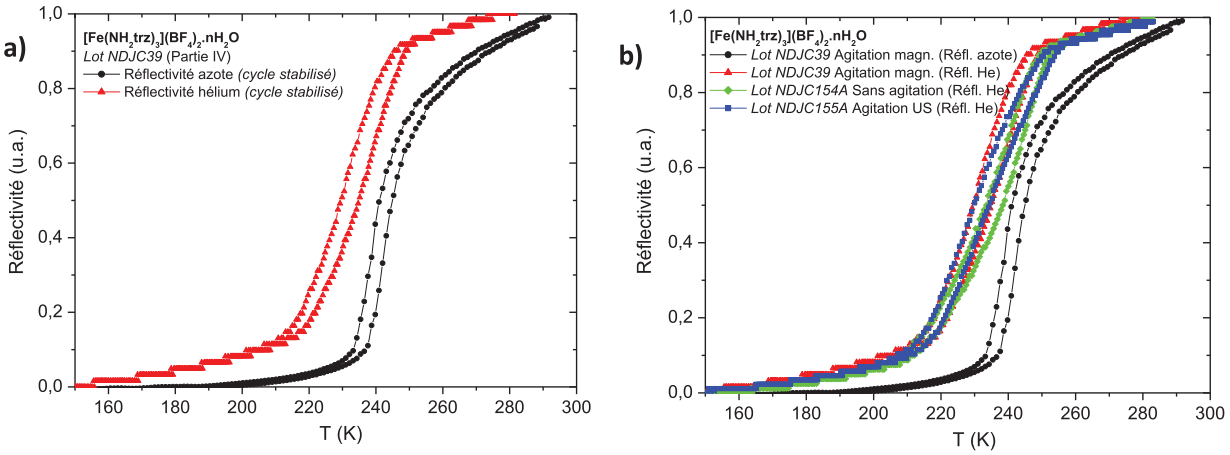


Figure 2 : Comparaison des résultats de mesures de réflectivité optique en fonction de la température, réalisées avec les réflectivités hélium et azote pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ **a)** *lot NDJC39*; **b)** *lots NDJC39*, *NDJC154A* et *NDJC155A*, obtenus avec différents types d'agitation (Etude [Fe(II)] = 1,4 mmol/mL de la Partie IV)

Cette dissemblance peut en partie s'expliquer par une différence dans la mise en œuvre des mesures. Pour la réflectivité azote, l'échantillon est placé dans un cryostat (double enveloppe). Avant de démarrer la mesure, le système est purgé en réalisant trois « cycles » vide/hélium : séquence de vide (30 secondes à 1 minute) avec une pompe primaire, puis balayage d'hélium gazeux. Cette étape permet d'éviter la condensation, et à terme la formation de bouchon de glace dans le cryostat. Par contre, pour les mesures de réflectivité hélium, l'échantillon est placé directement dans une bouteille contenant l'hélium (liquide et gazeux) et n'a, à aucun moment, été soumis au vide.

L'étape de vide, lors des trois « cycles » vide/hélium, est certainement à l'origine de cette observation, ceci pour plusieurs raisons :

- Considérons qu'un vide (même primaire) peut déshydrater, même partiellement, le composé à transition de spin. Cela peut alors se traduire, comme dans le cas du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.nH_2O$ sensible au taux d'hydratation, par l'apparition de transitions à des températures différentes.
- Des enregistrements de diffractogrammes de rayons X sur poudre ont par ailleurs mis en évidence que ces matériaux étaient sensibles à une différence de pression (mesures réalisées par A. Grosjean au cours de sa thèse). Ceci a été observé même pour de faibles variations de la pression atmosphérique. Il est alors probable que cette modification, constatée au niveau structural, ait des répercussions sur les températures de transition.

En conclusion, ces différentes observations montrent que les propriétés thermochromes de deux produits ne peuvent être comparées que si elles ont été mesurées dans les mêmes conditions, et donc avec le même appareillage (Figure 2b).

Annexe 4 : Choix de la procédure utilisée en analyse thermogravimétrique

La procédure utilisée pour les analyses thermogravimétriques a été choisie après avoir testé trois protocoles différents sur le composé bromé $[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*), sur la plage de température allant de l'ambiante à 460 K (187 °C).

