



**HAL**  
open science

# Molecular nanomagnets and molecular switches – towards piezo-switchable systems

Yanling Li

► **To cite this version:**

Yanling Li. Molecular nanomagnets and molecular switches – towards piezo-switchable systems. Chimie. Sorbonne université, 2022. tel-04532625

**HAL Id: tel-04532625**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04532625>**

Submitted on 5 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation Diploma to Supervise Researches in  
Chemistry

**Molecular nanomagnets and  
molecular switches  
– towards piezo-switchable  
systems**

Yanling Li

Research Engineer of CNRS

Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232

*8<sup>th</sup> September 2022*

**Reporters**

- Prof. Ana Gaspar (Univ. Valence Spain)
- Prof. Olivier Cador (Univ. Rennes 1)
- Dr. Jean-Pascal Sutter (LCC, Toulouse)

**Jury members**

- Prof. Stephane Carniato (SU, Paris)
- Prof. Rodrigue Lescouëzec (SU Paris)

## Table des matières

<b>Notice administrative.....</b>	<b>2</b>
I. <i>Curriculum Vitae</i> .....	3
Diplômes.....	3
Expériences professionnelles.....	3
Formations continues récentes.....	4
Domaines de recherche actuels.....	5
Collaborations depuis 2014.....	5
Participation à des projets financés.....	5
II. <i>Encadrements et formation par la recherche</i> .....	6
Co-encadrement de doctorant.....	6
Encadrement informel de doctorants et de post-doctorants.....	6
III. <i>Responsabilités techniques et administratives et activité d'intérêt général</i> .....	7
Plateforme de Mesures Physiques à Basse Température (MPBT).....	7
Réseau National de Magnétométrie.....	8
Comité National de la Recherche Scientifique (CoNRS).....	8
Commission des personnels ITA et IATOS de l'IPCM.....	8
IV. <i>Production scientifique</i> .....	8
Liste des publications dans les revues à comité de lecture.....	8
Communications orales depuis 2016.....	13
Communications par affiches.....	14
<b>Mémoire scientifique.....</b>	<b>15</b>
V. <i>Travaux de recherche</i> .....	16
V-1. Abréviations.....	16
V-2. Résumé de mon parcours scientifique.....	17
V-3. Nano-aimants moléculaires (SMM) et mono-ioniques (SIM).....	19
V-4. Travaux sur les composés à transition de spin à base de Fe <sup>II</sup> .....	29
V-5. Travaux sur les carrés Fe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> – systèmes bistables à transfert de charge.....	37
V-6. Bilan.....	55
VI. <i>Projet de recherche</i> .....	57
VI-1. L'analyse de la liaison H impliquant le groupe CN terminal de Fe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> .....	57
VI-2. L'étude de pression des composés cubiques Fe <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> .....	60
VI-3. L'étude de pression sur la transition ETCST photo-induite des carrés Fe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> .....	61
VI-3. Conclusion.....	62
VII. <i>Bibliographie</i> .....	<b>63</b>

## **Notice administrative**

## I. Curriculum vitae

### Yanling LI

Née le 29 septembre 1962 à Henan, Chine

Nationalité française

Mariée 3 enfants

### Adresse personnelle

11, rue du Picuré

91330 Yerres

Tél : 06 20 89 95 84

### Adresse professionnelle

Couloir 33-43, Bureau 506

UMR 8232 IPCM case 252

4, place Jussieu 75252 Paris

Tél : 01 44 27 30 33

@: yanling.li@sorbonne-universite.fr

Orcid : 0000-0002-9581-7608

### Compétences

Magnétométrie, Spectrométrie RPE

Mathematica®, Matériaux magnétiques moléculaires,

Commutateurs moléculaires, Pression hydrostatique

Bilingue Français-Chinois, Anglais, niveau B2.

## FORMATION ET DIPLÔMES:

---

**1987 : Doctorat de l'Université Louis Pasteur** obtenu le 7 juillet 1987.

Directeur de thèse : Dr. J.C. Galin (Institut Charles Sadron, UPR 22, CNRS)

Titre : Polymères zwitterioniques: synthèse, propriétés en solution et en masse

**1984 : DEA en physico-chimie macromoléculaire.**

Institut Charles Sadron, UPR 22, CNRS

Titre : Synthèse et caractérisation des copolymères statistiques de sulphonatopropylbétaine et d'acrylate d'éthyle.

**1982 : Licence de chimie.**

Institut de Technologie de Beijing, Chine

## EXPERIENCES PROFESSIONNELLES :

---

### Depuis 2012

Ingénieure de recherche de 2<sup>e</sup> classe (2012-2017) puis de 1<sup>er</sup> classe (depuis 2018) en caractérisation de matériaux, CNRS.

Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), CNRS, UMR 8232.

Equipe de Recherche en Matériaux Moléculaires et Spectroscopies (ERMMES).

Co-Responsable scientifique (2012-2020) puis technique (depuis 2020) pour la chimie de la plateforme SU (commune aux UFR de Physique et UFR de Chimie), Mesures Physiques à Basse Température (MPBT).

### 2009-2012

Ingénieure d'étude en caractérisation de matériaux, CNRS.

Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), CNRS, UMR 8232.

Equipe de Recherche en Matériaux Moléculaires et Spectroscopies (ERMMES).

Responsable du service commun de mesures magnétiques (2009-2010) et responsable technique de MPBT (2011-2012).

#### **2005 – 2008**

Ingénieure d'étude de 2<sup>e</sup> puis de 1<sup>ère</sup> classe en caractérisation de matériaux, CNRS.

Laboratoire de chimie inorganique des matériaux moléculaires (CIM2), UMR 7201.

Responsable du service commun de mesures magnétiques (2009-2010).

#### **2001 – 2004**

Ingénieure d'étude de 2<sup>e</sup> classe en caractérisation de matériaux, CNRS.

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590, CNRS.

Responsable risques chimiques au sein de la commission d'hygiène et sécurité.

#### **1997 – 2001**

Ingénieure d'étude de 2<sup>e</sup> classe en chimie analytique.

Gestion des Ressources naturelles et énergétiques (G2R) UMR 7566.

Responsable d'un parc analytique de GC-MS et HPLC.

#### **1992 – 1997**

Ingénieure d'étude de 2<sup>e</sup> classe documentaliste, CNRS.

Institut National de l'Information Scientifique et Technique (INIST), UAR76, CNRS.

#### **1988 – 1990**

Stage postdoctoral.

École d'application des hauts polymères, Strasbourg.

Sujet: Renforcement du PDMS par charges organiques -- mise au point d'un RPI (Réseaux Polymères Interpénétrés) extrudable

#### **1987– 1988**

Stage postdoctoral.

Rhône-Poulenc Chimie, 69270 Rochetaillée Sur Saône.

Sujet: Gélification contrôlée de méthylol-acrylamide à températures élevées.

#### **FORMATIONS CONTINUES RECENTES**

---

- ANF (Action Nationale de Formation) du CNRS, les 2 – 4 juin 2019, Nancy.
- Communication scientifique orale, les 9-12, octobre 2020.
- Parcours « Anglais professionnel » modalité hybride, niveau de B2 avancé, 11 janvier – 12, mai 2021, 36h.
- SST recyclage (28, janvier 2021).

## DOMAINES DE RECHERCHES ACTUELS

---

Caractérisation des matériaux magnétiques moléculaires par magnétométrie et par spectroscopie de résonance électronique (RPE) ; Matériaux moléculaires commutables ; Mesures magnétiques sous irradiation et sous pression ; développement des méthodes de mesures spécifiques en magnétométrie ; ajustement des données magnétiques et simulation des données de RPE, Programmation en Mathematica®.

## COLLABORATIONS (publications depuis 2014)

---

### A L'IPCM

- Prof. R. Lescouëzec, équipe ERMMES, 16 publications.
- Dr. Y. Journaux, équipe ERMMES, 4 publications.
- Dr. L. Lisnard, équipe ERMMES, 3 publications.
- Dr. B. Fleury, équipe ERMMES, 1 publication.
- Prof. A. Proust, équipe E-POM, 2 publications.

### En France

- Dr. Th. Coradin, LCMCP, UMR7574, Sorbonne université, 2 publications.
- Dr. Y. Le Godec, L'IMPMC, UMR 7579, Sorbonne université, 2 publications.
- Dr. J. Von Bardeleben, l'INSP, UMR, Sorbonne université, 3 publications.
- Prof. K. Boukhéddaden, GEMac, UVSQ (1 publication).
- Dr. M. Deutch, CRM2, UMR 7036, Nancy (depuis 2021).
- Dr. G. Molnar, D. Paliwoda et A. Bousseksou, LCC UPR (depuis 2021).

### A l'étranger

- Prof. E. Colacio, Département de chimie, Université de Grenade, Espagne, depuis 2020,
- Prof. M. Julve, Université de Valence, Espagne, 2 publications et 1 en révision.
- Dr. M. G. Alexandru, Institut de chimie physique « Llie Murgulescu », Académie Roumaine.

## II. Participation à des projets financés

**2021** : Projet ANR générique (Coordinateur: **R. Lescouëzec**), "Electronically active thin-film for new concept of Nano-devices (CUBIC)".

**2019** : Projet Synchrotron Soleil 2019 (Responsable, **Y. Li**), "Deciphering spin-interconversion of a molecular switch by X-ray diffraction on single crystal at variable pressures and temperatures".

**2016** : Projet ANR générique (Coordinateur: **B. Fleury**), "Orientation of molecular spins in colloidal quantum dots: toward Hybrid Spin-Photonics".

**2015** : Projet COFECUB (Coordinateur: **Y. Journaux**), « Matériaux Magnétiques Moléculaires » .

**2014** : Projet ANR générique (Coordinateur: **R. Lescouëzec**), « Molecular Materials for Mg Batteries »

**2012** : Projet IR CNRS Renard (Responsable **Y. Li**), « Matériaux magnétiques moléculaires étudiés par la spectroscopie RPE ».

### III. Encadrements et formation par la recherche

#### Co-encadrement de doctorant

**2019 – 2022** : Buqin Xu, doctorante en thèse ED 406, co-encadrée avec le prof. Lescouëzec (50%).

Sujet de thèse : Cyanide-bridged  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  squares as molecular switches : Pressure- and thermally-activated bistability.

#### Encadrement informel des doctorants et d'un post-doctorant

**2018 – 2021** : Jana Glatz, doctorante en thèse ED 406, co-encadrée par le prof. R. Lescouëzec et Dr. A. Flambard. Soutenu le 11 janvier 2021.

Titre de thèse : Molecular Cubic Switches – A study of cyanide bridged cubic complexes showing multiples accessible electronic state.

Travaux encadrés : Relaxation magnétique en solution - mise au point d'une méthode de mesures magnétiques des échantillons magnétiquement dilués.

**2016 – 2019** : Amina Benchohra, doctorante en thèse ED 406 co-encadrée par le prof. R. Lescouëzec et Dr. D. Kreher. Soutenu le 6 février 2019.

Titre de thèse : Magnetic Molecular Switches : From their synthesis to their integration into hybrid (nano)materials.

Travaux encadrés : Mesures magnétiques et RPE à l'état solide et en solution - mise au point d'une méthode de mesures magnétiques à haute température ( $T = 300 - 510 \text{ K}$ ).

**2015 – 2017** : Juan Ramon Jimenez-Gallego, doctorant en thèse ED 406, encadré par le prof. R. Lescouëzec. Soutenu le 1 décembre 2017.

Titre de thèse : Soluble Cyanide-bridged Cubes-Structures, (photo)magnetism and redox behaviour.

Travaux encadrés : Mesures magnétiques et RPE à l'état solide et en solution, et simulation numérique des spectres par Easyspin. Etude des SIMs (Single-ion Magnets) par mesures magnétiques en courant alternatif (AC). Elaboration d'un programme en Mathematica® en vue des traitements des données magnétiques AC (Collaboration : Y. Journaux). L'ajustement des données magnétique par PHI.

**2011 – 2015** : Delphine Garnier, doctorante en thèse co-encadrée par prof. R. Lescouëzec et par Prof. F. Breher de l'Institut of Inorganic Chemistry of KIT (Karlsruhe, Germany) Soutenu le 1 décembre 2015.

Titre de thèse : Open-shell Coordination Compounds based on Cyanide and Scorpionate Ligands.

Travaux encadrés : Mesures magnétiques et RPE, simulation numérique des spectres RPE.

**2010 – 2013** : Abhishake Mondal, doctorant en thèse ED 406, encadré par prof. R. Lescouëzec, et Dr. L. Lisnard.



Titre de thèse : Switchable Molecular Magnetic Materials. Soutenu le 11 juillet 2013.

Travaux encadrés : Mesures magnétiques et RPE. Mise en place du dispositif de mesures magnétiques sous irradiation à la plateforme MPBT.

**2013 – 2016** : Siddhartha De, doctorant en thèse ED 406, encadré par prof. R. Lescouëzec et Dr. A. Flambard.

Titre de thèse : NMR spectroscopy as a tool for studying molecular magnetic materials. Soutenu le 11 janvier 2016

Travaux encadrés : Mesures magnétiques et RPE à l'état solide et en solution. Simulation numérique des spectres RPE. Extraction des paramètres thermodynamiques de la transition de spin par l'ajustement des données magnétiques (Programme Mathematica®).

**2019 – 2020** : Q. P. Xuan, post-doctorant encadré par prof. Lescouëzec et Dr. D. Dambournet.

Sujet : Matériaux moléculaires comme cathodes pour batteries à ions multivalents.

Travaux encadrés : Mesures magnétiques des cubes FeCo connectés en réseaux.

**2018 – 2019** : A. Harbi, doctorant de thèse marocain co-encadrée par prof M. Moutabbid (Université de Casablanca) et par Dr. Y. Le Godec (IMPMC, Sorbonne Université).

Travaux encadrés : mesures magnétiques des nouveaux double-perovskites et interprétation des données magnétiques.

**2021**: C. Reynaud, doctorant de thèse ED397 co-encadré par Dr. G. Costentin et de Dr. C. Thomas, LRS, UMR 7197

Sujet de thèse : Approche moléculaire de la synthèse et du mode de fonctionnement d'ecocatalyseurs de type hydroxyapatite au cobalt : application à l'activation sélective de la liaison C-H des alcanes légers

Travaux encadrés : Mesures magnétiques des hydroxyapatites dopés au Cobalt.

## **VI. Responsabilités techniques, administratives et activités d'intérêt général**

**2005 – 2010** : Responsable du service de mesures magnétiques. Prise en charge des déménagements successifs de la plateforme dont, un au campus de Boucicaut (Paris 15) entre 2007 – 2010.

**2011 – présent** : Responsable technique ou scientifique (chimie) de la plateforme SU, MPBT.

- Formation des utilisateurs, maintenance des magnétomètres, mise au point des méthodes de mesures.
- Proposition d'acquisition et demande des financements.
- Participation à l'organisation de la journée scientifique (2017).
- Participation à la rédaction du projet de Sésame IDF (2020).

**2014 – présent** : Membre du réseau national de magnétométrie (<https://magnetometrie.cnrs.fr/>).

- Participation à la création du réseau national de magnétométrie en 2014. Accueil des trois ateliers nationaux du réseau sur le campus Jussieu (2015, 2016 et 2018).
- Intervenante et stagiaire à l'ANF organisé par le réseau (2019, Nancy).
- Membre scientifique de l'école thématique « Magnétométrie » (20 octobre 2021 Caen).

**2008 – 2016** : Membre élue C au CoNRS, section 14.

- Membre experte des comités de visite pour l'évaluation de dix laboratoires du CNRS, organisation des entretiens avec les personnels ITA-IATOS.
- Membre de 22 concours externes et internes du CNRS.
- Participation aux sessions printemps et automne de la section 14 au CoNRS.

**2008 – présent**: Membre de la commission des personnels et agent SST à l'IPCM

- Participation à l'organisation des entretiens des personnels de l'IPCM.
- Participation à la formation de SST-recyclage tous les deux ans.

## V. Production scientifique

### Liste des publications dans des revues avec comités de lecture

- (57) Q. P. Xuan, G. Jana, A. Benchohra, J. R. Jiménez, R. Plamont, A. Flambard, **Y. Li**, L. Lisnard, D. Dambournet, O. Borkiewicz, M. L. Boillot, L. Catala, A. Tissot, R. Lescouëzec, Building responsive materials by assembling {Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>} switchable molecular cubes, *Journal of Materials Chemistry C*, vol 9(28), p 8882-8890, **2021**.
- (56) P.P Mudoi, A. Choudhury, YL. Li, R. Lescouëzec, R. Marimuthu, N Gogoi, Observation of protonation-induced spin state switching in a cyanido-bridged {Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>} molecular square. *Inorganic Chemistry*, Vol 60 (23), p17705-17714, **2021**.
- (55) J-R. Jiménez, B. Xu, H. El Said, **Y Li**,\* J. von Bardeleben, L-M. Chamoreau, R. Lescouëzec, S. Shova, D. Visinescu, M-G. Alexandru,\* J. Cano and Miguel Julve\*, Field-induced Single Ion Magnet behaviour in discrete and one-dimensional complexes containing the bis(1-methylimidazol-2-yl)ketone]-containing cobalt(II) building units, *Dalton Transaction*, Vol 50 (44), p 16353-16363, **2021**.
- (54) A. Benchohra, **Y. Li**, L. - M. Chamoreau, B. Baptiste, E. Elkaïm, N. Guillou, D. Kreher, et R. Lescouëzec, « The Atypical Hysteresis of [Fe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Tp)<sub>2</sub>]: Overlay of Spin-Crossovers and Symmetry-Breaking Phase Transition », *Angewandte Chemie*, vol. 133, n° 16, p. 8885-8889, **2021**.
- (53) Harbi, Y. L. Godec, **Y. Li**, H. Moutaabbid, S. Benmokhtar, et M. Moutaabbid, Experimental and theoretical investigation of the electronic, magnetic, and optical properties of a new oxyphosphate, Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>TiO(PO<sub>4</sub>), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 148, p. 109633, **2021**.
- (52) A, Li, L. - M. Chamoreau, B. Baptiste, **Y. Li**, Y. Journaux, et L. Lisnard, Solvothermal synthesis, structure and magnetic properties of heterometallic coordination polymers based on a phenolato-oxamato co-bidentate-tridentate ligand , *Dalton Transactions*, vol. 50, n° 2, p. 681-688, **2021**.

- (51) A. Li, J. Forté, **Y. Li**, Y. Journaux, et L. Lisnard, « Synthesis, structure and magnetic properties of an oxamate-based 1D coordination polymer built on pentametallic links », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 521, p. 120320, **2021**.
- (50) Q. P. Xuan, J. Glatz, A. Benchohra, J. - R. Jiménez, R. Plamont, L. - M. Chamoreau, A. Flambard, **Y. Li**, L. Lisnard, D. Dambournet, O. J. Borkiewicz, M. - L. Boillot, L. Catala, A. Tissot, et R. Lescouëzec, Building responsive materials by assembling {Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>} switchable molecular cubes , *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9, n° 28, p. 8882-8890, **2021**.
- (49) S. Kamilya, S. Ghosh, **Y. Li**, P. Dechambenoit, M. Rouzières, R. Lescouëzec, S. Mehta, et A. Mondal, Two-Step Thermo-induced Metal-to-Metal Electron Transfer and ON/OFF Photoswitching in a Molecular [Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>] Square Complex, *Inorganic Chemistry*, vol. 59, n° 17, p. 11879-11888, **2020**.
- (48) A. Li, **Y. Li**, L. - M. Chamoreau, C. Desmarests, L. Lisnard, et Y. Journaux, A Bis-Polydentate Oxamate-Based Achiral Ligand That Can Stabilize a Macrocyclic Mixed Valence Compound or Induce a 1D Helical Chain, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2020, n° 34, p. 3311-3319, **2020**.
- (47) **Y. Li\***, A. Benchohra, B. Xu, B. Baptiste, K. Béneut, P. Parisiades, L. Delbes, A. Soyer, K. Boukheddaden, et R. Lescouëzec\*, Pressure-Induced Conversion of a Paramagnetic FeCo Complex into a Molecular Magnetic Switch with Tuneable Hysteresis, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, n° 39, p. 17272-17276, **2020**.
- (46) Y. Shi, **Y. Li**, et T. Coradin, Magnetically-oriented type I collagen-SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rods composite hydrogels tuning skin cell growth », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 185, p. 110597, **2020**.
- (45) D. Garnier, A. Mondal, **Y. Li**, P. Herson, L. - M. Chamoreau, L. Toupet, M. Buron Le Cointe, E. M. B. Moos, F. Breher, et R. Lescouëzec, «Tetranuclear [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>]<sup>2+</sup> molecular switches: [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(N-)<sub>2</sub>] spin-crossover complexes containing [Fe<sup>III</sup>(Tp)(CN)<sub>3</sub>]- metalloligands as N-donor, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 22, n° 6-7, p. 516-524, **2019**.
- (44) A. Harbi, H. Moutaabbid, **Y. Li**, C. Renero-Lecuna, M. Fialin, Y. Le Godec, S. Benmokhtar, et M. Moutaabbid, The effect of cation disorder on magnetic properties of new double perovskites La<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>MnO<sub>6</sub> (x = 0.2–0.8), *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 778, p. 105-114, **2019**.
- (43) T. F. C. Cruz, C. A. Figueira, J. C. Waerenborgh, L. C. J. Pereira, **Y. Li**, R. Lescouëzec, et P. T. Gomes, Synthesis, characterization and magnetism of homoleptic bis(5-aryl-2-iminopyrrolyl) complexes of iron(II) and cobalt(II), *Polyhedron*, vol. 152, p. 179-187, **2018**.
- (42) S. De, L. - M. Chamoreau, H. El Said, **Y. Li**, A. Flambard, M. - L. Boillot, S. Tewary, G. Rajaraman, et R. Lescouëzec, Thermally-Induced Spin Crossover and LIESST Effect in the Neutral [Fe<sup>II</sup>(<sup>Me</sup>bik)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>] Complexes: Variable-Temperature Structural, Magnetic, and Optical Studies (X = S, Se; <sup>Me</sup>bik = bis(1-methylimidazol-2-yl)ketone), *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, **2018**.
- (41) S. De, S. Tewary, D. Garnier, **Y. Li**, G. Gontard, L. Lisnard, A. Flambard, F. Breher, M. - L.

Boillot, G. Rajaraman, et R. Lescouëzec, Solution and Solid-State Study of the Spin-Crossover  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{R-bik})_3](\text{BF}_4)_2$  Complexes (R = Me, Et, Vinyl), *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, n° 3-4, p. 414-428, **2018**.

(40) Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, **Y. Li**, L. Lisnard, P. Yu, H. Stumpf, et C. L. M. Pereira, Design of Magnetic Coordination Polymers Built from Polyoxalamide Ligands: A Thirty Year Story, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, n° 3-4, p. 228-247, **2018**.

(39) R. Plamont, J. Tami, J. - R. Jimenez, A. Benchohra, O. Khaled, G. Gontard, **Y. Li**, et R. Lescouëzec, « A soluble cyanide-bridged  $\{\text{Fe}_4\text{Ni}_4\}$  box encapsulating a  $\text{Cs}^+$  ion: synthesis, structure and electronic properties », *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 71, n° 5, p. 601-614, **2018**.

(38) T. Zhang, A. Solé-Daura, S. Hostachy, S. Blanchard, C. Paris, **Y. Li**, J. J. Carbó, J. M. Poblet, A. Proust, et G. Guillemot, « Modeling the Oxygen Vacancy at a Molecular Vanadium(III) Silica-Supported Catalyst », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 44, p. 14903-14914, **2018**.

(37) J. R. Jiménez, M. Tricoire, D. Garnier, L. - M. Chamoreau, J. von Bardeleben, Y. Journaux, **Y. Li**, et R. Lescouëzec, « A new  $\{\text{Fe}_4\text{Co}_4\}$  soluble switchable nanomagnet encapsulating  $\text{Cs}^+$ : enhancing the stability and redox flexibility and tuning the photomagnetic effect. », *Dalton Transactions*, vol. 46, n° 44, p. 15549–15557, **2017**.

(36) K. Shankar, A. Mondal, **Y. Li**, Y. Journaux, et J. B. Baruah, Hydroxide-Bridged Mixed-Valence Tetranuclear Cobalt 4-Nitrophenol Inclusion Complex Showing Single Molecule Magnet Property, *ChemistrySelect*, vol. 2, n° 26, p. 7792-7798, **2017**.

(35) S. De, J.R. Jiménez, **Y. Li**, L. - M. Chamoreau, A. Flambard, Y. Journaux, A. Bousseksou, et R. Lescouëzec, One synthesis: two redox states. Temperature-oriented crystallization of a charge transfer  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$  square complex in a  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}\}_2$  diamagnetic or  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}_2$  paramagnetic state, *RSC Advances*, vol. 6, n° 21, p. 17456-17459, **2016**.

(34) D. Garnier, J. - R. Jiménez, **Y. Li**, J. von Bardeleben, Y. Journaux, T. Augenstein, E. M. B. Moos, M. T. Gamer, F. Breher, et R. Lescouëzec, «  $\text{K}^+\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4[\text{Co}^{\text{III}}(\text{pzTp})]_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pzTp})]\}$ : a neutral soluble model complex of photomagnetic Prussian blue analogues », *Chemical Science*, vol. 7, n° 8, p. 4825-4831, **2016**.

(33) A. Paquirissamy, A. R. Ruyack, A. Mondal, **Y. Li**, R. Lescouëzec, C. Chanéac, et B. Fleury, Versatile nano-platforms for hybrid systems: expressing spin-transition behavior on nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, n° 14, p. 3350-3355, **2015**.

(32) Y. Wang, P. - A. Deyris, T. Caneque, F. Blanchard, **Y. Li**, F. Bigi, R. Maggi, S. Blanchard, G. Maestri, et M. Malacria, A Simple Synthesis of Triangular All-Metal Aromatics Allowing Access to Isolobal All-Metal Heteroaromatics, *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, n° 35, p. 12271-12274, **2015**.

(31) H. Yang, S. Masse, M. Rouelle, E. Aubry, **Y. Li**, C. Roux, Y. Journaux, L. Li, et T. Coradin,

Magnetically recoverable iron oxide–hydroxyapatite nanocomposites for lead removal, *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, n° 4, p. 1173-1182, **2015**.

(30) M. Castellano, W. P. Barros, A. Acosta, M. Julve, F. Lloret, **Y. Li**, Y. Journaux, G. De Munno, D. Armentano, R. Ruiz-Garcia, et J. Cano, Dicopper(II) Anthraquinophanes as Multielectron Reservoirs for Oxidation and Reduction: A Joint Experimental and Theoretical Study, *Chemistry – A European Journal*, vol. 20, n° 43, p. 13965-13975, **2014**.

(29) A. Mondal, **Y. Li**, L. - M. Chamoreau, M. Seuleiman, L. Rechignat, A. Bousseksou, M. - L. Boillot, et R. Lescouëzec, Photo- and thermo-induced spin crossover in a cyanide-bridged  $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\}$  rhombus molecule, *Chemical Communications*, vol. 50, n° 22, p. 2893-2895, **2014**.

(28) R. Tirfoin, L. - M. Chamoreau, **Y. Li**, B. Fleury, L. Lisnard, et Y. Journaux, Synthesis, structure and magnetic properties of phenylhydroxamate-based coordination clusters, *Dalton Transactions*, vol. 43, n° 44, p. 16805-16817, **2014**.

(27) A. - R. Tomsa, **Y. Li**, S. Blanchard, P. Herson, K. Boubekeur, P. Gouzerh, et A. Proust, Oxo-Centered Trinuclear Chromium(III) Complexes with Both Carboxylate and Amidoximate Ligands, *Journal of Cluster Science*, vol. 25, n° 3, p. 825-838, **2014**.

(26) Mondal, A., **Li, Y.**, Seuleiman, M., Julve, M., Toupet, L., Buron-Le Cointe, M., Lescouezec, R. On/Off Photoswitching in a Cyanide-Bridged  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$  Magnetic Molecular Square, *J. of American Chemical Society*. Vol. 135, n°5, p. 1653-6, **2013**. DOI: 10.1021/ja3087467.

(25) A. Mondal, L.-M. Chamoreau, **Y. Li**, Y. Journaux, M. Seuleiman, R. Lescouezec, W-Co Discrete Complex Exhibiting Photo- and Thermo-Induced Magnetisation, *Chemistry -a European J.*, vol. 19, n° 24, p.7682-5, **2013**. DOI: 10.1002/chem.201300661.

