



Etudes Theoriques des Composes a Transition de Spin mono- et bi-nucleaires

Samir Zein

► To cite this version:

Samir Zein. Etudes Theoriques des Composes a Transition de Spin mono- et bi-nucleaires. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00193882

HAL Id: tel-00193882

<https://theses.hal.science/tel-00193882>

Submitted on 29 Jan 2008

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.

N° d'ordre 174-2005

THESE présentée devant
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE
ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON
Laboratoire de Chimie UMR 5182
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1
pour l'obtention du DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 25 octobre 2005 par

M. Samir ZEIN

TITRE :

Études théoriques des composés à transition de spin mono- et bi-nucléaires

Directeur de thèse : M. Serguei BORCHTCH

Jury : M. Henry CHERMETTE, Président
M. Mark E. CASIDA
M. Azzedine BOUSSEKSOU
M. Serguei BORCHTCH

Remerciements

Je remercie d'abord la France, représentée par son Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur, qui m'a offert une allocation de recherche et un monitorat. Je dois dire que, pendant les trois années de ma thèse, j'ai été très bien accueilli dans ce pays et la majorité des Français que j'ai rencontrés ont éprouvé à mon égard des sentiments d'amitié et de fraternité.

Je remercie mon directeur de thèse Sergueï Borchtch. Je n'oublierai jamais la phrase qu'il m'a dite avant mon départ en Allemagne pour un séminaire : Je pense que tu es capable de laisser une bonne impression là-bas. C'est grâce à cet encouragement que je fais un post-doc à Max-Planck-Institut aujourd'hui. Je remercie Galina Matouzenko de m'avoir communiqué des informations importantes sur ses travaux expérimentaux qui sont la base de la majorité de mes calculs. Merci aussi au réseau 'MAGMA Net'.

Mes remerciements vont aussi à Philippe Sautet qui m'a accueilli dans l'ancien LCTH et ensuite dans le Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Merci aussi pour l'écran plat!

Je souhaite remercier vivement ceux de qui j'ai beaucoup appris dans le domaine de la chimie théorique ; Henry Chermette, Frank Neese, Paul Fleurat Lessard et Liviu Chibotaru, je les remercie pour leur patience et leur passion d'enseigner.

Grand merci aux membres de l'Institut de Recherche sur la Catalyse, expérimentateurs, théoriciens et informaticiens. Je n'oublierai jamais Catherine Pinel, Raluca, Guillaume, Mathieu. Ils ont été les premiers à m'accueillir en France.

Enfin je souhaite remercier tous les membres du Laboratoire de Chimie de l'ENS et surtout les théoriciens pour leur amitié et leur aide au quotidien : Paul encore une fois, il m'a donné un excellent CD pour apprendre l'allemand, Françoise, Véronique, Marie-Laure, Yves, David, Max, Wei, Olivier, Rémy, Jérôme et Caroline (Merci de vous avoir occupé du lecteur DvD, je l'ai déjà revendu d'ailleurs ☺), Melkoni'a', Vins Roy, Jean-Christophe, Manu, Sabri, Sèb, Nico, Bèlèn, Céline, Hervé et le service de gestion.

Je vais garder un très bon souvenir des années que j'ai passées avec eux.

*... Certains « naïfs » de mon pays natal croient en
l'influence de la pensée. Ils disent que les intentions
peuvent changer la réalité. Je souhaite vouer ce
mémoire à l'intention de la paix dans le monde.*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : TRANSITION DE SPIN DANS LES COMPOSES DE COORDINATION DE Fe(II)	10
I.1 Structure électronique des complexes à transition de spin (TS)	11
I.1.1 Interprétation électronique du phénomène de TS	11
I.1.2 Variations structurales	13
I.1.3 Termes spectroscopiques et transition	13
I.1.4 Spectres d'absorption	14
I.2 Conditions pour obtenir une transition thermique de spin	15
I.2.1 Condition sur la différence d'énergies	16
I.2.2 Condition sur les énergies libres	18
I.3 Les différentes courbes de transition de spin dans un solide	18
I.4 Méthodes théoriques	21
I.4.1 Méthodes de calcul de chimie quantique	21
I.4.2 Méthodes théoriques phénoménologiques	43
CHAPITRE II : EFFETS DU DESORDRE STRUCTURAL DANS LE PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN	49
II.1 Généralités	50
II.2 Ordre-désordre dans le composé à TS [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂	56
II.2.1 Introduction	56
II.2.2 Stratégie et Méthodologie	60
II.2.3 Résultats et discussions	63
II.2.4 Conclusions	78
II.3 Transition de spin en deux étapes	79
II.3.1 Transition de spin en deux étapes des composés de Fe(II)	79

II.3.2 Ordre-désordre et transition en deux étapes du composé $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$	82
II.3.3 Détails des calculs	84
II.3.4 Résultats et discussions	85
II.3.5 Conclusions	89

CHAPITRE III : POLYMORPHISME DANS LES COMPOSES A TRANSITION DE SPIN DE FER(II) 91

III.1 Généralités	92
III.2 Etudes théoriques du complexe mononucléaire $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$	98
III.2.1 Introduction	98
III.2.2 Méthodologie	99
III.2.3 Résultats et discussion	99
III.2.4 Conclusions	104
III.3 Annexe	105

CHAPITRE IV : TRANSITION DE SPIN DANS LES COMPOSES BINUCLEAIRES DE FER(II) 107

IV.1 Introduction	108
IV.2 Structures	111
IV.3 Propriétés magnétiques	114
IV.3.1 (bpym, X)	115
IV.3.2 (bt, X)	120
IV.3.3 (pypz, Se)	124
IV.4 Energétique des composés binucléaires de fer(II)	125
IV.4.1 Introduction	125
IV.4.2 Détails des calculs	126
IV.4.3 Résultats et discussions	130
IV.4.4 Conclusions	137

CONCLUSION GENERALE 139

ARTICLES 142

Article 1	143
-----------	-----

Article 2	144
Article 3	145
Article 4	146
Article 5	147
BIBLIOGRAPHIE	149

Introduction générale

Les chapitres de ce mémoire sont focalisés sur l'étude du phénomène de transition de spin dans les composés de coordination de fer(II), dans un champ pseudo-octaédrique de ligands, avec une première sphère de coordination de la forme $[\text{FeN}_6]$.

La notion de transition de spin a été introduite après un certain nombre d'expériences qui sont apparues, à l'époque, comme surprenantes. Cambi met en évidence, pour la première fois en 1931, un comportement magnétique "anormal" lors de son étude d'une série de composés du Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate [1, 2, 3, 4]. La notion d'équilibre de spin a été évoquée, en 1956, dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde [5]. Ce n'est qu'en 1959 que l'équilibre de spin de certains complexes tétracoordinés du Ni(II) est justifié par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet [6]. Balhausen et Liehr prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par la température par peuplement de l'état triplet. La vérification de cette conversion thermique a été faite en 1961 sur un composé à base de cobalt, le $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$, par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [7]. En 1964, Baker et Bobonich mettent en évidence la première transition de spin de l'ion Fe(II) à l'état solide sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [8, 9]. Cette même année, la notion de croisement des états de spin (*spin-crossover*) est introduite [10]. Il a été proposé un changement d'état de spin lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d.

Cette vision est encore valable de nos jours. Nombreux sont les articles et les revues qui ont été consacrés au phénomène de transition de spin. Ce phénomène donne des ressources de diagnostic pour le test de plusieurs aspects du fondement théorique de la science de la matière. L'étude de ce phénomène révèle des objets très importants pour la compréhension de toute une gamme de réactions des complexes de métaux de transition, à savoir, la substitution, le transfert électronique, les processus photochimiques [11]. Son importance va encore au-delà de ça. Les biochimistes et les biologistes sont autant intéressés par ce phénomène que les chimistes grâce à ses applications assez importantes dans ces

domaines, comme par exemple le rôle crucial des molécules hèmes dans certains processus biologiques (L'adsorption et désorption des gaz respiratoires...). Similairement, la dépendance de la pression de l'état de spin, rend ce phénomène important pour les spécialistes de la science de la terre. Le mécanisme remarquable de la propagation de la transition de spin dans les solides a attiré l'intérêt de la science de l'état solide, les matériaux à transition de spin constituent des sondes efficaces pour étudier la coopérativité dans les solides. Une source supplémentaire d'attraction de recherches plus larges et plus profondes sur la transition de spin est que ce dernier est prometteur pour l'application dans la commutation, l'affichage et le stockage d'informations.

Le phénomène de transition de spin est connu pour les ions Fe(III) [1, 2, 3, **12**, **13**, **14**, **15**], Cr(II) [**16**, **17**], Mn(II) [**18**, **19**, **20**], Co(II) [7, **21**, **22**, **23**, **24**, **25**], Mn(III) [**26**, **27**] et Co(III) [**28**, **29**, **30**, **31**, **32**], sans oublier l'ion Fe(II) qui est, sans aucun doute, le plus largement étudié et décrit, et sur lequel nous allons focaliser notre étude.

Depuis les années 2000 le nombre d'études théoriques, fondées sur les méthodes de la chimie théorique, qui ont été consacrées aux composés à transition de spin à base de fer(II), est en pleine augmentation. La majorité de ces études, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, avaient pour but la calibration des méthodes théoriques pour l'étude de complexes de grande taille. Dans la littérature, la reproductibilité des paramètres Mössbauer et de l'ordre correct des états de spin ainsi que du spectre infrarouge et de certains paramètres thermodynamiques avec la DFT a été discutée. La DFT constitue le meilleur rapport qualité prix pour l'étude de système à transition de spin de grande taille. La plupart des études antérieures avait pour but le test et le paramétrage de la DFT. Nous nous sommes proposés, pour les travaux de cette thèse, de traiter des composés synthétiques à transition de spin à base de fer(II) comportant des propriétés originales. Bien que le phénomène de transition de spin corresponde à une synergie entre les propriétés intramoléculaires et intermoléculaires, nous avons consacré nos efforts majoritairement sur les propriétés intramoléculaires. Il est connu que les méthodes de la DFT sont plus adaptées pour le traitement des interactions intramoléculaires. Dans certains cas, cela nous a permis, tout de même, d'extrapoler pour en déduire des propriétés intermoléculaires.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre comprend tous les éléments que nous avons estimés nécessaires pour la compréhension de nos résultats. Les trois derniers chapitres comprennent les résultats de mes travaux de thèse. Le premier chapitre commence par la description de l'origine des changements des structures électro-

niques et nucléaires accompagnant la transition de spin. Ensuite, quelques bases des calculs théoriques sont brièvement décrites. Une analyse bibliographique des études théoriques, basées sur les méthodes de la chimie théorique et sur des modèles phénoménologiques, sur les composés de coordination de fer(II) est finalement rapportée.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du phénomène d'ordre-désordre dans les composés à transition de spin de fer(II). Plusieurs composés à transition de spin, comportant le phénomène d'ordre-désordre dans les molécules de contre ions et de solvants dans le solide, ont été rapportés dans la littérature. Les effets de ce phénomène, sur les propriétés magnétiques des composés de coordination de fer(II), ont été souvent interprétés en se basant sur l'analyse des distances et orientations des molécules désordonnées par rapport à l'atome métallique. Nous avons étudié deux systèmes, comportant le phénomène d'ordre-désordre dans les ligands directement attachés au métal, en nous basant sur la comparaison des gaps énergétiques entre les états de spin des différentes structures désordonnées. Dans certains cas des grandeurs thermodynamiques sont calculées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du polymorphisme dans un composé comportant trois polymorphes à la température ambiante. La prise en compte de l'environnement cristallin, sur les propriétés structurales de ce composé, sera discuté.

L'étude des composés binucléaires de fer(II) est rapportée dans le dernier chapitre. Malgré l'abondance des études expérimentales, depuis une vingtaine d'années, sur la série des composés de Réal, certaines grandeurs physiques ne sont pas encore quantifiées. Une seule constante d'échange magnétique a pu être mesurée sur un composé qui n'effectue pas de transition de spin. La transition de spin des autres composés de la même famille empêche la mesure de leurs constantes d'échange. La précision de la DFT sur le calcul de ces constantes, de quelques cm^{-1} , est incertaine, mais la disponibilité d'une valeur mesurée rend qualitative la tâche des calculs théoriques. Il suffit de calculer les constantes d'échange de tous les composés de la famille pour comparer avec la valeur disponible. L'influence de la distribution électronique et nucléaire de l'état de spin intermédiaire sur la nature de la transition (en une étape ou deux étapes) est finalement discutée.

Nous avons adopté le système d'appellation anglais des états bas spin et haut spin. Dans ce mémoire, nous désignerons par LS l'état bas spin et HS l'état haut spin.

À la fin de ce mémoire se trouvent nos articles (à partir de la page 142).

Chapitre I : Transition de spin dans les composés de coordination de Fe(II)

La mission de ce premier chapitre est de préparer le lecteur à la lecture des trois derniers chapitres. Ces derniers contiennent les résultats de nos travaux de recherche. Ce premier chapitre est donc introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des propriétés électroniques des composés à transition de spin de fer(II). Ensuite une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques est donnée. On peut trouver dans cette partie une étude bibliographique des travaux théoriques, sur les composés à transition de spin de fer(II), réalisés par d'autres groupes de recherches.

I.1 Structure électronique des complexes à transition de spin (TS)

Malgré l'évolution notable des méthodes de calcul fondées sur les principes de la mécanique quantique, la structure électronique des complexes à TS est qualitativement bien décrite par les premières théories quantiques qui ont tenté de les explorer, à savoir la théorie du champ cristallin et la théorie du champ des ligands [33, 34].

La théorie du champ cristallin (TCC) [35, 36] montre l'effet électrostatique de charges ponctuelles représentant les ligands entourant l'ion métallique sur les orbitales atomiques de ce dernier. Ainsi deux paramètres y interviennent principalement : la grandeur des charges et de la symétrie de leur répartition autour du métal (distances, angles ...). L'application de cette théorie se limite à la description qualitative du phénomène de transition de spin. La TCC n'est pas considérée comme une source fiable de valeurs quantitatives à cause de la non prise en compte des interactions π et de la rétro-donation entre les orbitales du métal et les orbitales des ligands.

La théorie du champ des ligands donne une description légèrement meilleure puisqu'elle prend en compte les orbitales atomiques des atomes de la première sphère de coordination. Malgré le progrès apporté par la théorie du champ des ligands par rapport à la TCC, elle n'est pas considérée, elle non plus, comme une référence absolue de valeurs quantitatives. Les valeurs des différentes grandeurs physico-chimiques issues de cette méthode dépendent fortement du paramétrage de celle-ci.

Par souci de simplicité, nous allons exposer dans la partie suivante une brève description des propriétés électroniques des complexes à transition de spin sur la base de la théorie du champ cristallin.

I.1.1 Interprétation électronique du phénomène de TS

Dans un champ octaédrique idéal de ligand, les cinq orbitales nd d'un ion métallique éclatent en deux lots d'orbitales, dans le groupe de symétrie O_h [37], qui sont :

(1) d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} qui forment une base de la représentation irréductible t_{2g} .

(2) un groupe de deux orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ qui forment une base de la représentation irréductible e_g .

L'éclatement $t_{2g}-e_g$ représente ce qu'on appelle la force du champ des ligands qu'on désigne par la quantité $10 Dq$. La force du champ des ligands dépend à la fois de l'ion métallique et des ligands qui l'entourent. Ce paramètre a été évalué expérimentalement à partir des spectres d'absorption de composés ayant différentes propriétés électroniques [33]. Ces résultats montrent que la force du champ de ligands varie en fonction de la distance métal-ligand (r) en $(1/r^n)$ avec $n = 4-6$. La grandeur de la force du champ des ligands est un élément clé dans la caractérisation des propriétés électroniques et structurales des composés de coordination en général et des composés à TS en particulier.

Ainsi à partir des spectres électroniques d'un grand nombre de complexes, il a été possible de classer les ligands les plus usuels selon la force du champ qu'ils engendrent. On obtient alors la série spectrochimique suivante : $I^- < Br^- < Cl^- \cong SCN^- < F^- \cong OH^- \cong NO_2^- < H_2O < NCS^- < \text{pyridine} < NH_3 < \text{éthylène diamine} < CN^-$ [37].

Pour les systèmes à plus d'un électron d, la répulsion électronique P est une autre grandeur à prendre en compte en plus du champ des ligands. En particulier, pour les ions Fe^{2+} (d^6), deux cas extrêmes peuvent être envisagés pour le remplissage des orbitales t_{2g} et e_g (Figure I.1). Si P est beaucoup plus grande que le paramètre du champ des ligands $10 Dq$, les six électrons de valence vont occuper les cinq orbitales d engendrant ainsi un état électronique avec une multiplicité maximale comme pour l'ion métallique. L'état fondamental dans ce cas est paramagnétique (haut spin HS) ayant la configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$, et l'état spectroscopique correspondant est le $^5T_{2g}$.

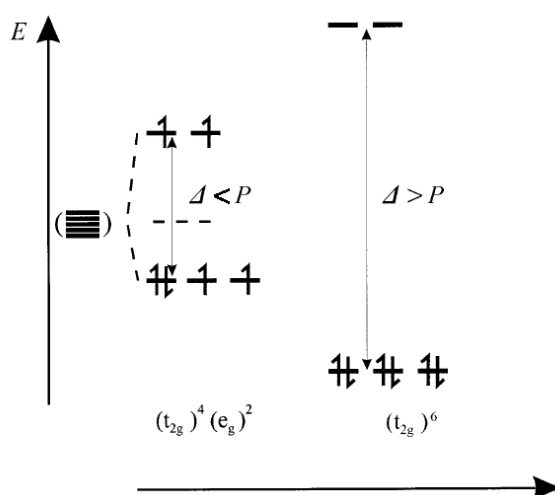


Figure I.1 : Configurations électroniques des états HS et LS d'un ion Fe(II) dans un champ octaédrique de ligands.

Par contre, quand le paramètre du champ des ligands est supérieur à la répulsion électronique, les six électrons d vont être appariés deux à deux en occupant les trois orbitales t_{2g} , l'état fondamental ainsi créé est diamagnétique (bas spin LS) ayant la configuration électronique (t_{2g}^6), l'état spectroscopique correspondant est le 1A_1 .

I.1.2 Variations structurales

Les données cristallographiques et magnéto-chimiques d'un grand nombre de composés à transition de spin à base de fer(II) sont connues. Elles montrent que, pour ces complexes, la distance caractéristique Fe-ligand varie entre 1,95 et 2,00 Å à LS et elle est entre 2,12 et 2,18 Å à HS. Ce qui fait une augmentation moyenne de la distance Fe-ligand de 0,2 Å après une transition [38].

Du point de vue purement électronique, cette augmentation de distance vient du fait de l'occupation des orbitales anti-liantes e_g par deux électrons. Cela affaiblit la liaison chimique Fe-ligand et aboutit à l'augmentation de sa longueur.

I.1.3 Termes spectroscopiques et transition

Dans le cadre du schéma de couplage spin-orbite de Russel-Saunders [39], la répulsion électronique des électrons nd d'un ion métallique libre donne lieu à une série d'états caractérisés par leurs multiplicités de spin $2S+1$ et leur moment orbital L appelés les termes spectroscopiques. Les termes spectroscopiques sont notés de la manière suivante ^{2S+1}L .

Une manière simple pour calculer les énergies relatives des termes spectroscopiques est celle considérée dans la théorie du champ cristallin. Pour cela il suffit de diagonaliser l'opérateur répulsion électronique dans la base des microétats de l'ion métallique libre. Racah a pu exprimer les énergies des intégrales biélectroniques des électrons nd en fonction de trois paramètres A, B, C appelés ainsi les paramètres de Racah [40, 41]. Ces paramètres sont utilisés dans le (fameux) diagramme de Tanabe-Sugano pour montrer l'éclatement des termes de l'ion métallique en fonction de la force d'un champ octaédrique de ligands.

La figure suivante montre le diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion Fe(II) dans un champ octaédrique de ligand.

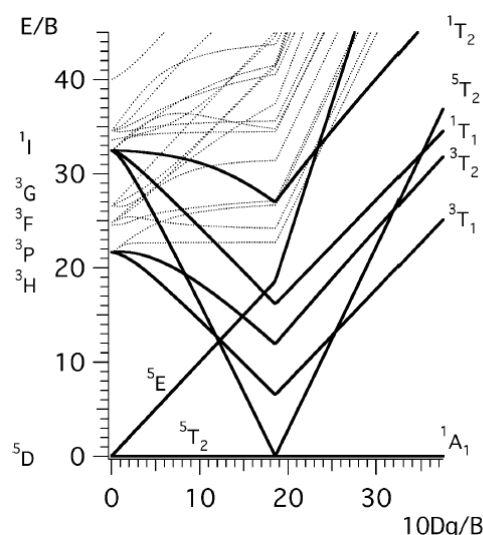


Figure I.2 : Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion d^6 dans un champ octaédrique de ligand (ordonnées : énergies des termes, abscisse : force du champ).

Quand le champ des ligands est égal à zéro, ce qui correspond au cas quand l'ion métallique $Fe(II)$ est isolé, le terme correspondant à l'état fondamental est le 5D . C'est le terme qui correspond au maximum de multiplicité de spin (règle de Hund). En présence d'un champ octaédrique de ligand, ce dernier éclate en deux états qui sont tous les deux haut spin. Le plus bas est le $^5T_{2g}$ résultant de la configuration électronique $(t_{2g}^4 e_g^2)$ et l'autre plus haut est le 5E_g , résultant de la configuration électronique $(t_{2g}^3 e_g^3)$.

L'état $^5T_{2g}$ reste l'état fondamental jusqu'à ce que le paramètre du champ des ligands prenne sa valeur critique. Cette dernière correspond au domaine de l'égalité entre la répulsion électronique P et le paramètre du champ, avec $P = 2.5 B + 4 C = 19 B$ [42]. En dessus de cette valeur, l'état $^1A_{1g}$ provenant du terme 1I de l'ion métallique se situe en dessous de T_{2g} , et par conséquent devient l'état fondamental du système.

I.1.4 Spectres d'absorption

La meilleure façon de comprendre les caractéristiques spectroscopiques des composés à transition de spin est de comparer les spectres UV de complexe LS et HS à celui d'un complexe à TS. Pour cela nous allons prendre deux exemples classiques de composé HS : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et LS : $[Fe(CN)_6]^{2-}$, puis comparerons leurs comportements spectroscopiques avec celui d'un composé à TS : $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ ($ptz = 1$ -n-propyl-tetrazole) [43, 44].

En considérant l'approximation de Franck-Condon et sans la prise en compte des vibrations moléculaires, le maximum d'absorption d-d correspond à une transition verticale dans le diagramme de Tanabe-Sugano. L'absorption du $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (HS) dans le proche

infrarouge correspond à l'excitation $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ qui nous donne un accès direct à la valeur de $10Dq$ qui est de $10\,000\text{ cm}^{-1}$. La bande d'absorption dans l'UV du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ correspond à l'excitation $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, qui est caractéristique d'un état fondamental LS.

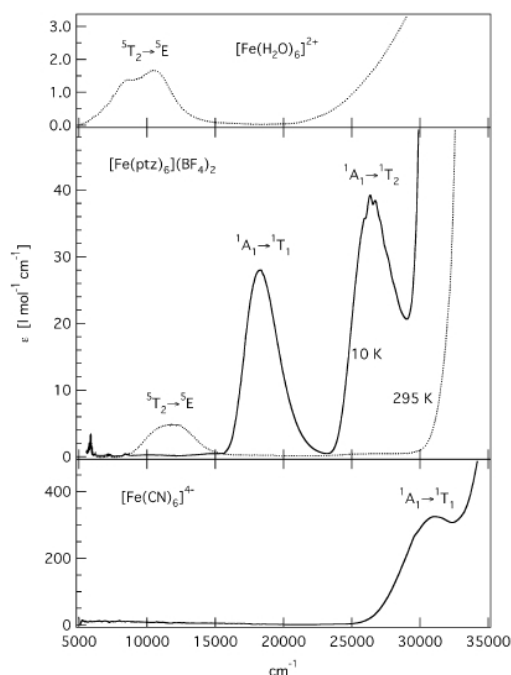


Figure 1.3 : Spectres d'absorption de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dans une solution aqueuse, et celui du cristal $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

À titre comparatif, le spectre d'absorption du complexe à transition de spin $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ a été rajouté au milieu des deux spectres précédents. A 295 K , on obtient une bande d'absorption $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ à $12\,000\text{ cm}^{-1}$. L'état de spin correspondant est le haut spin. La bande d'absorption, $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ à $17\,000\text{ cm}^{-1}$, obtenue à 10 K met en évidence le changement de la configuration électronique du complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ accompagnant la diminution de la température.

1.2 Conditions pour obtenir une transition thermique de spin

D'après ce qui précède, nous avons vu qu'un composé de coordinations de fer(II) peut être, d'après ses propriétés magnétiques, à bas spin ou à haut spin ou à transition de spin. En particulier, pour obtenir une transition thermique de spin, un complexe de fer(II) doit remplir des conditions sur la différence d'énergies entre ses états de spin.

I.2.1 Condition sur la différence d'énergies

Pendant la transition, la distance métal-ligand change, ainsi que la force du champ de ligand. Le rapport entre les forces de champs des ligands des deux états de spin est donné par la formule empirique suivante [34]:

$$\frac{10Dq^{LS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{r^{HS}}{r^{LS}} \right)^n \quad (I.1)$$

avec $n = 4-6$. En utilisant les valeurs moyennes de $r^{LS} = 2,0 \text{ \AA}$ et $r^{HS} = 2.2 \text{ \AA}$, on estime ce rapport à 1.75. Effectivement, c'est le paramètre du champ des ligands qui change notablement suite au changement des coordonnées nucléaires (la répulsion électronique change légèrement, elle est un peu plus grande à HS).

Il est possible de lier le changement de $10Dq$ à celui de la différence des énergies E^0 (Encart 1) entre l'état HS et LS, $\Delta E^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0$. On démontre à partir de données empiriques que pour $10Dq < 10000 \text{ cm}^{-1}$ on a $\Delta E^0 < 0$, parce que le HS est l'état fondamental du point de vue thermodynamique (voir paragraphe suivant). Pour $10Dq > 23000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E^0 > 2000 \text{ cm}^{-1}$, l'état fondamental est le LS du point de vue quantique, et c'est pour $10Dq$ entre 11000 cm^{-1} et 20000 cm^{-1} qu'on peut s'attendre à une transition thermique de spin. La différence d'énergie ΔE^0 correspondante est de l'ordre de $0 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ [34].

Encart 1 : L'énergie à zéro Kelvin E^0

La prise en compte de la population thermique des états vibrationnels dans un système de k degrés de liberté peut être réalisée par l'expression suivante [45] :

$$E_{vib} = R \sum_k \frac{h \nu_k}{k_B} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h \nu_k}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (I.2)$$

où ν_k est la fréquence du mode de vibration k . On définit la ZPE (*Zero Point Energy*) comme l'énergie correspondante à la population des niveaux vibrationnels à $T = 0 \text{ K}$, on écrit :

$$ZPE = \frac{1}{2} R \sum_k \frac{h \nu_k}{k_B} \quad (I.3)$$

L'énergie à zéro Kelvin consiste donc en la somme de l'énergie électronique et de la ZPE :

$$E^0 = E^{el} + \text{ZPE}$$

(I.4)

La Figure I.4 illustre les courbes d'énergie potentielle correspondant à l'état LS et HS d'un ion d^6 dans un champ octaédrique idéal de ligand. Sur la base du diagramme ci-dessous, on peut extraire facilement la condition pour avoir une transition thermique de spin. En effet, la différence des énergies E^0 entre les deux états LS et HS doit être comparable à $k_B T$.

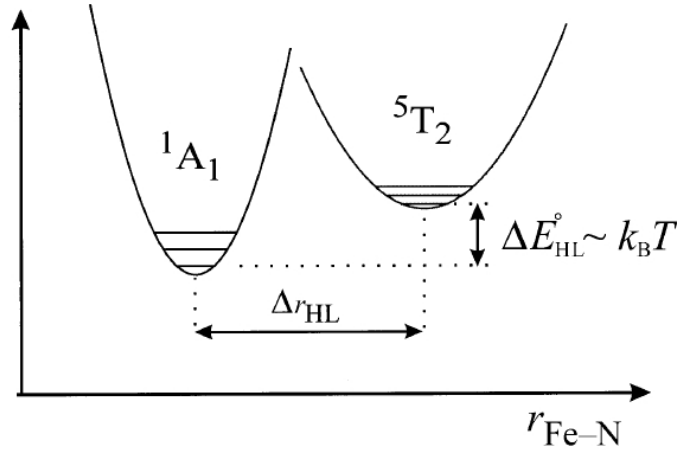


Figure I.4 : Surfaces d'énergie potentielles des états LS et HS en fonction de l'extension de la liaison Fe-N dans un système parfaitement symétrique. r_{Fe-N} représente les coordonnées de la réaction de TS.

Notons ici que la différence énergétique entre les états de spins LS et HS n'est pas directement accessible parce que, expérimentalement l'excitation à partir d'un état $S = 0$ vers un état $S = 2$ (et vice-versa) est interdite. Par conséquent, on ne peut pas mesurer directement, par les méthodes spectroscopiques traditionnelles, la longueur d'onde (ou l'énergie) correspondant à une telle excitation.

Certaines expériences aboutissent à des excitations photo-électroniques qui induisent une transition 'indirecte' de spin, comme la LIESST [46] (*Light-induced Excited Spin State Trapping*). Mais ceci est le résultat de processus d'excitation et de relaxation qui se réalisent dans l'ordre suivant : (1) D'abord on effectue une excitation verticale à partir de l'état fondamental HS (LS) sans changement du nombre de spin ($\Delta S = 0$), suivie par (2) une relaxation électronique vers un état de spin intermédiaire ($S = 1$), pour (3) finir dans le puits de potentiel du spin opposé LS (HS). Hauser a montré que le processus inverse (*reverse-LIESST*) est possible [47]. Ce type d'expérience peut nous informer, d'une manière approchée sur la grandeur de ΔE^0 .

1.2.2 Condition sur les énergies libres

À première vue, on peut dire qu'une transition de spin est d'autant plus facile que l'écart énergétique entre les deux états de spin est faible. Du point de vue thermodynamique la quantité qu'il faut regarder est l'énergie libre de Gibbs (G) qui prend en compte le facteur entropique S et le facteur enthalpique H [48]. A pression constante, la variation de l'énergie libre suite à une transition de spin est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.5)$$

$\Delta G = G^{HS} - G^{LS}$, $\Delta H = H^{HS} - H^{LS}$ et $\Delta S = S^{HS} - S^{LS}$ représentent l'ensemble des molécules.