- *ATG sous flux d'azote* : toute la mesure est réalisée sous flux d'azote ; le système est placé sous flux d'azote à température ambiante durant 3 heures, puis la température augmente à une vitesse de 1 K/min jusqu'à 180°C, est ensuite stabilisée durant 1 heure, puis descend jusqu'à l'ambiante à la même vitesse.
- *ATG à l'air* : la même procédure est employée mais la mesure est réalisée en système fermé sans flux d'azote
- *ATG sous flux d'azote avec vide préalable* : le système est placé sous flux d'azote pendant 10 minutes sous azote puis conditionné sous vide pendant 30 minutes, puis la mesure (montée/descente en température) est réalisée sous flux d'azote

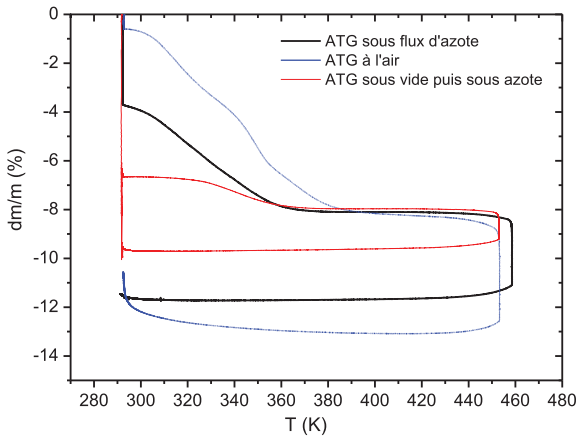


Figure 1 : Analyses thermogravimétriques réalisées dans des conditions différentes (sous flux d'azote, à l'air, sous azote avec un vide préalable) du composé $[Fe(NH_2Trz)_3]Br_2.2,5H_2O$ (*lot NSP85B*)

Les trois procédures donnent un résultat identique pour la masse totale d'eau perdue au cours de la mesure : les trois paliers sont au même niveau (la chute de dm/m à 460 K, correspond ici à la décomposition du produit, et non à une perte de masse supplémentaire lors de la stabilisation en température).

Les différences principales entre les trois mesures sont visibles dès l'étape à température ambiante. La mesure avec vide préalable conduit à un artefact au niveau de la perte de la perte de masse et la mesure à l'air ambiant ne permet pas d'avoir une idée sur la quantité d'eau capable pouvant être éliminée facilement. Au final, le protocole qui nous a donc semblé le plus représentatif est celui réalisé sous azote.

La température de 460 K conduisant à la décomposition du produit, nous avons décidé de réaliser tous les traitements thermiques jusqu'à 420 K.

Annexe 5 : Exemples d'applications de la mise en œuvre de milieu supercritique pour l'élaboration de matériaux

Les fluides supercritiques peuvent jouer le rôle de milieu réactionnel : en ajustant ses propriétés physico-chimiques, il est alors possible de contrôler les réactions chimiques. Cette approche est largement étudiée pour l'élaboration de nombreux matériaux (métaux, oxydes, nitrures, composites) obtenus par des processus de germination/croissance, avec des compositions, des tailles (du nanomètre au micromètre) et des morphologies diverses. Le principe consiste à solubiliser un précurseur dans un milieu supercritique afin de réaliser une réaction chimique. La maîtrise des propriétés thermodynamiques du fluide et de la cinétique de la réaction chimique permet de contrôler les caractéristiques des matériaux élaborés.

Divers types de réaction peuvent être réalisés tels que :