(24) M. Gruselle, **Y. Li**, N. Ovanesyan, V. Makhaev, G. Shilov, F. Mushenok, C. Train, Aldoshin, (S)-(-)-(2-MeBu)N(Pr)<sub>2</sub>MeI Salt as Template in the Enantioselective Synthesis of the Enantiopure Two-dimensional (S)-(-)-(2-MeBu)N(Pr)<sub>2</sub>Me[ $\Lambda$ Mn $\Delta$ Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] Ferromagnet, *S. Chirality*. vol. 25(8), p. 444-8, **2013**. DOI: 10.1002/chir.22179.

(23) R. Djeda, C. Desmarests, L.-M. Chamoreau, **Y. Li**, Y. Journaux, G. Gontard, H. Amouri, Meso-Helicates with Rigid Angular Tetradentate Ligand: Design, Molecular Structures, and Progress Towards Self-Assembly of Metal–Organic Nanotubes, *Inorganic Chemistry*. vol. 52(22), 13042-7, **2013**. DOI: 10.1021/ic4017195.

(22) M. Castellano, F. R. Fortea-Pérez, A. Bentama, S. - E. Stiriba, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, D. Armentano, **Y. Li**, R. Ruiz-García, et J. Cano, « Dicopper(II) Metallacyclophanes with Oligo(p-phenylene-ethynylene) Spacers: Experimental Foundations and Theoretical Predictions on Potential Molecular Magnetic Wires », *Inorganic Chemistry*, vol. 52, n° 13, p. 7645-7657, **2013**.

(21) A. Mondal, **Y. Li**, P. Herson, M. Seuleiman, M.-L. Boillot, E. Rivière, M. Julve, L. Rechignat, A. Bousseksou, R. Lescouëzec, Photomagnetic effect in a cyanide-bridged mixed-valence  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\}$  molecular square, *Chemical Communications*. vol. 48, n° 45, p. 5653-5, **2012**. DOI: 10.1039/C2CC17835D.

- (20) J. Martinez-Lillo, A.-R. Tomsa, **Y. Li**, L.-M. Chamoreau, E. Cremades, E. Ruiz, A.-L. Barra, A. Proust, M. Verdaguer, P. Gouzerh, Synthesis, crystal structure and magnetism of new salicylamidoxime-based hexanuclear manganese (III) single-molecule magnets, *Dalton Transaction*. vol. 41, n° 44, 13668-81, **2012**. DOI: 10.1039/c2dt31443f.
- (19) L. Lisnard, L.-M. Chamoreau, **Y. Li**, Y. Journaux, Solvothermal Synthesis of Oxamate-Based Helicate: Temperature Dependence of the Hydrogen Bond Structuring in the Solid, *Crystal Growth Design*. Vol. 12, n°10, p. 4955-62, **2012**. DOI: 10.1021/cg300877r.
- (18) J. Ferrando-Soria, M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, L. Cañadillas-Delgado, **Y. Li**, Y. Journaux, E. Pardo, Redox switching of the antiferromagnetic coupling in permethylated dicopper(II) paracyclophanes, *Chemical Communications*. vol. 48(67), 8401-3, **2012**. DOI: 10.1039/C2CC33385F.
- (17) K. Tarasov, P. Beaunier, M. Che, E. Marceau, **Y. Li**, Genesis of supported carbon-coated Co nanoparticles with controlled magnetic properties, prepared by decomposition of chelate complexes, *J. Nanoparticle Research*, vol. 13, p. 1873–1887, **2011**.
- (16) J. Mercuriol, **Y. Li**, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousselière, R. Lescouëzec and M. Julve,  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}]_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}]_2$  photoinduced conversion in a cyanide-bridged heterobimetallic molecular square, *Chemical Communications*, vol. 46, p.8995, **2010**.
- (15) R. Gheorghe, M. Kalisz, R. Clérac, C. Mathonière, P. Herson, **Y. Li**, M. Seuleiman, R. Lescouezec, F. Lloret, and M. Julve, Dimensionality Switching Through a Thermally Induced Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition in a Cyanide Complex, *Inorganic Chemistry*, vol. 49, p.11045-11056, **2010**.
- (14) M. Haryono, M. Kalisz, R. Sibille, R. Lescouëzec, C. Fave, G. Trippe-Allard, **Y. Li**, M. Seuleiman, H. Rousselière, A. M. Balkhy, J.-C. Lacroix and Y. Journaux, One dimensional assembly of Mn6 single molecule magnets linked by oligothiophene bridges, *Dalton Transaction*, vol. 20, p. 4751-4756, **2010**.
- (13) A. R. Tomsa, J. Martinez-Lillo, **Y. Li**, L. M. Chamoreau, K. Boubekour, F. Farias, M. A. Novak, E. Cremades, E. Ruiz, A. Proust, M. Verdaguer and P. Gouzerh, A new family of oxime-based hexanuclear manganese(III) single molecule magnets with high anisotropy energy barrier, *Chemical Communications*, vol. 45, p. 5106-5108, **2010**.
- (12) E. Fritsch, Th. Allard, M. Bardy, N.R. DO Nascimento, **Y. Li** & G. Calas Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species, *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 7, p1813-1825, **2009**.
- (11) S. Chen, R. Villanneau, **Y. Li**, L. M. Chamoreau, K. Boubekour, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Proust\*, Hydrothermal Synthesis and Structural characterization of the high-Valent Ruthenium-containing Polyoxoanion  $[\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\}_2\{(\text{HO})\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O-Ru}^{\text{IV}}(\text{OH})\}]^{10-}$ , *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2008, n° 13, P. 2123-2127, **2008**.

- (10) J. d'Angelo, G. Morgant, N. E. Ghermani, D. Desmaele, B. Fraisse, F. Bonhomme, E. Dichi, M. Sghaier, **Y. Li**, Y. Journaux and J. R. J. Sorenson, Crystal structures and physico-chemical properties of Zn(II) and Co(II) tetraaqua(3-nitro-4-hydroxybenzoato) complexes: Their anticonvulsant activities as well as related (5-nitrosalicylato)-metal complexes, *Polyhedron*, vol. 27, p. 537-546, **2008**.
- (9) Nascimento N. R., Bueno G. T., Fritsch E., Herbillon A. J., Allard Th., Melfi A. J., Astolfo R., Boucher H., **Li Y.**, Podzolisation as a deferralitization process. A study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Paleozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *European Journal of Soil Science*, vol. 55, n° 3, P. 523-536, **2004**.
- (8) V. A. Shymanovsky, R. F. Sachsenhofer, A. Izart, **Y. Li**, Numerical modelling of the thermal evolution of the northwestern Dniepr – Donets Basin (Ukraine), *Tectonophysics*, vol. 381, P. 61-79, **2004**.
- (7) **Y. Li**, R. Michels, S. Fleck, L. Mansuy and P. Faure, Comparison of Pressurized Liquid Extraction with classical Solvent Extraction and Microwave – Assisted Extraction – Application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal, *Fuel*, vol. 81, n° 6, p. 747-755, **2002**.
- (6) H. Liu, N. Xiao, R. Li, **Y. Li**, Advances in analysis of organic pollutants in river sediment in China, *Environmental Monitoring in China*, vol. 17, n°15, p12-16, **2001**.
- (5) A. Mathis, **Y. Zheng** and J. C. Galin, **1991**, Random ethylacrylate zwitterionic copolymers, 3. microphase separation as a function of the zwitterionic structure, *polymer*, vol. 32, n°17, p. 3080-3085, **1991**.
- (4) G. Bazuin, **Y. Zheng**, R. Muller. and J. C. Galin Sulphonatopropylbetaine random copolymers, 2, dynamic mechanical properties, *Polymer*, vol. 30, n° 4, p. 654-661, **1989**.
- (3) **Y. Zheng**, R. Knoesel, and J. C. Galin, Poly(sulphopropylbetaines), 4, binding properties towards reporter anionic probes and local polarity close to the zwitterionic chain in aqueous solution, *Polymer*, vol. 28, n°13, p. 2297-2303, **1987**.
- (2) A. Mathis, **Y. Zheng**, and J. C. Galin, Sulphonatopropylbetaine random copolymers: zwitterionic analogues of ionomers, *NATO ASI series, Series C, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 198, p 535-540, **1987**.
- (1) A. Mathis, **Y. Zheng** and J. C. Galin, **1986**, Sulphopropylbetaine random copolymers: zwitterionic analogues of ionomers, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* vol. 7, p. 333-336, **1986**.

#### **Communications orales récentes (présentations personnelles uniquement)**

- (5) **Y. Li**, B. Xu and R. Lescouëzec, « Pressure-induced conversion of the paramagnetic Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> cyanide-bridged squares into molecular switches », 17<sup>ème</sup> journée de la matière condensée, MMPS26 «Magnétisme dans les matériaux moléculaires : dimensionnalité, commutation, multipropriétés», 27 Août **2021** (présentation orale via zoom).

- (4) Y. Li, « Molecular switches under pressure », Assemblée Générale de l'IPCM, le 20, janvier **2020**.
- (3) Y. Li, A. Benchohra, S. De, K. Beneut, P. Parisiadis, B. Baptiste, K. Boukheddaden, R. Lescouëzec, « Pressure-induced bistability : conversion of a paramagnetic square into a molecular switch », Journées scientifiques du GDR MCM2 (Magnétisme et Commutation Magnétique Moléculaire), Les 25-27 novembre **2019**, Dourdan, France.
- (2) Y. Li et E. Rivière, « l'ajustement des données magnétiques par PHI », ANF (Action Nationale de Formation) de CNRS, les 2-4, juin **2019**, Nancy.
- (1) Y. Li, « Présentation de la plateforme MPBT », l'atelier national du réseau de magnéto-métrie, le 06 octobre **2016**, Paris.

### **Communication par affiche**

Les posters récents (non détaillés ici) ont été présentés par des étudiants.



## Mémoire scientifique

## V. Travaux de recherche

### V-1. Abréviations

AC	courant alternatif
ACN	acétonitrile
Btda	di-thiophène-dicarboxylate
BS	bas spin
bik	bis(1-méthylimidazol-2-yl)cétone
bik*	bis(1-éthylimidazol-2-yl)cétone
bim	bis(1-méthylimidazol-2-yl)méthane
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Tp	Pentafluorophényltris(pyrazoyl)borate
CN	groupe cyano
CV	cycloaltammétrie
D	anisotropie magnétique
2,5-dpp	2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine
DC	courant direct
DCM	dichlorométhane
DFT	théorie densité fonctionnelle
dmphen	diméthyl-1,10-phénanthroline
dmsO	diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction de Rayon X
E <sub>1/2</sub>	potentiel redox
EtOH	éthanol
ETCST	transition de spin couplée au transfert d'électron
<i>g<sub>eff</sub></i>	facteur g effectif
H	champ magnétique
HS	haut spin
J	constante de couplage magnétique
k <sub>B</sub>	constante de Boltzmann
LH <sub>4</sub>	6-[(bis(2-hydroxyethyl)amino- <i>N'</i> -(2-hydroxybenzylidene)picolinohydrazide)
M	moment magnétique
MeOH	méthanol
PBAs	Analogue de bleu de Prusse
mPBAs	Analogue moléculaire de bleu de Prusse
PzTp	tétrapyrazol-2-ylborate

RPE	spectrométrie résonnance électronique
S	valeur de spin
<b>S</b>	opérateur de spin
Sao	salicylaldoximate
SIM	nano-aimant mono-ionique
SMM	nano-aimant moléculaire
SQUID	Super Conducting Quantum Interference Device
$\tau$	temps de relaxation
$T_{1/2}$	température de transition.
Tim	tris(5-méthylpyrazol-2-yl)méthanol
Tp	hydrotris(pyrazol-2-yl)borate
Tp*	hydrotris(3,5-diméthylpyrazoyl)borate
Tpm*	tris(3,5-diméthylpyrazoyl)borate
tt	hydrotris(1,2,4-triazoyl)borate
$X_M$	susceptibilité magnétique molaire
$X'$	susceptibilité magnétique molaire en phase
$X''$	susceptibilité magnétique molaire hors phase
$U_{eff}$	énergie effective de la barrière du renversement de magnétisation
vbik	bis(1-vinylimidazol-2-yl)cétone

## V-2 Résumé de mon parcours scientifique.

Je suis titulaire d'une thèse de doctorat intitulée « Synthèse et caractérisation des copolymères statistiques de sulphonato-propylbétaine et d'acrylate d'éthyle », sous la direction du Dr. J. C. Galin à l'Institut Charles Sadron, UPR 22 du CNRS. Depuis mon entrée au CNRS en 1992 en tant qu'ingénieure d'étude documentaliste, j'ai effectué plusieurs mutations au sein du CNRS en réalisant à chaque fois une reconversion professionnelle. De 1997 à 2001, j'ai travaillé dans l'équipe de géochimie organique du laboratoire G2R (Gestion des Ressources naturelles et énergétiques, UMR 7566 à Nancy. J'ai été en charge d'un parc analytique composé de deux CG-MS, d'un GC-Pyrolyse-MS et d'un HPLC, destinés à l'analyse des composés et de matières organiques extraits des échantillons géologiques et environnementaux. Entre 2001 et 2004, J'ai été affectée à l'équipe « Geomatériaux-Minéralogie » au laboratoire IMPMC (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, UMR 7590), pour prendre en charge les spectromètres UV-visible et RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) en bande X et Q. Pendant cette période j'ai été impliquée dans des travaux d'analyse des composants des sols tropicaux.

Depuis 2005, j'ai intégré l'équipe de matériaux magnétiques moléculaires du laboratoire CIM2 (Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires) sous la direction d'Yves Journaux, DR CNRS. Le laboratoire CIM2 a fusionné avec d'autres entités de SU pour former le laboratoire de l'IPCM en 2009. En 2005, j'ai pris en charge le service commun de mesures magnétiques de l'équipe, qui est devenu la plateforme de Mesures Physiques à Basse Température (MPBT), labélisée par SU en 2015. Ayant une double appartenance à la plateforme MPBT et à l'équipe ERMMES (Équipe de Recherche des Matériaux Moléculaires et Spectroscopies), j'ai participé aux travaux de recherche d'ERMMES et aux diverses collaborations nationales et internationales sur des composés moléculaires, des nanoparticules magnétiques et des oxydes. En 2009, Rodrigue Lescouëzec a initié une nouvelle thématique de recherche dans l'équipe ERMMES: l'étude des composés magnétiques commutables. La plupart de ces composés commutables que nous étudions sont des analogues moléculaires de bleu de Prusse (mPBAs), des complexes hétéro-bimétalliques comportant des groupes cyanures pontants. Sous un stimulus extérieur, ces composés sont capables de changer d'état électronique, ce qui provoque le changement d'une série de propriétés physiques et mécaniques. Le processus est souvent complètement réversible. La bi-stabilité magnétique et optique de ces composés permet d'envisager diverses applications potentielles de ces matériaux dans des dispositifs électroniques ou optiques comme support de mémoires, ou dans des dispositifs de type capteurs puisque leur commutation est très sensible à des perturbations externes. Les stimuli extérieurs les plus étudiés étant la température, la lumière et la pression, l'étude des composés commutables nécessite des mesures magnétiques sous éclairage, et sous pression, et à température variable. L'étude en solution des composés commutables peut être également utile pour limiter les effets propres aux matrices solides et extraire des données purement moléculaires, mais elle exige un montage spécifique de l'échantillon qui permet des mesures magnétiques fiables sur des systèmes magnétiquement dilués. Parfois, les composés commutables sont multifonctionnels et se comportent comme des molécules aimants ou SIMs (Single-ion Magnets). Le développement de méthodes de traitement de données magnétiques AC (Alternative Current) est ici indispensable. Au cours de la dernière décennie, je me suis investie dans le développement de toutes les méthodes de mesures magnétiques et de traitement de données, notamment en participant à l'encadrement des doctorants successifs. Consciente dès mon arrivée dans l'équipe ERMMES que la spectroscopie RPE est un outil précieux pour l'étude de système paramagnétiques, complémentaire à la magnétométrie, j'ai toujours encouragé et soutenu son utilisation dans l'équipe ERMMES en profitant notamment de l'infrastructure de recherche RENARD du CNRS. Enfin, j'effectue de manière courante l'ajustement des données magnétiques et la simulation des spectres RPE. Ces calculs numériques permettent d'extraire des paramètres physiques à partir des données expérimentales, et sont indispensables pour la valorisation des résultats par publication. Le développement des mesures magnétiques sous pression en 2018 m'a permis d'avoir mon propre sujet

de recherche. En collaboration avec prof. R. Lescouëzec, j'ai commencé à co-encadrer ma première doctorante, Mme Buqin Xu, venue rejoindre l'équipe ERMES en octobre 2019. Il s'agit dans les faits d'une véritable co-direction puisque les orientations scientifiques de ce travail sont définies en commun. Sa thèse en cours porte sur l'étude de complexes carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  pontés par le groupe cyanure, et présentant une bi-stabilité piézo-induite. Ce thème est directement lié aux projets de recherche que je souhaite développés dans les années qui viennent. Grâce à mes travaux à l'IPCM et à la plateforme MPBT, j'ai réussi le concours interne d'ingénieur de recherche (IR2) du CNRS en 2012, et la promotion au choix du CNRS pour le passage de IR2 à IR1 en 2019.

Mon dossier scientifique décrit d'abord une sélection des travaux réalisés depuis 2005 sur les matériaux moléculaires magnétiques. Il s'agit des travaux de caractérisation des nano-aimants moléculaires et mono-ioniques, des composés à transition de spin à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , et des composés carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ , qui sont des analogues moléculaires de bleu de Prusse (mPBAs) bistables. Une description plus détaillée sera consacrée à l'étude des mPBAs, sur laquelle sont basés mes projets de recherche. La deuxième partie du dossier scientifique exposera mes projets de recherche portant sur la commutation magnétique et optique thermo-, photo- et piézo-induite des composés  $\text{FeCo}$ .

### V-3. Travaux sur les nano-aimants moléculaires et mono-ioniques

#### V-3-1. Chaîne 1D de $\{\text{Mn}_6\}$

Le nano-aimant moléculaire, appelés aussi SMM, de l'acronyme anglais Single - Molecule Magnet, est un cluster de coordination des métaux de transition ou de lanthanides, qui a un comportement similaire aux composés super-paramagnétique à partir d'une certaine température dite de blocage ( $T_B$ ).<sup>1</sup> Le SMM combine les propriétés quantiques et les propriétés magnétiques classiques. En dessous de  $T_B$ , il est capable de conserver l'aimantation pendant de très longue période en absence de champ magnétique. Il peut donc malgré son caractère discret (ou moléculaire) se comporter comme un aimant bi-ou tri-dimensionnel classique. La découverte du premiers nano-aimants moléculaires,  $\{\text{Mn}_{12}\}$ <sup>2</sup>,  $\{\text{Fe}_8\}$ <sup>3</sup> a permis d'envisager le stockage magnétique de l'information sur une molécule unique, à une échelle sensiblement réduite par rapport aux moyens actuels. Cependant, les SMMs ont en général une  $T_B$  en dessous de  $10\text{ K}^4$ , et l'un des défis dans ce domaine est son augmentation pour faciliter d'éventuelles applications.  $T_B$ , est liée à la barrière d'énergie effective du renversement de magnétisation,  $U_{\text{eff}}$ . Comme  $U_{\text{eff}}$  dépend à la fois de la valeur de spin total,  $S$ , et du paramètre d'éclatement en champ nul axial,  $D$ , [ $U_{\text{eff}} = |D| S^2$  si  $S$  est entier et  $U_{\text{eff}} = |D| (S^2 - 0,25)$  si  $S$  est demi-entier],<sup>5</sup> une augmentation de  $S$  ou de  $D$  permet donc en principe d'élever  $T_B$ . L'un des moyens de croître la valeur de  $S$  consiste à préparer des chaînes aimants, SCM (Single Chain Magnet), dont la dimension 1D peut promouvoir l'interaction de super-échange magnétique entre de très nombreux centres métalliques et par conséquent augmenter la valeur de  $S$  total.<sup>6</sup> L'équipe dirigé par Y. Journaux

à l'époque, a tenté de connecter un SMM de la famille de  $\{Mn_6\}$  en chaîne 1D par un ligand conducteur, di-thiophène di-carboxylate (btda). La figure 1 montre la structure de la chaîne 1D (1a), la structure centrale de  $Mn^{III}_6N_6O_{10}$  ayant la formule  $[Mn_6O_2(Et-sao)_6(btda)(EtOH)_4(H_2O)_2 \cdot 2EtOH]_n$  (saoH2 = salicylaldoxime) (1b) et la structure de Et-sao (1c). Ce composé a été préparé par Dr. M. Haryono dans le cadre de son stage postdoctoral (2008-2010). Le ligand btda peut exister sous deux formes: la forme neutre et la forme radical cation après l'oxydation. Les SMMs  $Mn_6$  formant la chaîne sont sans interaction avec btda neutre, et pourraient entrer en forte interaction de super-échange magnétique quand btda est oxydé en radical cation. La chaîne 1D devrait être un composé commutable.

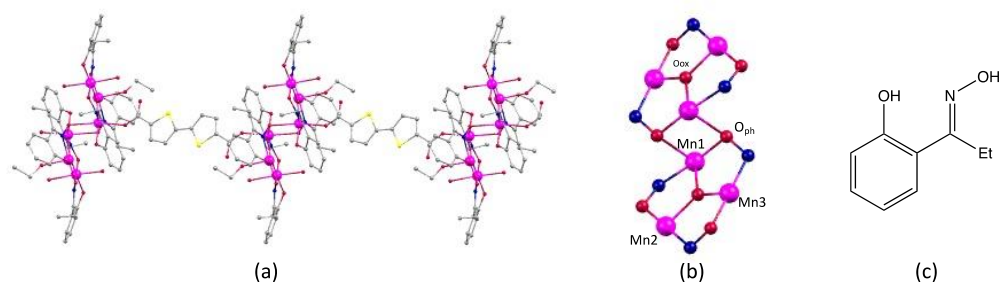


Figure 1. La structure de la chaîne  $[Mn_6O_2(Et-sao)_6(btda)(EtOH)_4(H_2O)_2 \cdot 2EtOH]_n$  (a), la structure centrale de  $Mn_6O_6N_6$  (b) et la structure de Et-saoH (c). Code de couleur : Mn = rose, O = rouge foncée, C = argent, S = jaune et N = bleu foncé.  $O_{ox}$  vient du groupe fonctionnel d'oximate et  $O_{ph}$ , du groupe fonctionnel de phénolate.

Le magnétomètre SQUID est un outil de choix pour la caractérisation des SMMs et SIMs. Nous avons effectué sur la chaîne de  $\{Mn_6\}1D$  avec btda neutre les mesures magnétiques DC (Direct Current, champ magnétique statique, H) et AC (Alternatif Current, champ magnétique dont l'amplitude varie avec le temps en suivant une fonction sinusoïdale). La figure 2 illustre les résultats des mesures magnétiques DC (a et b) et AC (d-f). La figure 2a montre la variation thermique du produit de la susceptibilité molaire ( $\chi_M$ ) et de la température (T). La valeur de  $\chi_M T$  à 300 K,  $19,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , correspond bien à six  $Mn^{III}$  isolés. Quand T diminue, elle augmente très progressivement entre 300-50 K, puis rapidement en dessous de 50 K pour atteindre la valeur de  $60,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  à 5 K. Cette valeur de  $\chi_M T$  est inférieure à la valeur prévue pour six  $Mn^{III}$  couplés ferromagnétiquement ( $S = 12$ ,  $\chi_M T = 78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), et cette différence est expliquée par les effets combinés de l'anisotropie magnétique et de l'interaction intermoléculaire antiferromagnétique à basse température ( $T < 10 \text{ K}$ ). Nous avons ajusté les données de  $\chi_M T$  envers T en employant l'Hamiltonien suivant en accord avec le schéma de l'interaction d'échange magnétique indiqué dans la figure 1c, et en utilisant la technique de la diagonalisation complète de la matrice d'énergie (collaboration Y. Journaux):

$$H = -J_1 (S_1 \cdot S_3 + S_1' \cdot S_3') - J_2 (S_2 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_1 + S_2' \cdot S_3' + S_2' \cdot S_1') - J_3 (S_1 \cdot S_1' + S_3 \cdot S_1 + S_3' \cdot S_1') \quad (1)$$

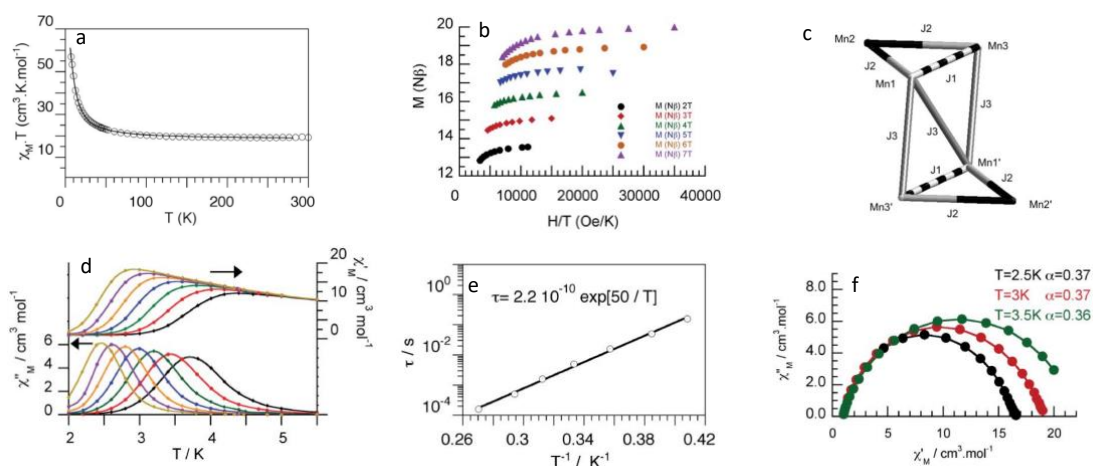


Figure 2. Résultats des mesures magnétiques DC (a et b) et AC (a-f) pour  $\{Mn_6\}$  1D avant l'oxydation de btda. (a) variation thermique du produit de la susceptibilité molaire ( $X_M$ ) et de la température ( $T$ ) ; (b) Magnétisation en fonction de  $H/T$  entre 2-10 K et 2-7 Tesla ; (c) Schéma de l'interaction d'échange magnétique de  $\{Mn_6\}$  à trois constantes de couplage pour l'ajustement des données magnétiques DC ; (d) Les susceptibilités molaires réelle ( $X'$ ) et imaginaire ( $X''$ ) en fonction de la température à différentes fréquences ; (e) Le temps de relaxation en échelle logarithmique en fonction de  $1/T$  (loi d'Arrhénius) ; (f) Cole-Cole plot ( $X''$  en fonction de  $X'$ ) à  $T = 2,5, 3$  et  $3,5$  K. Les lignes solides représentent les valeurs calculées selon le modèle de Debye généralisé.

Les valeurs de trois constantes de couplages magnétiques permettant le meilleur accord entre les données expérimentales et théoriques sont  $J_1 = 2,99 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -0,05 \text{ cm}^{-1}$  et  $J_2 = 1,53 \text{ cm}^{-1}$  avec le paramètre  $g = 2,017$ .

La figure 1b montre les aimantations réduites,  $M$ , du composé pour  $T = 2-10 \text{ K}$  et  $H = 2-7 \text{ Tesla}$ . Les courbes  $M$  envers  $H/T$  mesurées à différents champ ( $H$ ) ne sont pas superposables, ce qui traduit l'existence soit d'une anisotropie importante du système, soit des états excités de basses énergies. Il est certain que ces deux facteurs coexistent  $Mn_6$ , compte tenu des faibles valeurs des constantes de couplage magnétiques. Il n'était donc pas possible d'extraire la valeur de l'anisotropie axiale,  $D$ , à partir des données de  $M - H/T$ . Pourtant à l'époque, de nombreuses publications dans la littérature utilisent le modèle de spin pour obtenir  $D$ , alors que ce modèle ne s'applique au système ayant des constantes élevées de couplage magnétiques. Notre équipe a été la première à signaler ce problème dans notre publication de 2010.<sup>7</sup>

La figure 1d représente les susceptibilités molaires réelle ( $\chi'$ ) et imaginaire ( $\chi''$ ) en fonction de la température à différentes fréquences entre 1 et 1000 Hz. Les températures correspondantes aux valeurs maximales de  $\chi''$  sont les  $T_B$  à différentes fréquences. Les valeurs de  $T_B$  sont entre 2-4 K pour  $\{Mn_6\}1D$ . A partir de  $\chi'$  et  $\chi''$ , il est possible de calculer le temps de relaxation à chaque fréquence donnée,  $\tau$ , dont la variation thermique suit la loi d'Arrhénius ( $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) - U_{eff}/k_B T$ ) (la figure 2e), où est un facteur pré-exponentiel et  $k_B$ , la constante de Boltzmann. La régression linéaire de  $\ln(\tau)$  contre  $1/T$  donne  $U_{eff} \approx 50 \text{ K}$  et  $\tau_0 \approx 2,2 \times 10^{-10} \text{ s}$ .