La température critique est la température à laquelle on a la même quantité de molécules à HS et à LS. A cette température, on a $\Delta G = 0$, et donc

$$T_{1/2} = \Delta H(T_{1/2}) / \Delta S(T_{1/2}) \quad (I.6)$$

La valeur de ΔS est positive, quelle que soit la température, pour les composés à TS de $Fe(II)$. Il existe essentiellement deux raisons pour cette augmentation de l'entropie. La première est électronique et vient du fait de l'augmentation de la dégénérescence totale à HS. Pour un système parfaitement octaédrique, cette dernière est de 15 (5×3) à l'état HS, la dégénérescence de spin étant de (5) et la dégénérescence orbitale (3). Quand le système est partiellement octaédrique, ce qui est le cas de la majorité des composés à transition de spin, la multiplicité totale est de (5), qui reste tout de même beaucoup plus élevée que celle qui est à LS (1). La deuxième raison de l'augmentation de l'entropie est l'augmentation du désordre vibrationnel suite à l'affaiblissement de la liaison Fe-L à l'état HS. Donc l'état fondamental le plus bas (puisque'il y en a deux) du point de vue de la dynamique quantique reste le LS, mais l'état HS devient thermodynamiquement le plus stable à haute température.

Les deux quantités ΔH et ΔS sont positives. A basse température, le facteur enthalpique domine, ΔG est positive et l'état fondamental est le LS. A haute température c'est le facteur entropique qui domine, ΔG est négative et l'état HS est donc le plus stable.

1.3 Les différentes courbes de transition de spin dans un solide

Les courbes de transition de spin sont conventionnellement obtenues en représentant la fraction molaire γ_{HS} des molécules à l'état HS en fonction de la température. Dans la

figure (Figure I.5) [49], nous montrons les allures les plus caractéristiques des différents types de transition. La nature d'une transition de spin dépend de plusieurs facteurs intra- et inter-moléculaires. Les facteurs intermoléculaires sont regroupés sous le terme de 'coopérativité' associée à une transition [50].

La coopérativité est définie par la façon par laquelle l'information de la TS est communiquée à travers le cristal. Dans un cristal de molécules mononucléaires, plusieurs interactions peuvent véhiculer cette information, parmi lesquelles nous citons le π -stacking, les forces de *Van-Der-Waals* et aussi les liaisons hydrogène. Plus le cristal est coopératif, plus la transition est brutale.

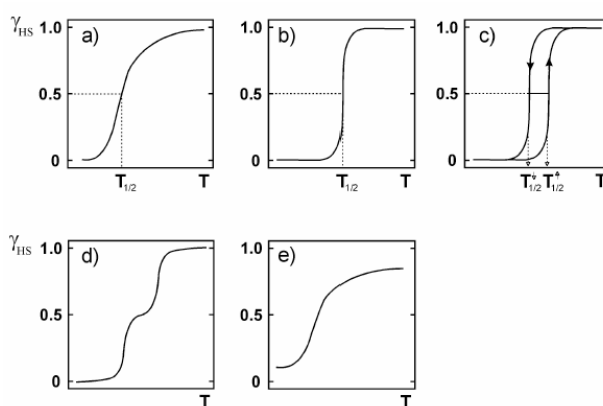


Figure I.5 : Différents modes de transition: (a) progressif, (b) abrupt, (c) avec hystérésis, (d) en étapes, (e) incomplet.

L'allure de la courbe (a) de la figure (Figure I.5) représente le cas majoritairement rencontré dans les composés à TS de Fe(II). Elle est caractéristique d'une transition progressive (ou continue) où la coopérativité est très faible ou non existante. Dans ce cas, la transition de spin au niveau d'une molécule au sein du cristal se fait indépendamment de l'état de spin des molécules environnantes. Ce type de transition est rencontré en solution où l'occupation des niveaux énergétiques des états moléculaires suit la distribution de Boltzmann. La transition abrupte (ou discontinue) est représentée dans la courbe (b). Ce type de transition est généralement le résultat de l'existence d'une forte coopérativité au sein du solide. Ainsi, la transition de spin au niveau d'une molécule 'déclenche' la transition de spin dans tout le cristal. Ce changement abrupt dans le comportement magnétique des composés à transition de spin est recherché pour l'application.

Plusieurs domaines peuvent tirer profit des composés à transition abrupte de spin, parmi lesquels on cite les domaines de :

- (i) stockage d'information.

- (ii) l'affichage.
- (iii) la commutation moléculaire.
- (iv) la perception moléculaire et la fabrication d'autres dispositifs électroniques [51].

En particulier, les composés qui présentent une TS avec hystérésis sont prometteurs pour ces applications. En effet, la bistabilité de ces composés dans la région de l'hystérésis est l'origine de cette importance. Ainsi, quand on se place à une température à l'intérieur de l'hystérésis, l'état de spin est défini par l'origine de l'arrivée à cette température. Si on y arrive en refroidissant l'état de spin est le HS et si on y arrive en chauffant l'état de spin est le LS. Ce cas est représenté dans la figure (c). L'hystérésis est définie par deux température de transition, la température de montée ($T_{1/2}\uparrow$) et la température de descente ($T_{1/2}\downarrow$).

Naturellement, un composé à transition abrupte de spin avec hystérésis est intéressant pour l'application quand la région de l'hystérésis est raisonnablement large (autour de 30 K) à la température ambiante. L'obtention de TS avec hystérésis peut être due au changement de phase cristalline accompagnant la transition.

La transition en deux étapes (d) est rare dans la littérature. Elle a été trouvée pour la première fois en 1981 sur un composé à base de $Fe(III)$. L'origine de ce type de transition varie en fonction de la nature des composés à TS. Par exemple, la transition de spin en deux étapes dans certains complexes mononucléaires peut être due à la présence de deux sites cristallins différents au sein du cristal. La transition en deux étapes a été observée aussi dans les complexes binucléaires de $Fe(II)$.

I.4 Méthodes théoriques

L'intérêt de l'application des calculs théoriques sur les complexes à TS est détaillé dans le paragraphe I.4.1.3, page 29. Les méthodes quantiques appliquées dans le domaine de transition de spin sont essentiellement sub-divisées en deux familles principales :

- (1) Les méthodes de calcul de chimie quantique.
- (2) Les méthodes basées sur des descriptions phénoménologiques.

La totalité des calculs et résultats inclus dans ce mémoire appartiennent à la première famille et en particulier c'est l'approche DFT [52, 53, 54] (*Density Functional Theory*) qui a été utilisée. C'est pourquoi la partie suivante va être majoritairement consacrée à la description de ces méthodes et de leurs applications, et à la fin de ce premier chapitre nous présenterons brièvement les principes et applications des méthodes de la deuxième famille.

I.4.1 Méthodes de calcul de chimie quantique

I.4.1.1 Introduction

Les méthodes de calcul modernes donnent une description quantitative meilleure que celles de la théorie de champ cristallin et de la théorie de champ des ligands. Elles consistent à appliquer l'équation de Shrödinger en prenant en comptes toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. Ces méthodes peuvent surtout être nécessaire quand on a besoin de précision quantitative assez élevée ou bien quand on a besoin de mesurer ou de prédire des paramètres physiques.

Le calcul de la structure électronique de beaucoup de systèmes de métaux de transition est très compliqué. Ceci est d'autant plus vrai pour les systèmes à transition de spin où la différence énergétique entre les états de différente multiplicité de spin est très petite par rapport à la valeur de l'énergie totale de chaque état.

Pour cette raison, ces composés forment un véritable objet de test pour les méthodes de calculs de chimie quantique, le premier défi étant de prédire correctement la multiplicité de l'état fondamental et ensuite de donner une description complète des propriétés spectroscopiques et magnétiques, voire thermodynamiques de ces composés.

En général, l'utilisation des méthodes *ab initio* au niveau Hartree-Fock (HF) n'est pas suffisant pour la description théorique des composés de coordination, parce que à ce

niveau d'approximation la corrélation électronique n'est pas prise en compte [55, 56]. La meilleure alternative consiste 'idéalement' à utiliser des méthodes *ab initio* hautement corrélées comme le CI (*Configuration Interaction*) complète ou CASSCF (*Complete Active Space Self consistent field*) ou bien des calculs perturbatifs du deuxième ou troisième ordre : MP2 (Moller Plesset), MP3. Mais en pratique il n'est pas possible ici d'utiliser de telles méthodes, simplement parce que leur temps de calcul est loin d'être raisonnable¹ [57].

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont actuellement le choix naturel pour les calculs de la structure électronique des complexes de métaux de transition [58]. Dans ces méthodes, la corrélation électronique est incorporée implicitement (de façon moyenne). Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul de complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons. Ces méthodes donnent dans des temps de calculs relativement raisonnables des résultats assez corrects de mesures de plusieurs grandeurs physico-chimiques.

Les méthodes de calcul de chimie quantique étant bien décrites dans de nombreux ouvrages scientifiques, nous n'allons pas en donner ici une description complète, mais nous allons nous arrêter sur certaines notions qui nous seront utiles pour l'interprétation de certains de nos résultats. Dans la suite, nous allons faire une petite introduction sur les méthodes HF, puis nous allons montrer l'apport des méthodes DFT en terme de qualité et d'applicabilité pour le traitement des systèmes à transition de spin.

¹ Une étude bibliographique comparative entre traitements *ab initio* et DFT des composés à transition de spin est donnée dans le paragraphe I.4.1.4 page 39.

I.4.1.2 Les méthodes de Hartree-Fock (HF)

L'état électronique d'un système à N électrons est décrit par la fonction d'onde multiélectronique $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ qui est la solution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons. x_i est le produit de la coordonnée spatiale $\mathbf{r}_i$ par la coordonnée de spin $s_i = \pm 1/2$.

Une des première approximation faite pour le calcul de la fonction d'onde d'un système à n particules a été proposé par Hartree. Le produit de Hartree consiste à multiplier simplement les fonctions d'onde monoélectroniques pour obtenir la fonction d'onde à n électrons [59]. Cependant, on a rapidement constaté que la fonction d'onde qui en découle n'est pas antisymétrique et ne respecte pas la règle de Pauli. Pour ceci, on construit le déterminant dit déterminant de Slater qui mène à une fonction d'onde antisymétrique et qui respecte la règle de Pauli [60].

L'énergie totale dans l'approximation HF est une fonctionnelle de la fonction d'onde. Elle correspond au résultat de l'application de l'opérateur de Fock sur la fonction d'onde du système étudié. L'opérateur de Fock se décompose sur des termes monoélectroniques qui sont l'énergie cinétique et l'attraction coulombienne électron-noyau, et des termes biélectroniques qui sont la répulsion coulombienne j et le terme d'échange k entre deux électrons de même spin. L'équation de Hartree-Fock [60] s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + e\nu + ej(r) - \hat{k}(x) \right] \Psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{x}) \quad (\text{I.7})$$

Cette équation sera résolue d'une façon auto-cohérente SCF (*Self Consistent Field*), *i.e* on se donne une fonction d'onde de départ Ψ^0 , la résolution de l'équation de HF appliquée sur Ψ^0 nous donne une nouvelle fonction Ψ^1 . On répète le processus jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente, c'est à dire $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$ [55, 56].

L'énergie totale est donc la somme d'un terme d'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle

$$E = E_{cin} + E_{ne} + E_{Coul} - E_x, \quad (\text{I.8})$$

avec

$$E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr \quad (\text{I.9})$$

$$E_{ne} = \int \nu(r) \rho(r) dr \quad (\text{I.10})$$

$$E_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (I.11)$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \iint \frac{\Psi_i^*(r_1)\Psi_j^*(r_2)\Psi_j(r_1)\Psi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (I.12)$$

E_{ne} et E_{Coul} représentent l'énergie potentielle classique d'une densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ dans un potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$, et la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ respectivement. La troisième contribution à l'énergie potentielle, l'énergie d'échange E_x , n'a pas d'analogue dans la mécanique classique. Cette quantité stabilisante est le résultat d'une interaction stabilisante entre deux électrons de même spin se repoussant par l'interaction coulombienne.

Grâce à l'interaction d'échange, la *self-interaction*² disparaît puisqu'elle existe dans le potentiel $j(\mathbf{r})$ et $k(\mathbf{r})$. Effectivement la *self-interaction* [54, 57], provient du fait que dans les méthodes HF on prend en compte l'interaction d'un électron avec le champ moyen des N électrons du système. Cela signifie qu'on prend en compte l'interaction de l'électron avec lui-même dans le terme de répulsion coulombienne. L'énergie d'échange vient corriger cet effet parce qu'elle le prend en compte tout simplement. Dans la différence entre les deux terme de répulsion coulombienne et d'échange, la *self-interaction* s'évanouit.

Dans le formalisme Hartree-Fock, on ne tient pas compte de la corrélation électronique : la probabilité de trouver deux électrons de spin opposé au même endroit de l'espace est non nulle. Par conséquent, l'énergie HF est supérieure à la valeur exacte. On définit alors l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie HF dans une base d'orbitale atomique infinie, appelée limite Hartree-Fock et notée E_{lim}^{HF} , et l'énergie exacte E_{exacte} associée à la fonction d'onde électronique exacte :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{lim}^{HF} \quad (I.13)$$

La prise en compte de la corrélation aboutit à la séparation des électrons dans l'espace. On distingue généralement deux types de corrélation suivant la façon dont les électrons sont séparés : la corrélation dynamique, principalement d'origine atomique, correspond aux interactions à courte distance alors que la corrélation non dynamique est exclusi-

² Terme qui désigne l'interaction d'un électron avec lui-même ; la DFT est connu pour cette erreur, voir paragraphe I.1.1.1.

vement moléculaire et modifie la répartition des électrons sur deux centres.

Il existe actuellement deux approches pour prendre en compte la corrélation. La première consiste à développer la fonction d'onde électronique sur plusieurs déterminants de Slater. La deuxième, plus récente dans le monde de la chimie quantique, consiste à décrire le système par sa densité monoélectronique moyenne : c'est la DFT.

I.1.1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans le but de diminuer le nombre de variables et de simplifier les calculs, la DFT considère que l'état fondamental d'un système peut être complètement et correctement décrit par la densité électronique à une particule [61], définie par :

$$\rho(r_i) = e \sum_{s_i} \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \dots dx_N \quad (I.14)$$

où les intégrations sur x_i incluent l'intégration sur $\mathbf{r}_i$ et la sommation sur s_i .

En effet, le premier théorème de Hohenberg et Kohn [62] montre qu'en présence d'un potentiel externe v_{ext} il existe une densité électronique et une seule qui correspond à la fonction d'onde exacte du système.

On connaît plusieurs propriétés de cette densité. Tout d'abord, elle est normalisée :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (I.15)$$

De plus, la densité présente des points de rebroussements (*cusps*) aux positions des noyaux. Ainsi :

$$\left[\frac{\partial \bar{\rho}_A}{\partial r_A} \right]_{r_A=0} = -2Z_A \rho_A(0) \quad (I.16)$$

où $\rho_A(0)$ est la densité moyenne centrée sur une sphère centrée sur le noyau A. Finalement, on sait que la densité tend vers zéro quand $\mathbf{r}$ tend vers l'infini. À partir de ces données, on peut déterminer les propriétés d'un système (nombre d'électrons, position des noyaux ...) à condition de calculer correctement la densité en chaque point du système.

En se plaçant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie de l'état fondamental E_0 est par conséquent une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E_0 = E_0(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{\text{ee}}(\rho) \quad (I.17)$$

où T représente l'opérateur énergie cinétique des électrons, V représente l'interaction attractive noyau-électron, V_{ee} représente l'interaction répulsive entre les électrons.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn montre qu'à un potentiel externe donné, correspond une fonctionnelle $E_v(\rho) \geq E_0$ qui donne l'énergie minimale correspondant à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit alors sous la forme :

$$E_v[\rho] = E_{ne}[\rho] + E_{HK}[\rho] \quad (\text{I.18})$$

Le premier terme $E_{ne}[\rho] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ est propre au système étudié et peut être rigoureusement calculé. Le second terme, connu sous le nom de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, est une fonctionnelle universelle et ne dépend pas du système étudié. L'existence de cette fonctionnelle a été démontrée, mais la formule exacte de cette fonctionnelle n'est pas connue.

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn est composée de deux termes, $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$. Afin de calculer $T[\rho]$, l'énergie cinétique des électrons, on va utiliser des orbitales dites orbitales de Kohn-Sham (KS) [63] qui reproduisent bien la densité électronique du système et l'orthonormalité des orbitales. Le terme $V_{ee}[\rho]$ va être approximé par la somme de $j(\mathbf{r}) + E_{xc}$. Dans $j(\mathbf{r})$, on considère que la densité à deux particules $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est égale au produit des deux densités monoélectroniques sur $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$.

La *self-interaction* apparaît clairement dans cette approximation parce que la densité électronique de l'électron (1) sur $\mathbf{r}_1$ prend en compte la présence de l'électron (2). Ce qui veut dire que la répulsion de l'électron (2) avec l'électron (1) va contenir la répulsion de l'électron (2) avec lui-même.

Une première tentative d'approximation de E_{xc} est connue sous le nom de LDA [64, 65] (*local density approximation*). La LDA consiste à séparer les termes d'échange et de corrélation et à considérer le système comme un gaz uniforme d'électrons.

Si les orbitales canoniques, solutions de l'équation de Hartree-Fock étaient identiques aux orbitales de KS, l'énergie d'échange-corrélation correspondrait aux termes d'échange HF auquel on rajouterait la différence entre l'énergie totale calculée avec HF et E_{exacte} du système. Mais la réalité, E_{xc} correspond en plus aux différences $(E_c^{\text{HF}} - E_c^{\text{KS}})$, $(E_{ne}^{\text{HF}} - E_{ne}^{\text{KS}})$, $(E_{\text{Coul}}^{\text{HF}} - E_{\text{Coul}}^{\text{KS}})$ [57].

Comme le potentiel d'échange corrélation $v_{xc}(\mathbf{r})$ à une position donnée $\mathbf{r}$ ne dépend que de la valeur de la densité $\rho(\mathbf{r})$ en ce point, le potentiel $v_{xc}(\mathbf{r})$ est appelé *local*, et la fonctionnelle E_{xc} correspond à l'approximation LDA. Notons ici que la *self-interaction* persiste parce que l'interaction coulombienne E_{Coul} est calculée d'une façon exacte, alors que l'énergie d'échange est calculée d'une façon approximative.

La LDA donne globalement des résultats meilleurs comparée à HF, en particulier dans les systèmes impliquant une forte corrélation. Mais à l'opposée d'HF, elle a une nette tendance à surestimer les énergies des liaisons. Un moyen d'améliorer la qualité de la fonc-

tionnelle d'échange-corrélation est d'introduire le gradient de la densité (∇) dans les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Cela donne naissance à une famille de fonctionnelles connue sous le nom GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Strictement parlant ces fonctionnelles ne sont pas non locales, parce que $v_{xc}(\mathbf{r})[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})]$ dépend aussi de la densité et de son gradient au point $\mathbf{r}$, c'est pourquoi ces fonctionnelles sont parfois appelées semi-locales. Une grande variété de fonctionnelles GGA a été utilisée dans les deux dernières décennies, parmi les plus connues on peut citer : BLYP [66, 67], BP86 [68] et PW91 [69].

Afin de diminuer la localisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, Becke a eu l'idée de remplacer 20 % de l'échange LDA par de l'échange exact (HF) calculé en utilisant les orbitales HK. Becke s'est basé sur le fait que l'échange HF est non local par nature. Le coefficient de 20 % a été ajusté afin de reproduire au mieux les valeurs de la base de données G2³. Il en résulte une famille de fonctionnelles dites hybrides dont la plus populaire est la fonctionnelle appelée B3LYP [70]. L'énergie d'échange au sein de cette fonctionnelle est:

$$E_x^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} \quad (I.19)$$

avec $a = 0.2$ et $b = 0.8$.

Avec la fonctionnelle B3LYP, la moyenne d'incertitude sur l'énergie d'atomisation est moins de 10 kJ/mol [52] pour la série de molécules organiques G2.

³ G2 est un groupe de molécules organiques dont les propriétés observées sont utilisées comme références pour tester des fonctionnelles

I.4.1.3 Applications des méthodes de chimie quantique

I.4.1.3.1 Introduction

Comme tout autre domaine de la science, la chimie de coordination a besoin des calculs théoriques pour :

- (1) Prédire certaines propriétés.
- (2) Accéder à des paramètres non accessibles par l'expérience parce que :
 - a. leur mesure directe est impossible (énergies d'excitations interdites ...)
 - b. les conditions expérimentales ne le permettent pas (population thermique de plusieurs niveaux énergétiques...).

La stratégie adoptée par beaucoup de groupes de recherches théoriques est quasiment toujours la même. La première étape consiste à tester l'approche théorique pour le calcul de certains paramètres connus comme les paramètres structuraux, certains paramètres spectroscopiques... Une fois cette approche validée par la reproduction des paramètres connus, on ose lui confier des tâches un peu plus subtiles comme la prédiction de ces mêmes paramètres sur des systèmes modèles, ou simplement la prédiction de l'évolution de ces paramètres en fonction de certains changements (structuraux ou environnementaux ...). Cette stratégie permettra, à court et à long terme, de faciliter le travail de recherche à l'expérimentateur qui trouvera dans les calculs théoriques des indications sur la voie qui assure le plus de probabilité de réussite. En particulier, les composés à transition de spin sont une catégorie de composés où les méthodes théoriques peuvent intervenir pour donner des réponses à beaucoup de questions concernant la structure électronique, la structure géométrique, et les propriétés thermodynamiques.

La partie suivante est majoritairement consacrée à la présentation des travaux théoriques qui ont précédé mes travaux de thèse, pour montrer les domaines d'application de ces méthodes et leur fiabilité. Des Encarts sont insérés dans le texte afin d'expliquer certains détails concernant, les travaux présentés, pour aider le lecteur à la compréhension.

I.4.1.3.2 Études des composés à TS à base de $Fe(II)$ avec les méthodes de chimie quantique

Nous allons citer ici les principaux résultats et constatations des équipes de recherches théoriques et 'expérimento-théoriques' sur les composés de coordination à base de $Fe(II)$.

Chen et al. ont effectué des études théoriques sur le composé à transition de spin $[Fe(tpn)](ClO_4)_2$ (tpn étant le Tetrakis(2-pyridymethyl)ethylenediamine) [71]. Ces études avaient pour but de suivre l'évolution des énergies électroniques des différents états de spin en fonction de la température. Pour ceci, les énergies électroniques des trois états de spin : singulet ($S = 0$), triplet ($S = 1$) et quintuplet ($S = 2$) ont été calculées avec la DFT (B3LYP) pour différentes structures expérimentales obtenues à cinq températures différentes. Malgré notre désaccord avec la stratégie suivie par cette équipe qui consiste à extraire la température de transition, directement à partir du point d'intersection des énergies électroniques des états HS et LS, sans prendre en compte les grandeurs thermodynamique notamment ΔS , nous allons nous arrêter sur quelques résultats importants obtenus par leurs études.

Encart 2 : Différence d'énergies électroniques

La différence d'énergies électroniques totale entre les isomères HS et LS $\Delta E^{el} = E^{el}_{(HS)} - E^{el}_{(LS)}$ est la grandeur la plus difficile à calculer. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'énergie électronique totale est de 10^6 kJ/mol. ΔE^{el} est généralement de l'ordre de 1 à 100 kJ/mol, ce qui veut dire que l'énergie totale est à 4-5 ordre de grandeur plus grande que ΔE^{el} (Si la géométrie est optimisée, le calcul de ΔE^0 sera possible). Or le calcul de l'énergie totale se fait avec un taux d'incertitude de l'ordre de quelques kJ/mol, donc pour obtenir une bonne estimation de ΔE^{el} on postule qu'il y aura beaucoup d'annulations d'erreurs. En d'autres termes, il faut que les erreurs inévitables affectent avec le même poids les deux isomères HS et LS.

La plupart des méthodes de calculs ont une tendance à favoriser un état de spin. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des méthodes HF qui favorisent systématiquement le HS. La raison de ceci est que la corrélation entre les électrons de même spin (corrélation de Fermi) est prise en compte dans l'interaction d'échange. Par contre, la corrélation entre des électrons de spins opposés (corrélation de Coulomb) est complètement négligée dans les équations de HF. Par conséquent, les quatre électrons 3d non appariés dans

un complexe de Fe(II) vont s'éviter fortement, d'où l'état haut spin est stabilisé d'avantage par rapport à l'état bas spin [72].

À l'état LS, les électrons des trois orbitales 3d doublement occupés ne vont pas du tout s'éviter de la même manière. Par conséquent, dans la description HF de l'état LS, la répulsion coulombienne entre les électrons va être très grande, ce qui engendre la hausse de l'énergie totale jusqu'à plus haut que l'énergie de HS. Ainsi ΔE^{el} est négative et l'état fondamental est toujours le HS, ce qui aboutit à une description incorrecte de l'ordre des états de spin des composés à transition de spin.

Les méthodes GGA (BLYP, PW91, ...) donnent une description généralement meilleure par rapport à HF vu qu'elles prennent en compte la corrélation de Fermi et de Coulomb. Par contre, ces méthodes surestiment le gap énergétique entre les deux états de spin.

Chen et al. ont retrouvé l'état fondamental LS pour des structures rayons-X correspondant à des températures inférieures à la T_c et l'état fondamental HS pour les structures correspondant à des températures supérieures à T_c . Le résultat le plus intéressant qu'ils ont obtenu est que l'énergie de l'état triplet est toujours la plus élevée des trois états étudiés, ce qui confirme bien les constatations expérimentales qui supposent une transition directe entre les états LS et HS.

L'analyse des fonctions d'onde obtenues a permis d'évaluer les valeurs moyennes de l'opérateur $\langle S^2 \rangle$, dont la valeur exacte est égale à $S(S+1)$, pour les trois états de spin étudiés. Cette valeur était de 0, 2.001 et 6.0005 pour les états singulet, triplet, et quintuplet respectivement. Cette légère voire négligeable contamination de spin est encourageante pour l'application de la DFT sur ces composés, elle montre que les fonctions d'ondes obtenues avec la DFT décrivent correctement les répartitions électroniques correspondant aux différents états de spin. La polarisation de spin obtenue à partir des calculs du HS est concentrée sur l'atome de fer, la densité atomique de spin du fer est entre 3.80 et 3.95 ce qui désigne quatre électrons célibataires sur le centre métallique confirmant ainsi l'expérience.

Nous allons poursuivre avec les travaux de Paulsen dont les premières recherches sur les composés à TS [73] avaient pour but de simuler les spectres NIS (*Nuclear Inelastic Scattering*) à partir des calculs théoriques et de les comparer aux spectres expérimentaux, afin de voir si cette technique est capable d'améliorer la description des modes de vibra-

tions intramoléculaires (des molécules) au sein de cristaux moléculaires. Les fréquences des modes normaux de vibrations ont été calculées sur la molécule *in vacuo*.

L'objectif est la description des vibrations moléculaires dans des régions de fréquences difficilement accessibles par les méthodes infrarouge et Raman traditionnelles, comme les fréquences des modes d'élongation Fe-ligand dans la première sphère de coordination du métal. Les spectres NIS de deux systèmes à transition de spin $[Fe(tpa)(NCS)_2]$ (tpa = tris(2-pyridylmethylamine) et (CN_3H_6) $[Fe(CN)_5NO]$ ont été simulés puis comparés aux spectres expérimentaux NIS, infrarouge et Raman.

Les géométries obtenues de l'optimisation de structures à LS et HS des deux complexes sont en accord avec les structures EXAFS. Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration par l'approximation harmonique reproduit bien le décalage des fréquences vibrationnelles correspondant à la première sphère de coordination du fer vers les basses fréquences à l'état HS. La comparaison des spectres NIS simulé et mesuré a permis l'attribution des modes vibrationnels aux différents pics obtenus.

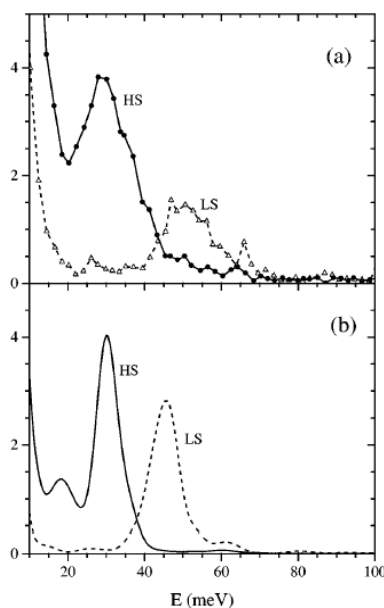


Figure I.6 : Spectres NIS mesurés (a) et simulés (b). HS : ligne continue et LS : ligne pointillée. (Intensité en abscisse).

Ensuite en 2001 Paulsen a montré pour la première fois, sur le complexe $[Fe(tptMetame)](ClO_4)_2$, comment on peut extraire les PDOS (*Iron-Partial density of phonon states*) à partir des spectres NIS [74]. La détermination de PDOS consiste en la projection des modes de vibrations sur un axe de symétrie, ce qui permet de sélectionner la contribution des coordonnées relatives d'un atome quelconque comme le fer dans la vibra-

tion (Figure I.7). Ces études montrent que l'augmentation entropique à l'état HS est essentiellement due à la diminution des fréquences d'élongation Fe-ligand à cet état. Cet article a révélé, de plus, pour la première fois la dépendance angulaire des modes vibrationnels dans un cristal moléculaire.

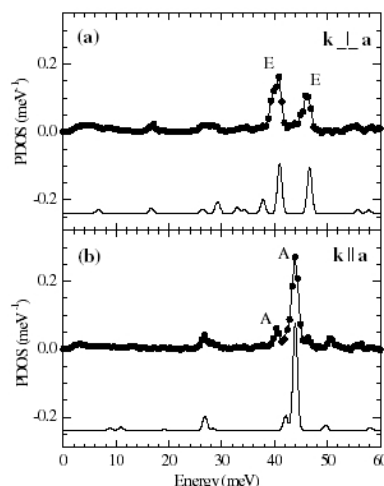


Figure I.7 : (a) PDOS expérimental • et théorique (ligne) du mode de vibration de symétrie E, k est le vecteur propre normalisé des photons, a est l'axe cristallographique. (b) idem pour le mode de vibration de symétrie A.

Des calculs ont ensuite été faits dans le but d'accéder à la température critique à partir de la différence de l'énergie libre (ΔG), sachant que ΔG s'annule à T_c [75]. Ces travaux ont d'abord repris le complexe étudié par Chen et al. cité ci-dessus avec huit autres complexes synthétiques à transition de spin. Les énergies électroniques des états de spin HS et LS ont été calculées avec d'abord la fonctionnelle hybride B3LYP, puis avec des fonctionnelles 'pure' DFT avec des bases d'orbitales atomiques de différentes tailles. Des pseudo-potentiels remplaçant les électrons de cœur de l'atome de fer ont été testés pour la première fois pour ce type de système.

Ces calculs confirment les signes des gaps énergétiques HS-LS obtenus par les travaux de Chen et al. sur les structures expérimentales, mais les valeurs des gaps énergétiques ne correspondent pas à celles qui sont obtenues par ces derniers. Cette déviation des valeurs de Paulsen a été expliquée par la possibilité de légères variations de géométrie moléculaire en fonction de la source de structures cristallographiques.