- les réactions hydrothermales avec un mécanisme en deux étapes : hydrolyse puis déshydratation d'un précurseur métallique. La mise en œuvre de cette réaction conduit principalement à la formation d'oxydes[1], tels $LiCoO_2$[2], Fe_3O_4[3], TiO_2[4]… ;
- les réactions de type sol-gel[5] combinant une étape d'hydrolyse puis de condensation, utilisées principalement pour l'élaboration des oxydes TiO_2, SiO_2 ou ZrO_2 [6,7] ;
- les réactions de thermolyse qui consistent en la décomposition thermique d'un précurseur métallique, et permettent d'obtenir des métaux (Cu,[8] Ge,[9]..), des oxydes ($BaTiO_3$,[10] Cu_2O,[8]…) ou des nitrures (Cu_3N, Ni_3N,…)[11] ;
- les réactions d'oxydo-réduction de sels ou de précurseurs métalliques solubilisés dans un fluide supercritique par un réducteur (généralement l'hydrogène), conduisent à la formation de métaux (Ag, Pd,[12] Cu,[13] Pt, Ir,[14]…) de sulfures (CdS,[15] ZnS[16]) ou de nanotubes de carbone[17] ;
- les réactions de polymérisation peuvent également être réalisées en milieu CO_2 supercritique en adaptant les monomères, les initiateurs et les tensioactifs. Différents polymères tels le polystyrène (PS),[18] la polyvinylpyrrolidone (PVP),[19] le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)[20]….ont déjà été obtenus par cette méthode.

* La synthèse de nanomatériaux par transformation chimique en milieu supercritique a également été utilisée pour modifier les surfaces de matériaux pré-existants par déposition de films (métalliques, composites ou organiques) ou de nanoparticules (nanoparticules supportées) sur des substrats de morphologie et de tailles diverses. Le principe consiste à solubiliser un précurseur dans un milieu supercritique contenant le substrat. La transformation chimique du précurseur est suivie *in situ* par la déposition de l'enrobant (métal, oxydes, nitrures, composites, etc.,) à la surface du matériau à modifier.

* Les dépôts de film à la surface de substrats ou de particules sont souvent formés par décomposition d'un précurseur chimique en milieu supercritique contenant substrat et précurseur. Dans certains cas, le substrat est préalablement chauffé pour favoriser la décomposition thermique du précurseur, entraînant la formation d'un film. L'hydrogène, souvent utilisé comme agent réducteur, permet d'accélérer la cinétique de déposition et d'obtenir un film d'une plus grande pureté (Figure 1.a). Avec ce procédé, des films d'or,[21] d'argent,[22] de nickel, de cobalt,[23] de platine[24] ou de palladium[25] ont été déposés sur des substrats de silicium (Figure 1.a et b) ou de polymères organiques (poly-(tétrafluoroéthylène), polyimide Kapton).[26] Les films de cuivre, particulièrement intéressants pour la fabrication de circuits imprimés ont souvent été étudiés (Figure 1.c). La réalisation de ces

dépôts en milieu supercritique permet d'une part de pouvoir travailler à des températures plus basses qu'avec les méthodes conventionnelles, et d'autre part de remplir des sillons tracés sur des substrats de différentes natures.[27]