Enfin, la figure 1f montre trois représentations de type Cole - Cole ( $\chi''$  envers  $\chi'$ ) à trois températures (2,5, 3 et 3,5 K). Ces représentations permettent d'étudier plus précisément le mécanisme de relaxation de l'aimantation. L'ajustement des données de  $\chi''$  contre  $\chi'$  en utilisant le model de Debye généralisé donne les valeurs de  $\alpha$ , un paramètre indiquant l'unicité de la relaxation magnétique.  $\alpha = 0$  signifie un mécanisme de relaxation unique,  $\alpha = 0,36-0,37$  indique au contraire que la relaxation de  $\{Mn_6\}1D$  ne se passe pas selon un processus unique, ce qui est dû très probablement à l'existence des états excités de basse énergie.

### V-3-2. SMMs de $\{Mn_6\}$ discrètes

Les SMMs  $\{Mn_6\}$ , initialement découverts par Milios et *al* en 2004,<sup>8,9</sup> sont composés de deux sous-unités tri-nucléaires connectées par deux  $O_{ph}$  (O de phénolate, voir la figure 3a). La nature des interactions des centres métalliques de Mn dépend de l'angle de distorsion Mn-N-O-Mn dans  $\{Mn_6\}$  : Un grand angle de torsion favorise les interactions d'échange ferromagnétiques entre Mn, et un petit angle, les interactions d'échange antiferromagnétiques.<sup>10,11</sup> Durant leurs travaux postdoctoraux, Dr A. R. Tomsa (2006-2007) puis Dr J. Martino-Lillo (2008-2010) ont cherché à optimiser la structure  $\{Mn_6\}$  en maximisant l'angle de torsion Mn-N-O-Mn. Ils ont préparé une nouvelle famille de  $\{Mn_6\}$ ,  $[Mn_6O_2(R-sao)_6(L)_2(solvent)_{4-9}]$  (R= H, Me, Et et  $NH_2$ , L =  $phCO_2^-$ ,  $phCH_2CO_2^-$ ,  $Me_2phCO_2^-$ ,  $2-CNphCO_2^-$ ,  $MeCO_2^-$ ,  $Me_3CCO_2^-$ , chlorure; solvant =  $H_2O$ , MeOH, EtOH, pyridine, ACN). Nous avons caractérisé huit composés de cette famille de  $\{Mn_6\}$  par mesures magnétiques DC et AC et effectué la simulation des données DC par la méthode DFT avec la technique de diagonalisation complète de matrice (collaboration E. Ruiz). La méthode DFT a permis l'utilisation d'un schéma des interactions magnétiques à cinq constantes (figure 3b). Les figures 3 c-f montrent les corrélations des différentes constantes de couplage avec l'angle de torsion Mn-N-O-Mn (figure 3c), l'angle Mn- $O_{ph}$ -Mn (figure 3d) et l'angle Mn- $O_{ox}$ -Mn (figure 3d).

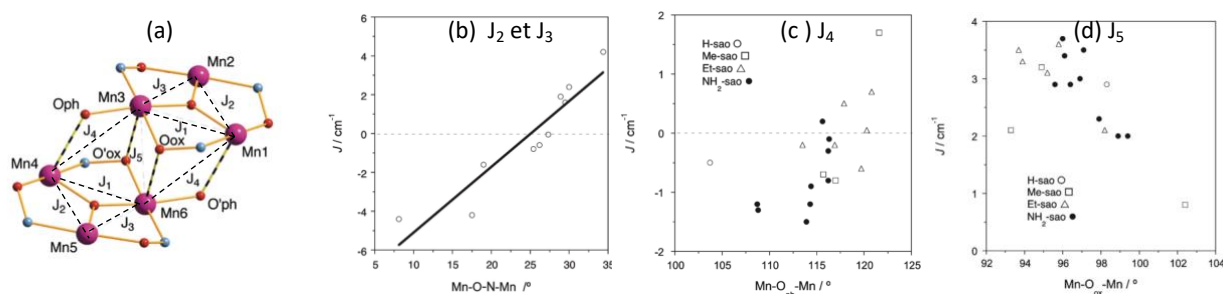


Figure 3. Le schéma des interactions magnétiques des  $\{Mn_6\}$  utilisé pour la simulation numérique des données magnétiques (a) et les différentes constantes de couplages en fonction des trois angles :  $J_2$  et  $J_3$  contre l'angle de torsion Mn-O-N-Mn (b),  $J_4$  contre l'angle Mn- $O_{ph}$ -Mn (c) et  $J_5$  contre l'angle Mn- $O_{ox}$ -Mn (d).

La valeur de  $J_2$  et  $J_3$  croît linéairement avec l'angle de torsion Mn-O-N-Mn.  $J_4$  augmente avec l'angle Mn- $O_{ph}$ -Mn, tandis que  $J_5$  tend à décroître avec l'angle Mn- $O_{ox}$ -Mn. Les valeurs de S



fondamental de ces composés varie de 4 à 12 et celles des énergies de barrière effectives,  $U_{\text{eff}}$ , entre 24 et 86 K, 86 K étant parmi les valeurs les plus élevées de  $\{\text{Mn}_6\}$  dans la littérature.<sup>12</sup>

### **V-3-3. Comportement SIM de deux composés cubiques $\text{Fe}_4\text{Co}_4$**

Durant la préparation de leur thèse, D. Garnier (2012-2015) et puis J. R. Jiménez-Gallego (2014-2017) ont élaboré des composés cubiques,  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$ . Ces complexes sont des mPBAs où les ions Fe et Co sont pontés par le groupe cyanure et qui renferment dans leur cage un cation mono-atomique ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ...) ou un ammonium quaternaire. Ces mPBAs sont magnétiquement bistables et photosensibles. Ils sont dotés par ailleurs de propriétés électrochimiques remarquables en solution.<sup>13,14</sup> Comme ces composés ont une configuration électronique de  $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}})_4 (\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}})_3 \text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}]$  (BS = Bas Spin et HS=Haut Spin) présentant de l'anisotropie (du fait de la présence de l'ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ), ils sont aussi des nano-aimants mono-ioniques (SIM) en présence d'un champ magnétique faible ( $< 3000$  Oe), et présentent une relaxation lente de magnétisation. Nous les avons caractérisés par les mesures magnétiques en mode AC et par spectroscopie RPE en bande X. La figure 4 résume les résultats de caractérisation pour deux composés cubiques :  $\text{K} \llbracket [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{PzTP})_3 [\text{Co}^{\text{II}}(\text{PzTP})] \rrbracket$  ( $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$ ) et préparé par D. Garnier et  $\text{Cs} \llbracket [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{PzTP})_3 [\text{Co}^{\text{II}}(\text{PzTP})] \rrbracket$  ( $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-Cs}$ ) préparé par J. R. Jiménez-Gallego. La figure 4a montre la variation de la susceptibilité imaginaire  $\chi''$  en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) entre 30 Hz et 10 KHz (en haut) et les représentations de Cole-Cole ( $\chi''$  en fonction de  $\chi'$ ) de 2,5 à 11,8 K pour  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$  (en bas), la figure 4b, la structure de  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$ . La figure 4c illustre la variation du temps de relaxation (échelle logarithmique) par rapport à  $1/T$  pour  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$ , et la figure 4d, les spectres RPE en solution gelée de  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$  comparé à celui de  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-Cs}$ . Dans les figures 4 a et c, les points discrets représentent les données expérimentales, et les lignes solides, les données calculées par l'ajustement des données expérimentales. En comparant la variation de  $\ln(\tau)$  en fonction de  $1/T$  de  $\{\text{Mn}_6\}$  (figure 2e) et celle de  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$  (figure 4c), il est constaté que la première est linéaire et la deuxième ne l'est pas. Cela indique que les mécanismes de la relaxation magnétique sont très différents pour les SMMs et pour les SIMs : la relaxation Orbach est prédominante pour les SMMs, et la variation de  $\tau$  en fonction de  $T$  obéit à la loi d'Arrhénius. Au contraire, la relaxation des SIMs est la combinaison des quatre processus, comme le montre l'équation 2:<sup>1</sup>

$$\tau^{-1} = B_1 / (1 + B_2 H^m) + AT + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) \quad (2)$$

où  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $m$ ,  $A$ ,  $C$  et  $n$  sont des constantes et  $H$ , le champ magnétique DC. Dans cette équation, le premier terme représente l'effet de tunnel quantique « QTM » (relaxation par effet tunnel au travers de la barrière), le deuxième, la relaxation directe à un phonon, le troisième, la relaxation Raman à

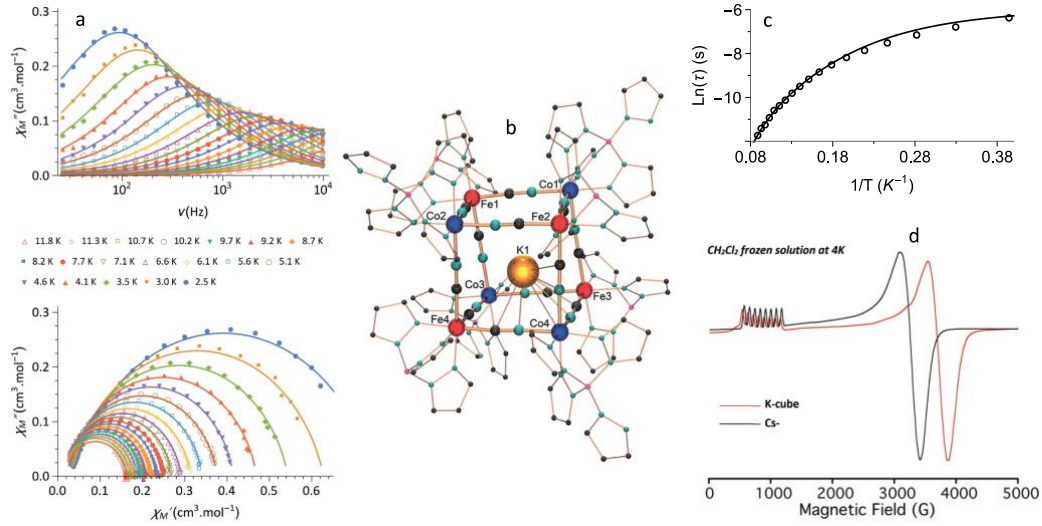


Figure 4. Les résultats de caractérisations du SIM  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$  : (a) les susceptibilités AC,  $\chi''$  en fonction de la fréquence à l'échelle logarithmique à différentes températures et le CCP plots sous champ statique de 1.8 KOe, les lignes solides représentent les données calculées selon le modèle de Debye généralisé, (b) la structure, (c) le temps de relaxation à l'échelle logarithmique expérimental (cercle) et calculé (ligne solide) en fonction de  $1/T$ , (d) le spectre RPE en bande X à 4 K en solution gelée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (en rouge) comparé à celui de  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-Cs}$  (en noir).

phonons multiples et le quatrième, le processus Orbach qui obéit à la loi d'Arrhénius. Les deux premières relaxations prédominent à basse température et les deux dernières sont prépondérantes à haute température. L'équation 2 inclut huit paramètres à déterminer, et il est impossible de les extraire des données magnétiques AC « classique » ( $\chi''$  et  $\chi'$  en fonction de T à différentes fréquences). La communauté scientifique dans le domaine des SIMs à base de Co(II) et de lanthanides a connu une période de tâtonnement, avant que l'équipe de J. Long et de F. Neese ne propose une méthode à deux étapes pour l'extraction des paramètres de relaxation à partir de deux types de données AC.<sup>15</sup> Le premier type de données AC est mesuré à une température basse et constante en variant le champ magnétique. Comme les processus Raman et Orbach sont négligeables à basse T, l'équation 2 est alors simplifiée en équation 3 :

$$\tau^{-1} = B_1 / (1 + B_2 H^m) + AT \quad (3)$$

Les paramètres  $B_1$ ,  $B_2$  m, et A sont déterminés par l'ajustement des données AC à champ variable, qui permettent aussi de trouver un champ optimal avec un  $\tau$  maximal. En injectant les valeurs de  $B_1$ ,  $B_2$  et A dans l'équation 1, on peut d'obtenir les constantes C, n  $\tau_0$  et  $U_{\text{eff}}$  par l'ajustement des données AC du second type, celles acquises sous le champ magnétique optimal en variant la température.

La méthode de Long-Neese nécessitent un travail fastidieux de traitement des données AC, qu'il est impossible de réaliser sans un programme informatique. Y. Journaux et moi-même, avons élaboré un programme en Mathematica® pour l'ajustement des données AC à champ variable et à T variable en utilisant le modèle de Debye généralisé. Ce programme nous a permis d'obtenir toutes les

constantes de relaxation dans l'équation 1 pour les SIMs Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-K et Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-Cs, qui sont listées dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Les constantes de relaxation pour les SIMs Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-K et Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-Cs.

	Direct	Tunnel	Raman		Orbach		
	A (T <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	B <sub>1</sub> /(1+B <sub>2</sub> H <sup>m</sup> )	m	C (K <sup>-n</sup> S <sup>-1</sup> )	n	τ <sub>0</sub> (S)	U <sub>eff</sub> (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> -K	70,3	292	1,44	1,23	4,67	3,30 X 10 <sup>-10</sup>	134
Fe <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> -Cs	39,3	209	1,64	7,50	3,85	2,91 X 10 <sup>-8</sup>	71

Le tableau 1 nous montre que les relaxations QTM et directes sont en fait tout à fait négligeables pour ces deux composés cubiques et l'équation 1 peut être simplifiée en équation 4, qui peuvent décrire la relaxation lente des autres SIMs cubiques à base de Co<sup>II</sup>.

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) \quad (4)$$

La spectroscopie RPE est une méthode complémentaire de caractérisation de SIMs de Co(II). Les spectres RPE en bande X comparés des SIMs Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-K et Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-Cs en solution gelée dans du dichlorométhane à 4 K nous attestent sans ambiguïté que ces deux complexes ont une anisotropie axiale et que la densité de spin se trouve principalement sur le plan XY des composés. La simulation numérique des spectres RPE en utilisant Easyspin<sup>16</sup> donne : g<sub>eff//</sub> = 7,71 et g<sub>eff⊥</sub> = 1,85 pour Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-K, et g<sub>eff//</sub> = 7,54 et g<sub>eff⊥</sub> = 2,02 pour Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-Cs. La différence entre g<sub>eff//</sub> et g<sub>eff⊥</sub> est 5,9 pour Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-K et 5,5 pour Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>-Cs, indiquant une plus grande anisotropie du premier par rapport au deuxième composé, ce qui est tout à fait en accord avec les valeurs de barrière d'énergie, U<sub>eff</sub>, (134 et 71 cm<sup>-1</sup>) déduites des données magnétiques AC.

#### **V-3-4. SIMs à base de Co(II) comportant le ligand bik**

En 2021, nous avons publié un article dans Dalton Transaction sur trois SIMs à base de Co<sup>II</sup> comportant le ligand bik (bis(imidazol-1-yl)ketone): deux complexes discrètes, [Co<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (L = NCS et NCSe), et une chaîne 1D, [Co<sup>II</sup>(bik)(H<sub>2</sub>O)(dmsO)(μ-NC)<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(μ-2,5-dpp)(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>·1.4nH<sub>2</sub>O (2,5-dpp = 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine).<sup>17</sup> Ces trois complexes sont de nouveaux composés SIMs ayant une anisotropie magnétique transversale (et non axiale). La figure 5 montre la variation thermique de χ<sub>M</sub>T des trois composés avec leurs structures à droite et l'aimantation réduite entre 2-8 K et 1-7 Tesla en insert(5a), et les spectres RPE (bande X) sur poudre à 4 K (5b). Les lignes solides dans 5a sont obtenues par l'ajustement des données magnétiques expérimentales (points discrets) en utilisant PHI, et les spectres RPE rouges (5b) sont calculés par simulation numériques des spectres expérimentaux (lignes noires) en utilisant Easyspin avec S<sub>eff</sub> = ½ et S = 3/2 respectivement. Les calculs DFT (collaboration J. Cano), l'ajustement des données magnétiques DC et la simulation numériques des spectres RPE ont permis l'estimation des valeurs de l'anisotropie, D, pour les trois composés : 59,8-89,9

([Co<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]), 66.32-93.90 ([Co<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>) et 70.49-127.20 cm<sup>-1</sup> (chaîne 1D). L'analyse de données magnétiques AC révèle que la relaxation lente de l'aimantation de ces trois SIMs passe par les processus Raman et direct. Cette publication, dont je suis l'une des trois auteurs correspondants, est le résultat de collaboration de trois laboratoires Français, Espagnol et Roumain.

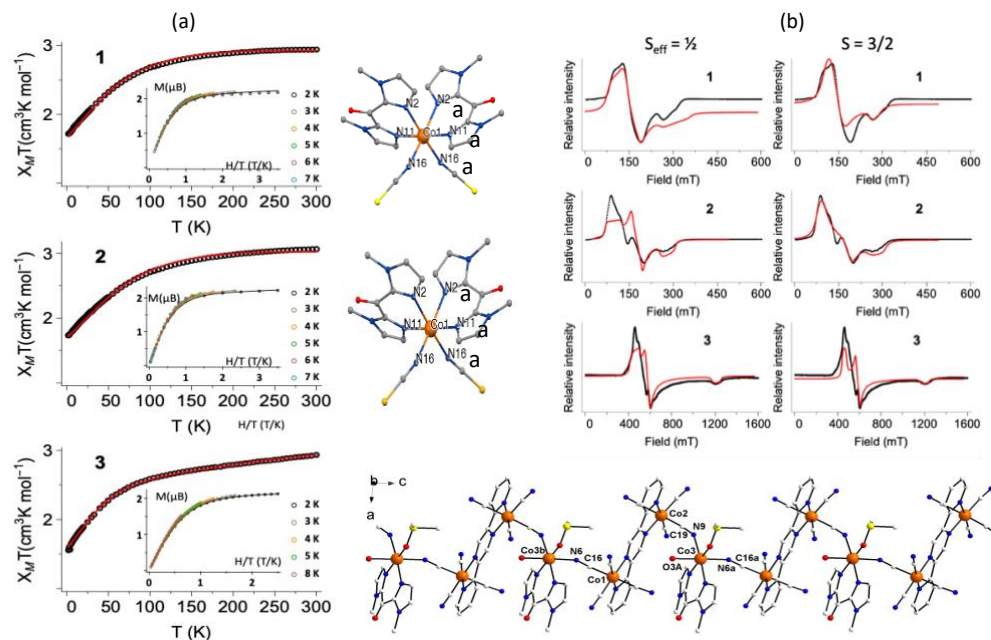


Figure 5. La variation thermique de  $\chi_M T$  des trois SIMs avec leurs structures à droite et la magnétisation réduite entre 2- 8 K et 1-7 Tesla en insert (5a), et les spectres RPE (bande X) sur poudre à 4 K (5b). Les données magnétiques DC calculées (ligne solide) sont obtenues par l'ajustement des données expérimentales (cercle) avec PHI. Les spectres RPE théoriques (en rouge) sont calculés par simulation numérique des expérimentaux (en noir) avec Easyspin pour  $S_{\text{eff}} = 1/2$  et  $S = 3/2$  respectivement. Code de couleur pour les structures : Co (orange), N (bleu), C (gris), O (rouge), S (citron), Se (aspargus).

### V-3-4. Etude des SMMs et SIMs - collaboration avec l'Université de Grenade

Depuis 2020, je collabore avec le professeur E. Colacio de l'université de Grenade sur l'étude de divers SMMs et SIMs à base de Co(II) et d'ions lanthanides. Je suis en charge des mesures magnétiques DC et AC et des traitements de données préliminaires. Une première publication sur les travaux consacrés à des SMM {Dy<sub>2</sub>}, {Dy<sub>4</sub>} et {Dy<sub>6</sub>}, vient d'être soumise à « Inorganic Chemistry ». Les formules chimiques de ces trois composés sont [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [NO<sub>3</sub>]· 2H<sub>2</sub>O·MeOH, [Dy<sub>4</sub>(LH)<sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] et [Dy<sub>6</sub>(LH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]·5Cl·3H<sub>2</sub>O {LH<sub>4</sub> = 6-[(bis(2-hydroxyethyl)amino-N'-(2-hydroxybenzylidene)picolinohydrazide)] et piv = pivalate}. La figure 6 montre les structures de ces SMMs homo-métalliques et les schémas d'interaction d'échange magnétiques correspondants. {Dy<sub>2</sub>}<sup>+</sup> cristallise dans le groupe d'espace trigonal, R3c (Z=18), et les deux centres asymétriques de Dy ont une géométrie de coordination de prisme trigonal tri-capé de N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. {Dy<sub>4</sub>} cristallise dans le groupe d'espace monoclinique (P2<sub>1</sub>/n). Le complexe neutre est composé de deux cubes incomplets partageant une même face, et les quatre centres de Dy sur le même plan ont la forme dite « Papillon ». Les quatre ions de Dy<sup>III</sup> octa-coordonnés dans {Dy<sub>4</sub>} ont deux types

d'environnements de coordination:  $\text{NO}_7$ , et  $\text{N}_2\text{O}_6$ , qui ont tous les deux une symétrie de dodécaèdre triangulaire.  $\{\text{Dy}_6\}^{5+}$  cristallise aussi dans le groupe d'espace monoclinique ( $P2_1/n$ ), et sa structure centrale est composée de deux triangles isocèles. L'environnement de coordination de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  est  $\text{NO}_8$

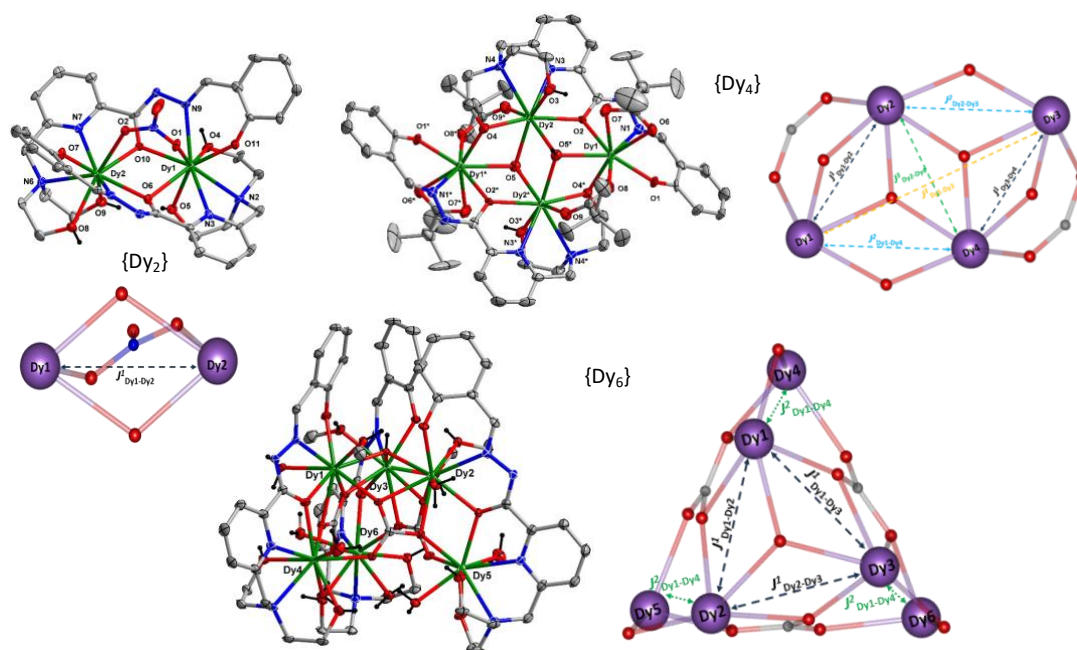


Figure 6. Structures et schémas des interactions d'échange magnétiques de  $\{\text{Dy}_2\}$ ,  $\{\text{Dy}_4\}$  et  $\{\text{Dy}_6\}$ . Le code de couleur : bleu (N); Rouge (O); gris (C) ; Vert foncé et violet (Dy) et noir (H).

et  $\text{N}_2\text{O}_7$  dans le grand triangle. L'ensemble présente une forme d'un muffin. La figure 7 résume les résultats des mesures magnétiques DC (7a) et AC de ces trois composés (b-d). La figure 7a montre la variation du produit  $\chi_M T$  (à gauche) et la première aimantation (à droite) des trois composés. Dans 7 b-d, la figure à gauche représente  $\chi''$  en fonction de la fréquence en échelle logarithmique à différentes températures, et la figure à droite, le temps de relaxation en échelle logarithmique en fonction de  $1/T$ . L'analyse des résultats de mesures DC indique que les interactions magnétiques entre les ions de Dy sont très faibles dans les trois clusters. Cela explique pourquoi qu'ils se comportent comme des SIMs et non comme des SMMs [leurs  $\text{Log}(\tau)$  envers  $1/T$  ne sont pas linéaires]. Tous les clusters de coordination présentent un « comportement SIM à champ nul », c'est-à-dire qu'en l'absence de champ statique,  $\chi'$  et  $\chi''$  sont dépendantes de la fréquence. Le temps de relaxation,  $\tau$ , qui permet d'analyser les processus de relaxation dans ces complexes, a été extrait des données AC mesurés en absence et en présence d'un champ optimal en utilisant le modèle de Debye généralisé.

A  $H = 0$ , la meilleure courbe  $\text{Log}(\tau) - 1/T$  calculée pour  $\{\text{Dy}_2\}$  est obtenue par l'ajustement des données en utilisant l'équation de relaxation à trois processus : QTM, Raman et Orbach. Nous avons

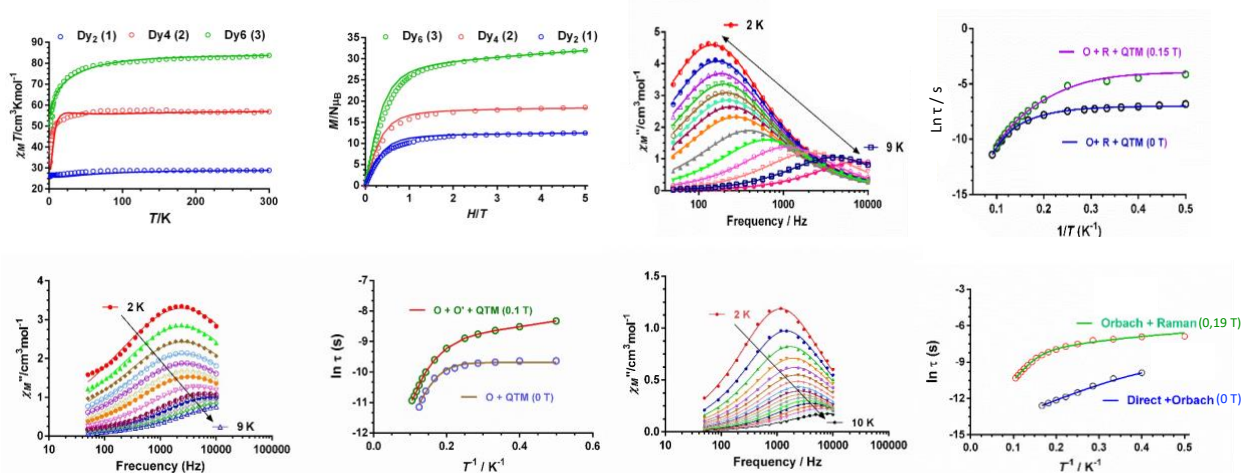


Figure 7. Les résultats des mesures magnétiques DC et AC. Les variations thermiques de  $\chi_M T$  (à gauche) et les premières aimantations à 2 K (à droite) pour  $\{Dy_2\}$ ,  $\{Dy_4\}$  et  $\{Dy_6\}$  (a). Les lignes solides représentent les résultats de l'ajustement des données expérimentales par Poly\_aniso ;  $\chi_M''$  en fonction de Log(fréquence) en présence d'un champ statique (à gauche), et Log( $\tau$ ) en fonction de  $1/T$  en absence et en présence d'un champ statique pour  $\{Dy_2\}$  (b),  $\{Dy_4\}$  (c) et  $\{Dy_6\}$  (d). Les lignes solides sont obtenues par l'ajustement des données expérimentales selon le modèle de Debye généralisé pour  $\chi_M''$  et selon différentes équations de relaxations.

vérifié que l'application du champ optimal (0,15 T) permet d'éliminer partiellement la voie de relaxation QTM. La relaxation du cluster  $\{Dy_4\}$  est quant à elle une combinaison des processus QTM et Orbach à  $H = 0$ . L'application d'un champ optimal (0,1 T) modifie les mécanismes de la relaxation, qui est composée d'un processus QTM diminué et deux processus Orbach différents. En fin, la relaxation du cluster  $\{Dy_6\}$  est dépourvue de QTM. Elle englobe les processus Direct et Orbach à  $H = 0$ , et les processus Raman et Orbach à  $H = 0,19$  T. Le tableau 2 récapitule toutes les constantes et les valeurs  $U_{eff}$  pour les processus de relaxations de  $\{Dy_2\}$ ,  $\{Dy_4\}$  et  $\{Dy_6\}$ . En conclusion, cet article a présenté une analyse poussée de la relation structure – propriété des trois clusters de Dy, tout en démontrant la versatilité du ligand  $LH_4$ . Son utilisation permet l'obtention de clusters de différentes nucléarités en modifiant légèrement les conditions de complexation (présence de co-ligand, degré de déprotonation de  $LH_4$ , stoechiométrie...).