La valeur du gap énergétique $\Delta E^0 (= \Delta E^{el} + \Delta(ZPE))$ correspondant aux géométries optimisées du même complexe $[\text{Fe}(\text{tpn})](\text{ClO}_4)_2$ obtenue avec la B3LYP est négative. Cela signifie que l'état HS est plus bas en énergie que l'état LS, ce qui ne correspond pas à la réalité expérimentale de ce complexe qui indique que c'est un composé à transition de spin.

De plus, les gaps calculés avec la B3LYP pour les huit autres composés, qui sont eux aussi à transition de spin, sont négatifs ou légèrement positifs.

Naturellement les valeurs de ΔG correspondantes sont toutes négatives à la température critique au lieu d'être zéro. Par conséquent, Paulsen et al. ont eu l'idée d'utiliser des fonctionnelles non hybrides (comme PW91 et BLYP) pour résoudre ce problème. Effectivement les valeurs des énergies électroniques obtenues avec les fonctionnelles GGA sont positives, ce qui est déjà meilleur par rapport à la B3LYP. Mais les valeurs de ΔG correspondant à T_c sont devenues positives ce qui n'améliore pas le calcul de la différence de l'énergie libre.

Ensuite et après la synthèse de plusieurs dérivés du complexe à transition de spin $[Fe(tpm)_2](X)_2$ avec $(tpm) = (\text{tris}(\text{pyrazol-1-yl})\text{méthane})$ ($X = PF_6^-$ ou le ClO_4^- ou BF_4^-) Paulsen a mené des études [76] en parallèle expérimentales et théoriques pour élucider le rôle de différents substituants ainsi que des contre ions dans la définition de la température de transition.

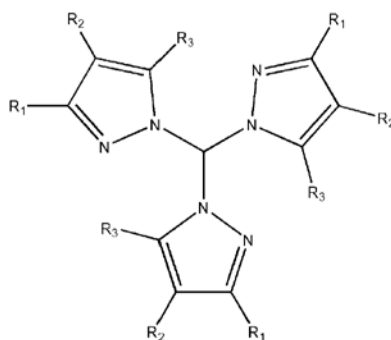


Figure I.8 : Structure du ligand tris(pyrazol-1-yl)méthane ($R_1 = R_2 = R_3 = H$).

Différentes substitutions des hydrogènes dans les positions R_1 , R_2 , R_3 par des groupes méthyles et bromures ont donné lieu à 4 composés à transitions de spin différentes du $[Fe(tpm)_2]^{2+}$.

Le but de ces substitutions et de ces variations des contre ions était de voir leur effet sur la T_c du complexe. Des mesures de susceptibilité magnétique et de paramètres Mössbauer ont suivi la synthèse de la totalité des composés dérivés. Parallèlement des calculs théoriques ont été effectués sur les différents dérivés pour voir, bien qu'ils se soient avérés insuffisants pour prédire la T_c d'un composé, s'ils sont capables de prédire correctement le sens du déplacement de T_c suite à une substitution ou changement de contre ion. L'utilité des calculs théoriques ici, d'après Paulsen est, en plus des raisons mentionnées en haut, de pouvoir révéler ce qui se passe au niveau moléculaire. En effet, les mesures expé-

rimentales classiques nous informent sur les effets collectifs, c'est à dire intra- et inter-moléculaires. Puisque les calculs théoriques sont effectués sur la molécule *in vacuo*, ils pourront nous permettre de récupérer les propriétés provenant uniquement de la molécule.

Les paramètres Mössbauer calculés sur les structures optimisées à l'état HS sont en accord quantitatif avec les valeurs expérimentales, tandis que à l'état LS les valeurs calculées ont été moins exactes. Mais ces calculs donnent qualitativement une description correcte de la variation des paramètres Mössbauer en fonction de l'état de spin. Les effets de la méthode de calcul utilisée sur les énergies électroniques, les énergies vibrationnelles et l'entropie ont été testés. Ces études montrent que la méthode HF d'une part et les méthodes 'pure' DFT d'un autre part forment deux extrêmes dans la description de ces systèmes. Par exemple si les calculs HF donnent un gap énergétique HS-LS négatifs, les méthodes GGA donnent une valeur positive surestimée à ces gaps. Les méthodes hybrides comme la B3LYP qui contient 20 % d'échange HF donnent des gaps légèrement négatifs.

Les courbes $\Delta S = f(T)$ obtenues avec différentes méthodes et fonctionnelles ont été comparées :

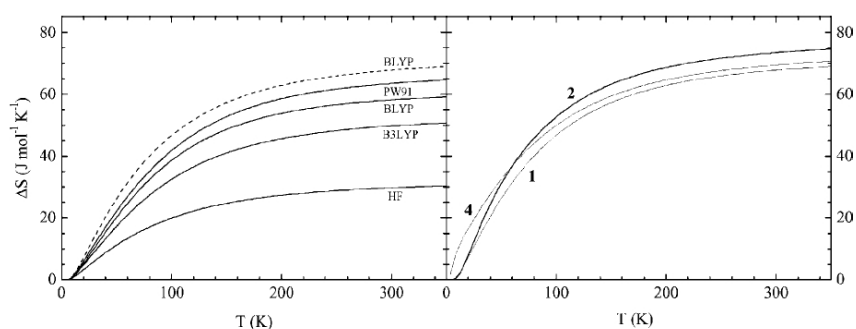


Figure I.9 : À gauche la $\Delta S = f(T)$ calculée avec différentes fonctionnelles. À droite $\Delta S = f(T)$ pour le composé, 1, $[Fe(tris(pyrazol-1-yl)méthane)_2](PF_6^-)$ et deux de ses dérivés de substitution 2, 4 (avec le même contre ion).

Les courbes $\Delta E_{vib} = f(T)$ obtenues avec différentes méthodes et fonctionnelles ont été également comparées :

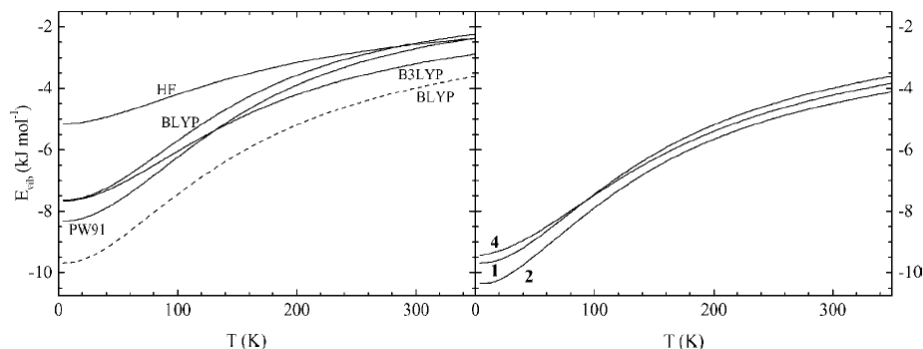


Figure I.10 : à gauche $\Delta E_{vib} = f(T)$ avec différentes fonctionnelles. A droite $\Delta E_{vib} = f(T)$ pour le composé, 1, $[Fe(tris(pyrazol-1-yl)méthane)_2](PF_6^-)$ et deux de ses dérivés de substitution 2, 4 (avec le même contre ion).

Ces études ont abouti à des conclusions très intéressantes parmi lesquelles

- (i) Les ΔS_{vib} et les ΔE_{vib} ne varient pas trop avec la substitution, ce qui est intuitivement logique parce que le fait de substituer un hydrogène périphérique par un groupe méthyle influence de la même manière les deux états de spin HS et LS.
- (ii) Les méthodes de chimie quantique (DFT ou HF), malgré l'énorme différence de la grandeur du gap énergétique qu'elle donne, aboutissent à des descriptions qualitativement similaires.
- (iii) Les pseudo-potentiels LANL2DZ donnent des résultats de qualité similaire⁴ à celle de la base 6-311G.
- (iv) Les calculs théoriques donnent correctement le sens et l'amplitude du shift de la T_c suite à une substitution d'un composé à transition de spin à condition de connaître la température critique de ce composé.

Mais cette étude recommande quand même l'utilisation des fonctionnelles 'pure' DFT comme la BLYP et la PW91 parce qu'elles sont les seules à donner des gaps positifs et donc un état fondamental LS plus bas que HS.

Récemment, Paulsen a réalisé une étude [77] dans laquelle il a discuté les effets de substitution sur les caractéristiques du complexe $[Fe(tpm)_2]^{2+}$. Cet article confirme les qua-

⁴ Cette comparaison est purement numérique. Les gaps obtenus avec LANL2DZ sont approximativement de même grandeurs et même signes que ceux obtenus avec 6-311G.

tre conclusions ci-dessus. De plus, les résultats de cette étude montrent que le *shift* des gaps énergétiques, et par conséquent des T_c , en fonction d'une modification dans les ligands est prédit de la même manière par les méthodes HF et par toutes les fonctionnelles de la DFT.

L'étude de l'effet de différentes fonctionnelles DFT en comparaison avec la fonctionnelle hybride reparamétrée B3LYP* proposé par Reiher (ce reparamétrage de la B3LYP va être développé dans la partie suivante) montre que cette dernière donne les meilleures estimations de la valeur et le signe du gap énergétique LS-HS pour tous les composés dérivés du complexe $[\text{Fe}(\text{tpm})_2]^{2+}$.

Baranovic [78, 79] a proposé des *shifts* pour les fréquences vibrationnelles et le gap des énergies électroniques afin de mieux reproduire le comportement magnétique de trois systèmes expérimentaux à transition de spin. Les paramètres des *shifts* ont été ajustés de manière à faire correspondre un modèle phénoménologique sur des données expérimentales. Le *shift* des fréquences vibrationnelles, surtout des basses fréquences, a été justifié par le fait que les termes des modes mous contribuent davantage dans la valeur de l'entropie vibrationnelle totale. Dans la comparaison des spectres infrarouge calculés, avec la DFT, du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et de son dérivé isotopique (^{54}Fe) avec l'expérience, Baranovic mentionne que la base LANL2DZ donne les meilleurs valeurs par rapport à d'autres bases du niveau triple- ζ avec des fonctions de polarisations.

Nous allons présenter dans la partie suivante les études menées par Reiher sur les composés à transition de spin à base de Fe(II). Remarquant la sensibilité des calculs des gaps énergétiques des composés à TS à la nature de la méthode de calcul utilisée, Reiher a étudié l'effet du coefficient de l'échange-exact, utilisé dans le terme d'échange-corrélation dans les fonctionnelles hybride DFT, sur le gap HS-LS [80].

Cette étude a été réalisée sur une série de cinq complexes $[\text{Fe}(\text{N}_\text{H})\text{S}_4]\text{L}$ avec $\text{L} = \text{NH}_3$, N_2H_4 pour le complexe avec le ligand $\text{N}_\text{H}\text{S}_4$ dans la position cis (Figure I.11, gauche) et $\text{L} = \text{CO}$, NO^+ , PR_3 avec le ligand $\text{N}_\text{H}\text{S}_4$ dans la position trans (Figure I.11, droite).

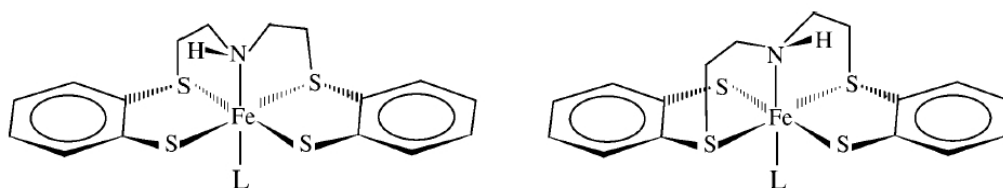


Figure I.11 : Le complexe $[Fe(N_H)S_4]L$ avec N_HS_4 cis (à gauche), trans (à droite).

Les données expérimentales montrent que l'état fondamental de ce complexe est le HS quand $L = NH_3, N_2H_4$ et que l'état fondamental est le LS quand $L = CO, NO^+, PMe_3$. Des calculs préliminaires avec les fonctionnelles GGA puis avec la B3LYP montrent que les premières attribuent un état fondamental LS à tous les complexes, et que la B3LYP attribue l'état fondamental HS pas seulement aux complexes qui sont HS expérimentalement mais aussi au complexe $[Fe(N_H)S_4]PMe_3$, qui a un état fondamental LS. Ces résultats montrent que ni les fonctionnelles 'pure' DFT ni la fonctionnelle hybride ne sont capables de donner le signe et la valeur correcte du gap HS-LS.

L'échange-exact inclus dans la fonctionnelle B3LYP avec un coefficient de 20 % favorise l'état HS puisque l'échange-exact de HF prend en compte la corrélation de Fermi (entre deux électrons de même signe) et pas la corrélation de Coulomb. Ce qui a poussé Reiher et al. à diminuer le coefficient de l'échange-exact dans la fonctionnelle hybride pour améliorer la description des systèmes à transition de spin avec la DFT. Reiher a calculé, d'abord, les valeurs des gaps des différents composés cités ci-dessus en fonction du coefficient 'a' de l'équation (I.19, page 28). Ces calculs montrent que le gap HS-LS de ces composés dépend linéairement du coefficient 'a' et qu'un coefficient $a = 0.15$ est optimal pour obtenir un état fondamental HS pour $L = NH_3, N_2H_4$ et LS pour $L = CO, NO^+, PMe_3$ ⁵. Les auteurs de cette référence [80] proposent l'utilisation de la fonctionnelle reparamétrée qu'ils ont baptisé B3LYP* pour obtenir des gaps de signe et de grandeur corrects avec les calculs DFT. En plus, les résultats des optimisations de structures montrent que la B3LYP* améliore la description géométrique des composés étudiés par rapport à la B3LYP standard.

Ensuite Reiher a étudié la possibilité d'une généralisation de la B3LYP* à tous les composés y compris la série des molécules G2 et les composés de coordination des métaux

⁵ Les différences entre les gaps des différents composés sont (qualitativement) similaires quelle que soit la valeur du coefficient a dans l'intervalle 0 - 0.25, ce qui veut dire que la description physique reste la même quel que soit le pourcentage d'échange HF utilisé.

de la quatrième période [81]. Nous allons citer ici deux des conclusions les plus importantes émises dans cet article. La première est que l'état triplet ($S = 1$) est trouvé plus haut que les états singulet et quintuplet pour tous les composés à transition de spin étudiés. La deuxième est que les composés à transition de spin sont plus sensibles au changement du coefficient 'a' que d'autres classes de molécules comme les molécules organiques et les complexes à spin défini (HS ou LS). La B3LYP* n'est donc pas proposée pour les calculs théoriques de toute catégorie de molécules.

Ensuite, Reiher a repris les calculs théoriques sur le composé à TS largement étudié $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [82]. Le propos était d'étudier la validité de la suggestion d'utiliser la B3LYP* pour les calculs de l'entropie et de l'enthalpie vibrationnelles, ce qui pourrait éventuellement permettre d'extraire la température de transition d'après l'équation I.6 (page 18).

Reiher a trouvé que les méthodes DFT, en général, et la fonctionnelle B3LYP* en particulier ne sont pas capables de prédire correctement la T_c , mais que la fonctionnelle BP86 commet le moins d'erreur pour le calcul des fréquences vibrationnelles. Finalement, l'auteur suggère que l'étape suivante, après ces incertitudes sur le choix d'une fonctionnelle DFT capable de fournir correctement toutes les grandeurs physiques qu'on lui exige, est de faire sur des petits complexes à TS des tests pour confirmer ou exclure l'usage de B3LYP*. Le moyen suggéré par l'auteur était de comparer les résultats DFT avec $a = [0 - 0.25]$ avec des résultats expérimentaux ou avec des résultats *ab initio* hautement corrélés (comme CASPT2 ou MR-MP2)

I.4.1.4 DFT .vs. *ab initio*

Théoriquement, nous savons que les méthodes *ab initio* sont mieux adaptées pour les calculs sur des composés à couche ouverte tels que les composés à transition de spin. Cependant l'utilisation de ces méthodes risque d'être très coûteuse en temps de calcul, vu la taille des molécules qu'on est amené à traiter et la présence d'un ou de plusieurs métaux de transition au sein de ces systèmes.

De plus l'objectif des calculs numériques sur les systèmes à TS est, à long terme, de pouvoir également traiter des molécules biologiques de taille à peine gérable par la DFT. Mais d'autre part, la DFT est une méthode monodéterminantale, c'est à dire qu'elle ne prend en compte qu'un seul déterminant de Slater pour représenter les fonctions d'ondes. Or, la plupart des états électroniques qu'on veut décrire dans les composés TS sont intrin-

sèquement pluridéterminants, ceci rend 'en principe' problématique l'utilisation d'un seul déterminant pour les représenter.

Cependant, des calculs 'tests' ont été effectués sur des petits complexes en utilisant la DFT et des méthodes *ab initio* pluridéterminantes afin de comparer les résultats issus de ces deux méthodes. Étonnamment la DFT a donné des résultats de qualité comparable à celle obtenue à partir de méthodes *ab initio* hautement corrélées, dans un temps de calcul raisonnable.

Nous allons par la suite présenter quelques uns de ces travaux⁶. En 1998 Bolvin a effectué des calculs *ab initio* en utilisant plusieurs variétés de ces méthodes comme CASPT2 (*Complete Active Space Perturbation theory* seconde ordre), CASSCF et des calculs DFT [83] sur le complexe type LS $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et le complexe type HS $[Fe(NCH)_6]^{2+}$ puis sur un composé hypothétique $[Fe(NCH)_4(CN)_2]$. La variété des méthodes CASPT2 utilisée correspond au mélange dans la fenêtre CAS à chaque fois d'un nombre différent d'électrons dans un nombre différent d'orbitales. Ces calculs s'intéressaient au traçage des courbes d'énergie potentielle des différents états de spin en fonction des liaisons Fe-ligand et aux structures d'équilibre des complexes étudiés. Les longueurs de liaison Fe-ligand obtenues à l'équilibre avec la DFT (B3LYP) sont légèrement surestimées (0.05 Å) par rapport à celles obtenues avec CASPT2. Mais l'augmentation de la longueur de liaison Fe-ligand accompagnant la transition de spin, qui est supposée être autour de 0.2 Å, est décrite correctement par les deux méthodes. Les gaps énergétiques HS-LS des composés $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et $[Fe(NCH)_6]^{2+}$ calculés avec la DFT (B3LYP) sont comparables à ceux qui sont obtenus avec les méthodes CASPT2. Pour le premier complexe le gap obtenu est positif, validant ainsi sa nature LS, et le gap obtenu pour le deuxième complexe est négatif, validant ainsi sa nature HS. Bien que nous ayons trouvé à travers cette publication une comparaison directe des grandeurs, énergétiques et structurales, calculées avec la DFT et avec certaines méthodes *ab initio*, le but de cette publication n'était pas directement la comparaison de ces méthodes pour évaluer l'exactitude des grandeurs calculés avec la DFT par rapport aux méthodes *ab initio*.

⁶ J'ai débuté mes travaux de thèse fin 2002, c'est pourquoi beaucoup de nos résultats qui sont déjà publiés dans plusieurs articles ne prennent pas en compte certaines des conclusions qui vont suivre. Nous allons présenter tout ce que l'on connaît jusqu'à l'heure actuelle de ces travaux.

Récemment Casida et al. ont publié deux articles de référence [95, 96] qui avait, justement, pour but de comparer les capacités des méthodes DFT par rapport aux méthodes *ab initio*. Ces deux études portaient sur les deux composés HS $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Il n'y a pas de données expérimentales (sur les valeurs de ΔE°) disponibles pour ces deux composés, ce qui veut dire que toutes les évaluations et estimations portées, dans ces études, sur la DFT sont faites par rapport aux méthodes *ab initio*. La comparaison des structures optimisées obtenues avec les méthodes *ab initio* (HF et CASSCF) et DFT montrent que ces deux grandes familles sont assez d'accord sur les structures optimales, et ce concernant les deux complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, avec une légère préférence pour les méthodes GGA, metaGGA et hybrides (mais pas les LDA).

Les valeurs des gaps énergétiques HS-LS considérées par les auteurs de ces articles comme des références ont deux origines :

- (i) Les gaps calculés avec CI puis corrigés par un décalage d'une valeur empirique (30 kJ/mol). Ce décalage vient du fait de la déviation des valeurs *ab initio* dans l'estimation de l'énergie d'excitation $^5\text{D} \rightarrow ^1\text{I}$ de l'ion libre Fe(II) par rapport à l'expérience.
- (ii) La méthode de champ des ligands 'proprement' paramétré et ce surtout dans la deuxième publication qui concernait le complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

La conclusion de ces études est que les valeurs des gaps DFT doivent être décalées de 10 à 20 kJ/mol, selon les fonctionnelles, pour atteindre les valeurs de référence décrites ci-dessus.

Encart 3 : Conditions générales pour le choix d'une méthode de calcul pour les complexes de Fe(II) à TS (Ces conditions sont inspirées de la partie I.4.1.3).

Nous avons extrait à partir des analyses théoriques que nous avons présentées, quelques conditions pour qu'un calcul (basé sur les méthodes de calculs de chimie quantique) sur un complexe à TS de Fe(II) doit remplir pour que ses résultats soient acceptables. La première est que l'énergie électronique correspondant au minimum sur la surface d'énergie potentielle de l'état LS soit en dessous de l'énergie de HS (Figure I.12). La deuxième est que le gap HS-LS calculé sur une structure expérimentale observée à HS doit être négatif. De même le gap d'une structure observée à LS doit être positif.

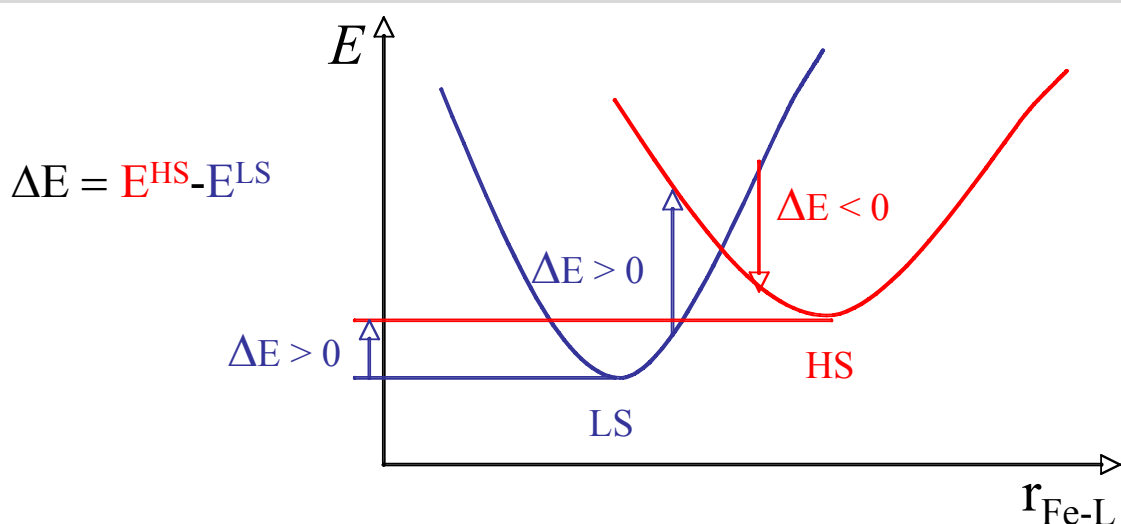


Figure I.12 : Surfaces d'énergie potentielle des états LS et HS d'un complexe à transition de spin de Fe(II) dans un champ octaédrique de ligands.

La troisième est d'avoir une polarisation de spin égale à environ 4 à l'état HS et environ 0 à l'état LS. La quatrième est que les fonctions d'onde obtenues à LS et HS correspondent bien aux configurations électroniques t_{2g}^6 et $t_{2g}^4 e_g^2$ respectivement. La cinquième est que la polarisation de spin doit être centrée sur l'atome métallique. La sixième est que la valeur moyenne de $\langle S^2 \rangle$ ne soit pas trop différente de sa valeur exacte de $S(S+1)$.

I.4.2 Méthodes théoriques phénoménologiques

Jusqu'ici nous avons essentiellement parlé des méthodes quantiques, utilisées pour simuler les composés à transition de spin, qu'elles soient fondées sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique. Or, comme nous avons pu le constater, ces méthodes donnent des informations de plus en plus précises concernant les caractéristiques intrinsèques à la molécule, et sont par contre très muettes (du moins jusqu'à présent) par rapport à tout ce qui concerne les interactions intermoléculaires et la nature de la transition (continue, abrupte, accompagnés ou pas d'hystérésis ...). Mais ces informations peuvent être très utiles pour la compréhension de la coopérativité et des facteurs qui pourront l'améliorer, c'est pourquoi nous en parlerons succinctement dans la suite.

Les caractéristiques principales de la TS des systèmes de Fe(II), sur lesquelles se fondent les méthodes phénoménologiques sont essentiellement :

- (i) l'augmentation du rayon de la sphère de coordination à l'état HS d'environ 0.2 Å par rapport à celui de LS.
- (ii) L'augmentation de la dégénérescence totale à HS par rapport à celle de LS.
- (iii) L'abaissement de la symétrie octaédrique et la diminution des fréquences d'élongation à l'état HS.
- (iv) L'augmentation des distances complexe-complexe à haute température.

Toutes ces caractéristiques peuvent engendrer, à l'aide d'une simulation mathématique adéquate, un modèle pour simuler le comportement d'un composé à transition de spin dans une solution. Dans ce cas la population thermique des niveaux énergétiques suit la loi de Boltzmann et on a donc :

$$\gamma_{HS}(T) = \frac{\exp(-\Delta f_{HS}(T)/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta f_{HS}(T)/k_B T)} \quad (I.20)$$

où γ_{HS} est la fraction molaire des molécules à l'état HS, f est l'énergie libre, T est la température.

Or à l'état solide cette description n'est pas satisfaisante parce qu'elle néglige toutes les interactions intermoléculaires et tous les effets provenant du réseau cristallin et de sa structure ordonnée. Pour cela des nouveaux modèles sont apparus pour justement rendre

compte de ces effets et les introduire dans la loi de population des niveaux énergétiques sous forme d'ajustement de la loi de Boltzmann par introduction de nouveaux paramètres.

Il est actuellement accepté dans la communauté des chercheurs dans ce domaine que la présence d'interactions à courte portée et à longue portée est responsable de la déviation de la description de Boltzmann de la courbe $\gamma_{HS}(T)$. C'est pourquoi toute simulation voulant décrire correctement le comportement d'un composé à TS doit prendre en compte la coopérativité.

Dans ce contexte, nous pouvons citer les travaux de Chesnut [84] qui a été le premier à prendre en compte le terme entropique σ_{mix} dans l'expression de l'énergie libre.

$$\sigma_{mix} = -k_B [\gamma_{HS} \ln \gamma_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})] \quad (I.21)$$

Ce terme rend compte du fait qu'il y a plusieurs manières aléatoires pour distribuer $\gamma_{HS} \cdot N$ molécules HS et $(1 - \gamma_{HS})N$ molécules LS dans un ensemble de N molécules. Chesnut a pris en compte aussi la dégénérescence des états de spin, $(= 2S + 1)$ de chaque état, dans ses calculs. Mais on voit bien à ce niveau que les interactions entre les molécules n'ont pas encore été prises en compte.

Ensuite, Wajneflasz a développé un modèle qui prend en compte l'interaction entre les moments de spin des molécules rendant compte ainsi de la coopérativité [85]. Ce modèle attribue aux états de spin HS et LS deux projections de spin fictif de +1 et -1. L'Hamiltonien d'interaction entre deux sites i et j a la forme d'un Hamiltonien *Ising* :

$$H = \sum_i J_{ij} S_{z_i} S_{z_j} \quad (I.22)$$

où J est la constante d'interaction. Ce qui aboutit à ce que l'énergie d'interaction entre deux molécules HS ou LS est $+J$ et l'énergie d'interaction entre un site LS et un site HS est $-J$. Ce modèle a reproduit qualitativement la transition abrupte du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$.

Ces travaux ont été suivis par ceux de Slichter et Drickamer [86] qui ont introduit un nouveau terme d'interaction qui rend compte de la coopérativité Γ dans l'expression de l'énergie libre (de Gibbs) :

$$G/N = (1 - \gamma_{HS})G_{BS}(T) + \gamma_{HS}G_{HS} + \Gamma \gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) - T\sigma_{mix} \quad (I.23)$$

Pour $\Gamma = 0$, on a un système de N molécules sans interaction et la transition de spin correspondante est continue. Pour $\Gamma > 0$ on obtient une transition abrupte. Et pour Γ suffi-

samment grande on a pu voir, pour la première fois, une simulation d'une transition avec hystérésis. Ces résultats ont pu reproduire qualitativement la transition de spin avec hystérésis de 3.1 K de largeur [87] du complexe synthétique $[\text{Fe}(\text{4, 7-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Récemment Bousseksou et al. ont proposé une modification de l'Hamiltonien *Ising* [88, 89, 90]. Leur nouvel Hamiltonien modèle baptisé *Ising-Like model* prend en compte, sous sa forme basique, des termes qui modélisent les interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Le premier succès de ce modèle est la description de la transition de spin en une seule étape et en deux étapes, avec ou sans hystérésis. Une nouvelle réussite de ce modèle consiste dans la description correcte de l'effet de l'application de champ magnétique sur les complexes à transition de spin [91].

D'autres modèles théoriques ont montré leur efficacité dans ce domaine comme le modèle de Zimmermann et König [92] ou le modèle des clusters de Sorai et Seki [93] ou encore le modèle de 'Mainz' [94], de l'expansion du cristal et interactions élastiques, proposé par Spiering et al.. Mais nous n'allons pas développer ici tous ces modèles malgré leur importance, nous voulions juste montrer l'idéologie de ces calculs qui est différente de celle adoptée dans nos travaux.

Encart 4 : Fréquences vibrationnelles

Le besoin d'effectuer le calcul des fréquences vibrationnelles est d'une part pour attribuer les pics des spectres infrarouge aux différents modes vibrationnels, et d'autre part pour évaluer l'augmentation de l'entropie qui accompagne la transition de spin. Mais pour faire un calcul de fréquence, il faut connaître d'abord les structures qui correspondent aux minima sur les surfaces d'énergies potentielles des molécules.

Choix de structures

Les données cristallographiques rayons-X ne sont pas toujours disponibles pour les composés à transition de spin. Dans ce cas, une optimisation de géométrie est nécessaire comme première étape de calcul théorique. Même quand les données cristallographiques sont disponibles une optimisation de structure demeure généralement indispensable. Si le calcul de fréquence est effectué sur une structure qui ne correspond pas à un minimum absolu sur la surface d'énergie potentielle de la molécule étudiée, on obtient des fréquences imaginaires provenant de modes de vibration virtuels.