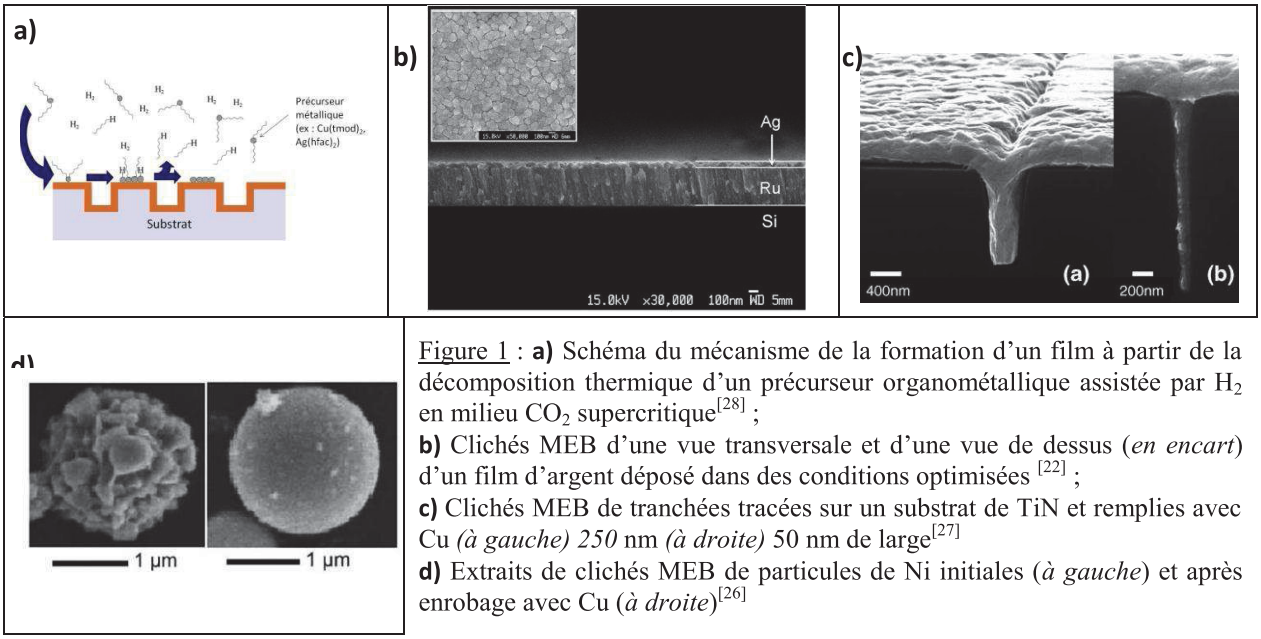


Figure 1 : **a)** Schéma du mécanisme de la formation d'un film à partir de la décomposition thermique d'un précurseur organométallique assistée par H_2 en milieu CO_2 supercritique[28] ;
b) Clichés MEB d'une vue transversale et d'une vue de dessus (*en encart*) d'un film d'argent déposé dans des conditions optimisées [22] ;
c) Clichés MEB de tranchées tracées sur un substrat de TiN et remplies avec Cu *(à gauche) 250* nm *(à droite)* 50 nm de large[27]
d) Extraits de clichés MEB de particules de Ni initiales (*à gauche*) et après enrobage avec Cu (*à droite*)[26]

* La réduction de précurseurs en milieu supercritique peut également être adaptée pour le dépôt de films métalliques à la surface de particules (Figure 1.d). En utilisant la thermolyse de précurseur de cuivre dans un milieu CO_2/éthanol contenant des particules de cœur, des particules d'architecture nickel/cuivre (Ni@Cu) et samarium cobalt/cuivre ($SmCo_5$@Cu) ont été synthétisées pour des températures allant de 180 à 220°C à 15 MPa.[29] En mettant en œuvre la voie hydrothermale (eau supercritique), parfois en plusieurs étapes, il a été décrit l'obtention de différents oxydes enrobés par des métaux comme par exemple des particules d'oxyde de fer enrobées par du nickel (Fe_3O_4@Ni), ou des nanoparticules de ZnO enrobées par TiO_2 (ZnO@TiO_2).

* Le même procédé (réduction d'un précurseur métallique en milieu supercritique) a également été mis à profit pour décorer des substrats de morphologie et de natures diverses.[30] A titre d'illustration, la Figure 2 donne quelques exemples d'applications sur des particules inorganiques,[31] des polymères organiques,[32] des nanotubes de carbone,[33]….

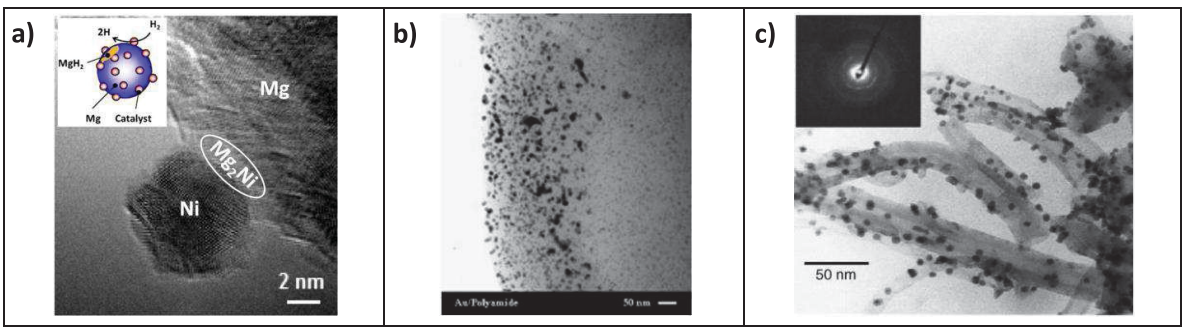


Figure 2 : **a)** Cliché MET-HR des interfaces entre les cristaux de Mg et les nanoparticules de Ni[31] ; **b)** Cliché MET montrant les nanoparticules d'or imprégnés dans le polyamide avec un effet de gradient assez marqué[32] ; **c)** Cliché MET de nanotubes de carbone décorés avec des nanoparticules de Pd (*en encart* : Cliché de diffraction des électrons en aire sélectionnée, les cercles brillants avec les tâches lumineuses montrent la nature cristalline de la nanoparticule)[33]