Tableau 2. Les valeurs des constantes des processus de relaxation QTM, direct, Raman et Orbach pour les trois clusters de Dy.

Processus	Constante	$\{Dy_2\}$		$\{Dy_4\}$		$\{Dy_6\}$	
		H = 0	H = 0,15	H = 0	H = 0,10	H = 0	H = 0,19
QTM	$\tau_{QTM}$ ( $s^{-1}$ )	$4 \times 10^{-4}$	0,02	$6,2 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$	—	—
Direct	A ( $s^{-1}K$ )	—	—	—	—	$4 \times 10^3$	—
Raman	C ( $s^{-1}K^{-n}$ )	2,4	0,08	—	—	—	285
	n	3,9	5,5	—	—	—	1,4
Orbach	$\tau_{01}$ (s)	$6,4 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$4,2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$
	$U_{eff1}$ (K)	87	101	31	37	14,6	48
	$\tau_{02}$ (s)	—	—	—	$5,6 \times 10^{-5}$	—	—
	$U_{eff2}$ (K)	—	—	—	82	—	—

#### V-4. Travaux sur les composés à transition de spin (SCO) à base de Fe<sup>II</sup>.

Le phénomène SCO (« spin-Crossover » en anglais, parfois appelé équilibre de spin en français) a attiré l'intérêt des chercheurs dès 1930. A ce jour, les composés SCO à base de Fe<sup>II</sup> sont les commutateurs magnétiques les plus étudiés.<sup>18,19,20</sup> Dans ces complexes, l'ion Fe<sup>II</sup> en géométrie octaédrique est très souvent coordonné par six azote (N<sub>6</sub>)<sup>21</sup> ou par un mélange d'azote et d'oxygène (O<sub>n</sub>N<sub>6-n</sub>).<sup>22,23</sup> Dans un octaèdre régulier de Fe<sup>II</sup>, les énergies des 5 orbitales 3d sont séparées en deux niveaux par le champ de ligand: t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub> (voir le schéma 1a). Selon la valeur du paramètre du champ ligand ( $\Delta$  = différence des énergies entre les niveaux t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub>), l'ion Fe<sup>II</sup> peut avoir deux configurations électroniques différentes : (t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>) ou (t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>). Le complexe de Fe<sup>II</sup> est à l'état diamagnétique (état <sup>1</sup>A<sub>1</sub>, S = 0) pour la configuration (t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>), et à l'état paramagnétique (état <sup>5</sup>T<sub>2</sub>, S=2) pour la configuration (t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>). Le schéma 1b illustre les puits de potentiels énergétiques de ces deux états en fonction de la

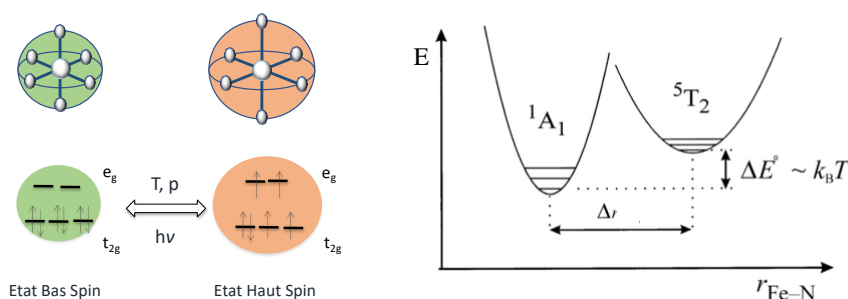


Schéma 1. Processus de SCO de Fe(II) (à gauche) et les puits de potentiels de Fe(II) à l'état <sup>1</sup>A<sub>1</sub> (BS) et <sup>5</sup>T<sub>2</sub> (HS) (à droite).

longueur Fe<sup>II</sup>-N (ligand). La longueur Fe<sup>II</sup>-N typique est 2,0 Å environ à l'état <sup>1</sup>A<sub>1</sub> (BS), et 2,2 Å à l'état <sup>5</sup>T<sub>2</sub> (HS). La différence des puits de potentiels,  $\Delta E^\circ$ , dépend de la nature des ligands sur l'ion Fe<sup>II</sup>. Un choix judicieux de ligands sur Fe<sup>II</sup> permet de limiter la valeur de  $\Delta E^\circ$ , dans une gamme où une perturbation extérieure (température ou pression) sera susceptible de changer la nature de l'état fondamental. Soumis à un stimuli extérieure, la configuration électronique du composé peut donc basculer d'un état à l'autre, déclenchant le processus de transition de spin. Le processus SCO provoque le changement d'une série de propriétés physiques, optiques et mécaniques de façon réversible. Le stimuli extérieur peut être la température, la lumière, la pression, un champ électrique ou magnétique. Les composés SCO à base de Fe<sup>II</sup> ont été étudiés depuis expérimentalement et théoriquement depuis plus de neuf décennies, et les connaissances accumulées sur cette famille de composés sont d'une grande aide pour l'investigation d'autres systèmes bistables plus récents, tel que les systèmes à transfert de charge, qui seront abordés dans le chapitre V-6.



Depuis 2012, nous avons synthétisé et caractérisé plusieurs complexes SCO de Fe<sup>II</sup> impliquant les ligands bik, bik\*, vbik, bim, Tp et C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Tp (bik = bis(1-méthylimidazol-2-yl)cétone, bik\* = bis(1-éthylimidazol-2-yl)cétone, vbik = bis(1-vinylimidazol-2-yl)cétone, bim = bik = bis(1-méthylimidazol-2-yl)méthane, Tp = tris(pyrazol-2-yl)borate et C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Tp = penta-fluorophényltris(pyrazol-2-yl)borate. Le schéma 2 montre les structures de ces ligands.

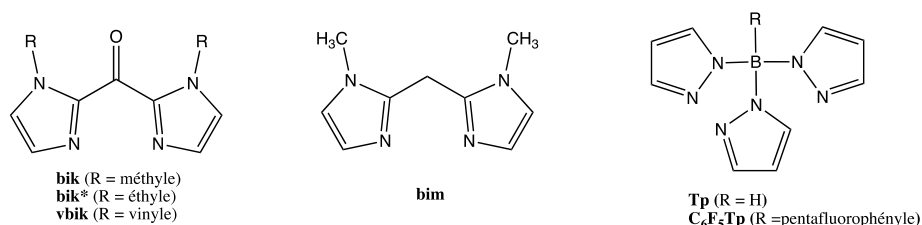


Schéma 2. Structures des ligands bik, bik\*, vbik, bim et C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Tp.

#### V-4-1. Molécule carré {Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>}

Abhishake Mondal (thèse 2010-2013) a préparé un complexe carré {[Fe<sup>II</sup>(Tp)(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sup>III</sup>(bik)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·18H<sub>2</sub>O·4MeOH}. Nous avons caractérisé ce composé par des mesures magnétiques à température variable et par des mesures photomagnétiques à basse température. La figure 8 illustre la variation thermique de  $\chi_M T$  entre 2-400 K (a), les cinétiques de la photo-irradiation à différentes longueurs d'onde à 10 K (b) et la structure à 200 K (c). Le comportement magnétique du composé dépend beaucoup de son état de solvataion. La valeur de  $\chi_M T$  du composé solvaté à 200 K

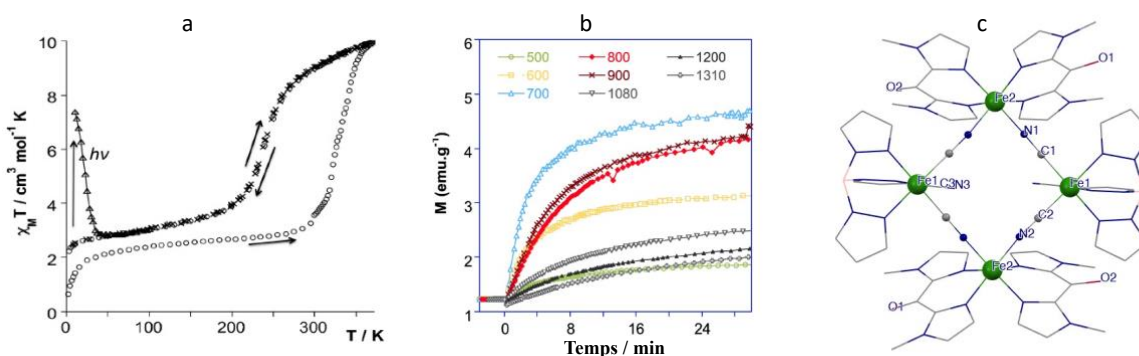


Figure 8. La variation thermique de  $\chi_M T$  entre 2-400 K de {Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>} solvaté (cercle), desolvaté (croix) et desolvaté et photoexcité (700 nm) (triangle) (a). Les flèches montrent le sens de la variation de T ; Les cinétiques de la photo-irradiation à différentes longueurs d'onde à 10 K (b) et la structure à 200 K (c). Code de couleur : Fe = vert, carbone = gris, N = bleu, O = rouge et B = rose. Les atomes H, les solvants et contre-anion ont été omis pour clarté.

est 2,5 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K, proche de la valeur attendue pour deux Fe<sup>III</sup><sub>BS</sub> (S = 1/2, g = 2,6,  $\chi_M T$  = 2.52 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) et deux Fe<sup>II</sup><sub>BS</sub> (S = 0). Quand T augmente, la valeur de  $\chi_M T$  augmente très progressivement jusqu'à T = 280 K, puis brutalement pour atteindre un plateau à 370 K avec  $\chi_M T$  = 9,93 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K. Cette valeur correspond à celle attendue pour deux ions Fe<sup>III</sup><sub>BS</sub> (S = 1/2, g = 2,6 et  $\chi_M T$  = 2.52 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) et deux ions Fe<sup>II</sup><sub>HS</sub> (S = 2, g = 2,2 et  $\chi_M T$  = 7,26 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) magnétiquement indépendants. Cette transition SCO avec T<sub>1/2</sub> ↑ ≈ 330 K n'est pas réversible : le composé est desolvaté à 400 K dans le magnétomètre SQUID



(sous vide partiel) puis présente une transition SCO reproductible plus graduelle avec  $T_{1/2} \uparrow \downarrow \approx 240$  K. Le composé solvaté n'est pas photosensible, par contre le composé désolvaté montre une photosensibilité dans une gamme large, entre 500 – 1310 nm à basse température. La longueur d'onde optimale permettant une photo-conversion SCO est 750 nm. Cette irradiation permet d'augmenter la valeur de  $\chi_M T$  de 2,5 à 7,55  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  après 20 minutes d'irradiation à 10 K (figure 8 a), indiquant une photo-conversion complète de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . L'état photo-excité métastable persiste jusqu'à 45 K quand T augmente avec une vitesse de 0.3 K / min.

$\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\}$  n'est pas le premier complexe carré SCO dans la littérature, mais c'est le premier composé carré ayant le ligand bloquant bik sur les sites de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

#### V-4-2. Molécule losange $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\}$

Abhishake Mondal a aussi synthétisé la molécule losange,  $\{[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2[\text{Fe}(\text{bik})_2]_2\}$  ( $\text{MeImH}^+$ )<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O·ACN, durant les travaux de sa thèse ( $\text{MeImH}^+$  = N-méthylimidazolium). La figure 9 montre la structure du complexe (à droite) et les courbes  $\chi_M T - T$  obtenues par les mesures magnétiques (à gauche). Les deux sites de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ont un environnement de  $\text{N}_6$  et sont coordonnés

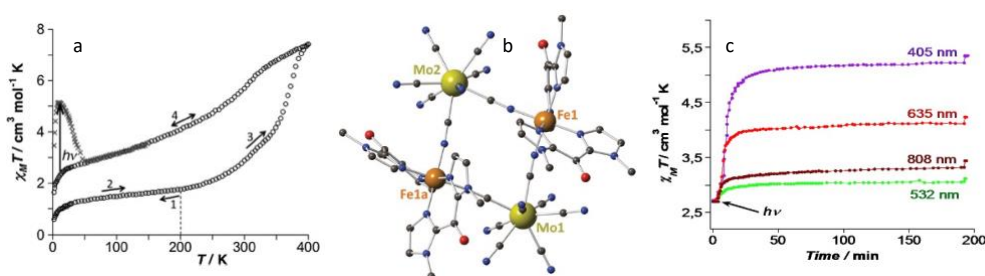


Figure 9. Les courbes  $\chi_M T - T$  (a). La flèche indique le sens de la variation de la température ; La structure de la molécule losange  $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\}$  (b). Code de couleur : C = gris, N = bleu, O = rouge, Mo = olive et Fe = orange. Les atomes H ont été omis pour clarté ; Les cinétiques de photo-irradiation à 20 K avec les sources de laser aux longueurs d'onde différentes (c).

chacune par deux ligands bik et deux métallo-ligands  $\text{Mo}(\text{CN})_8$ . A 200 K, la valeur de  $\chi_M T$  est 1,73  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , supérieure à la valeur attendue pour deux Mo ( $S=1/2$ ) et deux  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bas spin ( $S=0$ ), ce qui suggère l'existence d'une fraction résiduelle  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut spin ( $S=1/2$ ). Quand la température augmente à partir de 200 K, le produit  $\chi_M T$  augmente d'abord progressivement entre 200 - 340 K et puis brutalement entre 340 - 400 K, pour atteindre la valeur de 7,44  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  à 400 K. Cette augmentation de 5,7  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  correspond à la transition de spin partielle des deux ions octaédriques de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (91.2%). A partir de 250 K, le complexe cristallisé perd progressivement les molécules de solvant piégées dans ma matrice cristalline (dans le magnétomètre SQUID sous vide partiel) et devient complètement désolvaté à 400 K. Le complexe désolvaté présente une transition de spin graduel et reproductible avec une température de transition plus basse, et contient une fraction plus grande de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  à basse température. L'interprétation des données magnétiques a été appuyée par les spectres de Mössbauer mesurés à 80 et 300 K (Collaboration A. Bousseksou, LCC). Les rapports HS/BS obtenus par mesures

magnétiques sont 9/91 à 80 K et 29 /71 à 300 K, très proches de ceux obtenus par Mössbauer (7/97 à 80 K et 32/68 à 300 K).

Le complexe,  $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\}$ , est aussi sensible à la lumière à basse température dans le domaine spectral de 405 - 808 nm, avec cependant un effet photomagnétique maximal à 405 nm. Une heure d'irradiation (405 nm) à 20 K provoque une augmentation de  $\chi_{\text{MT}}$  de 2,50 à 5,34  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  (figure 8c). L'état photo-excité est relaxé thermiquement à 48 K avec une augmentation de T à 0,3K/min.

$\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\}$  était le premier complexes tétra-nucléaire 3d-4d doté de la propriété SCO dans la littérature.<sup>24</sup>

#### **V-4-3. Complexes mononucléaires $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Rbik})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R = Me, Et et vinyle) et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bim})_3](\text{OTf})_2$**

Au cours de ses travaux de thèse, Siddhartha De (2013-2016) a préparé une série de complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ :  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Rbik})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (R = Me, Et et vinyle), et Delphine Garnier (2012-2015), le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bim})_3](\text{OTf})_2$ . L'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans les complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Rbik})_3]^{2+}$  possède un environnement octaédrique ( $\text{N}_6$ ) presque régulier, caractérisé par des petites valeurs de  $\Sigma\text{Fe}^{\text{II}}$ : 13,5, 8,9 et 21,2° pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_3]^{2+}$  (**1**),  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik}^*)_3]^{2+}$  (**2**) et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{vbik})_3]^{2+}$  (**3**) respectivement. Le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bim})_3]^{2+}$  (**4**), paramagnétique entre 2 – 400 K, a quant à lui une valeur de  $\Sigma\text{Fe}^{\text{II}}$  de 42,4°. Le paramètre de distorsion,  $\Sigma\text{Fe}^{\text{II}}$ , est la somme de la déviation des douze angles N-Co-N cis au tour de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans la sphère de coordination octaédrique. C'est un paramètre qui permet d'évaluer simplement le degré de déformation de la sphère de coordination. Il donne une bonne indication de l'état de spin du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (faible dans les complexes bas spin et plus élevé dans les complexes haut spin). Ici l'angle de 42° est typique d'un complexe  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin.

La figure 10 montre les variations thermiques de  $\chi_{\text{MT}}$  de ces complexes à l'état solide (a) et en solution dans l'ACN (b), les cinétiques d'irradiation à 20 K pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_3]^{2+}$  avec différentes longueurs d'onde (c) et les structures de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_3]^{2+}$ , et de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bim})_3]^{2+}$  (d). Les composés **1-3** présentent une transition SCO à l'état solide, et le complexe **4** est paramagnétique entre 2 - 400 K. la valeur de  $\chi_{\text{MT}}$  de **4** est 3,55  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  entre 50 – 400 K, correspondent à la valeur attendue pour un complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut spin ( $S = 2$ ,  $g \approx 2,18$ ). Les valeurs de  $\chi_{\text{MT}}$  pour **1-3**, proches de zéro pour  $T < 180$  K, augmentent graduellement avec T et atteignent 3,11 (**1**), 3,40 (**2**), 2,80  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  (**3**) respectivement à 400 K. Ces valeurs de  $\chi_{\text{MT}}$  inférieures à 3,55  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  indiquent une transition de spin incomplète pour les trois composés. Le ligand  $\text{bik}^*$  conduit à la température de transition la plus basse ( $T_{1/2} = 277$  K), le ligand  $\text{vbik}$ , à la température de transition la plus élevée ( $T_{1/2} = 342$  K). Le ligand  $\text{bik}$ , à la température de transition intermédiaire ( $T_{1/2} = 316$  K). Le complexe **3** désolvaté présente une transition sensiblement

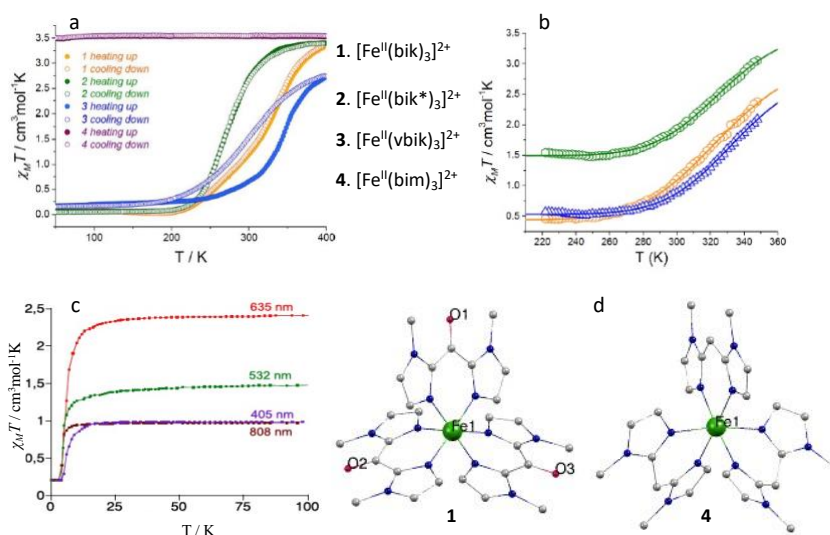


Figure 10. Les variations thermiques de  $\chi_M T$  de ces complexes à l'état solide (a) et en solution dans l'ACN (b) ; Les cinétiques d'irradiation à 20 K pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_3]^{2+}$  avec les sources de lumière de différentes longueurs d'onde (c) ; Les structures de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_3]^{2+}$ , et de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bim})_3]^{2+}$  (d). Code de couleur : Fe = vert, C = gris, N = bleu et O = rouge. Les atomes H ont été omis pour clarté.

différente de celle du composé solvaté ( $T_{1/2} = 302$  K). En solution dans l'ACN, les effets des substituants de  $^{\text{R}}\text{bik}$  sont plus réduits, mais les valeurs  $T_{1/2}$  reste dans le même ordre qu'à l'état solide.

Nous avons effectué l'ajustement des données  $\chi_M T$  en utilisant le modèle champ moyen de Slichter-Drickamer<sup>25</sup> pour l'extraction des paramètres thermodynamiques de l'équilibre de spin (SCO) :

$$RT \ln \left[ \frac{(1-n_{\text{HS}})}{(n_{\text{HS}} - f_{\text{HS}})} \right] = \Delta H + \Gamma (f_{\text{HS}} + 1 - 2 n_{\text{HS}}) - T \Delta S \quad (5)$$

Dans l'équation 5,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont les variations de l'enthalpie et de l'entropie associé à l'équilibre bas-spin  $\leftrightarrow$  haut-spin,  $\Gamma$  est un paramètre de coopérativité associé à la transition de spin (qui rend compte des interactions intermoléculaires qui peuvent donner un caractère abrupte à la transition);  $n_{\text{HS}}$  représente la fraction molaire de l'espèce HS, et  $f_{\text{HS}}$ , la fraction molaire résiduelle de l'espèce HS à basse température ; R est la constante de gaz parfait. Le tableau 3 montre les valeurs des paramètres thermodynamiques extraites pour les complexes **1-3** à l'état solide et en solution dans l'ACN. Ces complexes présentent des valeurs de  $\Delta S$  élevées comparé aux données de la littérature ( $22-94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Les faibles valeurs de  $\Gamma$  à l'état solide sont quant à elles en accord le caractère graduel et peu coopératif de la transition de spin dans les complexes **1-3**. Les paramètres thermodynamiques en solution extraits des données magnétiques sont tout à fait comparables avec ceux obtenus par la méthode RMN du proton et par la méthode de Evans. Les mesures magnétiques ont donc servi à valider ces deux dernières méthodes, peu utilisées pour la détection de SCO en solution.

Tableau 3. Les paramètres thermodynamiques des complexes **1-3** à l'état solide et en solution dans l'ACN.

Complexe	Etat solide			Solution dans l'ACN		
	$\Delta H$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Gamma$	$\Delta H$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (K)
<b>1</b>	—	—	—	35	106	328
<b>2</b>	29,6	107,4	0,45	42	126	328
<b>3</b>	—	—	—	42	123	337
<b>3d</b>	32,9	100,0	1,00	—	—	—

Les calculs DFT sur les 4 complexes (collaboration Rajaraman Gopalan) ont démontré le rôle critique du groupe carbonyle (C=O) sur les ligands <sup>R</sup>bik. Il favorise la délocalisation de charge entre les deux cycles d'imidazole et accentue le caractère  $\pi$ -accepteur du ligand, ce qui augmente le champ de ligand et stabilise la forme BS de complexe. Le faible champ du ligand bim explique que le complexe **4** soit paramagnétique entre 2 – 400 K.<sup>26</sup>

Le complexe **1** est photosensible à basse température (voir la figure 9 c) dans le domaine spectral de 405–808 nm, et la longueur d'onde optimale de la photo-excitation est 635 nm.

#### **V-4-4. Complexes mononucléaires neutres [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] et [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]**

Siddhartha De a aussi synthétisés deux complexes neutres [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] et [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] et dépourvus de solvants co-cristallisés dans leur matrice cristalline. Ces complexes sont comparables aux complexes [Fe<sup>II</sup>(<sup>R</sup>bik)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dans lesquels un <sup>R</sup>bik est remplacé par deux ligands NCS ou NCSe. Les champs de ligand de NCS et NCSe sont a priori similaires à ceux induit par les ligands <sup>R</sup>bik, on peut espérer obtenir des complexes SCO avec des températures  $T_{1/2}$  similaires, éventuellement plus basse pour le ligand NCS qui possède un champ de ligand plus faible que NCSe. L'absence de solvant dans la maille cristalline des composés a rendu possible la détermination des structures par DRX à haute température et donc dans l'état HS. La figure 11 présente les courbes  $\chi_{MT} - T$  entre 2–400K pour les deux composés (a), les deux structures à 200 K (BS) (b), les cinétiques de photo-irradiation à différentes longueurs d'onde pour [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (c) et pour [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] (d). Le tableau 4 résume les changements structuraux et la modification des paramètres de maille provoqués par SCO pour [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] et [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]. Les deux structures sont très similaires : les longueurs Fe<sup>II</sup>-N se trouvent entre 1,960–1,967 Å à l'état BS, et entre 2,132 -2,169 Å à l'état HS ; l'angle moyen de Fe-NCS(Se) diminue de 165 ° à 159 ° après la transition SCO. La seule différence notable pour les deux composés est la valeur de la distorsion  $\Sigma Fe^{II}$  à l'état HS : 37,26 ° pour [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] et à 34,74 ° pour le complexe [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]. En ce qui concerne la variation des paramètres de maille, *a* diminue d'environ 1%, *b* augmente d'environ 5%, et *c* croît de 1% pour [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] et de 1,5% pour [Fe<sup>II</sup>(bik)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]. Les changements de volume sont aussi très proches pour les deux complexes : 5,30% et 5,62% respectivement. Les deux transitions SCO graduelles sans hystérèse thermique sont

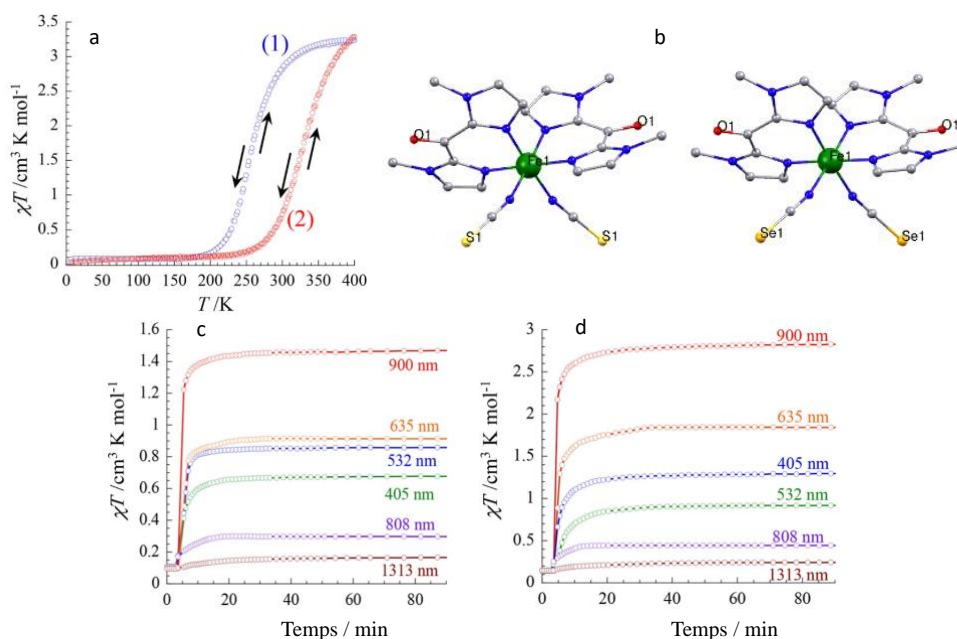


Figure 11. La variation thermique de  $\chi_M T$  pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$  (1) et pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$  (2) entre 2 – 400K (a) ; Les structures de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$  et de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$  à 200 K à l'état BS (b). Code de couleur : Fe = vert, C = gris, N = bleu, O = rouge, S = jaune et Se = orange ; Les cinétiques de photo-irradiation à différentes longueurs d'onde pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$  (c) et pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$  (d).

reproductibles avec  $T_{1/2} = 270$  K pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$  et  $T_{1/2} = 330$  K pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$  (figure 11 a). Elles sont complètes d'après les valeurs de  $\chi_M T$  à 400 K ( $3,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Il est bien connu dans la littérature que la distorsion de la sphère de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a un effet significatif sur la température de la transition de spin : plus  $\Sigma \text{Fe}^{\text{II}}$  est grand, plus basse est  $T_{1/2}$ , car plus d'énergie est nécessaire pour la réorganisation de la sphère de coordination lors du passage de l'état HS à BS. Il est donc vraisemblable que la différence de  $T_{1/2}$  entre les deux composés résulte de la différence de leurs valeurs de  $\Sigma \text{Fe}^{\text{II}}$ .<sup>27</sup>

Tableau 4. La modification des paramètres de maille et de certains éléments structuraux durant SCO.