Les longueurs des liaisons Fe-ligand calculées avec la DFT, sur une molécule isolée, ne correspondent pas toujours parfaitement aux valeurs expérimentales. Une des raisons de ce décalage est que la cristallographie rayons-X est réalisée sur la molécule telle qu'elle est dans un cristal alors que les valeurs théoriques proviennent des calculs sur une molécule dans le vide.

Une autre raison de ce désaccord entre la théorie et l'expérience sur les longueurs de liaison peut provenir de la fonctionnelle utilisée. Les Fonctionnelles GGA par exemple donnent des longueurs de liaison généralement plus importantes que celles obtenues avec les fonctionnelles LDA. Ces dernières sont connues pour leur effet *overbonding*, c'est à dire qu'elles exagèrent la force de liaison, ce qui aboutit à des longueurs de liaison très courtes. Mais les longueurs de liaisons obtenues avec la DFT sont, quand même, plus proches des distances expérimentales que les distances obtenues avec les méthodes *ab initio* que ce soit HF ou CASSCF [95, 96].

Les longueurs de liaison Fe-ligand sont fortement évoquées quand on parle des complexes à transition de spin parce que ce sont ces grandeurs structurales qui changent le plus pendant une transition [97, 98, 99, 100, 101]. En d'autres termes, les longueurs de liaison Fe-ligand sont les coordonnées réactionnelles au cours d'une transition de spin.

Calcul des fréquences vibrationnelles

Nous avons donné, à travers la théorie de champ des ligands, une description des modifications des structures électroniques accompagnant une transition de spin. Or, quand on fait des calculs DFT on prend en compte toutes les orbitales atomiques de tous les électrons du complexe. Le schéma des niveaux de valence d'un ion métallique entouré de charges change légèrement.

En effet, la plupart des composés à transition de spin que nous allons étudier comportent des ligands π qui peuvent interagir avec les orbitales t_{2g} du métal pour éclater en deux niveaux : 1 t_{2g} et 2 t_{2g} . Le départ de deux électrons des orbitales π -antiliantes $2t_{2g}$ devrait renforcer la liaison Fe-ligand lors d'une transition de spin, mais ces deux électrons vont occuper les orbitales σ -antiliantes e_g , ce qui provoque un plus fort affaiblissement de la liaison Fe-ligand. Par conséquent, les fréquences correspondant aux modes de vibrations dans la sphère de coordination diminuent à HS. Ce décalage de fréquence est souvent très difficile à observer en spectroscopie IR ou Raman puisque les vibrations correspondant à la sphère de coordination $[\text{FeN}_6]$ sont réparties sur plusieurs pics qui sont tassés dans la zone $50\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. D'où la nécessité de faire des simulations numériques de ces spectres afin de pouvoir attribuer les pics des spectres IR à des modes vibrationnels, puis de pouvoir mieux suivre leurs évolutions en fonction des coordonnées réactionnelles (distances Fe-ligand)⁷.

Variation de l'entropie

La transition de spin de l'état LS à l'état HS est accompagnée par une augmentation de l'entropie. Des termes vibrationnels, électroniques, rotationnels et translationnels contribuent à cette augmentation entropique. Puisque les composés à transition de spin sont souvent à l'état solide, les contributions rotationnelles et translationnelles peuvent être négligées. Les seuls effets entropiques qui comptent lors du calcul de l'entropie totale sont les vibrations des atomes et la dégénérescence des états électroniques.

⁷ Les fréquences correspondant aux vibrations des atomes extérieurs à la première sphère de coordination changent aussi en fonction d'une transition de spin, ceci a été montré expérimentalement. Mais ici nous nous focalisons sur les coordonnées réactionnelles où les changements structuraux sont les plus évidents et spectaculaires.

La partie vibrationnelle S_{vib} peut être obtenue, à une température T donnée, à partir des fréquences des modes vibrationnels intramoléculaires d'une molécule d'après la formule suivante :

$$S_{vib} = R \sum_k \left\{ \frac{h\nu_k}{k_B T} \left[\exp\left(\frac{h\nu_k}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} - \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_k}{k_B T}\right) \right] \right\} \quad (I.24)$$

où, ν_k est la fréquence du mode vibrationnel k .

L'entropie électronique résultant de la dégénérescence ou la multiplicité de spin $M_S = 2S + 1$ est donné par :

$$S_{el} = R \ln(M_S) \quad (I.25)$$

Pour les composés à transition de spin mononucléaire à base de $Fe(II)$, à l'état HS ($S = 2$) on a $M_S = 5$ et à l'état LS ($S = 0$) on a $M_S = 1$ ce qui donne une différence d'entropie électronique de $13 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Les données expérimentales de mesures de la différence entropique entre les isomères HS et LS sont dans la plupart des cas disponibles. Une correspondance qualitative peut être attendue entre la différence entropique calculée pour une molécule isolée et celle mesurée dans un solide. Ceci a encouragé certaines équipes à extraire la ΔS à partir des calculs théoriques et à la comparer directement aux données expérimentales.

Chapitre II : Effets du désordre structural dans le phénomène de transition de spin

Dans la description de la transition de spin des composés de coordination de fer(II), la température de transition dépend du gap énergétique HS-LS, qui à son tour dépend de la force du champ des ligands, et l'allure de la transition dépend des interactions intermoléculaires. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux effets des modifications structurales des molécules sur les propriétés électroniques de celles-ci. En particulier nous discuterons, à travers une analyse microscopique, l'effet du phénomène d'ordre-désordre sur les gaps énergétiques HS-LS des composés à transition de spin.

II.1 Généralités

Le phénomène d'ordre-désordre est connu dans la littérature des composés à TS et son rôle dans ce domaine a plusieurs fois été discuté. Nous allons citer ici quelques exemples de composés à TS qui présentent le phénomène d'ordre-désordre afin d'illustrer l'importance de ce phénomène et la nature d'ordre-désordre observé jusqu'à présent dans les composés à TS à base de Fe(II).

Le composé $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (avec $\text{2-CH}_3\text{phen} = \text{2-méthyl-1, 10-phenantroline}$) est un des exemples de composé à TS qui présente [102] le phénomène d'ordre-désordre au niveau du contre ion. Il a été montré que l'existence de deux conformations géométriques du groupe ClO_4^- à haute température et d'une seule conformation à basse température joue un rôle clé pour la compréhension du comportement magnétique de ce composé. Effectivement, deux états électroniques différents⁸, ^5E et $^5\text{A}_1$, ont été attribués aux molécules du complexe $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{phen})_3]^{2+}$ en fonction de la configuration géométrique des contre ions qui les entourent. Ainsi, cette hypothèse a été utilisée pour interpréter la transition graduelle de spin en deux étapes observée dans le composé $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (Figure II.1).

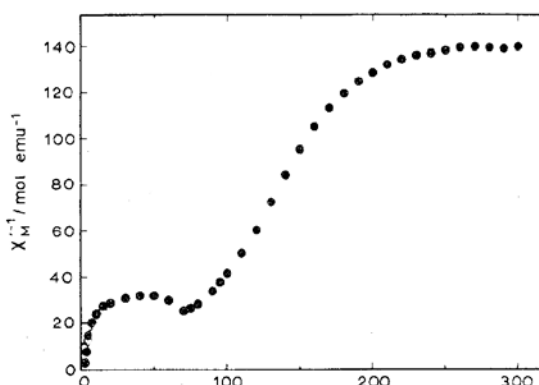


Figure II.1 : Susceptibilité magnétique molaire du composé $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ en fonction de la température (K).

Les auteurs de la référence [102] n'excluent pas la possibilité de conversion $^5\text{E} \leftrightarrow ^5\text{A}_1$ à hautes températures. L'existence d'une conversion entre états électroniques, en fonction d'ordre-désordre dans le contre ion (toujours le ClO_4^-), a aussi été invoquée lors de

⁸ Remarque : de même spin.

l'interprétation des paramètres Mössbauer des complexes $[\text{Fe}(\text{N}, \text{N}'\text{-(c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{tu})_6](\text{ClO}_4)_2$ [103] et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ [104]. Après le remplacement du contre ion du composé $[\text{Fe}(\text{2-CH}_3\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ par les anions BF_4^- , BPh_4^- , I^- , aucun désordre de structure n'a pu être observé.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{bi})_3](\text{ClO}_4)_2$ (avec bi = 2, 2'-bi-2-imidazoline) effectue une transition de spin avec une hystérésis d'environ 6 K ($T_c\downarrow = 108.3$ K et $T_c\uparrow = 114.8$ K). Ce complexe manifeste différemment le phénomène d'ordre-désordre [105] dans les molécules du contre ion. Le groupe ClO_4^- effectue une transition structurale à 199 K. La déconvolution des spectres Mössbauer de ce composé montre l'existence de deux sites différents du contre ion en dessous de la température de transition du contre ion (Figure II.2).

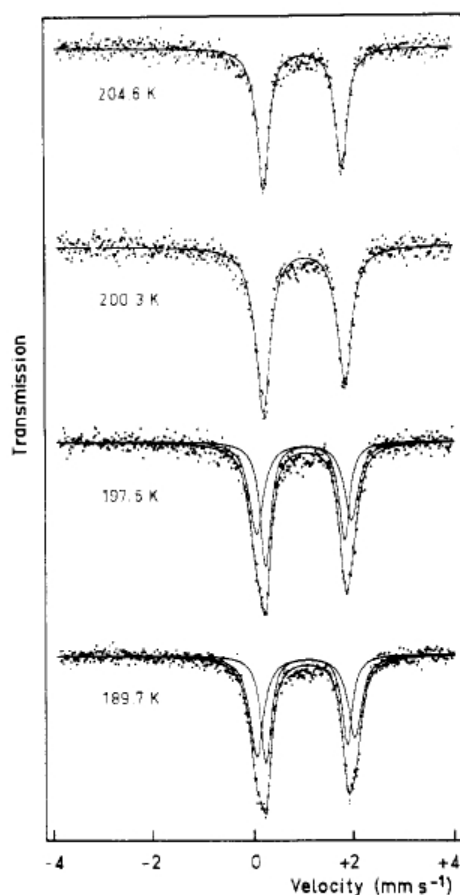


Figure II.2 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe du composé $[\text{Fe}(\text{bi})_3](\text{ClO}_4)_2$ autour de la température de transition ordre-désordre de l'ion ClO_4^- (~ 199 K). Le spectre inclut un fit lorentzien des simples doublets à $T > 199$ K, et la décomposition en deux doublets lorentziens à $T < 199$ K.

Il a été supposé que le désordre du contre ion est gelé à $T < T_c(\text{ClO}_4) \sim 199$ K. A partir de cette température, chaque perchlorate peut prendre l'une ou l'autre des configurations possibles. Cette transition va induire des perturbations fines au niveau des atomes

d'azote coordonnés au métal, et donc des petits changements de la liaison Fe-N peuvent engendrer deux sites de fer différents.

Le composé polymérique à transition graduelle de spin à $T_c = 205$ K $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ (avec pyim = 2-(2-pyridyl)imidazole et bpy = 4,4'-bipyridine) possède une structure zigzag [106]. Ce composé montre un désordre structural dans la position du contre ion (Figure II.3).

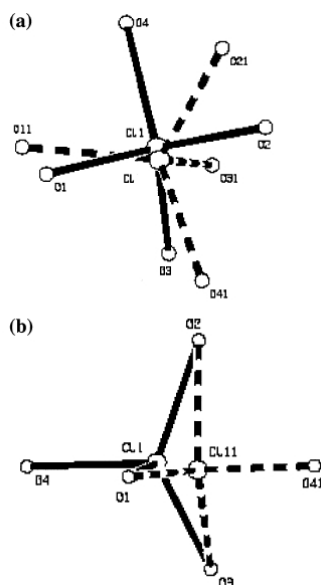


Figure II.3 : Vue du désordre des ions perchlorate dans le complexe $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ à 293 (a) et 173 K (b).

Après les quelques exemples de la manifestation du phénomène d'ordre-désordre dans les contre ions dans les composés à TS de Fe(II), nous allons citer d'autres exemples de ce phénomène mais dans les molécules de solvant cette fois ci.

Le composé à TS $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic = picolylalamine) est le premier composé à TS dans lequel on a remarqué l'existence du phénomène d'ordre-désordre dans les molécules de solvant [107]. A haute température, quand l'état de spin est le haut spin, une molécule d'éthanol occupe trois sites différents ayant le carbone α en commun. Le rapport d'occupation des trois sites à $T = 298$ K est de 50%, 25 et 25% (Figure II.4).

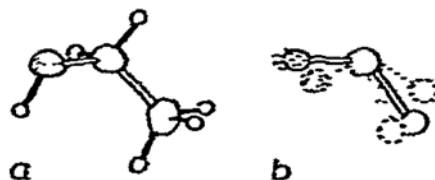


Figure II.4 : a- Vue de l'éthanol à basse température (90 K), b- Illustration du désordre orientationnel de la molécule d'éthanol à haute température (298 K).

La détermination de structure à $T = 150$ K indique que la population d'un des trois sites augmente de 50% (298 K) à 80% (150 K). Ce site particulier sera occupé à 100% à 90 K dans la structure de bas spin. La spectroscopie Mössbauer montre une forte corrélation entre le désordre rotationnel de l'éthanol et la transition de spin. Il a été supposé que l'ordre structural de la molécule de solvant à basse température est un déclencheur de la transition de spin dans le complexe, surtout que l'éthanol est lié au complexe par des liaisons hydrogène.

Dans le cadre de l'étude des effets de solvant et des contre ions sur les propriétés LIEEST dans les complexes phosphiniques de fer(II) [108], il a été révélé la présence du phénomène d'ordre-désordre dans les molécules de solvant (chloroforme). Une série de complexes de la forme : $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2] \cdot 2\text{S}$, ($\text{dppen} = \text{cis-1,2-bis(diphénylphosphino)éthylène}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou Br^- , $\text{S} = \text{CHCl}_3$ ou CH_2Cl_2) a été étudiée. Les courbes de susceptibilité magnétique des complexes dibromo montrent que la température de transition du complexe avec CHCl_3 ($T_c = 175$ K) est plus élevée que celle avec CH_2Cl_2 ($T_c = 165$ K). En d'autres termes, en partant de la température ambiante le $[\text{Fe}(\text{dppen})\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ transite avant le $[\text{Fe}(\text{dppen})\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Il a été montré qu'à 193 K le chloroforme est désordonné en trois positions. Le pourcentage d'occupation de ces trois positions est de 50/25/25% (Figure II.5 A). Quand la température du cristal est abaissée à 149 K l'état de spin du composé devient le LS et le chloroforme devient désordonné en seulement deux positions avec un rapport d'occupation de 90/10% (Figure II.5 B).

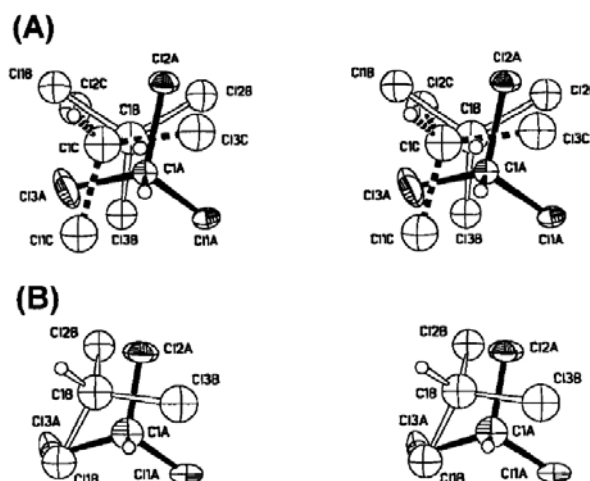


Figure II.5 : Vue stéréoscopique de molécules de chloroforme désordonnées dans le composé $[Fe(dppen)Br_2].2CHCl_3$ à 193 K (A) et 149 K (B).

Il a été supposé que le chloroforme a effectué une transition ordre-désordre accompagnant la transition de spin et qu'il y a possibilité de transformation d'une structure dynamiquement désordonnée à haute température à une structure statiquement désordonnée à basse température. Les auteurs de cet article n'excluent pas la possibilité de corrélation entre la transition de spin et la transition structurale du solvant.

On peut trouver également dans la littérature d'autres exemples d'ordre-désordre dans les molécules de solvants [109, 110, 111, 112, 113, 114] et de contre ions [115, 116, 117].

Nous allons donner un des rares exemples de désordre structural au niveau du complexe essentiellement à bas spin [118], ce complexe est le récemment synthétisé $[Fe(b(bdpa))](PF_6)_2$ ($b(bdpa)$ = N,N'-bis(benzyle)-N,N'-bis(2-pyridylméthyl)-6,6'-bis(aminométhyl)-2,2'-bipyridine)). La cellule unité de ce complexe contient deux molécules cristallographiquement indépendantes dont une à bas spin et l'autre révèle un désordre. Sur la base des mesures de susceptibilité magnétique et Mössbauer, il a été proposé que le désordre corresponde à des molécules bas spin et haut spin. Ce complexe est un des rares exemples où deux conformations d'un même complexe peuvent appartenir à des états de spin différents à la même température.

La synthèse⁹ de deux nouveaux composés à TS à base de Fe(II) a révélé des manifestations de nouveaux genres du phénomène d'ordre-désordre. Dans ces deux composés, le phénomène d'ordre-désordre a été observé dans les ligands directement attachés au métal. Le premier composé qui manifeste ce comportement est le $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ (DAPP = [bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine] et abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole). Ce composé présente l'ordre-désordre dans les atomes de la deuxième sphère de coordination du Fe, au niveau du ligand DAPP . Le deuxième composé est le $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ (où le ligand hexa denté Hpy-DAPP a été préparé à partir du ligand tétradenté DAPP). Ce composé présente l'ordre-désordre dans les atomes de la première sphère de coordination du fer, i.e. au niveau des azotes directement coordonnés au fer.

Ce chapitre est divisé en deux sections. Dans la première, nous présenterons les résultats de nos calculs théoriques sur le composé $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$. La deuxième partie va être consacrée à l'étude du complexe $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$.

⁹ Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France.

II.2 Ordre-désordre dans le composé à TS [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂

II.2.1 Introduction

Le composé à TS [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ est constitué, en plus de l'ion Fe(II), de deux ligands, l'un d'eux est tétradenté (DAPP) et l'autre est bidenté (abpt). La première sphère de coordination du Fe(II) est de la forme [FeN₆]. Les mesures magnéto-chimiques (Figure II.6) sur ce composé montrent qu'il effectue une transition de spin avec une hystérésis d'environ 10 K de largeur située entre $T_{c\downarrow} = 171$ K et $T_{c\uparrow} = 181$ K.

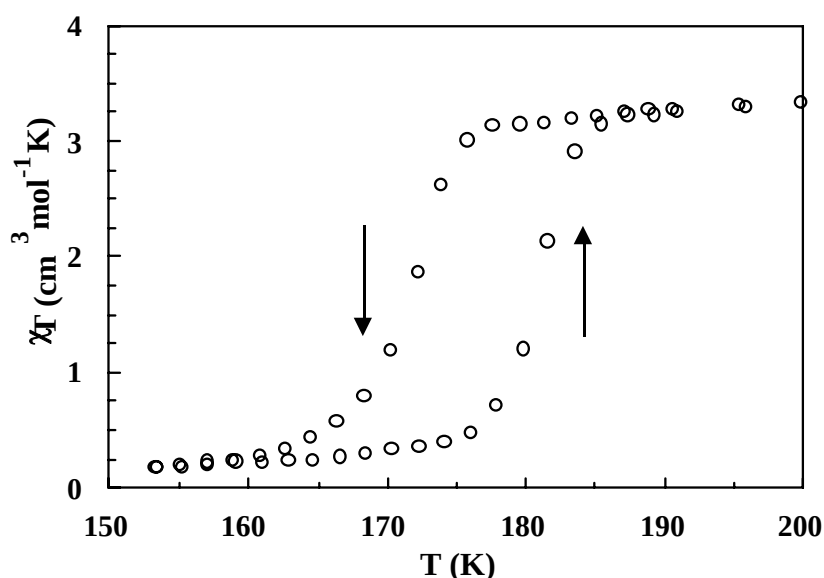


Figure II.6 : Variation thermique de χT du composé [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂.

La présence d'une TS avec hystérésis a été confirmée par les mesures Mössbauer. On peut facilement voir dans la figure (Figure II.7) qu'à 185 K $\uparrow$ on a un double pic caractéristique de LS avec des traces de HS et qu'à la même température 185 K $\downarrow$ (refroidissement à droite) on trouve deux pics caractéristique de HS.

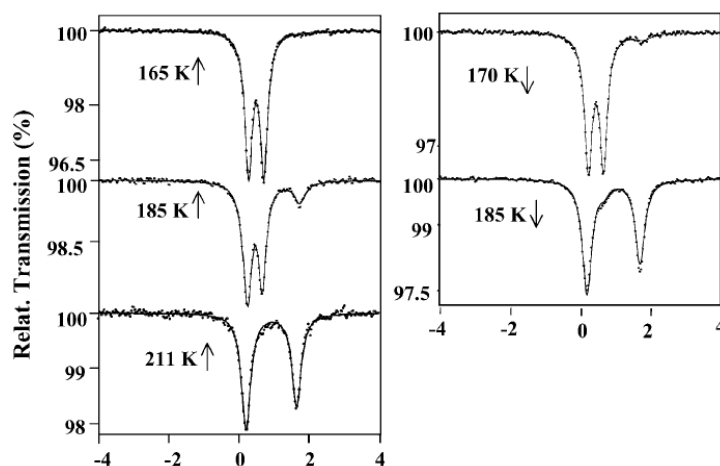


Figure II.7 : Spectre Mössbauer en mode échauffement (gauche) refroidissement (droite).

La particularité intéressante de ce composé est le phénomène d'ordre-désordre trouvé dans le ligand DAPP. Les données cristallographiques et Mössbauer montrent que le carbone C21 du métallocycle à six membres FeN1C20C21C22N2 est désordonné en deux position (A et B dans la Figure II.8) avec un rapport de population de 0.5:0.5 à $T = 293$ K et de 0.7:0.3 à 183 K. Ce désordre dans la structure disparaît à basse température. La cristallographie rayons-X réalisé sur ce composé à 123 K montre que seule la structure avec C21 en dessus de son métallocycle persiste à basse température.

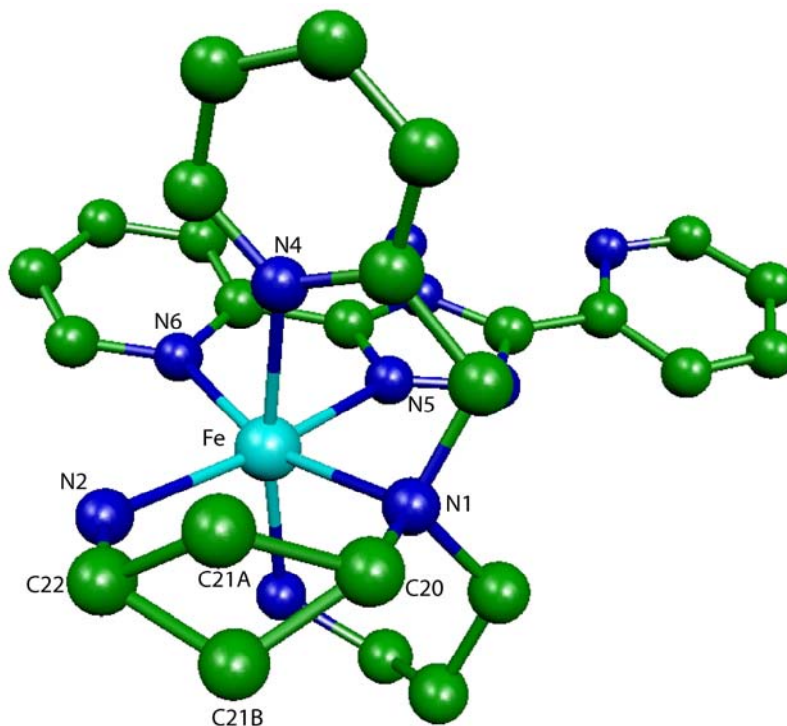


Figure II.8 : Structure du complexe $[Fe(DAPP)(abpt)]^{2+}$ désordonné à 293 K.

Le désordre dans les molécules de solvant ou de contre ion a été, plusieurs fois (II.1, page 50), interprété comme ayant une influence sur la sphère de coordination du

Fe(II) et par conséquent un facteur de changement de la force du champs des ligands et donc les propriétés magnétiques des complexes à TS. Les molécules de solvants ou de contre ions sont dans le vide et ne sont liées au complexe organométallique que par des liaisons non covalentes. Malgré cela, la configuration structurale de ces molécules qui entourent le complexe de Fe(II) a été interprétée dans la littérature comme un contrôleur de l'état de spin de tout le cristal. Ces interprétations se basent toujours sur l'idée que les modifications dans la distribution et/ou l'orientation des atomes de solvant ou de contre ions sont ressenties par les électrons d du métal, et modifient donc (augmentent ou diminuent) leurs tendances à effectuer une transition.

Dans le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$, il a été expérimentalement montré¹⁰ qu'à la température ambiante le carbone C21 et les sept hydrogènes qui l'avoisinent occupent deux sites structuraux différents. Si, dans les désordres antérieurs à la synthèse de ce complexe, on a discuté les effets du désordre dans les contre ions et solvants sur un complexe, ici le désordre est au sein du complexe lui-même. Les effets du changement dans la distribution d'un atome de carbone et de six hydrogènes dans la deuxième sphère de coordination doivent avoir, a priori, davantage une influence sur les électrons d du métal. D'autant plus que les atomes désordonnés sont liés par des ponts covalents au métal. Un atome de carbone et un atome d'azote séparent le carbone désordonné C21 du fer. Un désordre dans la structure du contre ion ClO_4^- a été cristallographiquement montré.

Une question s'impose en observant ces propriétés : est ce que les deux structures du complexe $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ coexistant à la température ambiante sont à même distance énergétique d'une transition de spin ? autrement dit, quand on baisse la température et à l'approche de la température de transition, y a-t-il un des deux complexes qui va transiter avant l'autre et donc déclencher, de cette manière, la transition au sein du composé ?

Dans le cadre de mes travaux de thèse et à travers mes connaissances dans les outils de calculs quantiques, nous avons voulu dans l'équipe 'Propriétés Electroniques dans les Composés Inorganiques' investiguer les propriétés magnétiques de ce composé.

Pour une étude basée sur la chimie théorique il faut d'abord choisir une méthode appropriée. Dans ce contexte, la DFT s'impose comme le choix idéal vu ses capacités à

¹⁰ Rayons-X, Mössbauer, études calorimétriques.

étudier des systèmes de tailles aussi importantes que celles des composés à TS. Un calcul moléculaire (sur une seule molécule) se présente comme un avantage, surtout pour effectuer des calculs sur les structures désordonnées du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$. Expérimentalement on a pu évaluer les effets collectifs (les propriétés de tout le cristal), mais nos questions sont d'ordre microscopique. Nous voulons savoir, à l'échelle moléculaire, quelle est la situation de chacune des deux structures désordonnées du complexe cationique par rapport à une transition de spin et si elles sont équivalentes, vis-à-vis d'une transition, ou bien une d'elles existe en étant plus proche de la transition. Les outils expérimentaux peuvent très difficilement accéder à ces informations au niveau moléculaire, par exemple les données Mössbauer peuvent prédire l'existence au sein du cristal de deux configurations structurales du ligand DAPP, mais cette spectroscopie ne pourra pas dire laquelle est plus proche d'une transition, s'il y en a une.

Quelqu'un peut se poser la question : pourquoi ne pas utiliser des logiciels de calculs périodiques pour ce genre de calcul, surtout pour le traitement de composé à l'état de cristaux moléculaires. En effet, les calculs périodiques sont très utiles pour les études théoriques des composés à transition de spin. L'amélioration de ce genre de calculs est nécessaire pour la prédiction de la coopérativité et des températures de transition des composés modèles à TS. Par contre, l'utilisation de ce type de calcul est moins adaptée pour répondre aux questions que nous avons formulées ci-dessus. Les calculs périodiques donnent des informations sur les effets collectifs dans un cristal, la description des propriétés électroniques de chaque molécule est ainsi dissoute dans la structure périodique. Nous rappelons ici, que nous n'avons pas voulu, par nos études théoriques, reproduire l'expérience mais essayer d'apporter des réponses complémentaires qui pourront être utiles pour l'interprétation des résultats expérimentaux et pour la compréhension des phénomènes microscopiques dans le mécanisme de la transition de spin. Pour cela, nous pensons que les calculs moléculaires dans ce cas sont bien adaptés pour étudier le complexe cationique $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ isolé, et pour nous informer donc sur l'état électronique de ce complexe dans les deux structures désordonnées.

Nos études théoriques sur le composé à TS $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ ont fait l'objet de deux publications scientifiques. La première, dans l'ordre d'insertion dans ce mémoire, publiée dans *Chemical Physics Letters* (Article 1, page 143), est plutôt de nature théorique où l'on peut trouver uniquement les résultats de nos calculs théoriques. La deuxième, (Ar-

title 2, page 144) qui est publiée dans *Inorganic Chemistry*, est une publication mixte expérimentale-théorique. Nous avons décidé d'insérer ces deux articles dans ce mémoire¹¹.

Dans la section suivante, nous présenterons nos résultats de calculs DFT sur le cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$. Ensuite Nous présenterons nos résultats de simulation du spectre IR et le calcul approximatif des entropies¹² des états HS et LS. Finalement dans le dernier paragraphe de cette section, nous présenterons la stratégie que nous avons suivie dans le but de simuler la coopérativité au sein du composé $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ et les résultats correspondants.

II.2.2 Stratégie et Méthodologie

Puisque le carbone C21 du complexe cationique $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ montre un désordre structural à haute température (293 K) en deux positions A et B avec des rapports de population 0.5:0.5, nous avons voulu mesurer les gaps énergétiques HS-LS de chacune de ces structures désordonnées. Ces gaps doivent être négatifs, confirmant un état fondamental HS, parce que les structures correspondantes sont observées à $T > T_c$. Nous parlons ici des gaps verticaux correspondant aux différences d'énergies entre deux états de spin à la même structure. Ce qui nous intéresse ici est de savoir si ces gaps sont égaux quand le carbone C21 change de position ou pas. Si les gaps calculés pour les conformations C21A et C21B à 293 K sont égaux, cela signifierait que le désordre structural n'a aucune influence sur l'état de spin du complexe. Par contre, si les gaps de A et de B sont différents, la conformation dont le gap est plus petit est plus proche d'une transition de spin. C'est elle donc qui déclenchera la transition de spin dans le cristal via les interactions intermoléculaires.

Mais avant tout calcul, la validité de la méthode théorique utilisée est d'une importance primordiale. La première question à laquelle nous nous confrontons quand on a choisi d'utiliser la DFT pour effectuer nos calculs est celle du choix de la fonctionnelle d'échange corrélation. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe (I.4.1.3.2, , page 30), il est connu que les fonctionnelles GGA favorisent sévèrement l'état LS et les fonctionnelles

¹¹ Tous nos articles, dont la rédaction est terminée ou qui sont déjà publiés, sont regroupés à la fin de ce mémoire.