D'un point de vue plus appliqué, la nanostructuration de matériaux tel le dépôt de particules de Ni ou de Pd à la surface des poudres de MgH_2 donne des résultats très prometteurs en termes de cyclabilité pour l'adsorption et donc le stockage d'hydrogène. De même, des particules métalliques (Au,[32] Pt, Ag..) ont pu être déposées sur des polymères organiques (tels le poly(tétrafluoroéthylène), le polyamide,…) pour conduire à des nanocomposites métal/polymère.

Bibliographie

[1] K. Byrappa, T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2007**, *53*, 117
[2] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res*., **2000**, *39*, 4901-4907
[3] A. Cabanas, M. Poliakoff, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1408-1416
[4] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, *J. Am. Ceramic Soc*., **1992**, *75*, 1019-1023
[5] R. Sui, P. Charpentier, *Chem. Rev*., **2012**, *112*, 3057-3082
[6] Z. Wu, Y. Zhao, D. Liu, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2004**, *68*, 127-132
[7] R. Sui, A. Rizkalla, P. Charpentier, *Langmuir*, **2006**, *22*, 4390-4396
[8] V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, *High Pessure Res*., **2000**, *12*, 958-965
[9] X. Lu, B. A. Korgel, K. P. Johnston, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, S389-S394
[10] H. Reverón, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, C. Elissalde, M. Maglione, F. Cansell, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 1137-1143
[11] S. Desmoulins-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, F. Weill, S. Gorsse, J. Etourneau, F. Cansell, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 228-232
[12] A. Kameo, T. Yoshimura, K. Esumi, *Colloids Surf. A*, **2003**, *215*, 181-189
[13] C. Kitchens, C. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *20*, 7078-7082
[14] P. S. Shah, S. Husain, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B*., **2001**, 105, 9433-9440
[15] J. D. Holmes, P. A. Bhargava, B. A. Korgel, K. P. Johnston, *Langmuir*, **1999**, *15*, 6613-6615
[16] H. Ohde, M. Ohde, F. Bailey, Hakwon, Kim, C. M. Wai, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 721-724
[17] D. C. Lee, F. V. Mikulec, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4951-4957
[18] H. Shiho, J. M. Desimone, *J. Polymer Sci. Part A : Polymer Chem*., **2000**, *38*, 1146-1153
[19] T. Carson, J. Lizotte, J. M. Desimone, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 1917-1920
[20] P. Christian, S. M. Howdle, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 237-239
[21] A. Cabanas, D. Long, J. Watkins, *Chem. Mater*., **2004**, *16*, 2028-2033
[22] B. Zhao, T. Momose, T. Ohkubo, Y. Shimogaki, *Microelect. Eng*., **2008**, 85, 675-681
[23] E. Hunde, J. Watkins, *Chem. Mater*., **2004**, *16*, 49-503
[24] J. Watkins, J. Blackburn, T. MacCarthy, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 213-215
[25] J. Blackburn, D. Long, J. Watkins, *Chem. Mater*., **2000**, *17(3)*, 2625-2631
[26] A. O'Neil, J. J. Watkins, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2005**, 30, 967
[27] E. Kondoh, K. Shigama, *Thin Solid Films*, **2005**, *491*, 228-234
[28] Y. Zong, J. Watkins, *Chem. Mater*., **2005**, *17(3)*, 560-565
[29] V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39,* 4714-4719
[30] Y. Zhang, C. Erkey, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *38*, 252-267
[31] C. Aymonier, A. Denis, Y. Roig, M. Iturbe, E. Sellier, S. Marre, F. Cansell, J. L. Bobet, *J. Supercrit. Fluids*, **2010**, *53*, 102-107
[32] B. Wong, S. Yoda, S. M. Howdle, *J. Supercrit. Fluids*, **2007**, *42*, 282-287
[33] X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, M. H. Engelhard, Y. Wang, C. M. Wai, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 908-913