T (K)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$			$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$		
	200	400	$\Delta$ (HS -BS)%	200	400	$\Delta$ (HS -BS)%
a (Å)	7,7745	7,6806	-1,22	7,9156	7,8489	-0,85
b (Å)	13,7943	14,5138	5,08	13,8415	14,509	4,71
c (Å)	22,3611	22,5939	1,04	22,5668	22,9089	1,50
V (Å <sup>3</sup> )	2357,45	2485,68	5,30	2437,15	2578,00	5,62
<Fe-N(bik)> (Å)	1,967	2,169		1,960	2,140	
Fe-NCS/NCSe (Å)	1,967	2,133		1,961	2,132	
Angle moyen [Fe-N-C] (°)	164,90	158,60		165,42	159,20	
$\Sigma \text{Fe}^{\text{II}}$ (°)	23,41	37,26		23,36	34,74	

Le tableau 5 montre les valeurs des paramètres thermodynamiques de SCO déduites des données magnétiques et comparées à celles obtenues par les calculs de DFT (collaboration R. Gopalan).

Tableau 5. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de la transition de spin pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$

Complexe	Mesures magnétiques			DFT (B3LYP)	
	$\Delta H$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Gamma$	$\Delta H$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$	22,2	85,3	1,5	18,0	88,3
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$	20,1	61,7	3,3	14,2	74,5

Les complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2(\text{NCSe})_2]$  sont photosensible à basse température. La longueur d'onde optimale pour la photo-excitation est 900 nm pour les deux composés figure 11 c et d).

#### V-4-5. Complexe mononucléaire neutre $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Tp})_2]$

Amina Benchohra a préparé le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Tp})_2]$  ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{Tp}$  = pentafluorophényltris(pyrazol-1-yl)borate) durant la préparation de sa thèse de de 2015 à 2018 durant sa thèse (2015-2018). A température ambiante, ce composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique (phase 1) et la maille cristalline contient 2 sites cristallographiques de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  distincts. Les interactions supramoléculaires, des types  $\text{CH}\cdots\pi$  et  $\text{CF}\cdots\pi$ , sont de nature faible. A 300 K, le complexe est à l'état BS ( $S = 0$ ,  $\chi_M T \approx 0$ ). Quand la température augmente à 2K/min, une transition de spin très graduelle a lieu entre 300 – 497 K, comme le montre la variation thermique de  $\chi_M T$  dans la figure 12 (en bas). L'analyse du composé par

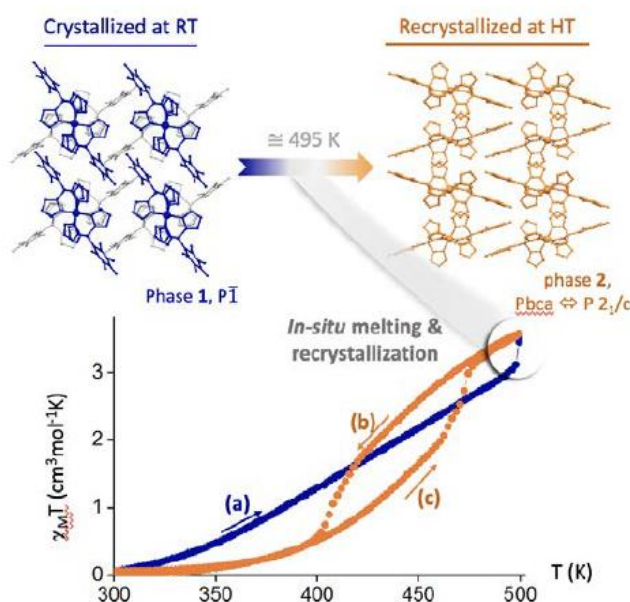


Figure 12. Les structures de phase 1 (300 K) et phase 2 (495 K) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Tp})_2]$  (en haut) et la variation thermique de  $\chi_M T$  entre 300 et 500 K (en bas).

DRX sur monocristal à  $T = 300, 430$  et  $490$  K révèle que cette transition SCO très large est en fait l'addition des transitions SCO des deux sites de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Les paramètres de distorsion de Fe1 et de Fe2,

$\Sigma Fe^{II}_1$  et  $\Sigma Fe^{II}_2$ , sont 22,0 et 28,2° respectivement à 300 K et 38,0 et 76,6° respectivement à 490 K. A 500 K, la valeur de  $\chi_M T$  augmente brusquement de 3,10 à 3,56 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K, et ce phénomène est associé à la fusion de la phase 1 et à la formation d'une nouvelle phase (phase 2HT). La phase 2-HT (haute température) présente une transition SCO reproductible avec une large hystérèse thermique (65 K), qui est probablement accompagnée d'une transition de phase 2-HT en phase 2-BT (basse température). L'étude de la phase 2-BT par DRX sur poudre entre 298–473 K a confirmé cette hypothèse et a permis de quantifier le rapport de la phase BT/HT à différentes températures : 93 / 7 (473K), 74 / 26 (483 K), 46 / 54 (493 K) et 29 / 71 (503 K). La transition de phase cristalline entre 2-HT et 2-BT se déclenche à une température pour laquelle 50% du composé de  $[Fe^{II}(C_6F_5Tp)_2]$  a transité, ce qui explique l'allure atypique de la courbe orange de  $\chi_M T$ - T, qui révèle l'addition des deux processus SCO : une conversion de spin très graduelle à l'intérieur de hystérèse thermique et une transition plus abrupte (accélééré) aux température ou se déclenche la transition de phase cristalline.<sup>28</sup>

Dans la littérature, les transitions de spin avec hystérèse sont souvent le fait d'une combinaison de transition de phase cristalline et de changement d'état de spin. Néanmoins dans les cas courants, ces deux transitions ont lieu aux mêmes températures. Ici elles sont clairement « découplées » : la transition de phase cristalline a lieu au cours d'une transition graduelle. Par l'étude structurale approfondie, nous avons rationalisé un cas très atypique de SCO, qui est décomposé en un processus graduel et un processus brutal, dans un domaine température par ailleurs inhabituel pour l'étude des composés SCO.

## V-5. Travaux sur les composés carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> - les systèmes à transfert de charge

La formule générale de cette famille de composés est  $\{[Fe(L_1)(CN)_3]_2[Co(L_2)_2]_2 \cdot Anion \cdot S\}$  (S = solvant). Ces clusters de coordination bimétalliques sont des analogues moléculaires discrets de bleu de Prusse (mPBAs), où quatre paires Fe-CN-Co forment une géométrie approximativement carrée, et les ligands bloquants sur le fer, L<sub>1</sub> et sur le cobalt, L<sub>2</sub>, excluent toute la possibilité d'extension dimensionnelle des clusters vers des formes polymériques.<sup>29,30</sup> Le schéma 3 donne la structure générale de composés carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> et les principaux ligands bloquants que nous utilisons dans l'équipe ERMES. Comme les analogues de bleu de Prusse Fe/Co tridimensionnels, les complexes Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> peuvent, sous certaines conditions, subir un transfert de charge intramoléculaire de Fe au Co ou vice versa, accompagné d'une transition de spin sur le Co. Ce processus appelé ETCST (Electron Transfer Coupled Spin Transition) est décrit par le schéma 4.

Comme pour les composés SCO, dans un octaèdre régulier, le champ de ligand sépare les énergies de 5 orbitales 3d de Fe et de Co en deux niveaux : t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub>. Quand l'écart des puits de potentiel

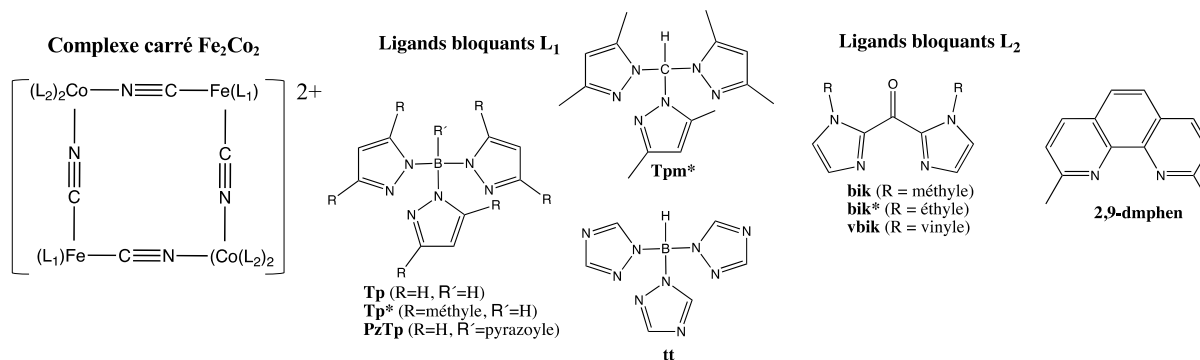


Schéma 3. La structure générale de complexes carrés  $\{[(L_1)Fe^{III}(CN)_3][Co^{II}(L_2)_2]\}^{2+}$  et les ligands bloquants L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> que nous utilisons dans l'équipe ERMES à l'IPCM.

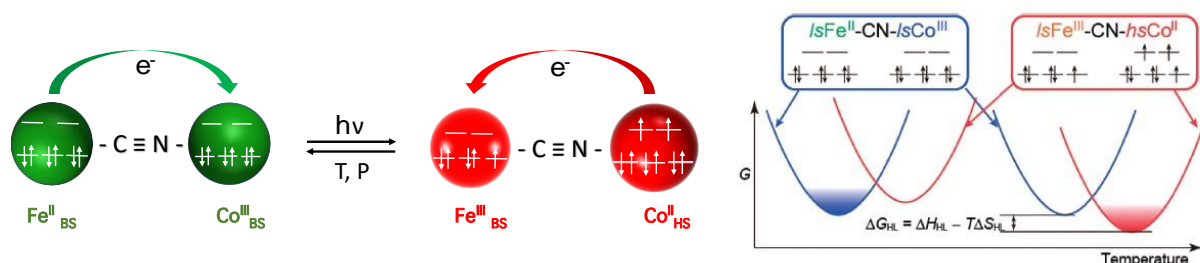


Schéma 4. Transition ETCST d'une paire de Fe-C≡N-Co sous un stimuli extérieure (à gauche) et les puits de potentiel de Fe<sup>II</sup>-C≡N-Co<sup>III</sup> et de Fe<sup>III</sup>-C≡N-Co<sup>II</sup> en fonction de la température (à droite).

des tautomères de valence Fe<sup>II</sup>-C≡N-Co<sup>III</sup> et de Fe<sup>III</sup>-C≡N-Co<sup>II</sup> est comparable au changement d'énergie que peut induire une perturbation externe (variation de la température, de la pression), un transfert de charge peut avoir lieu entre Fe et Co, accompagné par une transition de spin sur le site de Co. Ce phénomène a été observé pour la première fois par O. Sato et *al.* en 1996 pour un PBAs Fe/Co, K<sub>0.2</sub>Co<sub>1.4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].6.9H<sub>2</sub>O, un polymère de coordination 3D.<sup>31</sup> En 2004, l'équipe de K. Dunbar a démontré pour la première fois qu'il était possible d'observer la transition ETCST thermo-induite dans un cluster discret, un penta-nucléaire  $\{[Co(tmphen)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\}$  (tmphen = 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline).<sup>32,33</sup> Les travaux de K. Dunbar et *al.* ont encouragé plusieurs équipes à concevoir et à étudier des fragments moléculaires des PBAs Fe/Co. De 2008 à 2014, Des clusters de coordination Fe/Co octa-nucléaires (cube Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>),<sup>34</sup> tétra-nucléaires (carré Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>)<sup>35,36</sup> et di-nucléaires (dimère de FeCo)<sup>37</sup> ont fait leur apparition dans la littérature.

Comme prévu, les mPBAs Fe/Co présentent presque tous les avantages qui manquent aux PBAs. Ils cristallisent facilement permettant la détermination précise de leurs structures par diffraction de Rayon X (DRX) sur monocristal. Les mPBAs, stoechiométriques et sans défauts, permettent d'obtenir des environnements des ions fer et cobalt homogènes, ce qui conduit souvent à des



transitions ETCST complètes, puisque toutes les paires Fe-C≡N-Co sont actives (ce qui n'est pas le cas dans un PBA). De plus, les choix des ligands bloquants sur les deux centres métalliques permettent de moduler finement les potentiels rédox de chaque site, et donc d'ajuster la différence de potentiel et de modifier en conséquence le processus de la transition ETCST (en particulier le  $T_{1/2}$ ). Les mPBAs sont solubles dans des solvants organiques, ce qui a rendu possible leur caractérisation par le RMN liquide et facilite l'étude de leurs propriétés électrochimiques. La solubilité est aussi un atout pour leur intégration dans des dispositifs en vue de leurs futures applications. Pour ces raisons, le domaine de mPBAs attire de plus en plus d'équipes de recherche dans le monde, particulièrement les équipes chinoises et indiennes.

Parmi les mPBAs Fe/Co, les composés carrés  $Fe_2Co_2$  sont les plus étudiés. Dans l'article de synthèse le plus récent sur les mPBAs,<sup>38</sup> M. Nihei a listé 28 complexes représentatives des mPBAs, dont 17 composés carrés, 4 dimères, cinq clusters de coordination et deux composés cubiques. L'un des avantages que présentent les composés carrés est que ses sites métalliques peuvent s'accommoder d'une grande variété de ligands bloquants, facilitant l'étude des divers facteurs influençant l'ETCST : la nature des ligands, l'interaction intermoléculaire et l'empilement cristallin.

L'équipe ERMES, qui a consacré ses efforts à l'étude de mPBAs Fe/Co dès 2009 sous l'impulsion de R. Lescouëzec, a publié l'un des deux premiers complexes carrés  $Fe_2Co_2$  bistable en 2010.<sup>36</sup> Commencant par l'étude des processus ETCST thermo et photo-induits sur les mPBAs dont  $Fe_2Co_2$ , nous avons utilisé aussi la pression hydrostatique comme stimulus extérieurs depuis 2018. L'étude de pression est techniquement plus difficile à mettre en œuvre, et elle est encore très rare sur les mPBAs Fe/Co.

#### **V-5-1 ETCST des composés $Fe_2Co_2$ thermo- et photo-induite**

Pour obtenir des complexes  $Fe_2Co_2$  bistables, le choix des ligands bloquants sur les ions Fe et sur Co est primordial, car la nature de ligands détermine les potentiels redox de Fe et de Co. L'équipe Nihei/Oshio a étudié le transfert de charge intramoléculaire de quatre carrés  $Fe_2Co_2$  en solution dans butyronitrile (BN)<sup>39</sup> et ils ont constaté que la température de la transition ETCST diminue quand la valeur absolue de la différence des potentiels entre les précurseurs Fe ( $L_1$ )CN<sub>3</sub> et de Co( $L_2$ )<sub>2</sub> [ $|\Delta E_{FeCo}| = |E_{1/2}(Fe) - E_{1/2}(Co)|$ ] augmente. Cela signifie que la valeur de  $|\Delta E_{FeCo}|$  détermine l'état électronique de complexe  $Fe_2Co_2$  en solution à une température donnée. M. Nihei a observé que les complexes  $Fe_2Co_2$  ont un comportement ETCST en solution si  $|E_{1/2}(Fe) - E_{1/2}(Co)| \approx 0.8$  V.<sup>38</sup> Une plus petite valeur de  $|\Delta E_{FeCo}|$  favorise l'état  $\{Fe^{II}-CN-Co^{III}\}$  ( $S = 0$ , diamagnétique), et une plus grande valeur de  $|\Delta E_{FeCo}|$ , l'état  $\{Fe^{III}-CN-Co^{II}\}$  ( $S = 2$ , paramagnétique). A l'état solide, d'autres facteurs entrent en jeu, tels que la structure de carré (distorsion de l'angle Co-NC, la distorsion de la sphère de coordination de Co,  $\Sigma Co$ , et l'empilement cristallin...qui dépendent tous de la composition de complexe (contre-anion, solvant...) et des conditions de synthèse. Durant leurs travaux de thèse respectifs, Abhishake Mondal (2010-2013)

et Delphine Garnier (2012-2015) ont effectué un travail exploratoire en préparant de nombreux complexes  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  en combinant de différents ligands bloquants, contre-anions et solvants (voir le schéma 3). Le tableau 6 liste les potentiels redox des blocs de constructions Fe et Co qu'ils ont utilisés et le tableau 7, les principaux complexes  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  et leurs comportements ETCST thermo- et photo-induit.

Tableau 6. Potentiels redox par rapport à la référence  $[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^+$ ,  $E_{1/2}$  (v), des blocs de construction de Fe et Co. Le solvant est l'ACN sauf précision contraire.

		Thèses ERMES	Littérature
$\{(\text{Tp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$	-0,82	D. Garnier 2015, p50	-0,79 <sup>40</sup>
	-0,8	A. Mondal 2013, p128	0,38/ $\text{Bu}_4\text{CN}^{39}$
	-0,43/DCM	J. Glatz 2021, p43	
$\{(\text{PzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$	-0,77	D. Garnier 2015, p50	-0,76 <sup>40</sup>
	-0,37	A. Benchrorha 2019, p79	
$\{(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$	-1,00	D. Garnier 2015, p50	-0,94 <sup>40</sup>
	-0,99	A. Mondal 2013, p128	-0,60/ $\text{Bu}_4\text{CN}^{39}$
$\{(\text{tt})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$	-0,48	A. Mondal 2013, p128	
$\{(\text{Tpm}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$	-0,47	D. Garnier 2015, p50	
$\{(\text{Tpms})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$	-0,44	D. Garnier 2015, p50	
$\{(\text{NEt}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}$			-1,06 <sup>40</sup>
$\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bik})_2\}$			0,1 <sup>41</sup>
$\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{vbik})_2\}$			0,22 <sup>41</sup>
$\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{vbik})_2\}$			0,38 <sup>41</sup>
$\{\text{Co}^{\text{II}}(5,6\text{-dmphen})_3\}$			-0,11 <sup>42</sup>
$\{\text{Co}^{\text{II}}(5,6\text{-dmphen})_3\}$			-0,15 <sup>43</sup>
$\{\text{Co}^{\text{II}}(4,7\text{-dmphen})_3\}$			0,20/ $\text{BuCN}^{39}$
$\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6\}$	1,84/DCM	J. Glatz 2021, p43	

Les mesures magnétiques permettent la détection rapide de la transition ETCST thermique. Ces composés carrés sont soit ETCST actifs, soit paramagnétiques ou diamagnétiques entre 2-400 K. Dans l'ensemble, les comportements magnétiques des composés semblent suivre la tendance prévue par leurs valeurs de  $|\Delta E_{\text{FeCo}}|$  (tableau 7):  $|\Delta E_{\text{FeCo}}| = 0,87\text{-}1,02$  V pour les composés ETCST actifs,  $|\Delta E_{\text{FeCo}}| < 0,58$  V pour les composés diamagnétiques et  $|\Delta E_{\text{FeCo}}| = 1,10$  V pour les composés paramagnétiques. Cependant, quatre composés échappent à la règle générale: AM4 est diamagnétique pour  $|\Delta E_{\text{FeCo}}| = 0,90$  V ; AM14 est ETCST actif avec  $|\Delta E_{\text{FeCo}}| = 0,58$  V seulement ; Les composés AM16 et 17 sont paramagnétiques contrairement à ce que prévoient leurs valeurs de  $|\Delta E_{\text{FeCo}}|$  (<0,67 V). Il faut noter aussi que la fourchette de valeurs de  $|\Delta E_{\text{FeCo}}|$  pour nos composés ETCST actifs (0,87- 1,02 V) est supérieure à celle indiquée par M. Nihei ( $|\Delta E_{\text{FeCo}}| = 0,80$  V). C'est probablement lié à la particularité de nos ligands bloquants <sup>R</sup>bik, qui sont des  $\beta$ -diimines, alors que les ligands bloquants les plus utilisés sont des  $\alpha$ -diimines dérivées de bipyridine.

La figure 13 montre des variations thermiques de  $\chi_M T$  représentatives pour six composés carrés. Le composé AM3 présente une transition ETCST thermique irréversible à 385 K, et devient

Tableau 7. Les principaux complexes Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> préparés par A. Mondal et par D. Garnier au cours leurs travaux de thèse (AM et DG sont respectivement les abréviations de Abhishek Mondal et de Delphine Garnier).

n°	Formule chimique	ETCST thermique		Photomagnétisme		
		T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	photoactivité	T <sub>relax</sub> (K)	ΔE <sub>1/2</sub>
AM1	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	390	irréversible	actif	89	-0,87
AM2	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·2MeCN	388	irréversible	actif	73	-0,90
AM3	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	385	irréversible	actif	80	-0,90
AM5	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ·FeTp·7H <sub>2</sub> O	397	351	inactif		-0,90
AM6	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·Co(tim) <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O·6MeOH	> 400		inactif		-0,90
AM7	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2ACN	352	320	actif	78	-1,02
AM8	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	348	321	actif	88	-1,02
AM9	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O·2MeCN	> 400		actif	86	-0,87
AM10	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O·2MeOH	394	378	inactif		-0,87
AM11	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN	390	386	inactif		-0,99
AM12	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN	> 400	390 ?	inactif		-0,99
AM14	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	> 400		inactif		<b>-0,58</b>
AM4	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O			diamagnétique		<b>-0,90</b>
AM13	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·ClO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O			diamagnétique		-0,58
AM15	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O			diamagnétique		-0,58
DG15	{[Fe(Tpm*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			diamagnétique		-0,57
AM16	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(dmphen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeOH·7H <sub>2</sub> O			paramagnétique		<b>-0,67</b>
AM17	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(dmphen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeOH			paramagnétique		<b>-0,64</b>
DG10	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O			paramagnétique		-1,10
DG11	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			paramagnétique		-1,10

paramagnétique une fois désolvaté dans le magnétomètre ; Le composés AM5 a une transition ETCST magnétiques avec hystérèse thermique (T<sub>1/2</sub> ↑ = 397 K , T<sub>1/2</sub> ↓ = 351 K ), ainsi que AM7 (T<sub>1/2</sub> ↑ = 352 K , T<sub>1/2</sub> ↓ = 320 K ). L'hystérèse thermique se rétrécit, une fois AM7 est désolvaté au cours des mesures

magnétiques avec une plus grande fraction de l'espèce paramagnétique résiduelle à basse température. Le composé diamagnétique AM4 a la valeur de  $\chi_{MT}$  proche de zéro entre 2-400 K ; Le composé paramagnétique AM16 a une allure de la courbe  $\chi_{MT} - T$  traduisant les effets du couplage spin - orbite de  $\text{Co}^{\text{II}}$  (courbure  $\chi_{MT} - T$  entre 400-30 K) et des interactions ferromagnétiques entre  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}$  (remontée brutale de  $\chi_{MT}$  à basse T).

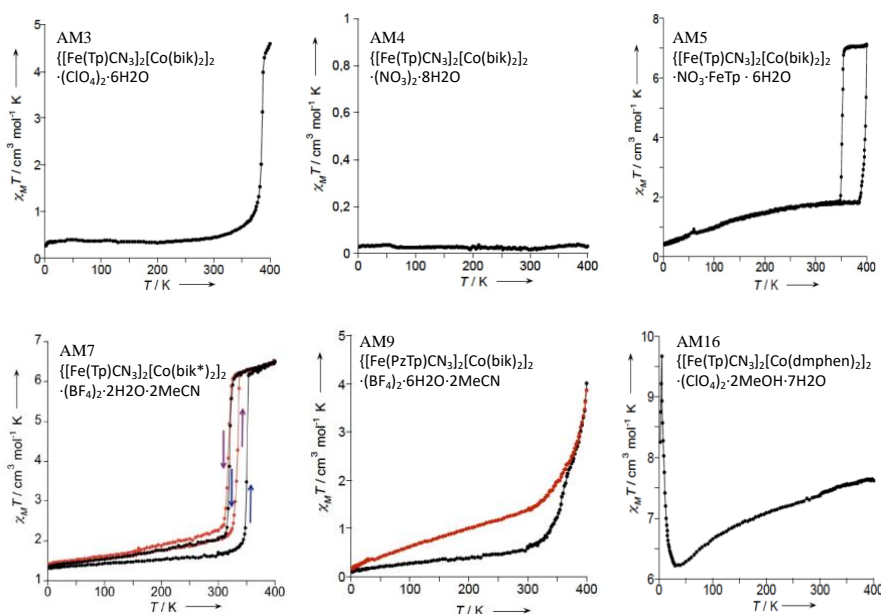


Figure 13. Les courbes  $\chi_{MT}$  en fonction de T des complexes  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ , AM3, AM4, AM5, AM7, AM9 et AM16. Les courbes noires représentent les composés solvatés et les courbes rouges, les composé désolvatés.

Cette grande diversité des comportements magnétiques à l'état solide trouve sans doute son origine dans les structures cristallines des composés. Pour cette raison, nous avons tenté de réactualiser nos analyses structurales en tenant compte du progrès des connaissances scientifiques dans le domaine des mPBAs. Comme les valeurs de  $T_{1/2}$  de la transition ETCST sont élevées pour les composés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ , leurs structures à l'état paramagnétique ne sont pas accessibles. Les mesures DRX sur monocristal ont été effectuées sur les composés à l'état diamagnétique à 200 K (sauf indication contraire). Les tableaux 6 a-c donnent les paramètres sélectionnés des systèmes cristallins monoclinique, orthorhombique et triclinique respectivement.

La figure 14 présente trois types de structures représentatives des carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ . AM1 est un carré (plutôt un rectangle en réalité) régulier avec deux motifs Fe-CN-Co en face identiques et deux types de ligands  $^{\text{R}}\text{bik}$  cristallographiquement différents sur chaque Co. Tous les carrés sauf AM4, AM5, DG15 et AM13 ont ce type de structure. Les ligands  $^{\text{R}}\text{bik}$  sont numérotés selon l'étiquette de O atome qu'ils comportent :  $^{\text{R}}\text{bik1}$  si O1 et  $^{\text{R}}\text{bik2}$  si O2... AM5 a un carré irrégulier avec quatre côtes Fe-CN-Co

Tableau 6a. Les données cristallographiques sélectionnées pour les composés dans l'espace monoclinique

$\{[Fe(Tp)CN_3]_2\}$	<b>AM2</b>	<b>AM3</b>	<b>AM5</b>	<b>AM14</b>	<b>AM15</b>	<b>AM17</b>	<b>DG15</b>
$[Co(Rbik)_2]_2 \cdot X$			$NO_3^-$ et				
X (contre ion)	$BF_4^-$	$ClO_4^-$	$[Fe(Tp)CN_3]^-$	$BF_4^-$	$NO_3^-$	$ClO_4^-$	$NO_3^-$
Groupe d'espace	<i>P21/c</i>	<i>P21/c</i>	<i>P21/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>(4)</i>
a, b, c / Å	14,107	14,13	16,956	14,741	14,43	15,133	13,388
	18,475	18,571	17,334	17,782	17,437	20,446	27,079
	15,947	16,029	33,521	16,377	16,647	15,613	13,934
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	90	90	90	90	90	90	90
	103,2	103,5	106,6	108,8	108,1	106,2	106,5
	90	90	90	90	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	4037,5	4090,3	9438,5	4063,1	3982,2	4637,9	4843,5

Tableau 6b. Les données cristallographiques sélectionnées des complexes dans l'espace orthorhombique

$\{[Fe(PzTp)CN_3]_2\}$	<b>AM1</b>	<b>AM9</b>	<b>AM10</b>	<b>AM11*</b>	<b>AM12*</b>
$[Co(Rbik)_2]_2 \cdot X$					
X (contre ion)	$ClO_4^-$	$BF_4^-$	$NO_3^-$	$BF_4^-$	$ClO_4^-$
a, b, c / Å	17,887	18,094	17,870	16,127	16,252
	16,179	16,395	16,464	17,981	18,112
	28,995	29,058	29,114	28,523	29,179
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	90	90	90	90	90
	90	90	90	90	90
	90	90	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	8379,4	8619,9	8565,4	8432,6	8589,3

\* seuls les paramètres de maille ont été obtenus pour AM 11\* et les données cristallographiques pour AM12\* ne sont pas de bonne qualité.