¹² Ces résultats font l'objet d'un article commun avec SORAI.

hybrides favorisent contrairement l'état HS. Nous avons procédé à des tests de fonctionnelles afin de choisir celle qui prédit d'une façon correcte l'état de spin du système. Dans ce cas, nous pourrions effectuer le reste des calculs avec elles. L'idée du test est simple. Les géométries moléculaires observées à hautes températures (293 K) appartiennent à l'état haut spin, alors que la géométrie moléculaire observée à basse température (123 K) appartient à l'état bas spin. Les calculs DFT que nous qualifierons de fiables seront ceux qui donnent des gaps négatifs aux structures HS et des gaps positifs à la structure LS.

Nous avons effectué les calculs des gaps, correspondant aux structures désordonnées à hautes températures et à celle obtenue à basse température du complexe $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$, avec les fonctionnelles GGA : BLYP [66, 67], PW91 [69] et les fonctionnelles hybrides B3LYP [70], B3LYP* [80-82] et PBE0 [119] (Tableau II.1). Les fonctionnelles GGA ont donné des valeurs positives pour les trois gaps. Les fonctionnelles hybrides ont donné des gaps négatifs pour les structures HS et un gap positif pour la structure LS.

	T = 293 K		T = 123 K
Structures	A (HS) kJ/mol	B (HS) kJ/mol	LS kJ/mol
BLYP	+ 37.4	+ 35.3	+ 18.0
PW91	+ 11.4	+ 6.0	+ 26.9
B3LYP*	- 18.4	- 22.6	+ 60.1
B3LYP	- 32.7	- 37.7	+ 51.2
PBE0	- 32.8	- 37.7	+ 40.7

Tableau II.1 : Valeurs des gaps HS-LS des deux structures désordonnées du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ à 293 K (2^{ème} et 3^{ème} colonne) et de sa structure à 123 K (4^{ème} colonne).

Vu que seules les fonctionnelles hybrides ont pu donner l'ordre correct des états de spin et vu la similarité qualitative des résultats obtenus avec les fonctionnelles hybrides, nous avons choisi la fonctionnelle B3LYP pour le reste des calculs. Ces résultats peuvent paraître contradictoires avec les constatations mentionnées dans le premier chapitre concernant le choix de fonctionnelle (I.4.1.3.2, page 30), mais ici nous avons mesuré les gaps électroniques sur les géométries expérimentales sans les avoir optimisées et sans y avoir ajouté la valeur de la ZPE.

La base Dunning-Huzinaga double- ζ avec une fonction de polarisation a été utilisée pour les électrons des atomes H, C et N et le pseudo-potentiel Los Alamos plus une base double- ζ ont été utilisés pour l'atome de fer. Nous avons trouvé, que ce choix de base est optimal. Des bases plus développées avec plus de fonctions de polarisations et/ou de diffusion coûtent beaucoup plus cher en termes de temps de calcul, pour des résultats de qualité similaire à celle obtenue avec la base décrite ci-dessus. En plus, l'exagération dans la taille de la base utilisée complique parfois la convergence des calculs.

La majorité des calculs effectués ici ont été faits avec le logiciel Gaussian 98 [120], une partie des calculs a été effectuée avec le logiciel ADF2002 [121]. En effet, tous les calculs de gaps, optimisations totales de structures, calculs de fréquences, et effets de champ Madelung¹³ ont été effectuées avec Gaussian. Seulement l'optimisation partielle des positions des atomes d'hydrogène, appartenant au métallocycle désordonné, a été réalisée avec ADF grâce à sa rapidité. Les autres calculs (notamment l'optimisation de structure) n'ont pas été possibles avec ADF à cause de la non possibilité d'optimiser avec les fonctionnelles hybrides avec ce logiciel. Dans les calculs ADF, des bases triple- ζ avec une fonction de polarisation ont été utilisées¹⁴ pour tous les atomes. Le potentiel d'échange corrélation employé est le VWN [122] au niveau LDA et le BP86 au niveau GGA. Aucun électron de cœur n'a été gelé dans ces calculs.

L'optimisation de structure a été effectuée en partant des structures expérimentales sans aucune contrainte de symétrie. Ensuite la convergence sur un minimum sur la surface d'énergie potentielle a été vérifiée par un calcul de fréquences. Puisque les valeurs des gaps attendus sont de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol, le critère de convergence sur l'énergie totale a été de l'ordre de 10^{-4} kJ/mol. La valeur moyenne de l'opérateur $\langle S^2 \rangle$ a été systématiquement trouvée dans l'intervalle 6.005-6.008 pour l'état HS et égal strictement à 0 pour l'état LS.

¹³ Nous verrons les détails dans le dernier paragraphe de cette section (II.2.3.5, page 72).

¹⁴ Avec ADF le temps de calcul reste raisonnable même avec l'utilisation de bases aussi développées.

II.2.3 Résultats et discussions

II.2.3.1 Effet du désordre sur le gap énergétique

Notre premier objectif dans cette étude est d'élucider si les deux conformations structurales dans le ligand DAPP du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$, observées aux températures supérieures à T_c sont équivalentes par rapport à une transition de spin ou s'il y a une des deux conformations qui est plus proche d'une transition. Les résultats des calculs des gaps HS-LS avec les fonctionnelles hybrides montrent que le gap de la structure avec C21A est plus petit que celui avec C21B, avec 5 kJ/mol de différence (Tableau II.1). La différence relative entre les deux gaps peut paraître surprenante, mais il ne faut pas oublier que le changement dans la position du carbone C21 engendre des changements dans les positions des hydrogènes portés par ce carbone et aussi des changements dans les positions des hydrogènes des carbones voisins i.e. C20 et C22, voire l'hydrogène de l'atome d'azote secondaire N2. En tout, les coordonnées d'un carbone et de sept hydrogènes sont altérées par ce désordre.

En principe, pour que le désordre dans la position de C21 et des hydrogènes environnants puisse influencer le gap HS-LS, il faut que ce désordre agisse sur les électrons d du métal. Le carbone C21 est situé dans la deuxième sphère de coordination du fer, son action sur le fer devrait passer d'abord par les azotes N1 et N2 du métallocycle désordonné. Pour cela nous avons regardé les charges de Mulliken des atomes d'azote N1-N6 et en particulier celles des azotes appartenant au métallocycle désordonné. L'analyse des charges du cœur $[\text{FeN}_6]$ ne montre pas de changements significatifs dans les charges des atomes N1 et N3-N6, en fonction de la position du carbone C21. Par contre, la charge Mulliken de l'atome N2 à l'état excité LS est égale à -0.640 et $-0.547 e^-$ dans les conformations A et B, respectivement. Cette augmentation de charge de l'azote N2, quand le carbone C21 est dans la position A, révèle l'augmentation du champ cristallin avec la conformation A. Un champ cristallin légèrement plus important favorise l'état LS. Bien que le cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ soit à l'état haut spin dans les conformations A et B, sa tendance à devenir bas spin est probablement plus élevée quand il est dans la conformation A.

La comparaison des niveaux énergétiques des deux conformations A et B à l'état HS montre une différence d'énergie d'environ 270 kJ/mol. Avec un rapport de population de 0.5:0.5 des deux conformations A et B observé à la température ambiante, les deux énergies doivent être comparables. Nous avons effectué les calculs précédents sur les coor-

données expérimentales sans aucune modification. La détermination précise des coordonnées des atomes d'hydrogène à partir de la cristallographie rayons-X est connue pour être assez difficile¹⁵. C'est pourquoi, nous avons décidé d'effectuer pour les deux conformations A et B l'optimisation des positions de tous les hydrogènes appartenant au métallocycle désordonné. Cette optimisation a été réalisée avec des calculs ADF. Ensuite, le complexe avec les géométries 'partiellement' optimisées a été recalculé dans les deux états de spin avec Gaussian¹⁶. Les nouveaux calculs ont donné des énergies proches pour le HS (A) et HS (B), différant seulement par 8.4 kJ/mol avec une préférence pour la conformation A. Les valeurs des gaps HS-LS des deux conformations sont maintenant 40.3 et 41.9 kJ/mol pour les conformations A et B, respectivement. Ces résultats obtenus après l'optimisation des hydrogènes confirment ceux d'avant, à 293 K la conformation A est toujours plus proche d'une transition que la conformation B. Il est difficile de juger si les valeurs des gaps obtenus avant l'optimisation des hydrogènes sont les meilleurs ou pas. Les positions des hydrogènes, obtenues par la cristallographie rayons-X, dépendent du réseau cristallin. Les positions des contre ions, des complexes environnants peuvent influencer la position de chaque hydrogène. Les structures expérimentales portent en quelque sorte la signature du réseau cristallin, mais les cristallographes mentionnent l'incertitude sur les coordonnées des hydrogènes, fournies par leurs appareils. D'autre part, l'optimisation des coordonnées des hydrogènes avec les calculs théoriques, sur la molécule dans un vide, situe chaque hydrogène de façon à minimiser l'énergie de la molécule seule, sans prendre en compte les interactions avec les autres molécules dans le cristal. De ce point de vue, l'optimisation des positions des hydrogènes efface une partie de l'empreinte de l'environnement sur la molécule. Heureusement, la comparaison des gaps calculés avant et après l'optimisation des hydrogènes aboutit à la même conclusion.

Tous les calculs présentés ci-dessus, concernent les structures expérimentales observées à 293 K. Les structures rayons-X du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$, désordonnées

¹⁵ La distance H-C est souvent sous-estimée avec la cristallographie rayons-X parce que la densité électronique sur le carbone, étant beaucoup plus importante que celle de l'hydrogène, couvre en quelque sorte la densité électronique des hydrogènes. Actuellement, les cristallographes utilisent un dipôle (jadis c'était une sphère) pour modéliser la densité des hydrogènes, ce qui se révèle être plus réaliste pour la localisation de ces petits atomes.

¹⁶ Nous sommes revenu au logiciel Gaussian pour le calcul des gaps, parce que les fonctionnelles hybrides n'ont pas été encore installées dans la version ADF2002, que nous avons utilisée à l'époque.

avec un rapport de population des conformations A et B¹⁷ de 0.7:0.3 respectivement à 183 K, sont également disponibles. Cela nous a permis de calculer les gaps correspondant aux structures désordonnées à 183 K pour comparer les résultats. La fonctionnelle B3LYP donne des gaps négatifs aux deux conformations avec 21.3 et 24.0 kJ/mol pour les conformations A et B, respectivement, avec une préférence pour la conformation A. L'état HS de la conformation A est de 4.5 kJ/mol plus stable que celui de la conformation B. D'après ces résultats, nous pouvons constater la diminution des deux gaps correspondant aux conformations A et B par rapport aux gaps calculés sur les structures de 293 K. Cette diminution signale l'approche du complexe de la transition de spin à 183 K. Ensuite, nous trouvons que la conformation A est toujours celle qui est plus proche de la transition de spin, ce qui confirme les conclusions précédentes. On peut conclure donc que la conformation A est favorisée énergétiquement et elle est plus proche d'une transition de spin. Mais on doit tout de même noter que la différence entre les deux gaps est très petite étant dans les limites d'erreur des calculs DFT !

Le calcul du gap HS-LS de la structure expérimentale du complexe cationique, observée à 123 K, donne un gap positif (+ 51.1 kJ/mol, B3LYP). Cette valeur est qualitativement correcte parce que les données expérimentales montrent que ce complexe est à bas spin à 123 K.

II.2.3.2 L'origine du désordre à haute température

L'existence de deux conformations du ligand à l'état HS peut provenir de la présence de deux minima sur la surface d'énergie potentielle de la molécule. Sinon, cela signifierait que les structures désordonnées sont deux géométries, autour d'un seul minimum, différentes à causes du réseau cristallin (désordre des contre ions, positions des molécules environnantes). Nous voulions, à travers des calculs moléculaires, effectuer l'optimisation des structures des deux conformations du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ afin d'élucider si l'origine du désordre est intrinsèque à la molécule, dans ce cas on obtient deux minima, ou s'il est induit par le réseau cristallin. Les structures expérimentales, des conformations A et B, ont été prises comme points de départ dans les procédures d'optimisation. Dans les deux cas, les calculs ont convergé vers la même géométrie. Le métallocycle à six membres for-

¹⁷ Structure A avec C21 dans la position A et structure B avec le C21 dans la position B.

mé par le ligand DAPP manifeste dans la structure optimisée une conformation demi-bâteau avec le C21 en dessous de son métallocycle (Figure II.9).

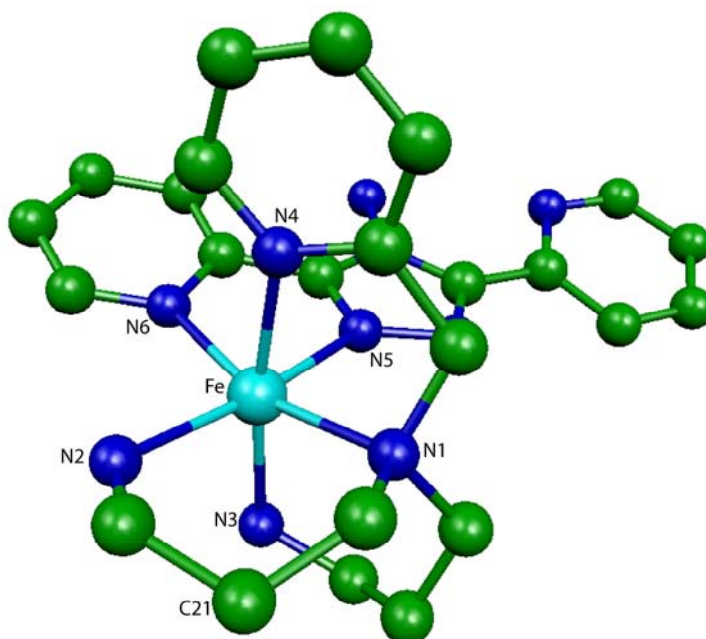


Figure II.9 : Structure optimisée du complexe $[Fe(DAPP)(abpt)]^{2+}$ à l'état haut spin.

Cette procédure d'optimisation a été répétée plusieurs fois en changeant légèrement à chaque fois le point de départ, toutes les optimisations ont convergé vers la conformation B. La structure optimisée est en accord structural avec la structure expérimentale. La comparaison des structures expérimentales et optimisée est donnée en détail dans l'article (Article 1, page 143 : 2^{ème} paragraphe de *results and discussion* + tableau). L'optimisation de la structure observée à 123 K converge vers une structure avec le carbone C21 en dessus de son métallocycle. La différence d'énergies électroniques entre les deux minima obtenus à HS et LS est d'une dizaine de kJ/mol, le minimum de l'état LS est situé en dessous de celui de l'état HS. On peut donc conclure que la conformation A, qui est apparue à HS, est probablement induite par le réseau cristallin et qu'elle est plus proche d'une transition de spin.

Dans cette analyse sur l'origine du désordre structural, nous n'avons pas d'éléments expérimentaux pour comparer avec la théorie. Nos seuls éléments d'analyse sont les résultats des calculs d'optimisation. Quelqu'un peut se demander si on peut se fier aux calculs DFT jusqu'à ce degré ? Ce n'est, à présent, qu'une prédiction et dans nos répétitions des optimisations des deux conformations A et B avec différents points de départ, nous cher-

chions à avoir plus d'éléments sur l'origine du désordre. Mais la répétition du même résultat nous a amené à la conclusion que le désordre n'est pas intrinsèque à la molécule.

Finalement nous voulons évoquer le rôle des contre ions (ClO_4^-) qui n'a pas du tout été pris en compte durant nos études et analyses. A chaque complexe de fer est attribué deux contre ions. Les contre ions sont désordonnés à la température ambiante. Si nous regardons la structure cristalline, nous allons trouver que chaque complexe est entouré par environ dix contre ions avec une distance Cl-Fe inférieure à 5 Å, chacun des contre ions est désordonné en deux positions ce qui fait vingt ClO_4^- à prendre en compte. Le complexe cationique comporte à lui seul autour de 300 e^- et un contre ion comporte 82 e^- . Il est clair que la prise en compte de dix contre ions, même dans un calcul DFT, est très coûteuse en termes de temps. Cela a été vérifié par nos tests. Des essais de substitution des contre ions par leurs charges dans le contexte de simulation de la coopérativité au sein du cristal seront présentés dans le paragraphe (II.2.3.5.2, page 74).

II.2.3.3 Décalage des fréquences vibrationnelles

Comme il a été détaillé dans l'Encart 4 page 46, dans les composés à TS à bases de fer(II), la liaison Fe-ligand est plus forte à l'état bas spin qu'à l'état haut spin. Par conséquent, les fréquences vibrationnelles Fe-ligand sont plus élevées à l'état LS par rapport à l'état HS. L'intérêt des calculs théoriques est l'attribution de modes vibrationnels aux fréquences vibrationnelles mesurables avec des simples spectres infrarouge. En plus, le calcul des fréquences est un véritable test de convergence sur les structures optimisées. L'obtention de fréquences positives (surtout les basses fréquences) est une confirmation de la convergence, de la procédure d'optimisation, sur un minimum absolu. Dans ce contexte, les fréquences vibrationnelles du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ ont été calculées sur les structures optimisées via l'approximation harmonique. Ici nous avons un système comportant $(3N - 6) = 196$ modes normaux de vibrations.

Les formes des vibrations dans la sphère de coordination $[\text{FeN}_6]$ ainsi que leurs fréquences vibrationnelles aux états de spin LS et HS sont présentées dans le Tableau II.2 page 70. Nos résultats reproduisent l'effet connu de la diminution des fréquences de vibrations à l'état HS. Cette diminution est autour de 30% dans notre cas. Les fréquences de vibrations de la première sphère de coordination du fer sont entre 50 et 400 cm^{-1} . Comme le cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ n'est pas de symétrie octaédrique, les modes de vibrations obtenus ne forment pas une base du groupe de symétrie O_h . Les modes de vibrations Fe-N

sont asymétriques. Nous présentons ici uniquement les vibrations dans la première sphère de coordination¹⁸. Ces modes ne sont pas purement Fe-N, mais ils sont formés de combinaison des modes de vibration Fe-N avec ceux des ligands des sphères de coordination plus éloignées du fer.

La sélection des paires de modes vibrationnels des états LS et HS est une tâche assez compliquée. Les structures optimisées LS et HS du cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ ne possèdent pas de symétrie, et en plus, ces structures diffèrent par l'arrangement de leurs atomes. En particulier, dans la structure optimisée à l'état bas spin le carbone C21 est en dessus de son métallocycle, alors qu'il est en dessous de son métallocycle dans la structure optimisée à HS (comme dans la position C21B Figure II.8, page 57). Par conséquent, la composition des modes vibrationnels sur les positions des atomes est différente pour chaque état. En un mot, le champ de force est différent dans les deux états de spin.

Certains chercheurs en chimie théorique sélectionnent les modes vibrationnels de la molécule à bas spin qui ressemble à ceux de haut spin afin de comparer leurs fréquences. La procédure de sélection se faisait à l'aide de logiciels comme MOLDEN ou MOLEKEL. On sélectionnait, à l'œil nu et d'une façon approximative, les modes vibrationnels qui paraissent semblables.

Afin d'identifier le mode vibrationnel de la molécule à haut spin qui correspond à un mode vibrationnel de la molécule à bas spin, nous avons suivi une procédure spéciale [123]. Puisque les fonctions propres de vibrations sont décomposées sur les coordonnées de tous les atomes d'une molécule à un état de spin donné, le calcul du recouvrement entre les fonctions propres de vibrations à LS et HS devrait nous permettre de sélectionner les paires de modes vibrationnels. Deux fonctions propres sont considérées 'analogues' quand elles correspondent au maximum de recouvrement. En effet, une vibration normale Q de la molécule à l'état LS est décomposée sur les déplacements des noyaux q de cette molécule comme suit :

$$Q_i^{LS} = \sum_j c_{ij}^{\alpha} q_j^{\alpha} \quad (\text{II.1})$$

Similairement une fonction propre de vibration de la molécule à HS est donnée :

¹⁸ Les changements de ces fréquences sont les plus spectaculaires.

$$Q_i^{HS} = \sum_{\substack{\beta=x,y,z \\ m}} c_{lm}^{\beta} q_m^{\beta} \quad (\text{II.2})$$

Puisque les fonctions propres sont normées à l'unité, leur recouvrement correspond à :

$$\langle Q_i^{LS} | Q_i^{HS} \rangle = \sum_{\substack{\alpha=x,y,z \\ \beta=x,y,z \\ j,m}} c_{ij}^{\alpha} c_{lm}^{\beta} \delta_{\alpha\beta} \delta_{jm} = \sum_{\substack{\alpha=x,y,z \\ j}} c_{ij}^{\alpha} c_{lj}^{\alpha} \quad (\text{II.3})$$

où $\delta_{\alpha\beta} = 1$ quand $\alpha = \beta$ et $\delta_{\alpha\beta} = 0$ dans le cas inverse, idem pour δ_{jm} .

Nous avons calculé les recouvrements entre chaque mode normal de vibration de l'état LS et tous les modes de l'état HS. Dans notre cas, la valeur maximale du recouvrement est autour de 0.3. Cette valeur est assez faible parce que les deux états de spin que nous traitons ici diffèrent, en plus des toutes les différences géométriques dues à la transition de spin, par la position du C21.

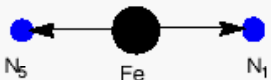
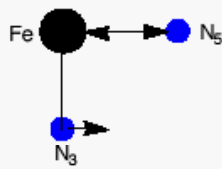
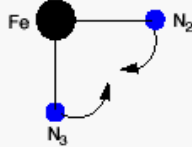
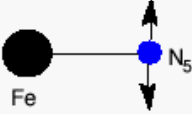
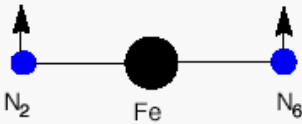
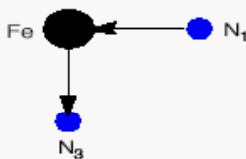
Mode vibrationnel	Fréquences LS (cm ⁻¹)	Fréquences HS (cm ⁻¹)
	145.9	98.5
	129.5	100.0
	198.1	162.9
	271.4	192.0
	236.2	215.2
	236.2	221.6
	387.9	242.9
	523.3	360.1
	387.9	343.7

Tableau II.2 : Fréquences de quelques modes vibrationnels dans la première sphère de coordination du complexe $[Fe(DAPP)(abpt)]^{2+}$ aux états LS et HS.

II.2.3.4 Différence d'entropie

Les fréquences calculées peuvent être utilisées directement pour estimer le changement d'entropie associé à une transition de spin. Nous avons calculé la différence de l'entropie vibrationnelle en appliquant les équations I.24 et I.25 (page 48) aux deux températures critiques (descendante (171 K) et ascendante (181 K)), du composé $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$. Après l'ajout de la différence d'entropie électronique, nous avons obtenu les valeurs suivantes de ΔS de 47.4 et 48.4 J/(mol.K), aux deux températures de transition, respectivement. (Voir l'Encart 4 page 46 pour plus de détails).

La contribution à l'entropie vibrationnelle provient majoritairement des modes mous de vibrations. Le tableau suivant montre l'évolution des valeurs entropiques en fonctions des fréquences, dans les états LS et HS.

LS			HS	
N° mode	Freq (cm^{-1})	S_{vib} j/(mol.K)	Freq (cm^{-1})	S_{vib} j/(mol.K)
2	30.2	2.37	27.9	2.45
3	48.7	1.89	41.2	2.08
4	55.7	1.76	52.0	1.83
5	59.9	1.69	60.8	1.81
6	69.8	1.54	72.5	1.68
64	807.0	0.0	795.5	0.0
65	820.0	0.0	806.5	0.0
66	824.6	0.0	829.2	0.0

Tableau II.3 : Valeurs de S_{vib} correspondant aux différents modes vibrationnels à LS et HS. Ce sont les modes mous de vibration qui contribuent essentiellement à l'entropie vibrationnelle.

Pratiquement, la première cinquantaine de modes contribuent à l'entropie vibrationnelle. Les modes durs de vibration ont une contribution relativement négligeable dans l'entropie de vibration. Remarquons aussi que la valeur de S_{vib} est toujours plus importante à l'état HS. Ceci reflète la plus grande flexibilité moléculaire à cet état causé, essentiellement, par l'affaiblissement des liaisons Fe-ligand.

Les valeurs de la différence d'entropies vibrationnelles et électroniques, que nous avons obtenues par les calculs DFT, représentent environ 70 % de la valeur expérimentale. Probablement l'origine de ce décalage est la non prise en compte des vibrations intermoléculaires, surtout dans le traitement de notre système assez particulier qui présente un désordre à haute température. Une autre source probable d'erreurs dans nos calculs est l'utilisation de l'approximation harmonique pour le calcul des fréquences. Cette approximation est connue pour ses erreurs dans l'estimation des fréquences. Une amélioration de la qualité des calculs passera par le calcul des fréquences anharmoniques. Mais, un calcul de fréquences anharmoniques sur une molécule de la taille de celle étudiée ici n'est pas raisonnable à cause du temps de calcul qui sera très long. Finalement, nous devons signaler que l'équation (I.24, page 48), issue de la physique statistique, que nous utilisons pour le calcul de l'entropie, a été approximée sur la base des gaz parfaits. Elle n'est pas particulièrement adaptée à nos molécules. Malgré cela, cette équation est utilisée par beaucoup d'équipes de recherches (dont nous) pour le calcul des grandeurs thermodynamiques des composés à TS dans l'espoir de trouver la tendance correcte de ces grandeurs en fonction de l'état de spin des complexes.

II.2.3.5 Tentative de simulation de la coopérativité par un champ Madelung

L'effet de la coopérativité est comme l'effet domino. L'affinité d'un complexe à transiter augmente quand un ou plusieurs de ses voisins transitent. D'où nous avons eu l'idée de tenter avec les calculs DFT de prendre en compte (simuler) la transition de spin des complexes voisins d'un complexe à TS pour voir l'effet que ça peut provoquer sur son gap énergétique.

L'hypothèse de cette simulation est la suivante : un complexe à l'état LS entouré par des complexes à l'état LS va avoir un gap vertical positif d'une valeur donnée. Si on entoure ce même complexe LS par des complexes à l'état HS, ce qui simule la transition de spin au niveau des complexes voisins, on s'attend théoriquement à ce que le gap de ce complexe (LS) diminue signalant ainsi que ce dernier est plus proche d'une transition. Le but du jeu est donc de quantifier cette diminution relative du gap.

Techniquement il est très difficile en termes de temps de calcul de représenter tous les électrons des complexes impliqués dans cette simulation par des bases d'orbitales atomiques. Alternativement nous nous sommes proposés d'entourer un complexe à l'état LS,

dont les électrons sont représentés par des bases d'orbitales atomiques, par des charges ponctuelles représentant les atomes des complexes voisins, à l'état LS puis à l'état HS. Dans le paragraphe suivant, nous expliquerons la possibilité de distinction entre les charges de complexe à LS et à HS.

II.2.3.5.1 Changement des charges atomiques lors d'une transition

À l'état LS, les six électrons de valences occupent les orbitales t_{2g} qui sont majoritairement composées des orbitales atomiques du fer, par conséquent la charge effective du fer, qui est positive, est basse. Par contre à l'état HS, deux électrons vont quitter les orbitales t_{2g} pour occuper les orbitales e_g qui sont composées d'une combinaison des orbitales atomiques du Fe et des orbitales des atomes des ligands (essentiellement les atomes de la première sphère de coordination) ce qui rend ces deux électrons d, initialement centrés sur le fer, partagés entre le métal et les ligands. La charge positive sur le métal est alors plus élevée et les charges négatives des atomes de la première sphère de coordination plus élevées.

Cette analogie peut paraître contradictoire avec la théorie de champ cristallin qui montre que les charges négatives des ligands sont plus fortes à LS. Or ceci est vrai quand on compare les charges des ligands, dans le même état de spin, des structures LS et HS, mais ici on parle des charges de l'état LS calculées sur une structure LS et les charges de l'état HS calculées sur une structure HS, ce qui est différent.

Le tableau suivant montre les charges de Mulliken, issues des calculs B3LYP sur le cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$, du Fe et des six atomes d'azote de la première sphère de coordination aux états LS et HS. Nous signalons que les charges des atomes situés au-delà de la première sphère de coordination ne changent pratiquement pas en fonction de l'état de spin du complexe.

	LS	HS
Fe	0.318	0.595
N1	-0.228	-0.236
N2	-0.599	-0.653
N3	-0.605	-0.654
N4	-0.199	-0.245
N5	-0.191	-0.191
N6	-0.235	-0.276

Tableau II.4 : Charges de Mulliken de l'atome de fer et des six atomes d'azote, du coeur $[FeN_6]$, aux états LS et HS.

Un état de spin peut être identifié ou reconnu directement en regardant les charges au niveau des atomes du pseudo-octaèdre $[FeN_6]$. Le remplacement de tous les atomes d'un complexe à l'état LS par leurs charges, calculées par une procédure SCF à l'état LS, donne une répartition de charge LS. Nous allons appeler cette répartition de charge CLS afin de faciliter sa désignation. Dans la CLS on a une structure de LS. Les distances moyennes Fe-N sont autour de 2.0 Å. A la place de chaque atome il y a la valeur de sa charge : 0.318 pour le Fer, -0.228 pour N1 etc. jusqu'à remplacer tous les atomes par les valeurs de leurs charges. Si nous faisons la même chose pour le complexe à HS nous obtenons CHS où les valeurs des charges de tous les atomes, calculées à HS, occupent leurs positions dans une structure HS.

II.2.3.5.2 Effets des charges LS et charges HS sur un complexe à TS

Dans le contexte d'entourer un complexe à l'état LS par des charges simulant une transition de spin au niveau des complexes voisins, les meilleurs emplacements des charges sont sur les positions de leurs atomes dans le cristal observées expérimentalement. Dans le cadre de l'application de cette stratégie sur le composé à TS $[Fe(DAPP)(abpt)](ClO_4)_2$, trois cas peuvent exister :

- Entourer le complexe central par des CLS en gardant les positions des CLS comme dans le cristal observé à 123 K.
- Entourer le complexe central par des CHS occupant les places de complexes environnants comme dans le cristal à 123 K.

-
- iii. Entourer le complexe central par des CHS occupant les places des complexes environnants comme dans le cristal à 293 K.

Le premier cas représente le cas naturel du cristal à 123 K où le complexe à l'état LS est entouré par des complexes à l'état LS à basse température. Le deuxième cas représente la situation lorsque les molécules environnantes ont transité mais sans changer de place, en général la distance complexe-complexe dans un cristal augmente en augmentant la température¹⁹. Le troisième cas représente la situation où les complexes environnants ont transité et ils ont déjà occupé leurs emplacements comme dans le cristal à haute température.