Tableau 6c. Les données cristallographiques sélectionnées des complexes dans l'espace triclinique

$\{[Fe(L_1)CN_3]_2\}$	<b>AM4</b>	<b>AM6</b>	<b>AM7*</b>	<b>AM8*</b>	<b>AM13</b>	<b>AM16</b>	<b>DG10</b>	<b>DG11</b>
$[Co(L_2)]_2 \cdot X$		$BF_4^-$ et						
X (contre ion)	$NO_3^-$	$Co(tim)2^{2+}$	$BF_4^-$	$ClO_4^-$	$ClO_4^-$	$ClO_4^-$	$ClO_4^-$	$BF_4^-$
Groupe d'espace	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1(2)</i>	<i>P-1(2)</i>
a, b, c / Å	16,716	13,539	13,11	13,121	15,801	11,41	13,453	13,31
	17,435	15,709	14,769	14,816	17,329	13,855	13,51	13,56
	17,577	17,074	16,125	16,376	17,347	15,16	14,103	14,175
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	71,4	65,4	65,8	66,1	94,2	97,7	108,7	109
	89,9	83,2	80,7	80,8	100,9	104,1	102,3	102,8
	61,4	89,1	64,7	68,9	99,3	105,2	106,8	105,9
$V / \text{Å}^3$	4204,9	3276,8	2576,4	2688,5	4576,8	2192,3	2188,2	2187,1

\* seuls les paramètres de maille ont été obtenus pour AM8\* et les données cristallographiques pour AM7 ne sont pas de bonne qualité.

différents et quatre <sup>R</sup>bik non similaires, et c'est aussi le cas pour DG13. AM15 inclut dans la maille cristalline 2 carrés différents, tout comme AM4.

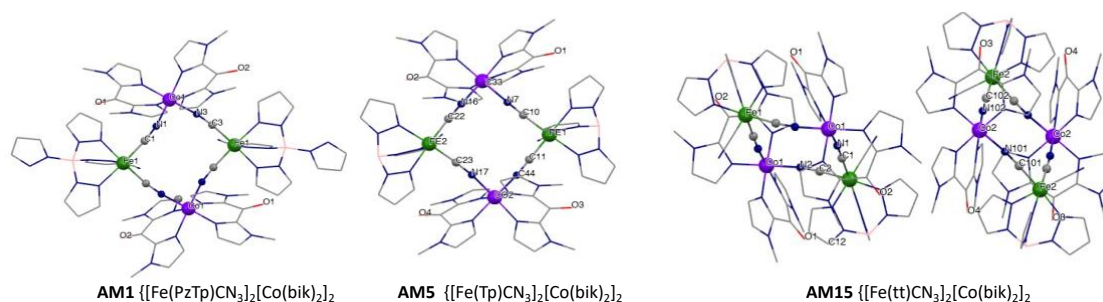


Figure 14. Trois types de structures des carrés  $Fe_2Co_2$  : une maille inclut un carré régulier avec deux paires de Fe-CN-Co en face identiques et deux types de <sup>R</sup>bik (AM1), une maille inclut un carré irrégulier avec quatre paires de Fe-CN-Co dissimilaires et quatre types de <sup>R</sup>bik (AM5) et une maille inclut deux carrés réguliers (AM15).

Le tableau 7 présente les longueurs des liaisons métal-ligands  $Co-N_{NC}$ ,  $CoN(L_2)$ ,  $Fe-C_{CN}$  et  $Fe-C(L_1)$ . Les colonnes «  $Co-N_{NC}$  » et «  $CoN(L_2)$  » montrent la fourchette de la variation des longueurs Co-ligands, tandis que les colonnes «  $Fe-C_{CN}$  » et «  $Fe-C(L_1)$  » représente les longueurs moyennes des distances Fe-Ligands. On constate que les liaisons  $Co-N_{NC}$  et  $Fe-C_{CN}$  sont plus courtes que les liaisons  $CoN(L_2)$  et  $Fe-C(L_1)$  respectivement. Les longueurs des liaisons  $Co^{III}_{BS}-N_{NC}$  sont globalement inférieures à 1,9 Å et celle des liaisons  $Co^{II}_{HS}-N_{NC}$ , supérieures à 2,1 Å. La différence est beaucoup moins grande entre les longueurs de  $Fe^{II}_{BS}-N_{NC}$  et de  $Fe^{III}_{BS}-N_{NC}$  : légèrement inférieures à 1,9 Å pour la première et légèrement supérieure à 1,9 Å pour la seconde.

Trois paramètres structuraux des carrés  $Fe_2Co_2$  semblent avoir une importance particulière dans la littérature : (1) la distorsion de la sphère de coordination de Co,  $\Sigma Co$ , (2) la distorsion des angles  $Co-NC$  ( $\angle CoNC$ ), et (3) la liaison hydrogène impliquant les groupements de CN terminal sur Fe. Comme pour les composés  $Fe^II$  SCO, une grande valeur de  $\Sigma Co$  stabilise l'état paramagnétique de  $Fe_2Co_2$  et abaisse donc la valeur de  $T_{1/2}$  de transition thermique ETCST. Mais une trop grande valeur de  $\Sigma Co$  peut rendre impossible la réorganisation de la sphère de coordination de  $CoN_6$ , figeant le composé à l'état paramagnétique.<sup>44</sup> L'effet de l'angle  $CoNC$  sur le comportement ETCST a été déjà connu pour les PBAs Fe/Co. A. Bleuzen et al ont observé qu'un motif  $Co-NC$  linéaire est associé à une forte interaction orbitale entre Co et CN et donc à un champ de ligand maximal. La distorsion de  $Co-NC-Fe$  imposée par le réseau cristallin diminue l'interaction orbitale et par conséquent le champ de ligand de CN sur le cobalt, favorisant ainsi la formation de la paire  $Co^{II}-NC-Fe^{III}$  paramagnétique.<sup>45</sup> Quant au rôle joué par la liaison H formée par le groupe terminal de CN, il est communément admis que l'effet de l'attracteur d'électron de la liaison H augmente le potentiel redox  $Fe^{III/II}$ , stabilisant considérablement la forme diamagnétique de la paire d'ion,  $Co^{III}-N\equiv C-Fe^{II}$ . Depuis 2014, plusieurs exemples dans la littérature attestent l'effet de la liaison H. l'équipe de Li D. F. a préparé un complexe carré

diamagnétique  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(4,4'\text{-bcbpy})_2]_2(\text{Cl}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ , avec 4,4'-bcbpy = 4,4'-(éthoxycarbonyl)-2,2'-bypyridine,<sup>46</sup> où le solvant MeOH forme une liaison H avec N≡C-Fe avec distance O...N de 2,872 Å. Le même composé déhydraté désolvaté présente une transition ETCST partielle et graduelle entre 120-250 K. En 2016, l'équipe de Oshio a publié un article sur l'étude d'un d'un complexe de géométrie bipyramide trigonale penta-nucléaire  $\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{FeCN}_6]_2[\text{Co}(\text{L})_2]_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 13\text{EtOH}\}$  avec L = N-2-pyridylméthylène-(s)(+)-1,2,3,4-tétrahydro-1-naphthylamine.<sup>47</sup> Dans ce composé ETCST actif ( $T_{1/2} = 265 \text{ K}$ ), les trois groupes CN terminaux sur l'ion Fe, forment des liaisons H avec les molécules d'éthanol. Après l'élimination de l'éthanol, il devient complètement paramagnétique entre 2-300 K.

Le tableau 8 donne la liste des paramètres de la distorsion des carré  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  ( $\Sigma\text{Co}$ ,  $\Sigma\text{Fe}$  et  $\angle\text{CoNC}$ ) et ceux caractérisant la planéité des ligands  ${}^{\text{R}}\text{bik}$  (l'angle diédral entre les deux cycles d'imidazole de  ${}^{\text{R}}\text{bik}$  ( $\angle\text{dièdre}$ ), et l'angle formé par  $\text{Co-C=O}$ ,  $\angle\text{CoCO}$ ). Dans les complexes  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  impliquant les ligands  ${}^{\text{R}}\text{bik}$ , l'angle dièdre entre les deux cycles imidazoles de  ${}^{\text{R}}\text{bik}$ , et l'angle  $\text{CoCO}$  caractérisent la conformation de ligand. Leurs valeurs sont entre 18,9 et 27,7° et entre 157 et 164 ° respectivement (tableau 8). L'angle dièdre diminue et l'angles  $\text{CoCO}$  augmente significativement dans les trois cas suivants : (i)  $\text{bik}$  remplacé par  $\text{bik}^*$ , (ii)  $\text{Tp}$  remplacé par  $\text{Tp}^*$  et (iii) carré  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  co-cristallisé avec  $[\text{Co}(\text{tim})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ . Il semble que la planéité des ligands  ${}^{\text{R}}\text{bik}$  est liée à l'encombrement stérique. Les calculs DFT ont confirmé que plus le composé est planaire, plus grande est leur aromaticité.<sup>26</sup> Avec le ligand bloquant  ${}^{\text{R}}\text{bik}$  sur l'ion Co, la sphère de la coordination de Co dans les composés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  est peu déformée :  $\Sigma\text{Co} = 9,5\text{-}19,6^\circ$  pour les composés à l'état diamagnétiques, et  $\Sigma\text{Co} = 39\text{-}40^\circ$  pour les composés à l'état paramagnétiques. Ces valeurs de  $\Sigma\text{Co}$  sont parmi les moins élevées par rapport aux carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  existants dans la littérature. Par contre, pour les deux composés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  avec le ligand  $\text{dmphen}$  sur Co,  $\Sigma\text{Co} = 94,8^\circ$  pour AM16,  $\Sigma\text{Co} = 98,9^\circ$  pour AM17. Ces valeurs élevées de  $\Sigma\text{Co}$  expliquent probablement le blocage de ces deux composés à l'état paramagnétique. Il faut préciser que l'étude structurale et les propriétés magnétiques des composés AM16 et 17 ont été publiées en 2011.<sup>48</sup>

Les valeurs de l'angle  $\text{CoNC}$  sont entre 167-179° pour les composés carrés listés dans le tableau 8 excepté le composé AM12 dont un angle  $\text{CoNC}$  est 163,2°. La faible distorsion des motifs  $\text{Co-NC-Fe}$  traduit souvent la faiblesse de l'interaction intermoléculaire. Il semble que la combinaison des trois facteurs (linéarité de  $\text{CoNC}$ , petites valeurs de  $\Sigma\text{Co}$  et présence de solvant protique formant des liaisons H avec le groupe CN terminal) expliquerait les valeurs de  $T_{1/2}$  élevées des composés carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ .

En ce qui concerne les interactions intermoléculaires pour tous les carrés à l'exception de AM16 et AM17, les contacts directes entre les ligands des carrés voisins, de type  $(\text{CH}_3)\text{CH}\cdots\text{O}$  ( ${}^{\text{R}}\text{bik}$ ), sont présents dans tous les carrés, souvent entre deux  ${}^{\text{R}}\text{bik}$  ligands identiques. Les contacts de type  $\text{CH}\cdots\text{N}$  sont observés en plus dans AM1-2, AM5, où le donneur de N est soit le cycle de pyrazole sur  $\text{Tp}$ , soit  $\text{Fe-CN}$ , et le donneur de CH, soit le pyrazole ( ${}^{\text{R}}\text{Tp}$ ), soit l'imidazole ( ${}^{\text{R}}\text{bik}$ ). La figure 15 illustre ces deux types de contacts présents dans AM2.

Tableau 7. Les longueurs des liaisons métal-ligand (Å) dans les carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>.

n°	Formule chimique	Co-N <sub>NC</sub>	Co-N(L <sub>2</sub> )	<Fe-C <sub>CN</sub> >	<Fe-N(L <sub>1</sub> )>
AM1	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,864-1,867	1,920-1,949	1,887	1,997
AM2	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·2MeCN	1,864-1,867	1,908-1,927	1,866	1,994
AM3	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,878-1,889	1,912-1,938	1,873	1,994
AM5 <sup>a</sup>	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ·FeTp·7H <sub>2</sub> O	1,878-1,884	1,918-1,942	1,860	2,004
		1,870-1,882	1,870-1,942	1,858	2,003
AM6	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·[Co(tim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O·6MeOH	1,848-1,885	1,849-1,938	1,832	1,989
AM7	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN	1,881-1,883	1,913-1,938	1,875	2,003
AM9	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O·2MeCN	1,882-1,887	1,921-1,938	1,877	1,998
AM10	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O·2MeOH	1,878-1,883	1,919-1,942	1,862	1,999
AM12	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN	1,877-1,886	1,921-1,963	1,876	2,000
AM14	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,859-1,875	1,893-1,932	1,844	1,988
AM4 <sup>b</sup>	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1,868-1,890	1,911-1,930	1,854	1,996
		1,867-1,877	1,915-1,938	1,879	1,897
AM13 <sup>b</sup>	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1,885-1,891	1,915-1,927	1,857	1,998
		1,877-1,879	1,922-1,930	1,854	1,988
AM15	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O	1,877-1,879	1,910-1,941	1,861	2,004
DG15 <sup>a</sup>	{[Fe(Tpm*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,880-1,892	1,915-1,933	1,876	2,034
		1,890-1,904	1,898-1,938	1,870	2,027
DG10	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,108-2,109	2,116-2,153	1,914	1,997
DG11	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,102-2,112	2,116-2,157	1,925	2,004
AM16	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(dmphen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeOH·7H <sub>2</sub> O	2,130-2,149	2,175-2,224	1,945	1,977
AM17	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(dmphen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeOH	2,115-2,225	2,164-2,258	1,936	1,981

a. La maille cristalline contient un carré ayant 4 ligands bik non identiques.

b. La maille cristalline contient deux carrés différents.



Tableau 8. La distorsion et la planéité des ligands <sup>R</sup>bik dans les complexes carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>.

n°	Formule chimique	Paramètres de distorsions (°)			Planéité de ligand <sup>R</sup> bik (°)	
		ΣCo	ΣFe	∠CoNC	∠dihédre	∠CoCO
AM1	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	19,3	25,4	168,5 / 169,6	20,4 / 22,4	162,5 / 161,0
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	19,6	25,8	169,2 / 169,8		163,3 / 161,8
AM2	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	14,8		172,5 / 172,8	21,3 / 22,7	
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·2MeCN	14,2	28,2	172,4 / 172,8		163,3 / 161,8
AM3	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				23,3 / 22,6	
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	15,1	27,9	172,7 / 173,1		159,6 / 164,4
AM5 <sup>a</sup>	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	18,4	23,5	178,7 / 168,1	22,0 / 23,5	164,8 / 162,5
	·NO <sub>3</sub> ·FeTp·7H <sub>2</sub> O	18,2	26,1	173,2 / 172,7		163,4 / 160,4
AM6	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				16,8 / 17,4	
	·[Co(tim) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O·6MeOH	18,9	19,4	170,0 / 173,1		166,8 / 164,8
AM7	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*)] <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				13,5 / 16,8	
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN	18,6	18,5	174,4 / 174,4		166,9 / 164,9
AM9	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				25,8 / 20,4	
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O·2MeCN	17,6	27,7	167,7 / 172,2		158,7 / 163,2
AM10	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				27,7 / 21,4	
	·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O·2MeOH	18,2	26,3	167,2 / 171,2		158,5 / 163,2
AM12	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik*)] <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				9,1 / 13,5	
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN	16,8	22,9	163,2 / 169,0		173,6 / 164,9
AM14	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				27,6 / 24,1	
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	17,5	26,7	168,0 / 175,5		157,0 / 161,5
AM4 <sup>b</sup>	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	18,4	25,0	172,3 / 169,5	18,9 / 25,3	162,5 / 163,4
	·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	18,9	19,7	167,5 / 170,9		162,0 / 163,0
AM13 <sup>b</sup>	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	14,2	19,3	172,3 / 169,6	25,8 / 22,9	161,6 / 160,7
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	15,9	15,7	169,6 / 172,3		162,8 / 160,4
AM15	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				29,8 / 25,0	
	·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O	15,0	27,6	170,1 / 173,5		157,7 / 160,4
DG15 <sup>a</sup>	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	12,0	27,0	171,6 / 167,3	23,7 / 27,0	161,6 / 161,1
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	9,52	34,21	174,6 / 172,4		157,4 / 159,4
DG10	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				14,5 / 18,4	
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	39,9	26,6	178,7 / 175,5		168,2 / 173,0
DG11	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				15,4 / 17,9	
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,8	27,7	178,4 / 176,1		167,6 / 173,2
AM16	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(dmphen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>					
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeOH·7H <sub>2</sub> O	94,8	24,4	169,7 / 170,4		
AM17	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(dmphen) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>					
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeOH	98,9	17,0	170,6 / 172,3		

a. La maille cristalline contient un carré ayant 4 ligands bik non identiques.

b. La maille cristalline contient deux carrés différents.

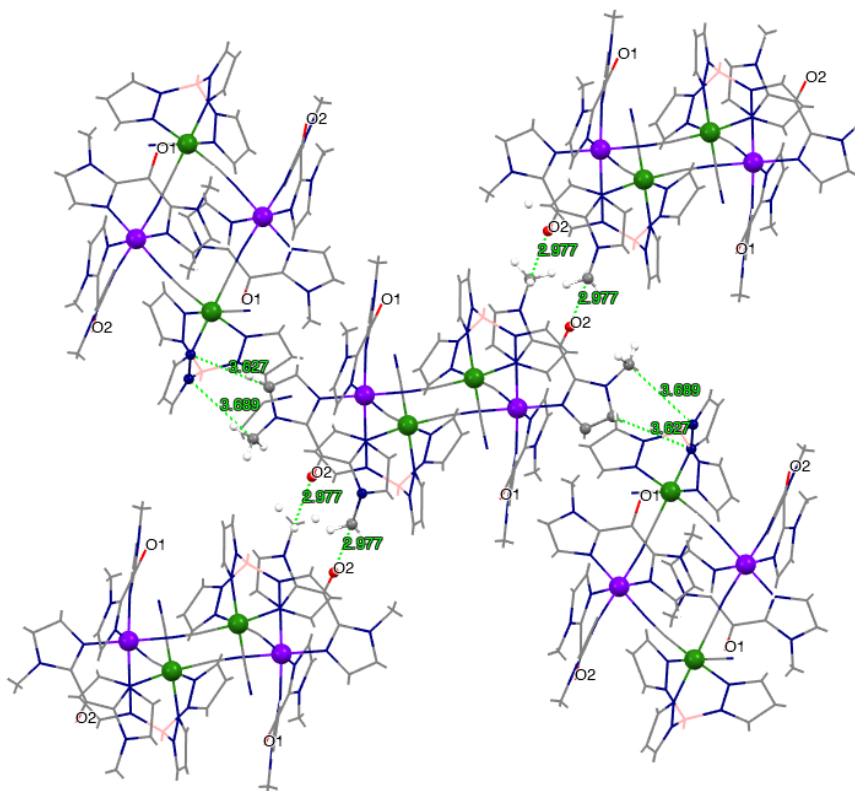


Figure 15. Les contacts courtes CH...O et CH...N dans AM2,  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bik})_2]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}\}$ . Code de couleur : Fe = vert, Co = violet, C = gris, N = bleu, O = rouge et B = rose. Le contre-anion et le solvant sont négligés pour clarté.

Dans les composés AM5 et AM13, le groupe CN terminal participe à l'interaction intermoléculaire en formant des contacts (*bik1*)CH...N(CN). Un cas unique, le groupe CN terminal dans AM 14 contribue à l'interaction intermoléculaire en formant des contacts CN -  $\pi$  (*imidazole*), comme le montre la figure 16. Quel est l'effet de ce type de contact sur le potentiel redox de Fe ? Est-ce la cause de son ETCST « anormale » ? Nous n'avons pas de réponse à ces réponses à ce stade, et nous ne pouvons pas non plus expliquer le diamagnétisme « anormale » du composé AM4. Car aucune étude n'a encore été publiée dans la littérature, qui estime la modification du potentiel redox sur Fe en fonction du type de l'interaction intra-ou intermoléculaire impliquant le groupe CN terminal. C'est précisément un des sujets de recherche que nous avons commencé à développer dans l'équipe ERMES. Il sera décrit plus en détail dans la deuxième partie de ce dossier scientifique.

Il faut souligner que, dans la littérature, l'hystérèse thermique de SCO<sup>49</sup> ou de ETCST<sup>40</sup> est souvent associé à l'interaction intermoléculaire du type  $\pi - \pi$  entre les ligands et à la présence de liaison H, dont les carrés listés dans le tableau 7 sont dépourvus. La présence de l'hystérèse thermique de la transition ETCST pour AM5, AM7-8 et AM10-11 attestent que les interactions via CH...O contacts, des pseudo liaisons H de faible énergie peuvent aussi engendrer l'hystérèse thermique de l'ETCST pour les composés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>.

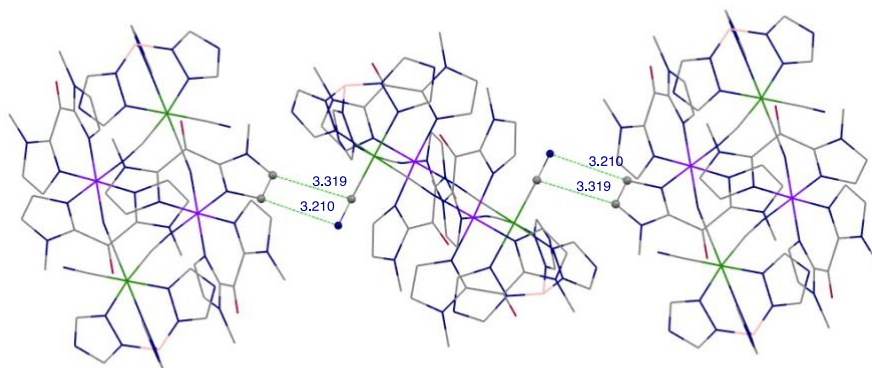


Figure 16. L'interaction intermoléculaire entre les carrés voisins à travers les contacts entre le CN terminal et les atomes CC de l'imidazole de bik. Code de couleur : C = gris, N = bleu, O = rouge, Fe = vert et Co = violet. La structure ne contient pas d'atomes H.

Il est intéressant de noter que dans les composés AM1-3, le ligand bik forme des contacts OH-  $\pi$  avec les molécules H<sub>2</sub>O, comme le montre la figure 15. Il est possible que l'élimination des molécules d'eau impliquées dans les contacts OH-  $\pi$  soit la cause de l'irréversibilité de leur transition SCO.

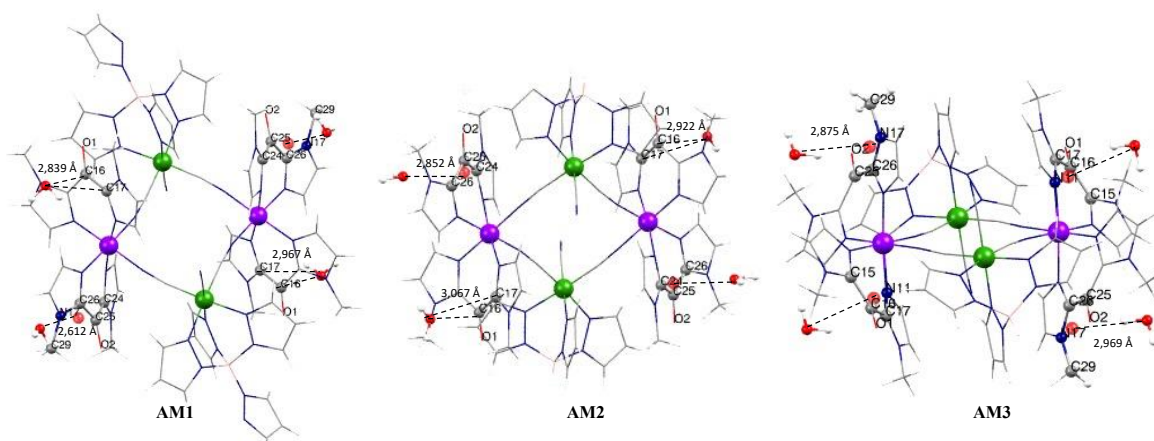


Figure 17. Les interactions OH-  $\pi$  entre les molécules d'eau et les ligands bik dans les composés **AM1-3**.

Le tableau 9 liste les liaisons H ou les contacts N...O impliquant le groupe CN terminal. La qualité des données DRX ne permet pas toujours de préciser les positions d'atomes H dans les composés carrés, et seules les distances N...O sont fiables. Par conséquent il est difficile d'analyser finement une liaison H d'un contact N...O. Les donneurs de groupe OH est dans la plupart de cas l'eau/MeOH cristallisée. AM6 comporte aussi deux complexes Co(tim)<sub>2</sub>, où tim est l'abréviation de tris(5-méthylpyrazolyl) méthanol. Malgré les imprécisions mentionnées ci-dessus, les données sur la liaison H, et sur les contacts avec d'autres atomes/groupes donneurs ou accepteurs du groupe CN sont très importantes, car nos travaux récents tendent à montrer qu'elles pourraient donner une explication à certains comportements ETCST sous pression de nos composés carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>.

Tableau 9. Liste des liaisons H formées avec l'atome N de -CN terminal ou les contacts N...O

n°	Formule chimique	N...H-O ou contact N...O (Å)			
		d(N...O) (Å)	d(N...H) (Å)	<N-H-O °	H donneur
AM1	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		2,334	110,29	H <sub>2</sub> O
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2,769	2,606	91,3	H <sub>2</sub> O
AM2	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·2MeCN	2,752	1,851	170,54	H <sub>2</sub> O
AM3	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,736	?	?	H <sub>2</sub> O
AM5a	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·NO <sub>3</sub> ·FeTp·7H <sub>2</sub> O	2,782	?	?	H <sub>2</sub> O
AM6	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,719	1,854	171,75	tim
	·Co(tim) <sub>2</sub> ·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O·6MeOH	2,990	?	?	MeOH
AM9	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O·2MeCN	2,785	?	?	H <sub>2</sub> O
AM10	{[Fe(PzTp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O·2MeOH	2,800	1,848	164,62	H <sub>2</sub> O
AM14	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,846	?	?	H <sub>2</sub> O
AM4b	{[Fe(Tp)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,785(sqr1)	?	?	H <sub>2</sub> O
	·NO <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2,730(sqr2)	?	?	H <sub>2</sub> O
AM13b	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,852(sqr1)	?	?	H <sub>2</sub> O
	·ClO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2,858(sqr1)	?	?	H <sub>2</sub> O
		2,858(sqr1)	?	?	H <sub>2</sub> O
		2,843(sqr1)	?	?	H <sub>2</sub> O
		2,922(sqr1)	?	?	H <sub>2</sub> O
		2,871	?	?	H <sub>2</sub> O
2,953	?	?	H <sub>2</sub> O		
AM15	{[Fe(tt)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O				
DG15a	{[Fe(Tpm*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,858	?	?	H <sub>2</sub> O
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,926	?	?	H <sub>2</sub> O
DG10	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,865	1,928	164,49	H <sub>2</sub> O
DG11	{[Fe(Tp*)CN <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Co(bik) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>				
	·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,872	?	?	H <sub>2</sub> O

Les mesures photomagnétiques à basse température révèlent la photosensibilité des composés et montrent que les composés ayant une transition ETCST thermique ne sont pas tous photosensibles : 50% des composés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> ayant une transition ETCST thermique sont photo-excitable à basse température (tableau 7). Pour tous les composés, la meilleure longueur d'onde de

photo-excitation est 808 nm, qui se trouve dans la partie d'épaulement d'un large pic UV-visible localisé entre 500 – 1000 nm, et attribué à la bande de transfert d'électron métal-métal. [Thèse Abhi, 2013] La photo-conversion est complète à 20K (t = 3-10h) pour AM1-3, et incomplète for AM8 (~ 85%) et AM9 (~70%). L'irradiation par la lumière à 532 nm produit au contraire une diminution de l'aimantation sur les six composés, attribuable à une conversion retour paramagnétique vers diamagnétique. Les photo-excitations successives à 808 nm et à 532nm démontrent le caractère réversible de la photo-commutation. Enfin, on peut noter que l'état excité paramagnétique relaxe thermiquement entre 73-89 K (tableau 7), des températures qui restent encore trop basse pour des applications concrètes.

Pour sonder les modifications structurales au cours des cycles de photo-excitation / photo-déexcitation et pour obtenir les structures des composés paramagnétiques métastables, des mesures DRX cryogéniques ont été effectuées sur AM1 et AM2 à des températures cryogéniques [Collaboration M.L. Buron, Renne]. Les résultats sur AM1 ont été publiée en 2013. La figure 18 montre une séquence typique de photo-commutation « On-Off » pour AM1 avec les éléments structuraux sélectionnés avant après la photo-excitation à 808 nm et la photo-déexcitation à 532 nm (tableau 10). Lors du passage

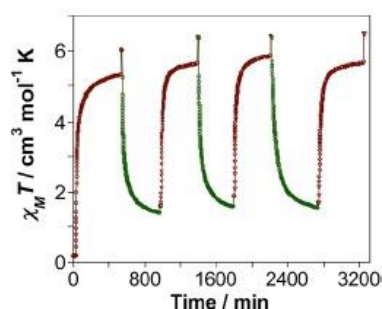


Figure 18. La séquence « On-Off » pour AM1.

de l'état diamagnétique à l'état paramagnétique métastable par photo-excitation, les paramètres de maille changent brusquement : a, c et le volume augmentent de 3.14, 2.56 et 3,76% respectivement, et le c diminue de 1.69%. La photo-irradiation à 532nm a restauré partiellement la structure initiale pour AM1. Notre article de 2013 était la première publication sur l'étude photomagnétique « On-Off » sur les carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>.<sup>50</sup>

Certains carrés donnent dans l'état excité paramagnétique donnent un signal en RPE bande X entre 4-20 K. La figure 19 donne l'évolution du spectre RPE poudre à 4 K pour AM2 au cours de la photo-excitation à 808 nm (à gauche) et de la photo-déexcitation à 532 nm (à droite). Avant l'irradiation, AM2 diamagnétique est silencieux entre 1000-2000 Gauss, et le faible pic observé dans cette zone est probablement lié aux impuretés, et le faible pic observé dans cette zone est probablement lié aux impuretés.

Tableau 10. Les modifications structurales provoquées par la photo-excitation à 808 nm et la photo-déexcitation à 532 nm.

	avant		après Irradition		
	irradiation	808 nm	$\Delta\%$	532 nm	$\Delta\%$
a (Å)	17,688	18,255	3,15	17,952	-1,67
b (Å)	16,271	15,999	-1,69	16,133	0,83
c (Å)	28,886	29,636	2,56	29,016	-2,11
V (Å <sup>3</sup> )	8307,7	8626,3	3,76	8403,6	-2,62
<Co-N> (Å)	1,919	2,086		1,950	
$\Sigma\text{co}$ (°)	20	41		19	

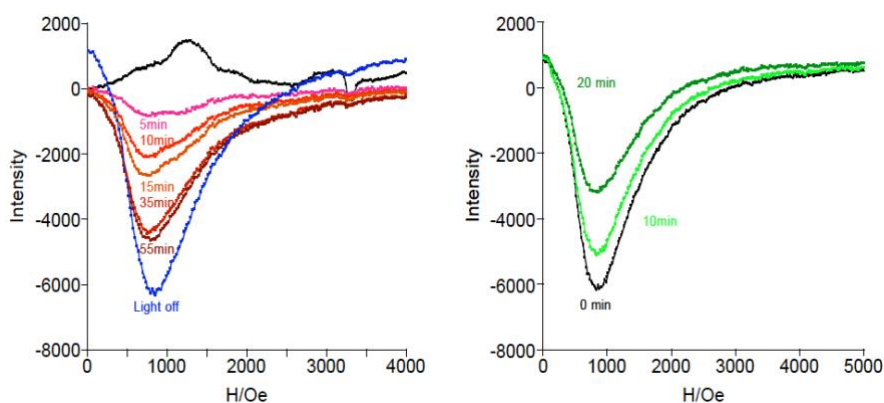


Figure 19. L'évolution du spectre RPE en poudre à 4 K pour AM2 au cours de la photo-excitation à 808 nm (à gauche) et de la photo-démagnétisation à 532 nm (à droite).

Au fur et à mesure de l'irradiation à 808 nm, l'état photo-excité présente un pic large et dissymétrique autour de 1000 Gauss, dont l'intensité augmente avec le temps avant l'obtention d'un état photo-stationnaire après 55 min dans ces conditions expérimentales. Pendant l'irradiation à 532 nm, l'intensité du pic diminue avec le temps mais le pic persiste. Ce signal qui relaxe rapidement quand T augmente (relaxation thermique analogue à celle observée en magnétométrie) suggère une valeur de spin entière de composé métastable<sup>51</sup> et l'existence d'un écart d'énergie d'environ  $0.33 \text{ cm}^{-1}$  à champ nul<sup>52</sup> (l'énergie de la fréquence de micro-onde en bande X). Nous avons effectué des mesures magnétiques à température et à champs variable sur l'état photo-excité de AM1 et AM2 pour déterminer les valeurs de spin fondamentales et les constantes de couplage magnétiques entre les ions Fe<sup>III</sup> et Co<sup>II</sup>. Une publication est en cours de préparation à ce sujet.

#### **V-5-2 ETCST piézo-induite des composés carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>**

Au cours de ses travaux de thèse (2013-2015), Siddhartha De a synthétisé le ligand vbik et réussi à préparer deux complexes  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  dans un même milieu de synthèse : le complexe rouge paramagnétique  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{vbik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} (\mathbf{1})$  par cristallisation à  $35^\circ\text{C}$  et un complexe vert ETCST  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{vbik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\mathbf{2})$  par cristallisation à  $5^\circ\text{C}$ . Les deux formes du carré  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{vbik})_2]_2\}^{2+}$  sont en fait en équilibre en solution dans du méthanol à température ambiante. Néanmoins, à l'état solide, le complexe vert, **2**, présente une transition ETCST thermique irréversible à 330 K, alors que le complexe rouge, **1**, dont le potentiel d'énergie devrait être proche de celui de **2**, est piégé dans un état paramagnétique à l'état solide sur toute la gamme de mesure entre 2-400 K. En appliquant une pression hydrostatique sur ce composé bloqué dans un état paramagnétique à l'état solide, nous parvenons néanmoins à induire une conversion para-dia complète de **1** dès 0,10 GPa. La pression en effet doit favoriser la forme diamagnétique qui possède des distance Co-N plus courte et un volume plus faible que la forme paramagnétique. Une fois la forme diamagnétique obtenu, il est à nouveau possible de récupérer une transition thermo-induite,

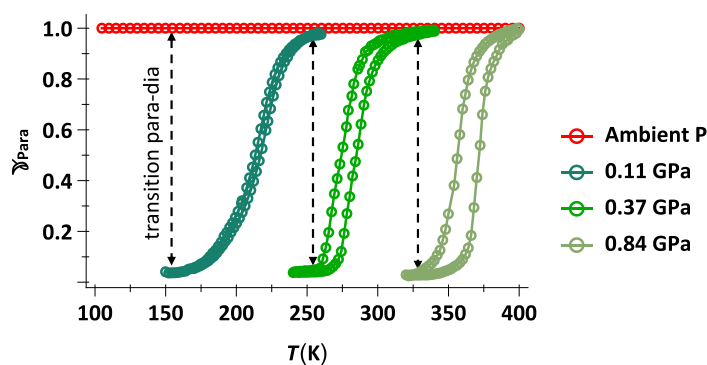


Figure 20. Les transitions para-dia et ETCST thermiques pour **1** à  $p = 0$  (cercle rouge), 0,11 (cercle vert foncé), 0,37 (cercle vert clair) et 0,84 GPa (cercle kaki).

l'entropie plus grande dans l'état paramagnétique favorisant celui-ci à haute température. La figure 20 illustre en effet la variation thermique de la fraction molaire paramagnétique de **1**,  $\gamma_{\text{para}}$ , entre 100 - 400 K, sous pressions à 0, 0,11, 0,37 et 0,84 GPa. A pression ambiante, la fraction de paires paramagnétiques,  $\gamma_{\text{para}}$ , vaut 1 dans tout le domaine de température. L'application d'une pression de 0,11 GPa provoque une conversion para-dia de **1** à  $T < 150$  K. Comme attendu, plus la pression est grande, plus l'état diamagnétique est stabilisé par rapport à l'état paramagnétique, et plus élevée doit être la température qui permet d'atteindre la conversion para-dia : 250 K pour  $p = 0,37$  GPa et 325 K pour  $p = 0,84$  GPa. Il est important de noter également que le composé sous pression affiche une transition ETCST avec hystérèse thermique et que cette hystérèse thermique s'élargit avec la pression. Ce phénomène est très rare pour les processus SCO piézo-induits et n'avait pas encore été observé dans des composé FeCo. Un modèle mécano-élastique de type Ising, utilisé souvent pour les composés



SCO, a été appliqué avec succès au système de transfert de charge, permettant l'explication de ce comportement ETCST anormal (collaboration K. Boukhéddaden, Université de Versailles-St Quentin en Yvelines)

Des mesures HP micro-Raman à température ambiante ont également été réalisées à pression variable. Elles ont permis d'estimer la pression de transition à cette température :  $p_{1/2}$  est entre 0,5 - 0,8 (collaboration P. Paraskevas et K. Béneut, IMPMC). Les mesures DRX sur monocristaux à température ambiante et pression variable [collaboration B. Baptiste, IMPMC] révèlent que les interactions supramoléculaires de **1** sont très différentes de tous les autres composés carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ , dont son analogue vert ETCST actif. Les carrés sont organisés en couches cationiques parallèles au plan (*b c*) et sont séparés par les contre-anions. Les couches s'empilent les unes en dessus des autres. Les interactions intermoléculaires significatives résultent des contacts courts entre les ligands vbiks voisins et se trouvent dans chaque couche cationique. Les ligands vbik sur Co forment deux types de l'empilement pseudo  $\pi - \pi$  le long des deux directions orthogonales. Les deux groupes carbonyle, éloignés dans la paire de vbik2, adoptent un arrangement antiparallèle dans la paire de vbik1, augmentant significativement l'énergie d'interaction de la paire vbik1. La figure 21 illustre l'organisation des carrés dans le plan (*b c*) vue dans la direction *a* (a), les interactions intermoléculaires des carrés voisins via les contacts courts entre les ligands vbiks (b), et l'arrangement antiparallèle de carbonyle du vbik1 (c).

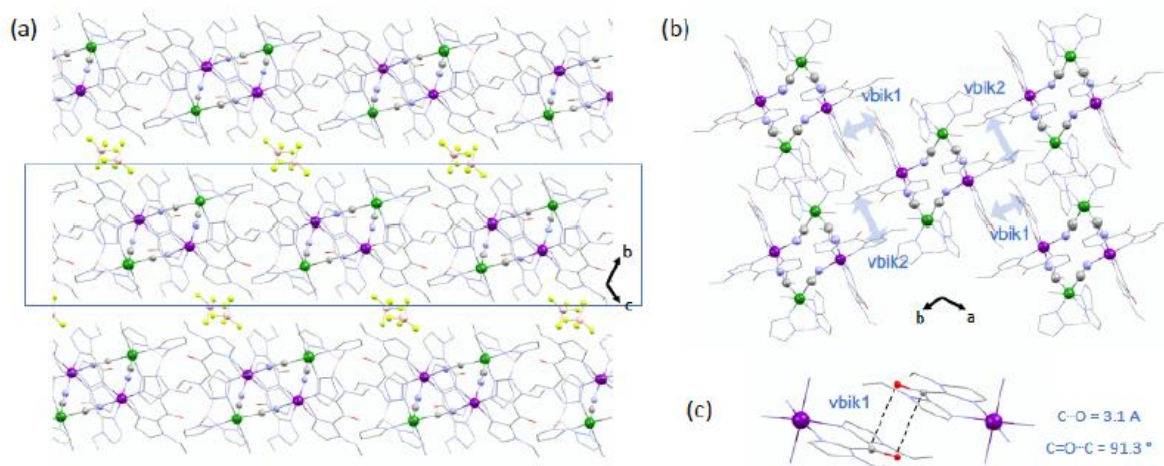


Figure 21. L'organisation des carrés dans le plan *bc* vue dans la direction *a* (a), les interactions des carrés voisins via les contacts courts entre les ligands vbiks (b) et l'arrangement antiparallèle de carbonyle du vbik1 (c).

Ces interactions intermoléculaires fortes sont reflétées dans la structure centrale du carré : l'angle  $\text{CoNC}$  moyen,  $163,5^\circ$ , est sensiblement plus petit que ceux des carrés paramagnétiques DG10 ( $177,2^\circ$ ) et DG11 ( $177,3^\circ$ ) (tableau 8). La valeur de  $\Sigma\text{Co}$ ,  $35,1^\circ$ , est aussi légèrement inférieures à celles de ces deux composés paramagnétiques ( $39,9$  et  $38,8^\circ$  respectivement). Notre hypothèse est que les



interactions pseudo  $\pi - \pi$  des paires vbik1 jouent un rôle prépondérant dans ce comportement ETCST anormal de **1**, et nos travaux récents confirment de plus en plus cette hypothèse.

Notre article de 2020<sup>53</sup> est une des rares publications sur la transition ETCST piézo-induite et une seule à démontrer un comportement ETCST dit « anormal » de mPBAs. J'en suis auteur correspondant avec R. Lescouëzec.

L'étude de la conversion para-dia induite par la pression est au cœur de la thèse de Buqin Xu, commencée en 2019, que je co-encadre avec R. Lescouëzec. Elle a préparé une grande famille de composés carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  paramagnétiques en utilisant les ligands bloquants Tp, Tp\*, bik et vbik et différents contre-anions et solvants. La variation des compositions de ces carrés conduit à des interactions supramoléculaires très différentes et des structures centrales de carrés aux différents degrés de distorsion. Ces composés sous pression montrent une variété de comportements ETCST qui ont été étudiés par mesures magnétiques, par HP micro-Raman (collaborations : P. Paraskevas / K. Béneut, IMPMC et G. Molnar / Damian Paliwoda, LCC) et par HP-SC-DRX (collaboration: B. Baptiste, IMPMC ; L. M. Chamoreau, IPCM ; M. Deutch, université de Lorraine ; et G. Molnar, LCC). Nous sommes actuellement en préparation de cinq publications en même temps que la rédaction de la thèse, qui sera soutenue vers la fin de l'année 2022.

## V-6. Bilan

Depuis mon affectation au laboratoire CIM2 en 2005, j'ai participé aux travaux de recherche sur de nombreux matériaux magnétiques moléculaires tels que les nano-aimants moléculaires et mono-ioniques, les composés SCO à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et les systèmes bistables à transfert de charges  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ . Ayant travaillé dans de domaines différents, j'ai dû effectuer une reconversion professionnelle au début de mon activité, accomplie par des formations théoriques et les formations par l'expérience. Pour accompagner l'évolution thématique de l'équipe ERMES, j'ai mis en place les dispositifs pour les mesures magnétiques sous éclaircissement en 2009 et pour les mesures magnétiques sous pression en 2018. J'ai également mis au point la méthode des mesures magnétiques au four en 2019 et bien d'autres méthodes de mesures magnétiques spécifiques. Pour l'interprétation de données, j'ai maîtrisé non seulement les logiciels de l'ajustement des données magnétiques (PHI étant le plus récent et le plus complet) et de la simulation numérique de spectres RPE (Easyspin), mais aussi participé à l'élaboration des outils sur mesures (collaboration Y. Journaux). La formation des doctorants et de post-doctorants occupe toujours une place très importante dans mon activité : j'initie ces apprenti-chercheurs aux mesures magnétiques et au traitement de données, et les accompagne tout au long de leurs travaux de caractérisation magnétique.

A l'heure actuelle, les nano-aimants moléculaires et mono-ioniques ne font plus partie des sujets prioritaires de l'équipe ERMES. Cependant l'expertise que nous avons acquise à travers les

études des SMMs {Mn<sub>6</sub>} et les SIMs sont toujours très utiles, car les matériaux moléculaires sont de plus en plus multifonctionnels, et les composés cubiques bistable Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub> en sont des exemples. Depuis deux ans, mon savoir-faire dans le domaine de SMM/SIM contribue au développement des coopérations internationales avec le professeur Colacio de l'université de Grenade, le professeur Julve de l'université de Valence et le Dr. Alexandru en Roumanie.

Nous avons utilisé les ligands <sup>R</sup>bik pour synthétiser des composés SCO à base de Fe<sup>II</sup> et des composés carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> à transfert de charge. Ce faisant, l'équipe ERMES a contribué vers 2010 à l'émergence d'une nouvelle famille des composés bistables, les mPBAs Fe/Co. <sup>R</sup>bik sont des ligands flexibles. Ils créent autour de l'ion Co ou de l'ion Fe un environnement de coordination octaédrique peu déformé. Les complexes carrés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> avec <sup>R</sup>bik ont généralement aussi une structure centrale peu tordue (l'angle CoNC proche de la linéarité), résultant des interactions supramoléculaires faibles. Cela explique les températures de transition ETCST élevées de ces complexes à transfert de charge FeCo (>330 K). Cependant l'utilisation du ligand vbik conduit dans ces carrés à un comportement particulier. Il est capable d'engendrer différents types d'interactions supramoléculaires à l'état solide selon la température de la cristallisation des composés Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> : des interactions faibles à basse températures (0-5°C) de types CH...O et CH...N aboutissant à des composés carrés ETCST habituels, et des interactions fortes du type pseudo π- π impliquant un arrangement antiparallèle d'une paire de C=O, conduisant à des composés carrés paramagnétiques. Ces derniers ont une structure centrale plus déformée (l'angle CoNC plus éloigné de la linéarité) qui explique sans doute la stabilisation de l'état Co<sup>II</sup>. Nous avons converti avec succès ces composés paramagnétiques en des composés bistables par l'application d'une pression hydrostatique. L'étude de pression comme stimulus externe, encore très rare pour les composés mPBAs, ouvre une voie originale pour comprendre les mécanismes de la transition ETCST.

## VI. Projet de recherche

Mon activité de recherche actuelle est orientée vers l'étude de la transition ETCST des composés carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  photo-, thermo- et piézo-induite. Pendant notre étude de la transition ETCST piézo-induite, nous nous sommes rendus compte que la liaison H formée entre le solvant protique et le groupe CN terminal dans ces composés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  semble jouer un rôle déterminant dans la conversion para-dia à l'état solide. Une analyse approfondie sur cet aspect est indispensable pour compléter nos études actuelles. En parallèle, j'envisage d'élargir l'étude de pression à une autre catégorie de composés commutables préparées par l'équipe ERMES : les composés cubiques  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  qui ont la particularité de pouvoir être organisé en réseau supramoléculaire. Dans ces systèmes, il apparaît plus facile de contrôler les interactions intermoléculaires qui sont déterminantes sur les propriétés de commutation. Le troisième volet du projet est l'étude de l'effet de pression sur la transition ETCST photo-induite des composés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ . C'est un projet techniquement délicat à mettre en place. A notre connaissance, il y a très peu de publication dans la littérature sur la transition SCO ou ETCST activée à la fois par la lumière et la pression.

### **VI-1. Analyse de la liaison H entre le solvant protique co-cristallisé et le groupe CN terminal dans les composés $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ à l'état solide.**

Dans la littérature, deux équipes ont communiqué leurs résultats sur la modification d'ETCST par la liaison H entre le groupe CN terminal et le solvant protique co-cristallisé. La partie V-5 (composés carrés  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  bistables) a déjà mentionné la publication de l'équipe de Li D. F. en 2014. L'équipe de M. Nihei et H. Oshio est allée plus loin en consacrant plusieurs publications à ce sujet.<sup>54,55</sup> En 2017, ils ont publié une étude sur un composé  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  co-cristallisé avec 4-cyanophénol (CP),  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bpy}^*)_2]_2 \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN} (\text{CP})\}$ , avec  $\text{bpy}^* = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine et BN = Butyronitrile.<sup>56</sup> La maille cristalline du composé inclut deux carrés différents (Sq. A et Sq. B), dont les groupes CN forment une liaison H avec CP, comme le montre la figure 22 (à gauche). L'interaction  $\pi$ - $\pi$  entre CP et le ligand  $\text{bpy}^*$  organise les carrés en une couche 2D. Le composé solvaté présente une transition ETCST thermique à trois étapes (la figure 22 à droite) : entre l'état diamagnétique (100 K) et l'état paramagnétique (320 K), il y a deux états intermédiaires, IM2 (200 K) et IM1 (260 K). Une transition de phase a lieu entre IM1 et IM2, dans la phase IM2 le carré « Sq. B » perd le centre d'inversion, et la maille cristalline contient alors trois carrés distincts [Sq. A (HS), Sq. A' (BS) et Sq. B (BS, 2 sites de Fe et de Co)]. L'étude de DRX à température variable révèle que l'état de spin de chaque carré est déterminé par la distance interatomique de  $N_{\text{CN}}$  et  $O_{\text{CP}}$ ,  $d_{\text{NO}}$  : quand  $d_{\text{NO}} \leq 2,655 \text{ \AA}$ , le carré est diamagnétique, quand  $d_{\text{NO}} \geq 2,70 \text{ \AA}$ , le carré est paramagnétique (voire l'encart de la figure 22). Dans ce cas précis, la molécule CP ne semble pas changer d'orientation en passant de l'état diamagnétique à l'état paramagnétique. La distance  $N \cdots O$  peut être un indicateur de la force de liaison

H : plus dNO est petite, plus forte est l'énergie de la liaison H, plus la densité électronique sur le CN diminue, plus le potentiel Fe<sup>III/II</sup> augmente et donc plus est stable l'état diamagnétique.

Pendant notre étude de pression, nous avons constaté que les deux carrés paramagnétiques à pression ambiante,  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{vbik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}\}$  et  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  sont convertis de l'état paramagnétique à l'état diamagnétique de façon très différente.

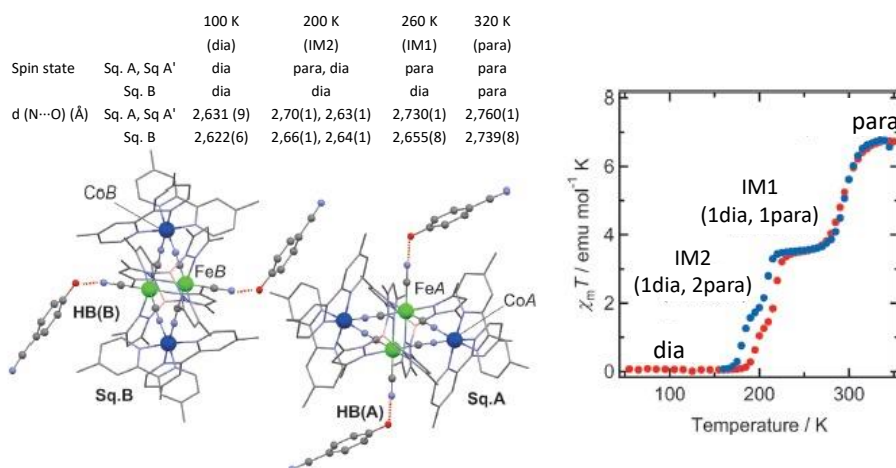


Figure 22. Les structures de deux carrés de  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bpy}^*)_2]_2 \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN}\}$  (CP) dans une maille cristalline, les liaisons H formées entre CN et CP (à gauche). L'encart montre les évolutions de la distance N...O et de l'état de spin des carrés A et B avec la température ; La transition ETCST thermique de  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bpy}^*)_2]_2 \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN}\}$  (CP) à trois étapes.

La conversion para-dia du premier est complète dès 0.1 GPa, comme le montre la figure 20, tandis que celle du deuxième est très progressive et atteint 100% à 1,16 GPa. A température ambiante, la pression de la transition ETCST,  $p_{1/2}$  est 0,65 GPa pour le premier et 1,65 GPa pour le second. La figure 23 montre la variation thermique de la fraction molaire paramagnétique sous différentes pressions pour  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (à gauche) et les variations comparées de la distance interatomique N...O,  $\Delta d\text{NO}$ , induites par la pression pour  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{vbik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}\}$  (N...O1) et pour  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  ((N...O2) (à droite).

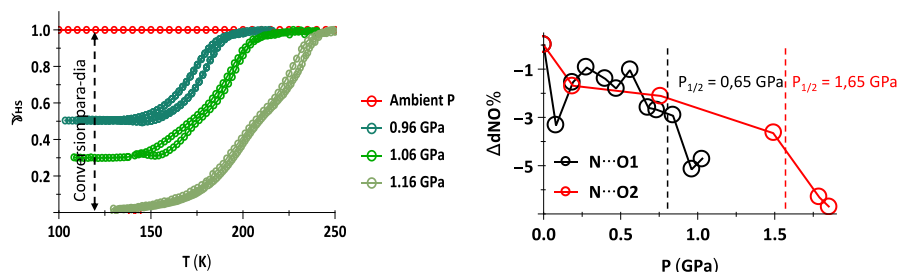


Figure 23. La variation thermique de la fraction molaire paramagnétique sous différentes pressions pour  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (à gauche) et les variations comparées de la distance interatomique N...O,  $\Delta d\text{NO}$ , induites par la pression pour  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{vbik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}\}$  (N...O1) et pour  $\{[\text{Fe}(\text{Tp}^*)\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{bik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  ((N...O2) (à droite).

Il semble que la conversion para-dia est associée à la variation de la distance interatomique entre  $N_{CN}$  et  $O_{MeOH}$ , dNO. Pour le composé  $\{[Fe(Tp)CN_3]_2[Co(vbik)_2]_2 \cdot (BF_4)_2 \cdot 2MeOH\}$ , la réduction de dNO dépasse 3% à deux zones de pression :  $p \approx 0,1$  GPa et  $p > 0,56$  GPa. Pour le composé  $\{[Fe(Tp)CN_3]_2[Co(bik)_2]_2 \cdot (BF_4)_2 \cdot 2H_2O\}$ , Il faut une pression de 1,25 GPa pour réduire dNO de 3%. Par ailleurs, la chute brutale de dNO au moment de la transition ETCST piézo-induite pour les deux composés démontre encore une fois le rôle clé de la liaison H dans le processus de la conversion para-dia des composés

La méthode DRX sur monocristal n'arrive pas toujours à donner une position précise de l'atome H, surtout pour les composés à basse symétrie mesurés dans la cellule de pression. Sans précision sur la position de l'atome H, il est impossible de déterminer l'énergie de la liaison H. Pour cette raison, nous avons envisagé trois approches complémentaires pour suivre l'évolution de la liaison H avec la pression. La première consiste à mesurer directement le potentiel redox du composé modèle  $FeTp(CN)_3$  en solution dans l'ACN contenant différents donneurs de liaison H (MeOH, EtOH,  $H_2O$ , Phénol...). Ce travail peut être réalisé rapidement dans l'équipe ERMES.