Dans notre simulation de ces trois cas (i), (ii) et (iii), le complexe central a été entouré seulement par ses voisins les plus proches représentés par des points dans la Figure II.10²⁰, ce qui correspond en total à 16 complexes et 34 groupe ClO_4^- de façon à garder la neutralité du système. Les contre ions ont été eux aussi remplacés par des charges ponctuelles calculées à partir de leurs structures observées à basse et haute température. La structure expérimentale du contre ion change en fonction de la température, ces changements ont été pris en compte dans nos calculs.

¹⁹ Dans les composés cristallins à transition de spin, quand on augmente la température, il y a souvent augmentation de distance complexe-complexe dans le cristal selon deux axes et diminution de cette distance selon le troisième

²⁰ Les calculs effectués en présence de charges de Madelung ont été réalisés grâce au mot clé 'charge' dans GAUSSIAN.

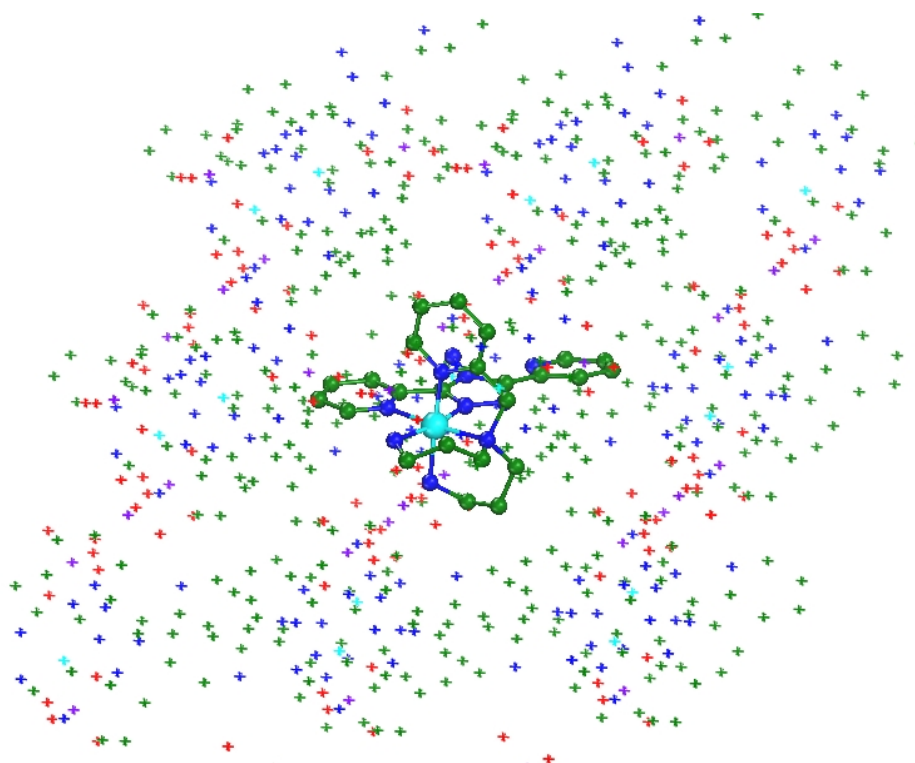


Figure II.10 : Le complexe $[Fe(DAPP)(abpt)]^{2+}$ en ball-and-stick entouré par des charges ponctuelles représentant l'environnement cristallin.

Nous avons calculé le gap HS-LS du complexe central considéré, rappelons le, à l'état LS ($\Delta E > 0$) dans chacun des cas (i), (ii) et (iii). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. Les petites cercles représentent un complexe LS et les grands cercles représentent des complexes à HS.

	Charges	QM	Charges	ΔE (kJ/mol)
(i)				84.57
(ii)				84.38
(iii)				84.22

Tableau II.5 : Valeurs du gap HS-LS du complexe à l'état LS en fonction des valeurs et des

positions des charges représentant l'environnement cristallin²¹.

La valeur du gap HS-LS diminue en allant de (i) à (iii), mais cette diminution n'est pas significative (autour de 0.4 %). Ce résultat nous montre que la prise en compte des interactions électrostatiques n'est pas suffisante pour décrire la coopérativité, dans le cas du complexe étudié ici, d'une façon complète et quantitative. Une approche qui prend en compte les interactions de spin et des moments dipolaires entre les complexes pourra être plus intéressante. Un traitement QM/MM devrait aussi être plus efficace.

²¹ La colonne du milieu est juste illustrative, elle illustre les trois cas considérés au niveau de trois complexes où seulement le complexe du milieu est traité par QM

II.2.4 Conclusions

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'études théoriques (DFT) appliquées sur des systèmes expérimentaux. Si l'expérience donne des propriétés qui relèvent de l'ordre collectif, comme c'est le cas pour les composés solides à TS, les calculs théoriques sont capables de constater ce qui se passe au niveau d'une molécule isolée, en particulier quand plusieurs conformations géométriques d'une même molécule cohabitent dans un cristal.

Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs de chimie quantique sur le cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ dans un vide. Ces calculs montrent que les deux conformations structurales désordonnées à haut spin du cation ne sont pas équivalentes vis-à-vis d'une transition de spin. Les calculs d'optimisation, des deux conformations observées à hautes températures, montrent que l'origine du désordre dans le complexe cationique n'est pas intrinsèque au complexe et qu'il peut être induit par le réseau cristallin. Nous avons élaboré un moyen numérique pour la sélection des paires de modes vibrationnels 'analogues' dans les états bas spin et haut spin. Ce moyen consiste à calculer les projections de chaque mode de vibration de l'état LS sur tous les modes de l'état HS, les paires de modes sont ceux qui correspondent à la projection maximale.

Ensuite nous avons tenté de simuler l'effet de l'environnement cristallin en remplaçant les atomes des molécules qui entourent le complexe cationique par des charges ponctuelles. Cette tentative, qui avait pour but de rendre compte de la coopérativité avec des charges de Madelung, n'a pas donné de résultats satisfaisants.

II.3 Transition de spin en deux étapes

Nous avons présenté, dans la section précédente, les effets du phénomène d'ordre-désordre sur les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$. Dans cette section, nous présenterons les résultats de nos investigations sur les effets du phénomène d'ordre-désordre sur le composé à TS $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$. L'ordre-désordre dans ce composé engendre une transition de spin en deux étapes. Avant de parler des propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$, nous présenterons d'abord quelques exemples de transitions en deux étapes de complexes à base de fer(II)²² qu'on peut trouver dans la littérature.

II.3.1 Transition de spin en deux étapes des composés de Fe(II)

Une transition de spin en deux étapes est caractérisée par trois plateaux. D'après la courbe de susceptibilité magnétique, le plateau de haute température correspond à 100% de molécules haut spin dans le cristal. Le plateau intermédiaire correspond à 50% de molécules à haut spin et 50 % à bas spin. Le plateau de basse température correspond donc à 100% de bas spin. Les composés à transition de spin sont caractérisés par deux températures critiques délimitant le plateau intermédiaire avec $T_{c1} > T_{c2}$.

Le composé à TS $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10))]$ ($5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10) = 1,10\text{-bis}(5\text{-nitrosaicylaldehyde})\text{-}1,4,7,10\text{-tetra-aza-decane-O,O',N,N',N'',N'''}\text{'}$) présente une transition de spin en deux étapes [124] avec $T_{c1} = 171\text{ K}$ et $T_{c2} = 136\text{ K}$. Les mesures cristallographiques à trois températures, correspondant aux trois plateaux de ce composé, montrent un changement du groupe de symétrie d'espace de ce composé. La symétrie d'espace varie de $P1$ (103 K) à $P2$ (153 K) à $P2/c$ (298 K). Le nombre de molécule par maille $Z = 2$ est le même à ces trois températures. L'achèvement d'une transition en deux étapes dans ce composé est attribué à la transition de phase structurale qui accompagne la transition de spin.

Une étude récente [125] (cristallographie rayons-X) de la structure du complexe $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ montre que ce complexe effectue une transition de spin en deux éta-

²² On peut trouver, bien sûr, dans la littérature des composés à transition de spin en deux étapes qui ne sont pas à base de fer(II) (H. Imoto, A. Simon, Inorg. Chem. (1982) 21, 308), mais ici nous ne nous intéressons pas spécialement à ces composés.

pes avec $T_{c1} = 122$ K et $T_{c2} = 114$ K. A température supérieure à T_{c1} l'unité asymétrique de la structure cristalline comprend une paire d'ions de chlorure, une molécule d'éthanol, et un complexe de fer(II). Ce dernier est essentiellement à l'état haut spin. La cellule unité double de taille entre T_{c1} et T_{c2} ; La superstructure résultante contient quatre ions Cl^- , deux molécules EtOH, et deux complexes de fer différents : l'un est plutôt HS et l'autre est plutôt LS (Figure II.11).

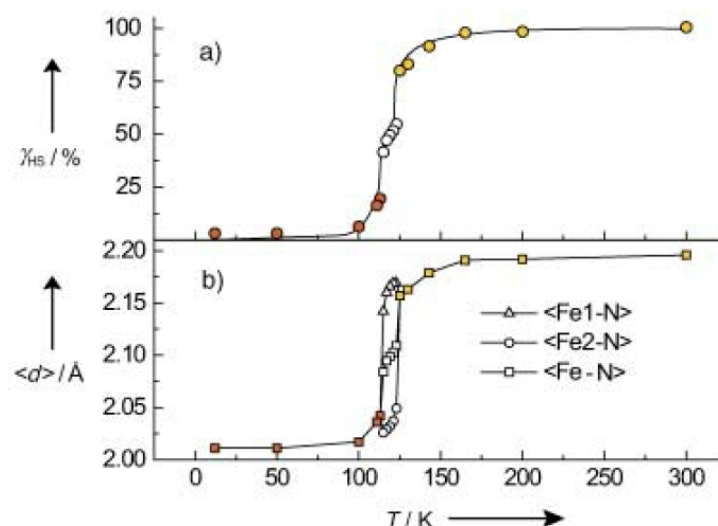


Figure II.11 : a) Fraction molaire de HS en fonction de la température du composé $[Fe(2-pic)_3]Cl_2.EtOH$. b) Moyenne de longueur de liaison Fe-N ($\square$) en fonction de la température.

La troisième phase apparaît à température inférieure à T_{c2} , sa structure comprend de nouveau un seul complexe de fer, essentiellement à l'état LS cette fois-ci. Les deux transitions de phases sont du type ordre-désordre. Le composé à transition de spin $[Fe(bpp)_2](NCS)_2.H_2O$ (bpp = bis(2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine)) effectue une transition de spin en deux étapes [126] avec deux larges hystérésis. La transition de spin en deux étapes de ce composé a été également attribuée à la transition de phase²³.

Après les quelques exemples de transition de spin en deux étapes dues à une transition de phase, nous allons citer ici d'autres exemples sur la TS en deux étapes, mais qui est causée par l'existence de sites inéquivalents de fer(II).

²³ Une autre particularité de ce composé est la disparition de la transition de spin en deux étapes après plusieurs usages du composé, et sa réapparition si l'échantillon est gardé à la température ambiante pendant 24 heures. Nous n'allons pas développer ici le polymorphisme de ce complexe, bien que très intéressant, nous évoquons uniquement sa transition en deux étapes.

Le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ (btr = tris(4,4'-bis-1,2,4-triazole)) effectue une transition de spin en deux étapes[127]. L'étape effectuée à haute température est graduelle et elle est centrée à 222 K (Figure II.12).

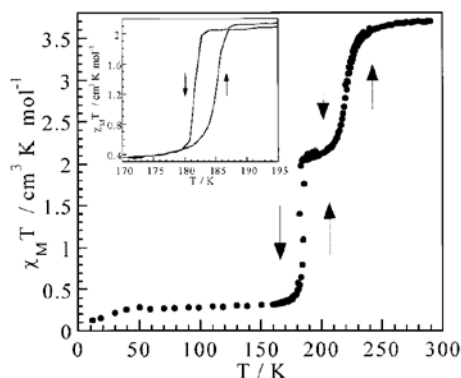


Figure II.12 : La courbe de susceptibilité magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ en fonction de la température. Le petit carré dedans montre l'hystérésis en format agrandi.

L'étape de basse température s'effectue autour de 184 K et elle est accompagnée d'une hystérésis étroite, de 3 K de largeur. Il a été montré l'existence de deux sites de Fe^{2+} , noté Fe1 et Fe2, au sein de ce composé. A 260 K, les deux sites sont HS. A 190 K, le Fe1 reste à haut spin alors que le Fe2 est bas spin. Finalement, à 150 K, les deux sites Fe1 et Fe2 sont LS. A ces trois températures, le groupe d'espace du composé est le R3 et le nombre de complexe de fer par maille est $Z = 6$. La transition de spin en deux étapes est associée à la présence de deux sites de fer légèrement différents (Figure II.13) qui transitent à différentes températures.

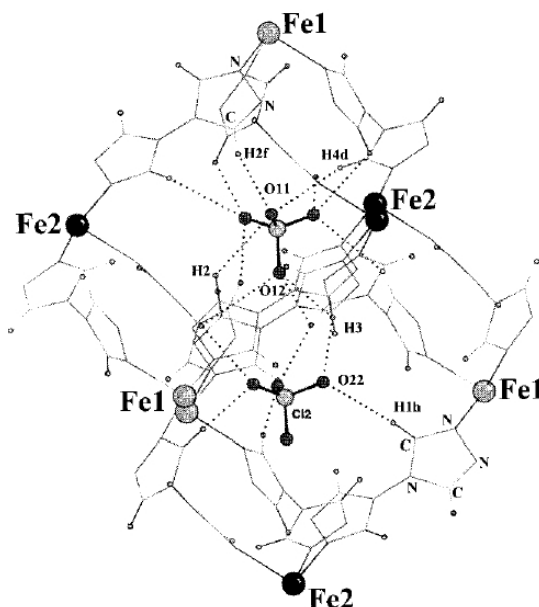


Figure II.13 : Vue des liaisons hydrogène entre les anions perchlorate et les cycles triazole

dans le composé $[Fe(btr)_3](ClO_4)_2$. A noter que les molécules de contre ions réagissent différemment avec les deux sites de fer.

Récemment, la synthèse d'une série de composés à TS de formule générale : $[Fe(teec)_6](X)_2$ (teec = 1-(2-chloroethyl)-tetrazole, $X = BF_4, ClO_4, PF_6$) montre que les transitions de spin de ces trois composés²⁴ se réalisent en deux étapes [128]. Similairement au cas précédent, la transition de spin en deux étapes dans ce composé a été attribuée à l'existence de deux sites de fer non équivalents. Dans la littérature des composés à TS de fer(II), on peut trouver d'autres composés qui effectuent une transition de spin en deux étapes par transition de phase [129] ou grâce à l'existence de sites de fer inéquivalents [130, 131, 132]. Des études théoriques [133] par des méthodes comme *Ising* [134, 135] et Monte Carlo [136] ont été effectués sur certains de ces composés et reproduisent les comportements magnétiques obtenus.

Les composés binucléaires à base de Fe(II) sont connus pour effectuer, eux aussi, des transitions de spin en deux étapes grâce à la stabilisation de l'état de spin intermédiaire LS-HS. Nous décrirons en détail les composés binucléaires de fer(II) dans le dernier chapitre.

II.3.2 Ordre-désordre et transition en deux étapes du composé $[Fe(Hpy-DAPP)](BF_4)_2$

Le complexe cationique du composé à TS $[Fe(Hpy-DAPP)](BF_4)_2$ est formé, en plus de l'ion Fe(II), d'un seul ligand hexadenté Hpy-DAPP. Les mesures magnétochimiques et la spectroscopie Mössbauer sur ce complexe montrent que ce composé effectue une transition de spin en deux étapes séparées par un point d'inflexion à environ 130 K, température à laquelle 50 % des complexes effectuent une transition de spin²⁵. L'étape réalisée à haute température, et qui est centrée à 181 K, est continue. La deuxième étape, réalisée à basse température, montre une hystérésis caractérisée par deux températures de transition $T_{c\downarrow} = 119$ K et $T_{c\uparrow} = 123$ K.

²⁴ Deux composés ont été obtenus pour $X = ClO_4$, par cristallisation et par précipitation. Le composé désigné ici est le composé cristallin de ClO_4 .

²⁵ Les détails des résultats expérimentaux se trouvent dans l'article 3 page 145.

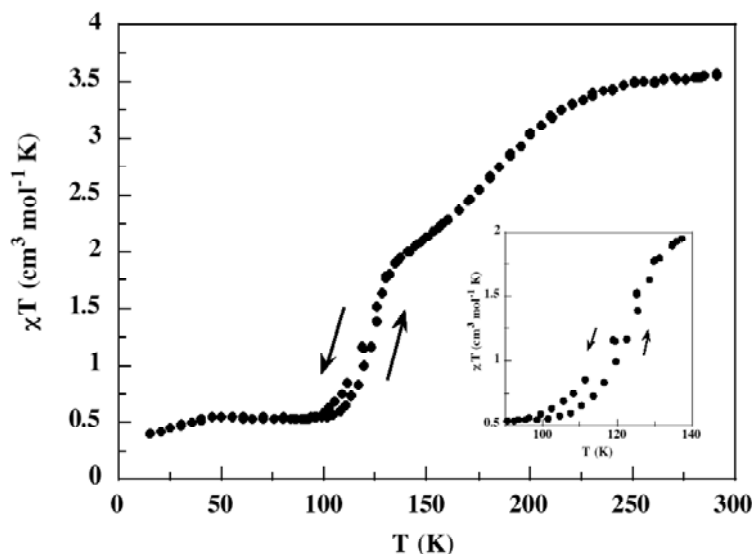


Figure II.14 : Variation thermique de χT du composé $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$. (Abscisse : χT ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$), ordonnée : T (K)).

La structure cristallographique de ce complexe comprend un seul site Fe(II) dans toute la gamme de température 0 - 300 K. Le groupe de symétrie d'espace $P2_1/c$ est le même aussi dans cette gamme de température. La structure rayons-X du complexe a été déterminée à trois températures : 298 K, 90 K et au point d'inflexion 130 K où $\chi_m T$ (130 K) $\approx 1/2$ $\chi_m T$ (298 K). A la température ambiante, la particularité de la structure (HS) de ce complexe est le désordre dans la position de l'azote N3, appartenant à la première sphère de coordination du Fe(II), en deux positions N3A et N3B (Figure II.15). A 130 K, un désordre dans la position de l'azote N1 vient s'ajouter au désordre de N3. Ce nouveau désordre en deux positions N1A et N1B à la température d'inflexion est accompagné du désordre dans la position du carbone C9²⁶ (Figure II.16). A 90 K, le désordre des atomes N1, N3 et C9 disparaissent et le cation $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})]^{2+}$ adopte alors une seule conformation structurale à l'état LS.

Dans la littérature des composés mononucléaires de fer (II), la transition de spin en deux étapes est d'habitude associée à la transition de phase ou bien à l'existence de deux sites de fer non équivalents. La transition de spin du composé $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ n'est

²⁶ Les données expérimentales montrent l'existence du désordre au niveau du contre ion à 300 K, et que ce désordre disparaît à partir de 130 K. Les effets du désordre du contre ions ne seront pas pris en compte dans nos études théoriques pour les raisons que nous avons évoquées dans la première section de ce chapitre (II.2.3.2 dernier paragraphe, page 65).

pas associée à aucun de ces effets, par contre ce composé présente le phénomène d'ordre-désordre accompagnant la TS.

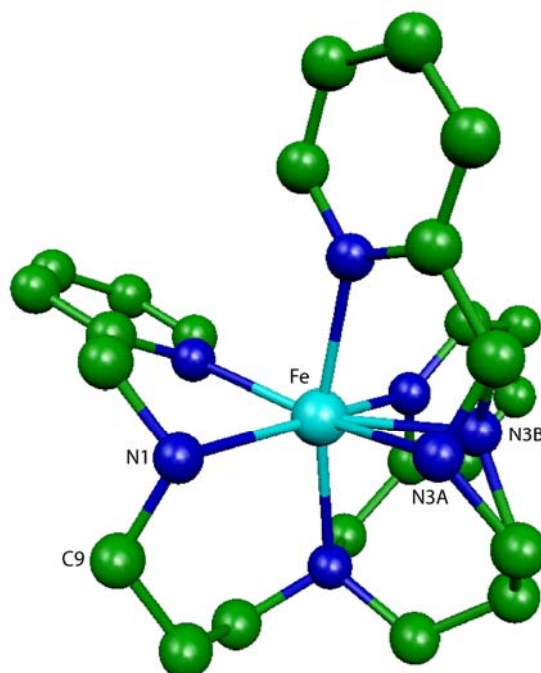


Figure II.15 : Structure du cation $[FeII(Hpy-DAPP)]^{2+}$ à 298 K.

La coexistence d'une transition de spin en deux étapes et du phénomène d'ordre-désordre au sein de ce composé nous a amené à nous poser les questions suivantes :

- i. Quel est l'effet du désordre structural sur les propriétés magnétiques du système?
- ii. Existe-t-il une conformation structurale qui provoque la transition?
- iii. Peut-on interpréter l'effet du désordre à partir des propriétés électroniques du système?

Nous avons abordé ces questions avec les méthodes de calculs quantiques DFT.

II.3.3 Détails des calculs

La stratégie suivie pour le traitement de ce complexe est la même que celle que nous avons développée dans la première section de ce chapitre (II.2.2, page 60).

Une optimisation préliminaire des positions de tous les atomes d'hydrogène, obtenues par la cristallographie rayons-X, a d'abord été effectuée. Des calculs *single-point*, sur les structures moléculaires fournies des données rayons-X à différentes températures, ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 2003. A chaque structure, les états HS et LS ont été considérés. Nous avons testé la fonctionnelle hybride PBE0 obtenue de la combinaison des

termes d'échange corrélation PBE avec et de l'échange exacte (25% de l'échange). Nous avons suivi les mêmes détails de calculs que ceux présentés dans la section précédente.

II.3.4 Résultats et discussions

Nous avons effectué des calculs *single-point* sur la structure moléculaire, obtenue à partir de la cristallographie rayons-X, à différentes températures. L'état fondamental LS a été obtenu pour la structure observée à 90 K, reproduisant ainsi correctement l'ordre des états pour cette structure avec un gap HS-LS positif de +33.2 kJ/mol. Puisque la structure moléculaire manifeste un désordre, comme il a été trouvé à 300 K et 130 K, les calculs ont été faits pour toutes les géométries observées. Pour cela, avec la structure à 300 K, les énergies des états HS et LS ont été calculées séparément pour chacune des géométries avec N3(A) et N3(B). Dans les deux cas, l'état HS est situé en dessous de l'état LS de la même géométrie. Le gap énergétique est de -115.5 kJ/mol et -121.2 kJ/mol pour les positions N3(A) et N3(B) respectivement. Ces deux valeurs assez similaires suggèrent que la géométrie avec N3(A) est légèrement plus proche de la TS.

Comme à 130 K le désordre a été observé pour deux atomes d'azote, et à priori nous n'avons pas de fondement presumant une corrélation entre les positions de N1 et N3, quatre géométries ont été considérées. Ces géométries correspondent aux combinaisons suivantes : N1(A)N3(A), N1(A)N3(B), N1(B)N3(A), et N1(B)N3(B). L'état fondamental HS a été obtenu pour les deux premières géométries avec des gaps d'énergies, par rapport à l'état excité LS, de 25.6 kJ/mol et 14.3 kJ/mol pour N1(A)N3(A) N1(A)N3(B), respectivement. L'ordre inverse des états de spin a été trouvé pour les géométries N1(B)N3(A) et N1(B)N3(B). L'état LS est stabilisé par 5.9 kJ/mol et 16.9 kJ/mol, respectivement.

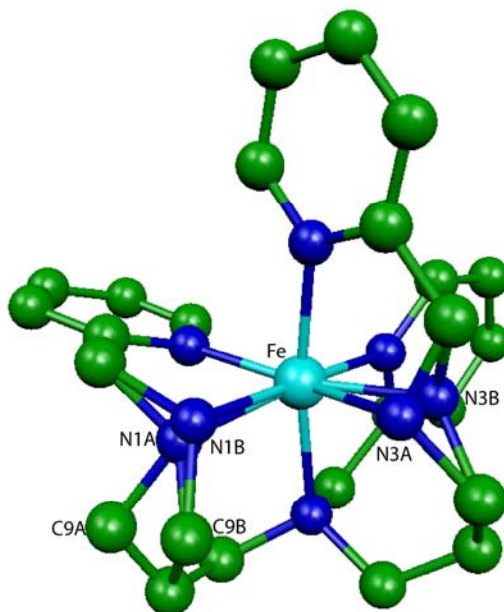


Figure II.16 : Structure du cation $[Fe^{II}(Hpy-DAPP)]^{2+}$ à 130 K.

Ces résultats montrent que quand l'azote N1 est dans la position A, quelle que soit la position de l'azote N3, l'état de spin du complexe est le HS. Et inversement quand l'azote N1 est dans la position B, indépendamment de la position de N3, l'état de spin est le LS. Ce qui montre que c'est le N1 qui contrôle l'état de spin du système. Cet effet a été démontré par l'analyse microscopique des orbitales moléculaires. Comme on peut le constater à partir des valeurs de gaps HS-LS, les structures correspondant aux gaps les plus élevés sont celles avec N1(A)N3(A) et N1(B)N3(B). En plus, l'analyse effectuée par les expérimentateurs des rayons de Van-Der-Waals des deux azotes désordonnés, dans les deux positions de chacun, suppose que les conformations les plus probables sont : N1(A)N3(A) et N1(B)N3(B). Pour cela, seules les orbitales de ces deux structures seront considérées dans cette analyse.

Toutes les orbitales du block d ont relativement les mêmes énergies pour N1(A)N3(A) et N1(B)N3(B), à l'exception de celles provenant de $d_{x^2-y^2}$, qui est stabilisée dans N1(A)N3(A) d'environ 55 kJ/mol (Figure II.17).

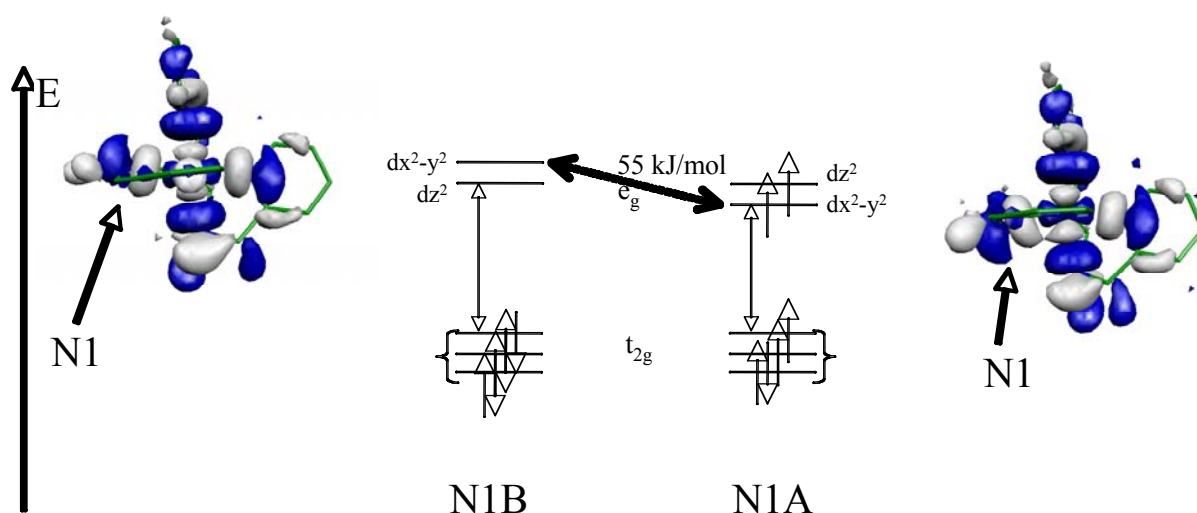


Figure II.17 : Diagramme d'orbitales moléculaires des structures avec N1(A)N3(A) (droite) et N1(B)N3(B) (gauche) du cation $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})]^{2+}$. Orbitale moléculaire centrée sur $d_{x^2-y^2}$ dans les deux conformations.

Le caractère anti-liant de l'orbitale moléculaire centrée sur $d_{x^2-y^2}$ dans la conformation N1(A)N3(A) est contrebalancé par un comportement liant entre l'orbitale atomique 2p de l'atome N1 et l'orbitale atomique $d_{x^2-y^2}$ de l'atome Fe. Ceci provoque un rapprochement entre les orbitales t_{2g} et e_g ²⁷ pour la structure avec N1A. Un écart plus petit entre les orbitales t_{2g} et e_g est équivalent à la diminution du paramètre effectif de champ cristallin, si on veut raisonner en termes de théorie de champ cristallin (I.1.414), ce qui favorise une configuration électronique HS pour N1A. Alors qu'un paramètre de champ cristallin plus grand pour la structure avec N1B favorise une configuration électronique LS pour N1B.

L'analyse des charges atomiques des azotes désordonnés suggère la même interprétation des signes des gaps énergétiques. Les charges de Mulliken des atomes N1(B) et N3(B) sont égales à -0.54 et -0.55 respectivement, alors que les charges de N1 (A) et N3(A) sont toutes les deux égales à -0.48 . Ces chiffres suggèrent que la conformation N1(B)N3(B) du complexe correspond à un champ cristallin plus fort que celui de N1(A)N3(A). Un champ cristallin plus fort pour N1(B)N3(B) est à l'origine de l'obtention

²⁷ La désignation des orbitales moléculaires centrées sur le métal par t_{2g} et e_g comme représenté dans la Figure II.17 n'est pas appropriée ici, parce que dans le complexe cationique $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})]^{2+}$ il n'y a pas de symétrie octaédrique idéale. Donc, il n'y a pas de dégénérescence des niveaux. Nous avons choisi quand même de nommer ces orbitales t_{2g} et e_g pour simplifier leur désignation. Le paramètre effectif du champ cristallin désigne ici la différence entre les énergies moyennes des orbitales t_{2g} et e_g .

d'un état LS à cette géométrie. Ce n'est pas simplement une tendance que nous désignons ici, comme fut le cas dans la section précédente, mais c'est l'état de spin de ce complexe qui change avec le désordre du N1.

Remarquons ici que les calculs théoriques ont pu désigner, dans un cas original de composé à TS, l'atome d'azote responsable d'une transition de spin. La désignation de la conformation d'un complexe qui possède l'état bas spin (haut spin) comme état fondamental dans un cas de désordre comme ici, est une tâche assez difficilement faisable avec les techniques expérimentales. Les calculs théoriques sont donc un complément utile à l'expérience, surtout pour la description électronique à l'échelle moléculaire.

II.3.5 Conclusions

Le composé à TS $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ présente un premier exemple de transition de spin en deux étapes, dans un composé mononucléaire de fer(II), qui n'est pas associée à une transition de phase ou à l'existence de deux sites non équivalents de fer.