La deuxième approche est l'étude des composés  $Fe_2Co_2$  à l'état solide par spectroscopies vibrationnelles (FTIR et MicroRaman) sous pression. L'augmentation de la force de liaison H sous pression se traduit par un déplacement vers les plus hautes énergies des pics de vibration de MeOH. En fait nous avons déjà observé ce déplacement d'une bande Raman pouvant être attribué aux pour  $\nu_{C-O}$ ,  $\nu_{O-H}$  et  $\nu_{C-H}$  du MeOH<sup>57</sup> pour le composé  $\{[Fe(Tp)CN_3]_2[Co(vbik)_2]_2 \cdot (BF_4)_2 \cdot 2MeOH\}$ , comme le montre la figure 24 (collaboration P. Parisiades et K. Béneut, IMPMC). Les bandes des vibrations de MeOH à  $1504\text{ cm}^{-1}$  avant l'application de la pression, sont déplacées à  $1540\text{ cm}^{-1}$  sous une pression de 0,47 GPa. Le seul problème est que la teneur en MeOH du composé est faible ( $\sim 3\%$ ), les pics de MeOH

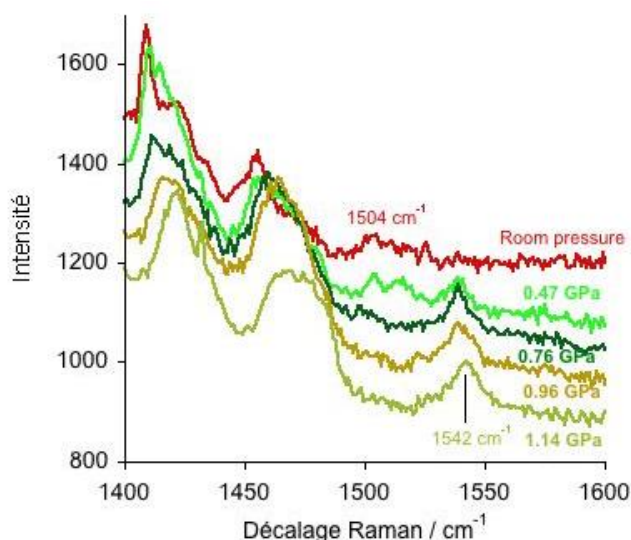


Figure 24. Les spectres Raman de  $\{[Fe(Tp)CN_3]_2[Co(vbik)_2]_2 \cdot (BF_4)_2 \cdot 2MeOH\}$  à température ambiante et à pression variable. Les bandes à  $1504\text{ cm}^{-1}$  pourraient être attribuées aux  $\nu_{C-O}$ ,  $\nu_{O-H}$  et  $\nu_{C-H}$  du MeOH co-cristallisé.

sont relativement petits et le rapport signal sur bruit des spectres n'est pas satisfaisant. Afin de surmonter ce problème, nous avons préparé récemment un carré  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  avec du méthanol deutéré,  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})\text{CN}_3]_2[\text{Co}(\text{vbik})_2]_2 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CD}_3\text{OD}$ , et nous espérons que l'intense bande de vibration de CO dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  à  $982 \text{ cm}^{-1}$ <sup>58</sup> permette d'avoir des spectres Raman de meilleure qualité. Le composé a été envoyé au Laboratoire de Chimie de Coordination pour les mesures Raman sous pression (collaboration D. Paliwoda et G. Molnar, A. bousseksou).

Enfin, nous pensons que les calculs DFT sont adaptés pour estimer les potentiels redox du composé modèle  $\text{FeTp}(\text{CN})_3$  formant les liaisons H de différentes intensités. Nous avons prévu échanges avec un collègue spécialiste des calculs DFT et ab initio à l'université de Rennes pour examiner la faisabilité de ce projet.

## **VI-2. L'étude de pression des composés cubiques $\text{Fe}_4\text{Co}_4$ .**

Les composés cubiques  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  sont des mPBAs bistables préparés et caractérisés dans l'équipe ERMES depuis 2014. D. Garnier a mis au point la synthèse et la caractérisation du premier composé cubique,  $\text{K} \llbracket [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4[\text{Co}^{\text{III}}(\text{PzTP})_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PzTp})]] \rrbracket$  ( $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-K}$ ), à partir duquel J. R. Jim Jiménez-Gallego a élaboré une famille de composés cubiques,  $\text{Fe}_4\text{Co}_4\text{-A}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$  et  $\text{NH}_4$ ). J. Glatz (thèse 2019-2021) a continué l'étude de ces composés cubiques (transition ETCST photo et thermo-induite, propriétés électrochimiques en solution, relaxation magnétique...). Récemment elle a mis au point la synthèse d'un réseau de cubes,  $\text{Cs} \llbracket [\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4[\text{Co}(\text{Tpms})_4\text{-Cs}_3] \rrbracket$ , dans lequel, quatre ligands périphériques Tpms (Tris(pyrazolyl)méthanesulfonate) complexent des cations  $\text{Cs}^+$ , formant la jonction entre les quatre cubes, comme le montre la figure 25. C'est un polymère de coordination avec une structure très originale. Une nouvelle doctorante, M. Donnart (2022-2025) a déjà pris la suite des travaux de J. Glatz et préparé de nouveaux réseaux en variant la composition de cube et en remplaçant l'ion  $\text{Cs}^+$  par d'autres cations. L'intérêt ici est qu'il sera plus facile de contrôler les interactions intermoléculaires entre les molécules commutables et la topologie de réseaux. Ce meilleur contrôle devrait permettre d'ajuster ou de mieux rationaliser les effets de pression sur les commutations.

Les composés cubiques sont stables et présentent de multiples états redox en solution. C'est un atout pour leur greffage en surface et pour leur future intégration dans les dispositifs. La transition ETCST photo-induite des composés cubiques est caractérisée par une cinétique très rapide à basse température (saturation de la magnétisation en 20-30 min) et une photo-conversion complète en solution et à l'état solide. La température de relaxation thermique de l'état photo-excité a lieu entre 54 et 68 K. La transition ETCST thermo-induite survient à des températures élevées entre 350 et 400 K.

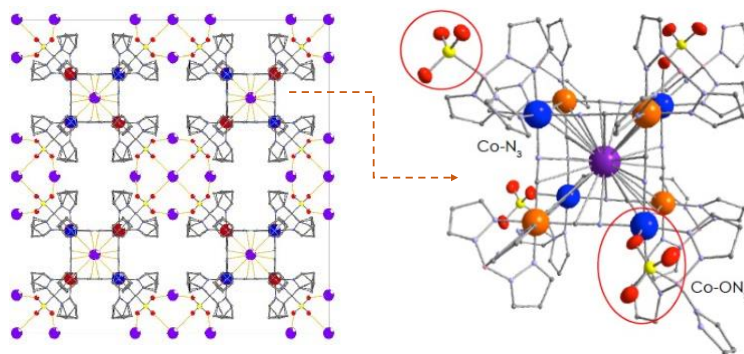


Figure 25. La structure 2D du réseau de cube,  $\text{CsC}\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4[\text{Co}(\text{TPms})_4]\cdot\text{Cs}_3\}$  (à gauche) et la structure d'un cube. Code couleurs : Cs = violet, Fe = rouge foncé, Co = bleu, S = jaune et O = rouge.

Les propriétés magnétiques des réseaux de cubes sont en cours d'étude. Nos mesures magnétiques sous pression ont révélé que le réseau de cubes,  $\text{CsC}\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4[\text{Co}(\text{TPms})_4]\cdot\text{Cs}_3\}$ , présente une transition ETCST avec une  $T_{1/2}$  proche de la température ambiante sous une pression de 1,3 GPa, comme le montre la figure 26. Les mesures HP-SC-DRX ont confirmé ce résultat préliminaire.

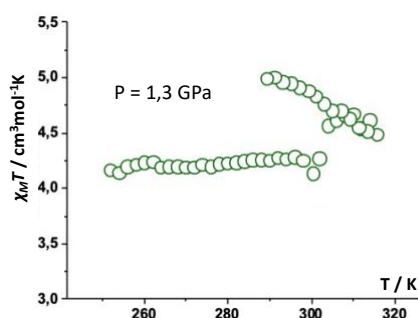


Figure 26. La transition ETCST induite par pression du réseau de cube  $\text{CsC}\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4[\text{Co}(\text{TPms})_4]\cdot\text{Cs}_3\}$ .

Nous allons poursuivre l'étude de nouveaux réseaux de cubes avec nos collaborateurs nationaux indispensables pour l'analyse structurale [D. Paliwoda, G. Molnar (LCC, Toulouse), M. Deutche (Université de Lorraine) et B. Baptise (IMPIC, plateforme DRX)] et pour l'analyse spectroscopique [D. P, G. Molnar (LCC, Toulouse) et P. Parisiades et K. Béneut (IMPIC, plateformes pression et spectroscopies)].

### VI-3. L'étude de pression sur la transition ETCST photo-induite de carrés paramagnétiques $\text{Fe}_2\text{Co}_2$

Depuis quelques années, nous avons planifié les mesures photomagnétiques de composé carré  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$  sous pression. Le composé initialement paramagnétique est converti d'abord à l'état diamagnétique par la pression et revient à l'état paramagnétique sous photo-excitation. Ce sont des mesures qu'aucune équipe n'a jamais encore réalisées. L'intérêt est que la pression permet de

contrôler l'écart d'énergie entre les états paramagnétique et diamagnétique. Or cet écart d'énergie conditionne en partie la stabilisation de l'état paramagnétique photo-induit. La pression peut donc permettre de se placer à température ambiante dans des conditions qui permettent sous photo-irradiation de piéger l'état métastable paramagnétique photo-induit, ce qui n'a encore jamais été possible à pression ambiante. L'objectif est donc ici d'augmenter les températures de relaxation (température auxquelles les états photo-induits relaxent) jusqu'à l'ambiante. A ce jour les températures de relaxation sont souvent situées autour de 60-150 K. Le record pour un système moléculaire est localisé vers 180 K, dans les conditions de mesures habituelles (chauffage de 0.3 K/min). A notre connaissance une seule mesure a été réalisée sur synchrotron et dans un système PBA. En collaboration avec Dr Yann Le Godec (IMPMC) et Dr. Pascal Munsch (Université de Limoges), nous avons fait fabriquer une cellule HP à l'enclume de diamant transparente à la lumière. Cette cellule est en état de fonctionner, mais sa dimension reste à optimiser. Nous reprendrons ce projet dès que nous aurons un financement pour améliorer la cellule HP.

#### **VI-4. Conclusion**

Mon projet de recherche axé sur la transition ETCST photo-, thermo- et piézo-induite des mPBAs est en parfaite adéquation avec les thématiques de recherche de l'équipe ERMES. Mon expertise en caractérisation de matériaux magnétiques moléculaires est un atout pour mener à bien ce projet. La réalisation du projet s'appuie sur les moyens de caractérisations fournis par les plateformes de la fédération de chimie moléculaire Paris centre (FR 2769), et notamment par la plateforme MPBT (Mesures Physiques à Basse Température) dont je suis l'une des deux responsables techniques. Nous pouvons aussi compter sur les compétences multidisciplinaires de nos collaborateurs actuels, qui ont contribué à notre activité de recherche de façon efficace. De plus, l'équipe ERMES est un membre de l'association française de magnétisme moléculaire (AM2) qui regroupe une cinquantaine de laboratoires français, dont notre équipe organise d'ailleurs les journées scientifiques de cette année. La rencontre annuelle et les échanges informels au sein de l'association facilitent grandement les coopérations futures. Depuis quelques années, l'équipe ERMES recrutent des étudiants chinois avec des bourses chinoises. Notre doctorante, Buqin XU bénéficie actuellement d'une bourse de la ville de Guang Zhou pour une durée de 3 ans. Nous avons recruté cette année une autre étudiante chinoise. Elle a postulé une bourse CSC (Chinese Scholarship Council) et attend le résultat au mois de mai. Nous espérons qu'elle obtiendra la bourse et pourra venir en France pour participer pleinement à notre projet de recherche.



## VII. Bibliographie

- (1) Zabala-Lekuona, A.; Seco, J. M.; Colacio, E. Single-Molecule Magnets: From Mn<sub>12</sub>-Ac to Dysprosium Metallocenes, a Travel in Time. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213984. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213984>.
- (2) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141–143. <https://doi.org/10.1038/365141a0>.
- (3) Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters. *Science* **1999**, *284* (5411), 133–135. <https://doi.org/10.1126/science.284.5411.133>.
- (4) Shao, D.; Wang, X.-Y. Development of Single-Molecule Magnets†. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38* (9), 1005–1018. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000090>.
- (5) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110–5148. <https://doi.org/10.1021/cr400018q>.
- (6) Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. Strategies towards Single-Chain Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (9), 1081–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.010>.
- (7) Haryono, M.; Kalisz, M.; Sibille, R.; Lescouëzec, R.; Fave, C.; Trippe-Allard, G.; Li, Y.; Seuleiman, M.; Rousselière, H.; Balkhy, A. M.; Lacroix, J.-C.; Journaux, Y. One Dimensional Assembly of Mn<sub>6</sub> Single Molecule Magnets Linked by Oligothiophene Bridges. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (20), 4751–4756. <https://doi.org/10.1039/C0DT00043D>.
- (8) Milios, C. J.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lloret, F.; Vicente, R.; Perlepes, S. P.; Escuer, A. Hexanuclear Manganese(III) Single-Molecule Magnets. *Angew. Chem.* **2004**, *116* (2), 212–214. <https://doi.org/10.1002/ange.200351079>.
- (9) Milios, C. J.; Inglis, R.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Collins, A.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. Enhancing SMM Properties in a Family of [Mn<sub>6</sub>] Clusters. *Chem. Commun.* **2007**, No. 33, 3476–3478. <https://doi.org/10.1039/B705170K>.
- (10) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. A Single-Molecule Magnet with a “Twist.” *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (1), 8–9. <https://doi.org/10.1021/ja0666755>.
- (11) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Prescimone, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. Spin Switching via Targeted Structural Distortion. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6547–6561. <https://doi.org/10.1021/ja070411g>.
- (12) Martínez-Lillo, J.; Tomsa, A. R.; Li, Y.; Chamoreau, L.-M.; Cremades, E.; Ruiz, E.; Barra, A.-L.; Proust, A.; Verdaguer, M.; Gouzerh, P. Synthesis, Crystal Structure and Magnetism of New Salicylamidoxime-Based Hexanuclear Manganese(III) Single-Molecule Magnets. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13668. <https://doi.org/10.1039/C2DT31443F>.
- (13) Garnier, D.; Jiménez, J.-R.; Li, Y.; Bardeleben, J. von; Journaux, Y.; Augenstein, T.; Moos, E. M. B.; Gamer, M. T.; Breher, F.; Lescouëzec, R. K<sub>4</sub>{[Fe<sup>II</sup>(Tp)(CN)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Co<sup>III</sup>(PzTp)]<sub>3</sub>[Co<sup>II</sup>(PzTp)]}: A Neutral Soluble Model Complex of Photomagnetic Prussian Blue Analogues. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (8), 4825–4831. <https://doi.org/10.1039/C6SC01435F>.
- (14) Jiménez, J.-R.; Tricoire, M.; Garnier, D.; Chamoreau, L.-M.; Bardeleben, J. von; Journaux, Y.; Li, Y.; Lescouëzec, R. A New {Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>} Soluble Switchable Nanomagnet Encapsulating Cs<sup>+</sup>: Enhancing the Stability and Redox Flexibility and Tuning the Photomagnetic Effect. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (44), 15549–15557. <https://doi.org/10.1039/C7DT02989F>.
- (15) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Recken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. Slow Magnetization Dynamics in a Series of Two-Coordinate Iron(II) Complexes. *Chem. Sci.* **2012**, *4* (1), 125–138. <https://doi.org/10.1039/C2SC20801F>.
- (16) Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J. Magn. Reson. San Diego Calif 1997* **2006**, *178* (1), 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>.
- (17) Jiménez, J.-R.; Xu, B.; Said, H. E.; Li, Y.; Bardeleben, J. von; Chamoreau, L.-M.; Lescouëzec, R.;

- Shova, S.; Visinescu, D.; Alexandru, M.-G.; Cano, J.; Julve, M. Field-Induced Single Ion Magnet Behaviour of Discrete and One-Dimensional Complexes Containing [Bis(1-Methylimidazol-2-Yl)Ketone]-Cobalt(II) Building Units. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (44), 16353–16363. <https://doi.org/10.1039/D1DT02441H>.
- (18) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.39>.
- (19) Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging Trends in Spin Crossover (SCO) Based Functional Materials and Devices. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>.
- (20) Hogue, R. W.; Singh, S.; Brooker, S. Spin Crossover in Discrete Polynuclear Iron(II) Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (19), 7303–7338. <https://doi.org/10.1039/C7CS00835J>.
- (21) Houari, T.; Cuza, E.; Pinkowicz, D.; Marchivie, M.; Yefsah, S.; Triki, S. Iron(II) Spin Crossover (SCO) Materials Based on Dipyridyl-N-Alkylamine. *Crystals* **2018**, *8* (11), 401. <https://doi.org/10.3390/cryst8110401>.
- (22) Bauer, W.; Ossiander, T.; Weber, B. Synthesis of Iron(II) Complexes with Asymmetric N2O2 Coordinating Schiff Base-like Ligands and Their Spin Crossover Properties. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2018**, *12* (3), 400–408. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1753-4>.
- (23) Kumar, K. S.; Bayeh, Y.; Gebretsadik, T.; Elemo, F.; Gebrezgiabher, M.; Thomas, M.; Ruben, M. Spin-Crossover in Iron(II)-Schiff Base Complexes. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (41), 15321–15337. <https://doi.org/10.1039/C9DT02085C>.
- (24) Mondal, A.; Li, Y.; Chamoreau, L.-M.; Seuleiman, M.; Rechignat, L.; Bousseksou, A.; Boillot, M.-L.; Lescouëzec, R. Photo- and Thermo-Induced Spin Crossover in a Cyanide-Bridged {MoV2FeII2} Rhombus Molecule. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (22), 2893–2895. <https://doi.org/10.1039/C3CC49164A>.
- (25) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2142–2160. <https://doi.org/10.1063/1.1677511>.
- (26) De, S.; Tewary, S.; Garnier, D.; Li, Y.; Gontard, G.; Lisnard, L.; Flambard, A.; Breher, F.; Boillot, M.-L.; Rajaraman, G.; Lescouëzec, R. Solution and Solid-State Study of the Spin-Crossover [FeII(R-Bik)3](BF4)2 Complexes (R = Me, Et, Vinyl). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3–4), 414–428. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701013>.
- (27) De, S.; Chamoreau, L.-M.; El Said, H.; Li, Y.; Flambard, A.; Boillot, M.-L.; Tewary, S.; Rajaraman, G.; Lescouëzec, R. Thermally-Induced Spin Crossover and LIESST Effect in the Neutral [FeII(Mebik)2(NCX)2] Complexes: Variable-Temperature Structural, Magnetic, and Optical Studies (X = S, Se; MebiK = Bis(1-Methylimidazol-2-Yl)Ketone). *Front. Chem.* **2018**, *6*.
- (28) Benchohra, A.; Li, Y.; Chamoreau, L.; Baptiste, B.; Elkaïm, E.; Guillou, N.; Kreher, D.; Lescouëzec, R. The Atypical Hysteresis of [Fe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Tp)<sub>2</sub>]: Overlay of Spin-Crossovers and Symmetry-Breaking Phase Transition. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (16), 8803–8807. <https://doi.org/10.1002/anie.202015994>.
- (29) Aguila, D.; Prado, Y.; Koumoussi, E. S.; Mathoniere, C.; Clerac, R. Switchable Fe/Co Prussian Blue Networks and Molecular Analogues. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (1), 203–224. <https://doi.org/10.1039/c5cs00321k>.
- (30) Mathonière, C. Metal-to-Metal Electron Transfer: A Powerful Tool for the Design of Switchable Coordination Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3–4), 248–258. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701194>.
- (31) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide. *Science* **1996**, *272*, 704–705. <https://doi.org/10.1126/science.272.5262.704>.
- (32) Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Galán-Mascarós, J. R.; Güdel, H.-U.; Achim, C.; Dunbar, K. R. A Charge-Transfer-Induced Spin Transition in the Discrete Cyanide-Bridged Complex {[Co(Tmphen)2]3[Fe(CN)6]2}. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (20), 6222–6223. <https://doi.org/10.1021/ja039451k>.
- (33) Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Güdel, H.-U.; Achim, C.; Dunbar, K. R. A Charge-Transfer-Induced Spin Transition in a Discrete Complex: The Role of Extrinsic Factors in

- Stabilizing Three Electronic Isomeric Forms of a Cyanide-Bridged Co/Fe Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (18), 6766–6779. <https://doi.org/10.1021/ja043162u>.
- (34) Li, D.; Clérac, R.; Roubeau, O.; Harté, E.; Mathonière, C.; Le Bris, R.; Holmes, S. M. Magnetic and Optical Bistability Driven by Thermally and Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in a Molecular Cobalt–Iron Prussian Blue Analogue. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (1), 252–258. <https://doi.org/10.1021/ja0757632>.
- (35) Zhang, Y.; Li, D.; Clérac, R.; Kalisz, M.; Mathonière, C.; Holmes, S. M. Reversible Thermally and Photoinduced Electron Transfer in a Cyano-Bridged Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> Square Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (22), 3752–3756. <https://doi.org/10.1002/anie.201000765>.
- (36) Mercuriol, J.; Li, Y.; Pardo, E.; Risset, O.; Seuleiman, M.; Rousselière, H.; Lescouëzec, R.; Julve, M. [FeII<sub>2</sub>LS<sub>2</sub>CoII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ⇌ [FeIII<sub>2</sub>LS<sub>2</sub>CoII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Photoinduced Conversion in a Cyanide-Bridged Heterobimetallic Molecular Square. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (47), 8995–8997. <https://doi.org/10.1039/C0CC02024A>.
- (37) Koumoussi, E. S.; Jeon, I.-R.; Gao, Q.; Dechambenoit, P.; Woodruff, D. N.; Merzeau, P.; Buisson, L.; Jia, X.; Li, D.; Volatron, F.; Mathonière, C.; Clérac, R. Metal-to-Metal Electron Transfer in Co/Fe Prussian Blue Molecular Analogues: The Ultimate Miniaturization. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15461–15464. <https://doi.org/10.1021/ja508094h>.
- (38) Nihei, M. Molecular Prussian Blue Analogues: From Bulk to Molecules and Low-Dimensional Aggregates. *Chem. Lett.* **2020**, *49* (10), 1206–1215. <https://doi.org/10.1246/cl.200428>.
- (39) Nihei, M.; Shiroyanagi, K.; Kato, M.; Takayama, R.; Murakami, H.; Kera, Y.; Sekine, Y.; Oshio, H. Intramolecular Electron Transfers in a Series of [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] Tetranuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (18), 11912–11919. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00776>.
- (40) Zhang, Y.-Z.; Ferko, P.; Siretanu, D.; Ababei, R.; Rath, N. P.; Shaw, M. J.; Clérac, R.; Mathonière, C.; Holmes, S. M. Thermochromic and Photoresponsive Cyanometalate Fe/Co Squares: Toward Control of the Electron Transfer Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (48), 16854–16864. <https://doi.org/10.1021/ja508280n>.
- (41) Kamilya, S.; Ghosh, S.; Mehta, S.; Mondal, A. Effect of Ligand Modulation on Metal-to-Metal Electron Transfer in a Series of [Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>] Molecular Square Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125* (22), 4775–4783. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02032>.
- (42) Rebolledo-Chávez, J. P. F.; Toral, G. T.; Ramírez-Delgado, V.; Reyes-Vidal, Y.; Jiménez-González, M. L.; Cruz-Ramírez, M.; Mendoza, A.; Ortiz-Frade, L. The Role of Redox Potential and Molecular Structure of Co(II)-Polypyridine Complexes on the Molecular Catalysis of Co<sub>2</sub> Reduction. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 948. <https://doi.org/10.3390/catal11080948>.
- (43) Ferreira, H.; Conradie, M. M.; Conradie, J. Electrochemical Properties of a Series of Co(II) Complexes, Containing Substituted Phenanthrolines. *Electrochimica Acta* **2018**, *292*, 489–501. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.151>.
- (44) Jiao, C.-Q.; Meng, Y.-S.; Yu, Y.; Jiang, W.-J.; Wen, W.; Oshio, H.; Luo, Y.; Duan, C.-Y.; Liu, T. Effect of Intermolecular Interactions on Metal-to-Metal Charge Transfer: A Combined Experimental and Theoretical Investigation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (47), 17009–17015. <https://doi.org/10.1002/anie.201909495>.
- (45) Escax, V.; Champion, G.; Arrio, M.-A.; Zacchigna, M.; Moulin, C. C. dit; Bleuzen, A. The Co Ligand Field: A Key Parameter in Photomagnetic CoFe Prussian Blue Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (30), 4798–4801. <https://doi.org/10.1002/anie.200500647>.
- (46) Cao, L.; Tao, J.; Gao, Q.; Liu, T.; Xia, Z.; Li, D. Selective on/off Switching at Room Temperature of a Magnetic Bistable {Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>} Complex with Single Crystal-to-Single Crystal Transformation via Intramolecular Electron Transfer. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (14), 1665–1667. <https://doi.org/10.1039/C3CC48116F>.
- (47) Wei, R.-J.; Nakahara, R.; Cameron, J. M.; Newton, G. N.; Shiga, T.; Sagayama, H.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Oshio, H. Solvent-Induced on/off Switching of Intramolecular Electron Transfer in a Cyanide-Bridged Trigonal Bipyramidal Complex. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (43), 17104–17107. <https://doi.org/10.1039/C6DT03416K>.
- (48) Pardo, E.; Verdaguer, M.; Herson, P.; Rousselière, H.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.;

- Lescouëzec, R. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of a New Family of Heterometallic Cyanide-Bridged FeIII2MII2 (M = Mn, Ni, and Co) Square Complexes <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic200616p> (accessed 2021 -05 -14). <https://doi.org/10.1021/ic200616p>.
- (49) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. Communication between Iron(II) Building Blocks in Cooperative Spin Transition Phenomena. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236* (1), 121–141. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00220-5).
- (50) Mondal, A.; Li, Y.; Seuleiman, M.; Julve, M.; Toupet, L.; Buron-Le Cointe, M.; Lescouëzec, R. On/Off Photoswitching in a Cyanide-Bridged {Fe2Co2} Magnetic Molecular Square. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (5), 1653–1656. <https://doi.org/10.1021/ja3087467>.
- (51) Hendrich, M. P.; Debrunner, P. G. Integer-Spin Electron Paramagnetic Resonance of Iron Proteins. *Biophys. J.* **1989**, *56* (3), 489–506. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(89\)82696-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(89)82696-7).
- (52) Hagen, W. R. EPR of Non-Kramers Doublets in Biological Systems: Characterization of an S = 2 System in Oxidized Cytochrome c Oxidase. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Protein Struct. Mol. Enzymol.* **1982**, *708* (1), 82–98. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(82\)90206-0](https://doi.org/10.1016/0167-4838(82)90206-0).
- (53) Li, Y.; Benchohra, A.; Xu, B.; Baptiste, B.; Béneut, K.; Parisiades, P.; Delbes, L.; Soyer, A.; Boukheddaden, K.; Lescouëzec, R. Pressure-Induced Conversion of a Paramagnetic FeCo Complex into a Molecular Magnetic Switch with Tuneable Hysteresis. *Angew. Chem.* **2020**, *132* (39), 17425–17429. <https://doi.org/10.1002/ange.202008051>.
- (54) Sekine, Y.; Nihei, M.; Oshio, H. Dimensionally Controlled Assembly of an External Stimuli-Responsive [Co2Fe2] Complex into Supramolecular Hydrogen-Bonded Networks. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (22), 5193–5197. <https://doi.org/10.1002/chem.201605817>.
- (55) Nihei, M.; Yanai, Y.; Natke, D.; Takayama, R.; Kato, M.; Sekine, Y.; Renz, F.; Oshio, H. Solid-State Hydrogen-Bond Alterations in a [Co2Fe2] Complex with Bifunctional Hydrogen-Bonding Donors. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25* (31), 7449–7452. <https://doi.org/10.1002/chem.201901383>.
- (56) Nihei, M.; Yanai, Y.; Hsu, I.-J.; Sekine, Y.; Oshio, H. A Hydrogen-Bonded Cyanide-Bridged [Co2Fe2] Square Complex Exhibiting a Three-Step Spin Transition. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 591–594. <https://doi.org/10.1002/anie.201610268>.
- (57) Zhang, S.; Chen, W.; Shi, H.; Zhou, W.; Zhang, J. Theoretical Studies of the Influence of an Intermolecular Force and an Electric Field on the Methanol Raman Spectrum. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (13), 6955–6963. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08736>.
- (58) Sibert, E. L.; Castillo-Chará, J. Theoretical Studies of the Potential Surface and Vibrational Spectroscopy of CH3OH and Its Deuterated Analogs. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (19), 194306. <https://doi.org/10.1063/1.1898211>.