Les calculs DFT, sur les structures désordonnées du cation $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})]^{2+}$ à 300 K, montrent que le désordre structural n'est pas innocent vis-à-vis des propriétés magnétiques de ce complexe.

Grâce aux analyses des résultats des calculs de chimie quantique et aux données expérimentales obtenues à 130 K, nous avons expliqué la présence de plusieurs conformations structurales, d'un même composé, correspondant à différents états de spin. La contribution des calculs théoriques ici est l'attribution des différents états de spin aux différentes structures résultant du désordre. Ce travail montre que les calculs théoriques peuvent être complémentaires aux mesures expérimentales.

Chapitre III : Polymorphisme dans les composés à transition de spin de fer(II)

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté les effets du désordre structural dans les composés à transition de spin de fer(II) sur leurs propriétés magnétiques. Nous avons vu que les propriétés magnétiques de ces composés dépendent de leurs configurations structurales. Les calculs DFT montrent qu'une légère modification de structure au niveau de la deuxième sphère de coordination du fer, peut modifier la tendance des molécules à transiter, et qu'une modification structurale au niveau de la première sphère de coordination peut aller jusqu'à basculer l'état de spin d'un complexe. Ceci a pu expliquer des comportements particuliers dans des composés originaux à TS.

En ligne avec le chapitre précédent, nous traiterons dans ce chapitre un autre exemple où des modifications structurales peuvent modifier les propriétés magnétiques des composés : le polymorphisme du réseau cristallin.

III.1 Généralités

Le rôle des interactions intermoléculaires et intramoléculaires dans la détermination des propriétés magnétiques des composés de coordination de fer(II) peut être étudié à travers l'étude du polymorphisme. Dans les travaux de synthèse de composés de coordination de fer(II), le polymorphisme a rarement été rencontré. Ce phénomène a attiré l'attention des chimistes dans le domaine de chimie de coordination étant donné son rôle très important comme exemple où la même molécule peut manifester des propriétés magnétiques complètement différentes en fonction du polymorphe auquel elle appartient. Ce changement de propriétés est parfois dû au changement de structure de la molécule, ce qui modifie la force de champ de ligands. D'autre fois, le changement des propriétés magnétiques est simplement dû au changement des liaisons intermoléculaires, i.e. amélioration ou détérioration des réseaux de communication entre les molécules dans le composé. Dans ce qui suit, nous allons donner quelques exemples de polymorphisme, observé pour les composés de coordination de fer(II), dans le but de montrer les différents aspects du polymorphisme et ses effets et son intérêt dans le domaine de transition de spin.

Le composé de coordination de fer(II) $[\text{Fe}(\text{BT})_2(\text{NCS})_2]$ (BT = 2,2'-bi-2-thiazoline) existe sous forme de deux structures cristallines différentes [137]. Alors qu'une d'elles (polymorphe A)²⁸ effectue une transition de spin avec une hystérésis $T_c\downarrow = 170 \text{ K}$ et $T_c\uparrow = 180 \text{ K}$, l'autre est paramagnétique (polymorphe B) dans toute la gamme de température 4-300 K. Les polymorphes A et B appartiennent au même système cristallin (triclinique), et ont la même symétrie d'espace (P1) et le même nombre de molécules par maille ($Z = 2$). La différence entre les deux polymorphes réside essentiellement dans les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et dans la structure moléculaire du complexe (Figure III.1).

²⁸ Les dénominations des polymorphes A ou B sont choisies respectivement aux références.

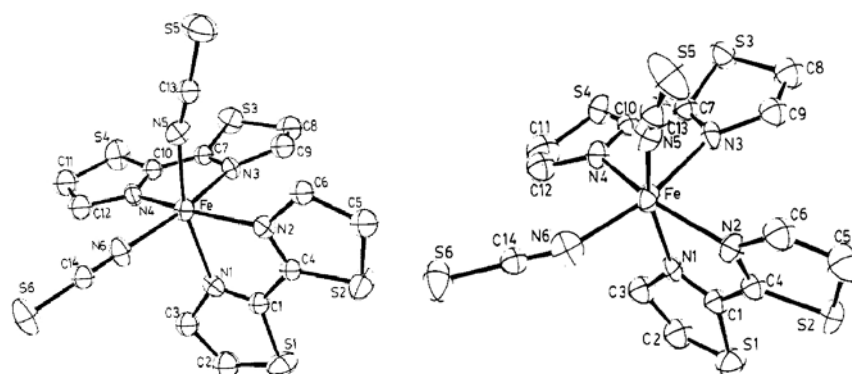


Figure III.1 : Structures moléculaires des polymorphes A (gauche) et B (droite) de $[\text{Fe}(\text{BT})_2(\text{NCS})_2]$.

Les mesures cristallographiques montrent que les longueurs de liaisons Fe-N sont plus importantes dans le polymorphe B, ce qui suggère, d'après les auteurs de la référence [137], un champ de ligand moins important dans le polymorphe B. Un réseau d'interaction plus favorable pour les interactions π -stacking dans le polymorphe A, a été interprété comme facteur favorisant la communication entre les molécules, ce qui pourrait expliquer la transition de spin avec hystérésis observée pour ce polymorphe (Figure III.2).

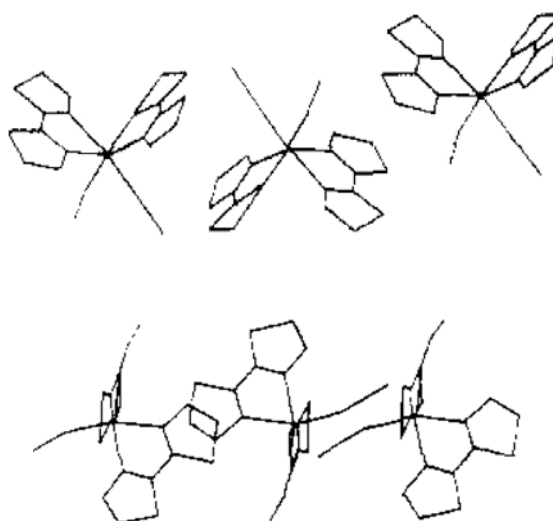


Figure III.2 : Arrangement de trois molécules montrant la chaîne d'interaction entre les cycles thiazoline dans les polymorphes A (en haut) et B (en bas) de $[\text{Fe}(\text{BT})_2(\text{NCS})_2]$.

Le composé $[\text{FeL}_4(\text{NCS})_2]$ (L = trans-stpy (polymorphe 1) et L = cis-stpy (polymorphe 2))²⁹ constitue un autre exemple de polymorphisme [138] dans les composés de coor-

²⁹ stpy = 4-styrylpyridine. La dénotation polymorphe 1 et 2 suivant la référence.

dination de fer(II). Le polymorphe 1 cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pna2_1$ avec $Z = 4$. Ce polymorphe effectue une transition de spin avec $T_c = 108$ K (Figure III.3). Le polymorphe 2 cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec $Z = 2$. Ce polymorphe est haut spin. Ce complexe a été remarqué pour la possibilité de son utilisation pour l'obtention d'une LD-LISC (*Ligand-Driven Light Induced Spin Change*)³⁰. La rémanence du polymorphe 2 à l'état HS a été expliquée par le fait que cis-stpy est un ligand plus faible que trans-stpy.

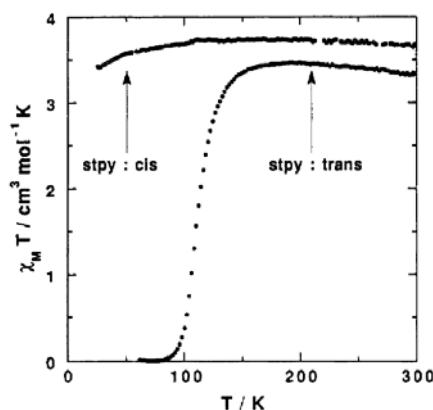


Figure III.3 : Dépendance thermique de $\chi_M T$ pour les deux polymorphes 1 et 2 du composé $[FeL_4(NCS)_2]$. (voire texte pour connotation)

Deux polymorphes à TS de formules $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ (PM = pyridylméthylène, BiA = 4-aminobiphenyl) ont été récemment synthétisés [139]. Le polymorphe I effectue une transition très abrupte de spin alors que polymorphe II effectue une transition de spin continue (Figure III.4).

³⁰ Le principe de la LD-LISC est développé dans la référence.

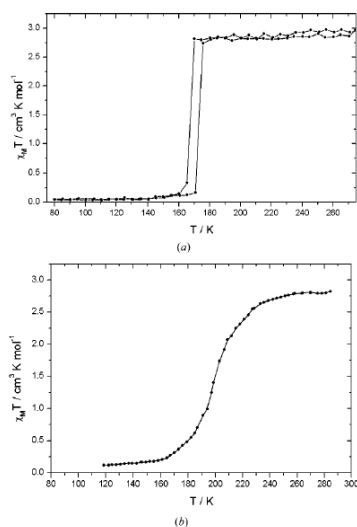


Figure III.4 : Dépendance thermique de $\chi_M T$ pour les deux polymorphes I (a) et II (b) du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$

Le fait que les deux polymorphes de ce composé effectuent une transition de spin, et que la différence entre les deux transitions soit essentiellement dans sa nature, a poussé les auteurs de cette publication à investiguer les interactions intermoléculaires afin d'analyser la coopérativité au sein de chaque polymorphe. L'analyse des structures moléculaires des deux polymorphes I et II montre qu'il n'existe pas de différences notables entre les structures moléculaires des deux polymorphes. Le réseau des liaisons hydrogène plus important dans le polymorphe I, grâce au rapprochement des groupes NCS des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques des complexes voisins, a été interprété comme étant le facteur clé de l'amélioration de la coopérativité au sein de ce polymorphe.

Tous les composés cités ci-dessus sont à base de NSC^- , nous allons présenter maintenant le polymorphisme du complexe $[\text{Fe}((\text{p-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{Mepz})_3)_2]$ (pz = pyrazolyl). Trois polymorphes de ce complexe ont été observés [140]. Le premier présente une suprastructure tridimensionnelle hautement organisée. Ce polymorphe n'effectue pas de transition de spin (Figure III.5). Le deuxième polymorphe possède une structure bidimensionnelle, qui est moins organisée que celle du premier polymorphe, et effectue une transition abrupte de spin avec $T_c = 130$ K. La structure du troisième polymorphe est similaire à celle du deuxième mais moins organisée. Ce polymorphe perd vite son solvant et le composé résultant, non solvato, effectue une transition de spin continue centrée autour de $T_c = 235$ K. La structure cristalline de cette dernière phase n'est pas disponible.

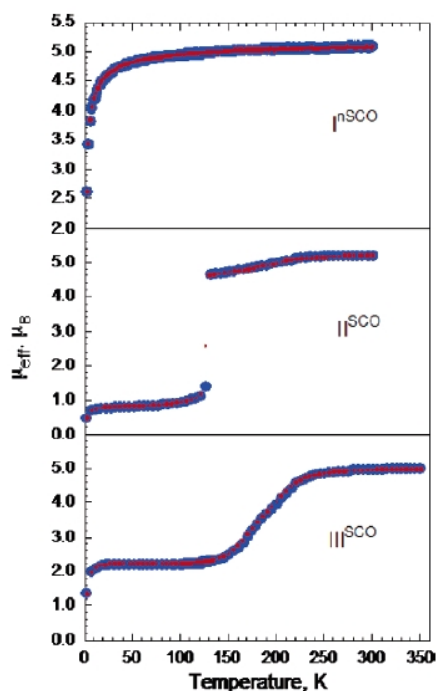


Figure III.5 : Moment magnétique effectif versus la température pour les polymorphes I, II et III de $[\text{Fe}((p\text{-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{Mepz})_3)_2]$.

Le groupe de symétrie d'espace est le même pour tous les trois polymorphes ($P2_1/c$) ainsi que le nombre de molécules par maille ($Z = 2$). Pas de différence spectaculaire n'a été trouvée lors de la comparaison des structures moléculaires des trois polymorphes. Les auteurs de cette publication ont donc conclu que c'est essentiellement l'organisation des molécules, au sein d'un polymorphe, qui influence la nature de sa transition. Plus le composé est organisé, plus il est résistant à la transition de spin. Le polymorphisme dans le composé $[\text{Fe}((p\text{-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{Mepz})_3)_2]$ est une nouvelle matière pour l'analyse des effets intermoléculaires sur le magnétisme des composés de coordination de fer(II).

On peut également trouver, dans la littérature des composés de coordination de fer(II), d'autres exemples de polymorphisme [141, 142, 143].

Un des nouveaux exemples du polymorphisme est donné par le complexe mononucléaire $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$, [DPPA = (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine]. Ce complexe forme trois polymorphes [144] à la température ambiante, nommés A, B, et C. Le polymorphe A effectue une transition continue de spin à $T_c = 176 \text{ K}$ (Figure III.6).

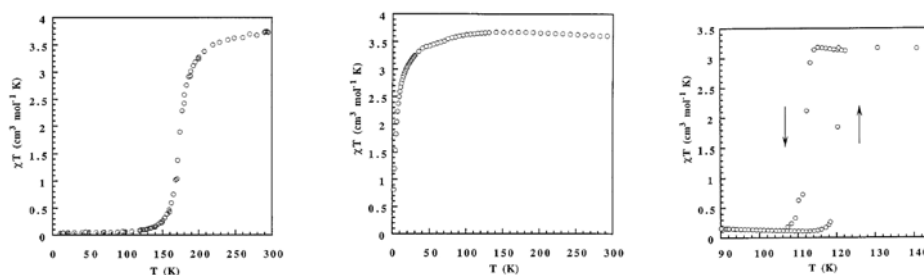


Figure III.6 : Dépendance thermique de $\chi_M T$ pour les trois polymorphes A, B et C (de gauche à droite) du complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$.

Le polymorphe B n'effectue pas de transition de spin. Le polymorphe C réalise une transition abrupte de spin avec une hystérésis avec $T_c\uparrow = 120$ K et $T_c\downarrow = 112$ K. Les structures cristallographiques, des trois polymorphes à la température ambiante, sont disponibles.

La richesse dans les comportements magnétiques des trois polymorphes du complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ et la disponibilité des données structurales expérimentales des trois polymorphes nous ont incité à effectuer des investigations théoriques sur ces systèmes afin d'élucider la différence dans le comportement magnétiques des trois polymorphes. Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats de nos calculs théoriques sur les trois polymorphes du complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$.

III.2 Etudes théoriques du complexe mononucléaire [Fe(DPPA)(NCS)₂]

III.2.1 Introduction

Les études cristallographiques rayons-X, à la température ambiante sur les trois polymorphes du complexe [Fe(DPPA)(NCS)₂], ont montré que la structure de l'unité asymétrique dans les trois polymorphes est presque identique avec la même configuration et conformation. Chaque complexe est composé d'un ligand tétradenté DPPA et de deux groupes NCS⁻. L'ion métallique Fe(II) est placé au centre d'un octaèdre FeN₆ distordu avec des liaisons Fe – N différentes. Le polymorphe A cristallise dans le groupe d'espace P1 triclinique, alors que les polymorphes B et C cristallisent dans les groupes d'espace P2₁/c monoclinique et Pbc_a orthorhombique, respectivement. Le nombre de molécule par maille est respectivement égal à 2, 4, et 8 pour les polymorphes A, B, et C. Des études, qualitatives, de champ de ligands ont été réalisées sur le complexe [Fe(DPPA)(NCS)₂] [144] pour expliquer la différence dans le comportement magnétique en fonction des petits changements dans la sphère de coordination.

Des contraintes stériques assez importantes, provenant de l'empilement cristallin du polymorphe B, ont été interprétées comme origine de la distorsion inhabituelle de l'angle dièdre entre les deux cycles pyridiniques des molécules de ce polymorphe (Figure III.7).

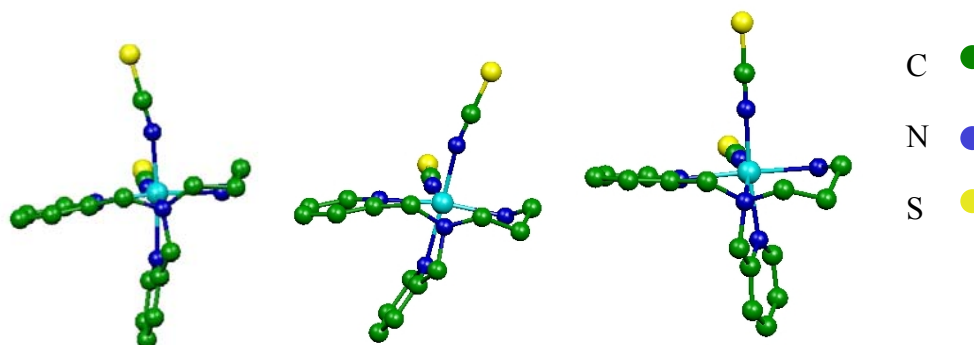


Figure III.7 : Structures moléculaires des polymorphes A, B, C (de gauche à droite) du complexe [Fe(DPPA)(NCS)₂]. L'angle dièdre entre les deux cycles pyridiniques est distinctement distordu dans le polymorphe B par rapport aux polymorphes A et C.

Dans la plupart des composés polymériques de fer(II), cités dans la littérature, le polymorphisme est le résultat des changements dans les conditions expérimentales lors de la synthèse des composés, ou suite à un traitement thermique [126] ou électromagnétique

[143] particulier. Les trois polymorphes du complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ ont été obtenus sous les mêmes conditions expérimentales.

La disponibilité des structures rayons-X des trois polymorphes du complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ à la température ambiante, ainsi que la diversité des comportements magnétiques obtenus pour les différents polymorphes (Figure III.6), nous ont incité à investiguer les propriétés structurales et magnétiques de ce complexe avec les méthodes théoriques. Les résultats de nos calculs théoriques sont publiés dans *Journal of Physical Chemistry. A* (Article 4, page 146).

III.2.2 Méthodologie

Les détails des calculs que nous avons effectués sur le complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ sont les mêmes que ceux présentés dans la première section du chapitre précédent. Toutes les règles présentées dans l'Encart 3 (page 42) ont été respectées. Les positions de tous les atomes d'hydrogène ont été optimisées comme il est expliqué dans le chapitre précédent.

III.2.3 Résultats et discussion

D'abord, des calculs *single-point* sur les structures expérimentales à température ambiante ont été effectués sur le complexe $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ dans les trois polymorphes à l'état HS. L'état LS a été calculé pour les trois structures obtenues et dans tous les trois cas il se situe en dessus de l'état HS. Le gap énergétique a été trouvé égal à 68.6, 70.1 et 68.9 kJ/mol, pour les polymorphes A, B et C, respectivement. Visiblement, la différence relative entre les valeurs des gaps énergétiques est très petite et ne nous permet pas de tirer des conclusions précises concernant la différence, observée expérimentalement, du comportement magnétique des trois polymorphes.

Ensuite, nous avons effectué une optimisation de la géométrie moléculaire. La géométrie expérimentale du complexe dans les trois polymorphes a été prise comme point de départ. Pour tous les trois polymorphes la maille élémentaire contient une paire de l'énantiomère *fac*- $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$. Les données expérimentales présentes dans la référence [144] correspondent à l'énantiomère Δ dans le polymorphe A, et à l'énantiomère Λ dans les polymorphes B et C. Les calculs ayant comme des structures de départ B et C ont

convergé vers la même structure optimisée (Figure III.8), alors que les calculs partant de la structure A ont convergé vers son image dans un miroir³¹.

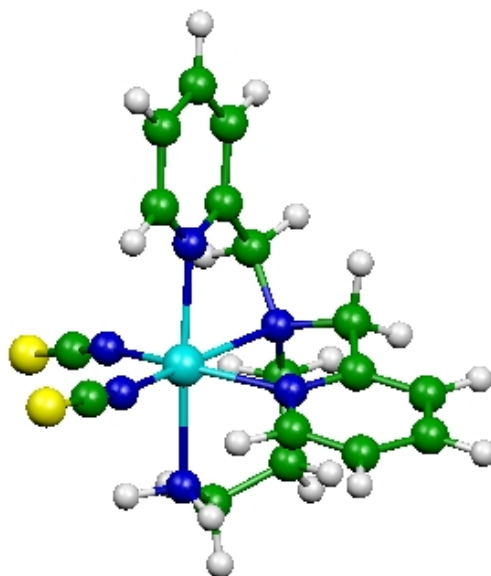


Figure III.8 : Structure optimisée des polymorphes A, B, et C du complexe $[Fe(DPPA)(NCS)_2]$.

Les résultats de l'optimisation moléculaire des structures des trois polymorphes montrent que l'existence de trois polymorphes ne provient pas de l'existence de plusieurs minima, sur la surface d'énergie potentielle, qui correspondent à des isomères quasi-énergétiques du complexe. Ceci signifie que pour détecter la différence dans le comportement magnétique, on doit prendre en compte les effets de la totalité de l'environnement cristallin.

Pour récapituler, jusqu'ici nous avons effectué les calculs des gaps pour les structures moléculaires observées à la température ambiante pour les trois polymorphes. Ensuite nous avons effectué l'optimisation des structures. Ces deux types de calculs, classiquement utilisés par les chercheurs en chimie théorique, n'ont pas abouti à des résultats qui correspondent aux observations expérimentales. Probablement ce problème provient de la non prise en compte des effets de l'empilement cristallin, puisqu'il s'agit ici du même système. L'optimisation des structures du complexe dans les trois polymorphes, sans aucun effet

³¹ La structure optimisée a été aussi calculée pour l'état LS. Nous devons noter que seul la fonctionnelle B3LYP* donne l'ordre correct des niveaux de spin avec l'état LS reposant en dessous de l'état optimisé HS. Ce qui justifie son utilisation dans nos calculs présentés ici.

d'environnement autour d'elles, donnent une seule géométrie optimisée. Cela signifie que les trois géométries obtenues expérimentalement sont induites par l'empilement cristallin, différent dans chaque polymorphe, qui a modelé la conformation des molécules en fonction de l'organisation de la structure cristalline. L'emplacement des autres complexes autour d'un complexe dans un polymorphe donné détermine sa forme. Nous voulions donc, pour tester la validité de notre analyse ci-dessus, simuler l'existence des complexes voisins lors de l'optimisation de structure avec des charges, comme il est expliqué dans le paragraphe (II.2.3.5, page 72).

Afin de prendre en compte les effets du cristal, nous avons entouré le complexe étudié quantum-chimiquement par des charges ponctuelles représentant tous les atomes des complexes dont l'atome métallique est séparé du fer central par une distance plus petite que 15 Å, pour une structure donnée du cristal. Cette approche est représentée dans le modèle figurant dans la figure suivante.

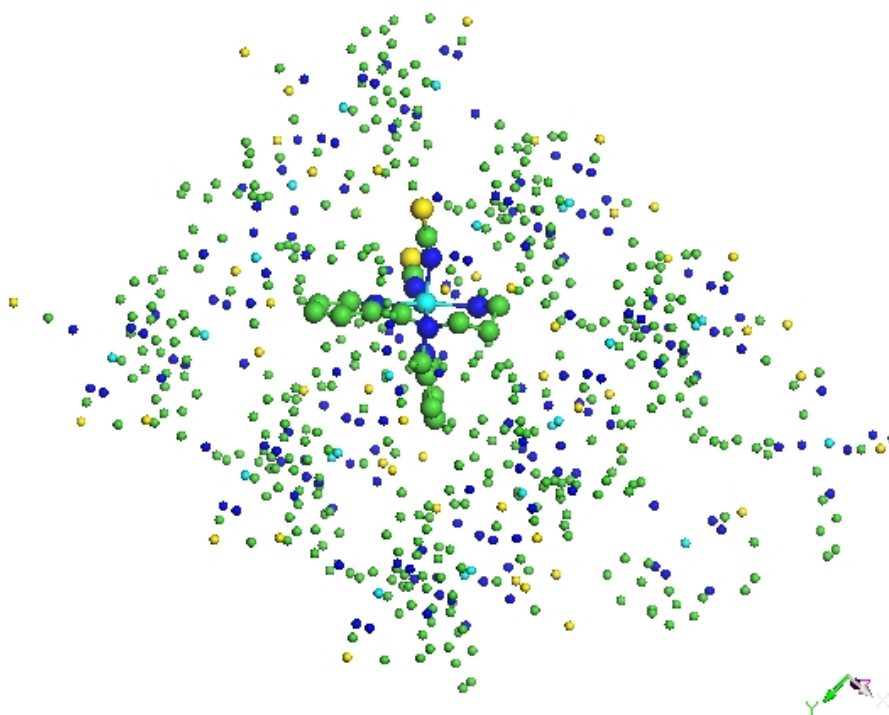
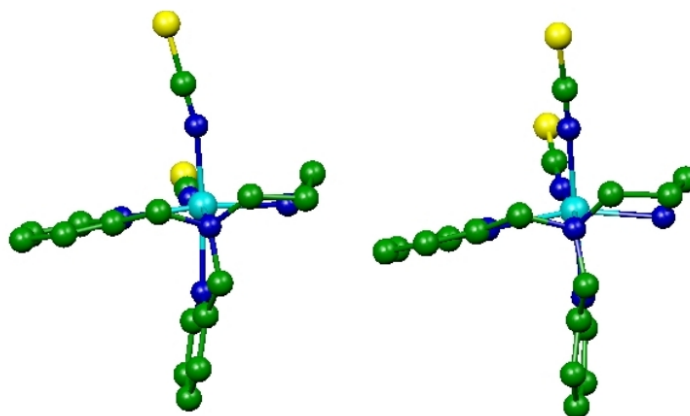


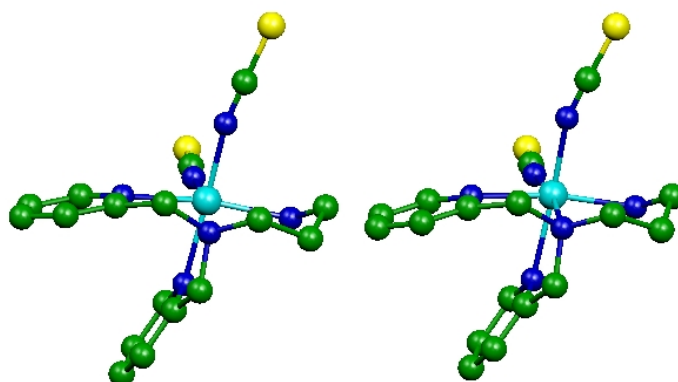
Figure III.9 : Représentation schématique du complexe $[Fe(DPPA)(NCS)_2]$ entouré par des charges modélisant l'environnement cristallin.

Ensuite, nous avons effectué l'optimisation de structures en présence des charges, modélisant l'environnement cristallin. La procédure d'optimisation a convergé vers trois structures différentes. La forme générale des structures optimisées est très similaire à celle des structures expérimentales observées dans les trois polymorphes (Figure III.10). En particulier, nos calculs ont reproduit la réduction de l'angle dièdre entre les plans des cycles

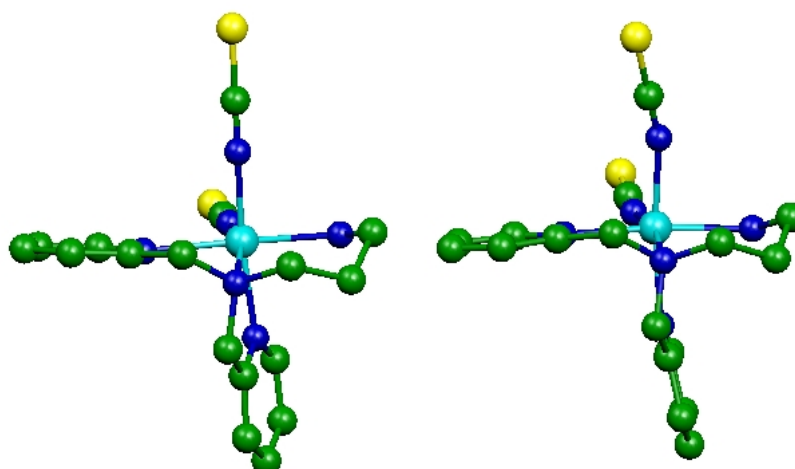
pyridiniques du ligand, observée pour le polymorphe B. Il a été proposé [144] que cette réduction peut être due à l'existence d'une région de contrainte dans le polymorphe B, ce qui pourrait être responsable de la stabilisation de l'état HS de ce polymorphe.



Polymorphe A



Polymorphe B



Polymorphe C

Figure III.10 : Structures, expérimentales (gauche) et optimisé en présence d'un champ Madelung (droite), du complexe $[Fe(DPPA)(NCS)_2]$ dans les polymorphes A, B, et C.

La comparaison des distances Fe-N expérimentales et théoriques pour les trois polymorphes montre généralement un bon accord, avec une surestimation des valeurs théoriques de 3 % en moyenne. Cette surestimation de longueur de liaison, des fonctionnelles type GGA et hybride, est connue dans la littérature des composés à transition de spin, surtout à l'état HS [145]. Le tableau de comparaison des longueurs des liaisons mesurées et calculées est donné dans l'annexe de ce chapitre.

L'obtention de trois minima, correspondant à trois structures géométriques différentes, après la prise en compte de l'environnement cristallin (même avec une simple approche de charges ponctuelles), confirme notre hypothèse sur l'origine des trois géométries observées. La structure cristalline est à l'origine des conformations structurales, différentes dans les trois polymorphes.

Plus de détails sur nos résultats, concernant les fréquences vibrationnelles des groupes N-(CS) de ce complexe et l'énergétique des états de spin, peuvent être trouvés dans l'article 4 page 146.

III.2.4 Conclusions

Les calculs des états HS et LS du complexe ont été réalisés à trois géométries observées expérimentalement correspondant à trois polymorphes synthétiques comportant différentes propriétés magnétiques.

L'optimisation des géométries expérimentales converge vers une seule structure suggérant que l'existence de trois géométries n'est pas phénomène intrinsèque, mais qu'il est induit par le réseau cristallin.

La différence structurale entre les trois formes peut être reproduite par le champ Madelung du réseau cristallin.

D'autres calculs, sur les structures cristallines à basses températures³², pourront être utiles. Même en absence de calculs périodiques, la prise en compte de l'environnement cristallin avec un champ Madelung peut améliorer la description des systèmes cristallins.

³² Les structures ne sont pas disponibles pour le moment.

III.3 Annexe

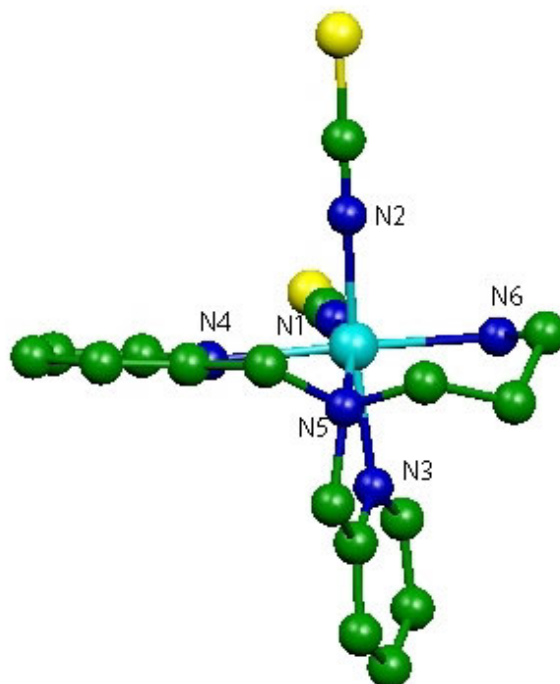


Figure III.11 : Structure du complexe [Fe(DPPA)(NCS)₂].

Polymorphes	A	B	C
Fe – N1	2.084	2.129	2.111
Fe – N2	2.103	2.060	2.068
Fe – N3	2.209	2.252	2.213
Fe – N4	2.182	2.207	2.197
Fe – N5	2.284	2.250	2.265
Fe – N6	2.182	2.163	2.208

Tableau III.1 : Distances rayons-X Fe-N du complexe $[Fe(DPPA)(NCS)_2]$ à la température ambiante ($S = 2$).

Polymorphes	A	B	C
Fe – N1	2.034	2.172	2.131
Fe – N2	2.215	2.127	2.143
Fe – N3	2.229	2.235	2.212
Fe – N4	2.313	2.237	2.262
Fe – N5	2.361	2.292	2.305
Fe – N6	2.299	2.202	2.220

Tableau III.2 : Distances Fe-N du complexe $[Fe(DPPA)(NCS)_2]$ optimisé dans un champ Madelung, simulant l'effet de l'environnement cristallin ($S = 2$).

Chapitre IV : Transition de spin dans les composés binucléaires de fer(II)

Jusqu'ici nous n'avons parlé que des composés de coordination mononucléaires de fer(II). Nous avons étudié principalement les effets du phénomène d'ordre-désordre et du polymorphisme sur le magnétisme de ces composés. Les composés binucléaires de fer(II) sont encore plus riches en propriétés physiques; ils sont plus complexes. Deux phénomènes fondamentaux entrent en compétition au sein de ces complexes : la transition de spin et l'interaction d'échange.

Dans la première partie du chapitre suivant, nous présenterons brièvement les propriétés expérimentales de cinq composés binucléaires de fer(II) dont les comportements magnétiques sont complètement différents. Ensuite, nous présenterons l'apport de nos calculs théoriques à la clarification des propriétés de ces composés.

IV.1 Introduction

La transition de spin des composés à base de Fe(II) dans un solide est le résultat du synergisme des effets intra- et intermoléculaires. La connexion des centres métalliques via des ponts covalents est un facteur d'amélioration de la coopérativité dans la transition [146]. Les composés binucléaires de Fe(II) forment une classe particulière dans ce domaine. Deux phénomènes fondamentaux entrent en compétition au sein de ces complexes : la transition de spin et l'interaction d'échange. Lorsque les deux centres magnétiques d'un complexe binucléaire sont à l'état haut spin, une interaction magnétique existe au sein du complexe. Mais il suffit qu'un des deux centres métalliques transite (vers l'état non magnétique bas spin) pour que l'interaction d'échange cesse de fonctionner.

Les mesures de la constante d'échange de ces composés, par les outils magnétochimiques traditionnels, peuvent principalement être empêchées par deux facteurs : (i) la population thermique de plusieurs ou de tous les états de spin à haute température³³ ; (ii) la transition de spin. Le calcul de la constante d'échange à l'état haut spin devient donc un défi pour les méthodes théoriques.

Plusieurs composés binucléaires de fer(II) ont été synthétisés et caractérisés. Les composés $[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})]_2(\mu\text{-bpypz})_2$ ³⁴ et $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{py})]_2(\mu\text{-bpypz})_2$ effectuent une transition unique de spin de l'état haut spin à l'état bas spin avec $T_c = 205$ et 127 K respectivement [147]. La transition du deuxième complexe est plus abrupte que celle du premier. Les transitions de spin, sans formation de plateau intermédiaire dans ces deux composés, ont été attribuées à la rigidité du ligand pontant (bpypz), ce qui a entraîné, d'après les auteurs, une transition simultanée de spin des deux sites métalliques. Le composé $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{dmsO})]_2(\mu\text{-bpypz})_2$ appartient à la même famille, mais celui-là reste à l'état haut spin sur toute la gamme de température 0-300 K. Dans la littérature des composés binucléaires de fer(II), on peut trouver les synthèses et caractérisations d'autres composés [148, 149, 150].

³³ Ceci est vrai quand l'interaction d'échange est suffisamment faible pour que l'écart énergétique, entre les microétats, soit de l'ordre de grandeur de $k_B T$. Ceci est le cas pour les composés étudiés dans ce chapitre (voir résultats et discussions).

³⁴ bpypz = (3,5-bis(pyridin-2-yl)pyazolate), py = pyridine

Les études expérimentales réalisées sur la famille de complexes $(\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2)_2(\text{bpym})$ avec $\text{L} = \text{bt}$, bpym et $\text{X} = \text{S}$, Se ($\text{bpym} = \text{bis}(\alpha\text{-diimine})$, $\text{bt} = 2,2'\text{-bithiazoline}$) montrent une forte dépendance du comportement magnétique de ces systèmes avec la nature des ligands périphériques [146]. Ces études datent depuis la synthèse et la caractérisation du composé (bpym, S) ³⁵ en 1987 [151]. Le (bpym, S) reste à l'état haut spin dans la gamme de température 0-300 K (Figure IV.1). (bpym, Se) montre une transition unique de l'état haut spin aux alentours de 120 K avec la formation d'un plateau qui persiste jusqu'aux très basses températures. (bt, S) et (bt, Se) réalisent une transition totale de spin de l'état haut spin à l'état bas spin avec la formation d'un plateau intermédiaire.

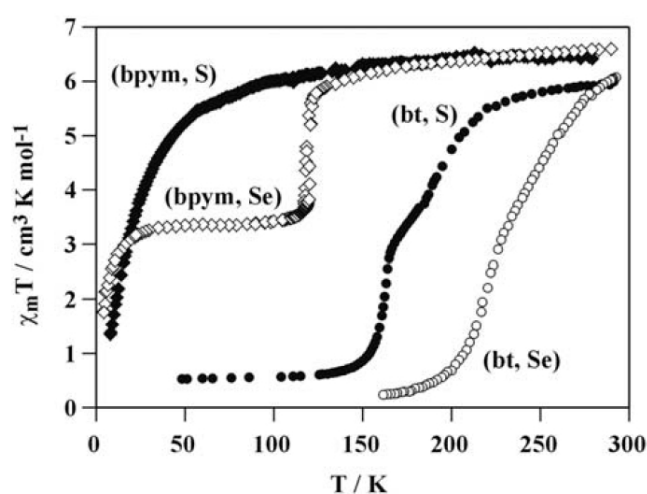


Figure IV.1 : Comportements magnétiques de la famille de composés binucléaires de Réal.

À notre connaissance cette famille de composés, dite de Réal, est la plus étudiée et la mieux caractérisée de tous les composés binucléaires de fer(II). Un nombre important d'investigations expérimentales a été consacré à l'étude et la caractérisation et la compréhension des propriétés de cette famille. Nous avons étudié avec la DFT cette famille de complexes. Les constantes d'échange J sont calculées d'après l'approximation *Broken Symmetry*. La réalisation de transition en deux étapes est discutée sur la base des différentes distributions électroniques et structurales des états de spin de chacun des complexes.

Le composé binucléaire de fer(II) récemment synthétisé, $(\text{pypzH})(\text{NCSe})\text{Fe}(\mu\text{-pypz})_2\text{-Fe}(\text{NCSe})(\text{pypzH})$ avec $(\text{pypzH} = 2\text{-pyrazolylpyridine})$, qu'on va appeler (pypz, Se) , [152]

³⁵ Cette appellation a été choisie d'après l'article expérimental.

(similairement à la famille de composé de Réal) effectue une transition unique de spin de l'état haut spin à l'état bas spin, sans formation de plateau intermédiaire (Figure IV.13, page 125). Ce composé sera étudié avec les quatre autres parce qu'il donne un exemple de comportement magnétique très différent.

Dans la partie suivante, nous présenterons les propriétés structurales et magnétiques des cinq composés binucléaires de fer(II) : (bpym, S), (bpym, Se), (bt, S), (bt, S), (bt, Se), (pypz, Se).

IV.2 Structures

La famille de composés binucléaires de Réal est de formule $([\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2]_2(\text{bpym}))$ avec $\text{L} = \text{bt}$, bpym et $\text{X} = \text{S}$, Se (bt est le 2,2'-bithiazoline). Ce sont des systèmes homobinucléaires de $\text{Fe}(\text{II})$ dans lesquels chaque ion métallique est relié à son homologue par le même ligand pontant, (bpym). Dans le cas des composés (bpym , S) (Figure IV.2) et (bpym , Se), le ligand externe est également la bpym et le contre ion varie de NCS^- à NCSe^- . Pour les systèmes (bt , S) et (bt , Se), le ligand externe est le (bt) et le contre ion varie de NCS^- à NCSe^- .

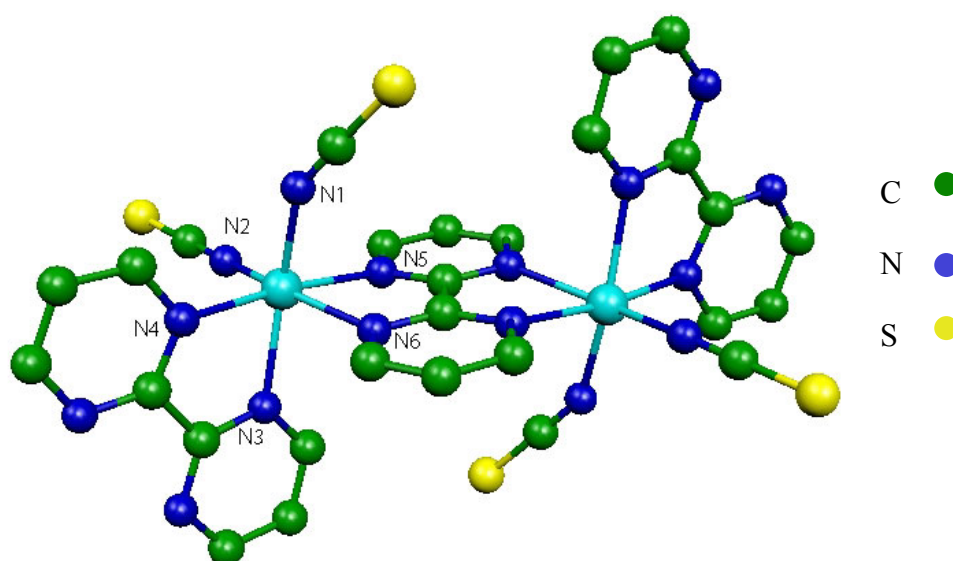


Figure IV.2 : Représentation de la structure de $(\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2)_2(\text{bpym})$ ou (bpym , S).
Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés par souci de clarté.

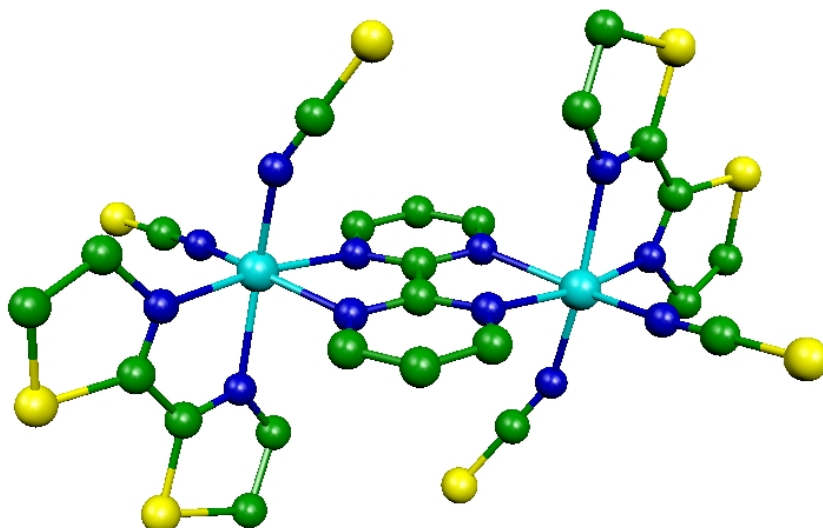


Figure IV.3 : Représentation de la structure de $(Fe(bt)(NCS)_2)_2(bpym)$ ou (bt, S) .

À ce jour, deux structures ont été décrites pour cette famille de binucléaires. Il s'agit de l'état HS des composés $(bpym, S)$ [151] de l'état HS et LS du composé (bt, S) (Figure IV.3) [153]. Les deux structures étant similaires, nous ne décrirons que celle du composé $(bpym, S)$. Le composé $(bpym, S)$ possède un centre de symétrie situé au centre de la liaison C-C qui sépare les deux cycles du ligand pontant $bpym$. La distance Fe-Fe intramoléculaire est de 6.02 Å. Chaque ion métallique Fe(II) est placé au centre d'un octaèdre $[FeN_6]$ distordu avec des longueurs de liaison Fe-N différentes; c'est-à-dire 2.08 et 2.05 Å avec les N des anions NCS et 2.22 et 2.20 Å avec les N du ligand $bpym$ terminal et 2.22 et 2.32 Å avec les N du ligand $bpym$ pontant.

Contrairement au $(bpym, S)$, tous les azotes du (bt, S) sont coordonnés au fer. Le tableau suivant comprend quelques paramètres structuraux des complexes $(bpym, S)$ et (bt, S) .

	(bpym, S) HS	(bt, S) LS	(bt, S) HS
Fe-N ₁	2.08	1.95	2.07
Fe-N ₂	2.05	1.93	2.04
Fe-N ₃	2.20	1.97	2.24
Fe-N ₄	2.21	1.95	2.11
Fe-N ₅	2.22	1.98	2.20
Fe-N ₆	2.32	1.98	2.26
Fe-Fe	6.02	5.35	5.89

Tableau IV.1 : Longueurs de liaisons Fe-N (Å) expérimentales pour les composés (bpym, S) et (bt, S).

Les distances Fe-N de chaque fer dans le complexe (bt, S) aux état bas spin et haut spin sont typiques pour les composés à transition de spin de fer(II). Les distances Fe-N et Fe-Fe dans le complexe (bpym, S) sont plus grandes que celles de (bt, S).

Le composé (pypzH)(NCSe)Fe(μ -pypz)₂-Fe(NCSe)(pypzH), ou (pypz, Se) a été synthétisé et caractérisé par rayons-X [152]. Ce complexe possède un centre d'inversion à mi-chemin entre les deux métaux. Chacun des quatre ligands 'pypz' du complexe (pypz, Se) possède trois atomes d'azote. Les deux ligands pypz pontant sont coordonnés deux fois avec un fer et une fois avec l'autre fer, alors que les ligands pypz terminaux sont bidentés. Contrairement à la famille de complexe de Réal, ce n'est pas un seul ligand pontant qui relie les deux métaux dans le (pypz, Se). Les deux cycles pyrazolyl provenant de deux ligands pypz différents relient les deux atomes de fer formant un pont quasiment plat.

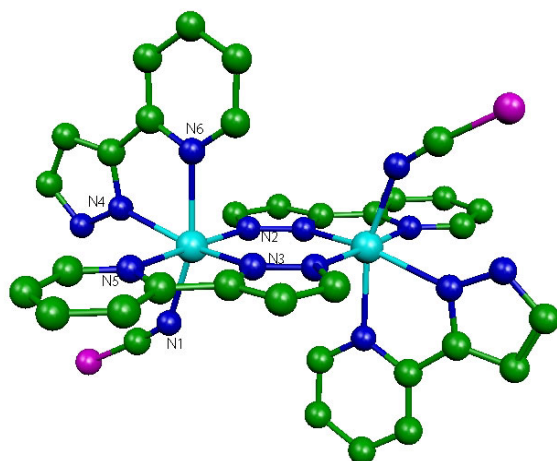


Figure IV.4 : Représentation de la structure du complexe (pypz, Se).

	(pypz, Se) LS	(pypz, Se) HS
Fe-N ₁	1.96	2.14
Fe-N ₂	1.98	2.11
Fe-N ₃	1.99	2.10
Fe-N ₄	2.00	2.21
Fe-N ₅	1.98	2.20
Fe-N ₆	2.03	2.29
Fe-Fe	4.00	4.10

Tableau IV.2 : Distances expérimentales Fe-N (Å) et Fe-Fe du complexe (pypz, Se).

Remarquons ici que l'augmentation de la distance Fe-Fe du complexe (pypz, Se) à haut spin est moins importante que celle de (bt, S).

IV.3 Propriétés magnétiques

Malgré le fait que le ligand pontant soit le même (bpym) dans la famille des composés de Réal, les comportements magnétiques de ces quatre composés sont différents. Le composé (pypz, Se) montre un comportement magnétique complètement différent des quatre autres.

IV.3.1 (bpym, X)

IV.3.1.1 (bpym, S)

Le produit $\chi_M T$ décroît lentement lorsque la température diminue. Ceci a été interprété comme la signature d'un couplage antiferromagnétique entre les deux ions Fe(II) HS (alignement antiparallèle des deux moments de spin $S = 2$) [151]. La modélisation a été réalisée à l'aide de l'Hamiltonien de Heisenberg-Dirac-van Vleck :

$$\hat{H}_{HDvV} = -J \vec{S}_A \vec{S}_B \quad (IV.1)$$

On obtient alors les niveaux d'énergie $E_S = -JS(S+1)/2$ où S peut prendre les valeurs de $|S_A - S_B|$ à $|S_A + S_B|$, soit de $S = 0$ à $S = 4$ en variant par pas d'une unité. Suivant la formule de van Vleck, le comportement expérimental du composé (bpym, S) peut être reproduit théoriquement en utilisant l'équation suivante où l'interaction d'échange J et le facteur g sont des variables :

$$(\chi_M T) = \frac{Ng^2 \beta^2}{3k_B} \cdot \frac{6.e^{J/k_B T} + 30.e^{3J/k_B T} + 84.e^{6J/k_B T} + 180.e^{10J/k_B T}}{1 + 3.e^{J/k_B T} + 5.e^{3J/k_B T} + 7.e^{6J/k_B T} + 9.e^{10J/k_B T}} \quad (IV.2)$$

Le meilleur accord entre les courbes théoriques et expérimentale a été trouvé pour $g = 2.13$ et $J = -4.1 \text{ cm}^{-1}$ [151]. La figure suivante présente l'éclatement des niveaux d'énergie due au couplage antiferromagnétique entre deux ions Fe(II) HS.

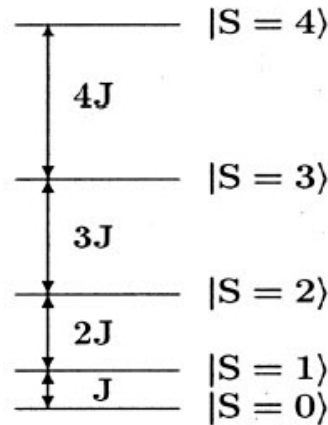


Figure IV.5 : Le diagramme d'énergies d'un système de deux centres magnétiques de fer(II) en interaction antiferromagnétique.

IV.3.1.2 (bpym, Se)

La courbe $\chi_M T$ en fonction de T a été interprétée comme une transition de spin incomplète entre l'état [HS-HS] et l'état [LS-HS], avec une hystérésis de 2.5 K définie par T_c

= 120 K et $T_c = 122.5$ K. Les études Mössbauer ont confirmé la présence, au sein même d'une entité binucléaire, d'une paire [LS-HS] en dessous de 120 K et jusqu'à très basse température [154, 155]. La décroissance du produit $\chi_M T$ en dessous de 25 K a été attribuée à l'anisotropie locale de l'ion Fe(II) dans l'état HS de la paire mixte [LS-HS].

IV.3.1.3 Effet de la pression

Depuis l'année 1987, année de la synthèse du composé (bpym, S), plusieurs expériences ont été effectuées sur ce composé dans le but de dévoiler au maximum ses propriétés. Nous n'allons pas ici citer tous les travaux expérimentaux effectués sur ce composé, malgré leur importance. Nous allons nous satisfaire par la citation de quelques expériences dont l'interprétation nous sera utile pour l'argumentation par la suite.

Des mesures du produit $\chi_M T$ en fonction de la température ont été effectuées à des pressions ascendantes sur le (bpym, S), à partir de la pression atmosphérique (Figure IV.6). Ces mesures montrent que quand on augmente la pression, on peuple l'état [LS-HS] du composé (bpym, S) et que le composé adopte à 100% l'état [LS-HS] à 0.89 GPa [156].

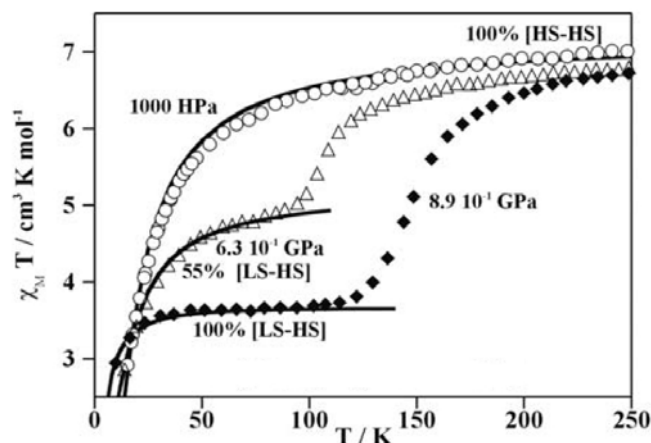


Figure IV.6 : Variation thermique de $\chi_M T$, pour le composé (bpym, S), à différentes pressions.

IV.3.1.4 Propriétés photomagnétiques

Les expériences de photomagnétisme du composé (bpym, Se) ont été réalisées sur poudre avec une irradiation bichromatique à 647.1 et 676.4 nm [157]. La figure (Figure IV.7) rapporte le comportement magnétique de ce composé, avant et pendant irradiation à différentes températures. Le composé est initialement refroidi dans le noir. En dessous de 120 K, il se trouve dans l'état [LS-HS]. A 10 K, l'irradiation est appliquée et l'on observe une diminution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps, de 2.60 à 1.55 cm³.K.mol⁻¹. Un

comportement similaire est observé à 2 K tandis qu'à 30 et 40 K le produit $\chi_M T$ augmente au cours de l'irradiation. A 18 K, aucune modification du signal magnétique en fonction du temps n'est obtenue.

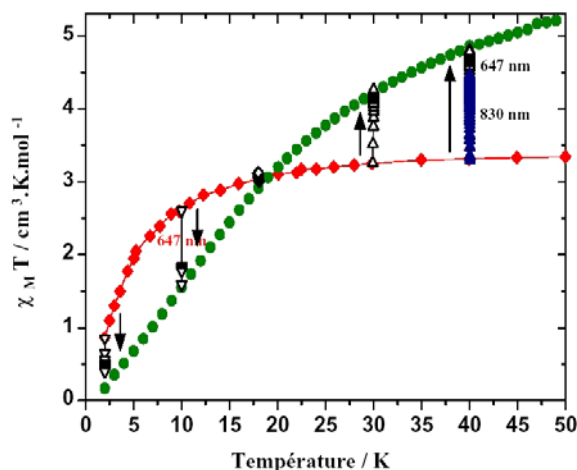


Figure IV.7 : Propriétés magnétiques des composés (bpym, Se) (◆), (bpym, S) (●). Les flèches indiquent les températures d'irradiation (voir texte).

Théoriquement, deux possibilités de photoconversion existent après l'excitation avec un laser du composé (bpym, Se) à très basse température : (i) la population de l'état (ou l'un des microétats) [HS-HS]; (ii) la population de l'état singulet [LS-LS]. Les auteurs de la référence [157] privilégie la première possibilité, puisqu'au regard de la figure (Figure IV.7), si la photoconversion peuplait l'état [LS-LS], on aurait eu une diminution du produit $\chi_M T$ quelle que soit la température. Un autre élément en faveur de la photoconversion quantitative [LS-HS] $\rightarrow$ [HS-HS] est l'apparente "non influence" de l'irradiation à 18 K. Cela ne signifie pas que la photoconversion n'a pas lieu [157], mais qu'à cette température, les valeurs du produit $\chi_M T$ sont les mêmes pour l'état HS-HS couplé de façon antiferromagnétique et l'état LS-HS.

La figure suivante compare les points photostationnaires atteints à saturation de l'irradiation du (bpym, Se) au comportement antiferromagnétique du (bpym, S). On peut constater que les points photostationnaires rejoignent la courbe du comportement magnétique du composé (bpym, S). Dans le noir, le composé est chauffé jusqu'à l'observation du retour à l'état fondamental. De 2 K à 60 K on observe une forte augmentation du produit $\chi_M T$ de 0.2 à $5.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Au-delà de 60 K le signal magnétique chute rapidement pour revenir à l'état [LS-HS]. L'accord entre la courbe du T(LIESST) du composé (bpym, Se) et le comportement antiferromagnétique du composé (bpym, S) est quasi-parfait. Cela

signifie [157] que les couplages magnétiques des composés (bpym, S) et (bpym, Se) doivent être similaires.

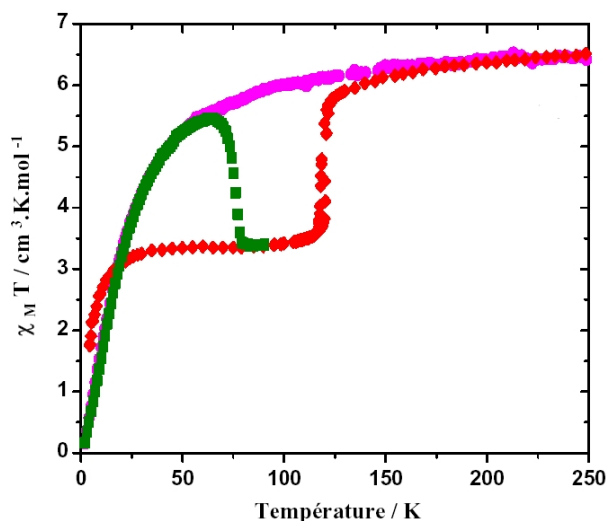


Figure IV.8 : Comportements magnétiques des composés (bpym, S) (●) et (bpym, Se) (◆). (■) montre l'irradiation du (bpym, Se) à 10 K.

IV.3.1.5 Effet de la magnétisation

Les courbes de magnétisation des composés (bpym, X) avec X = S et Se à 1.9 K mettent en évidence l'état fondamental de chacun de ces deux composés [156]. Pour le composé (bpym, Se), la magnétisation M varie linéairement en fonction du champ magnétique H puis elle arrive à la saturation à partir de $H = 8$ KOe, ceci est un comportement typique de *zero field splitting*³⁶ d'un composé de fer(II) à l'état haut spin (Figure IV.9). Le facteur d'anisotropie D, calculé à partir d'un modèle théorique reproduisant les résultats expérimentaux, a été de 10 cm^{-1} .

³⁶ Le *zero field splitting* est le résultat de l'anisotropie dans l'environnement de l'ion métallique (environnement pseudo-octaédrique, ce qui est souvent le cas dans les complexes de fer(II)). La conséquence est la levée de dégénérescence des microétats de même S mais avec des projections de spin différent. Le *zero field splitting* est souvent rencontré dans les composés mononucléaires de fer(II). Le microétat dont la projection de spin est la plus basse est souvent situé en dessous des autres. Cela explique l'abaissement du produit $\chi_M T$ à très basses températures des composés haut spin.

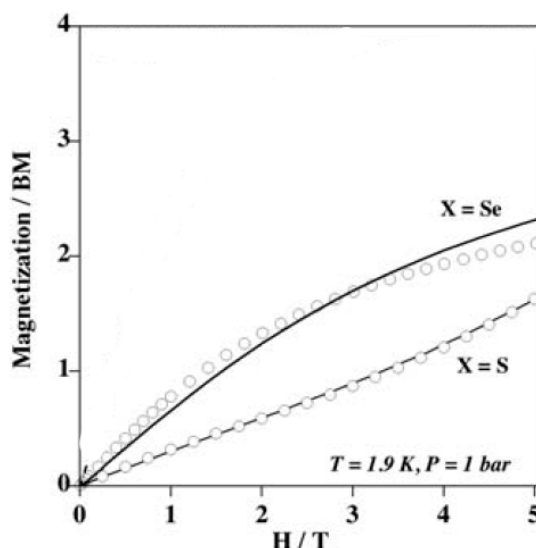


Figure IV.9 : Courbes de magnétisation pour les composés (bpym, X), avec $X = S, Se$. Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données expérimentales en considérant le zero field splitting pour le (bpym, Se) et le zero field splitting et l'échange magnétique pour le (bpym, S). Cette figure est adaptée à partir de la référence [156].

La courbe de la magnétisation du composé (bpym, S) est ascendante en fonction du champ magnétique, toujours à 1.9 K. Cette ascension devient beaucoup plus importante à environ 35-50 KOe. Ceci est dû à la transition de spin entre les différents microétats appartenant à l'état fondamental et les premiers états excités de l'état couplé antiferromagnétiquement [HS-HS], avec une constante d'échange $J = 4.1 \text{ cm}^{-1}$ (obtenue à partir du *fitting* du modèle qui reproduit les courbes expérimentales).

IV.3.1.6 Application d'un champ magnétique

La nature de l'espèce constituant le composé (bpym, Se) à basse température a été examinée par la spectroscopie Mössbauer en présence d'un champ magnétique [158, 159]. Gütlich et al. ont pu distinguer l'espèce HS provenant d'une paire [LS-HS], d'un composé binucléaire de Fe(II), de l'espèce HS provenant d'une paire [HS-HS]. Cette distinction est basée sur le fait que la valeur moyenne de l'opérateur de spin $\langle S \rangle$ dans chacun des état HS est différente. Cette différence peut être ensuite identifiée à partir de la valeur du champ magnétique effectif H_{eff} sur le noyau du fer. Ainsi, le spectre Mössbauer effectué sur le composé (bpym, Se) à 4.2 K sous un champ magnétique de 50 KOe montre l'existence de 52% de LS et 44% de HS. Ce dernier, provoquant un champ effectif $H_{\text{eff}} = 81 \text{ KOe}$, a été identifié comme HS dans une paire [LS-HS]. Cela a été confirmé en répétant la même expérience sur le composé (bpym, S). Le champ effectif correspondant à l'état HS de la paire

[HS-HS] de ce composé a été trouvé de $H_{\text{eff}} = 14$ KOe. Ces expériences montrent que l'espèce correspondant au plateau du composé (bpym, Se) est bien l'état mixte [LS-HS].

Les mesures LIESST sous un champ magnétique aboutissent aux mêmes conclusions [158, 159, **160**]. Après un LIESST à 4.2 K, le spectre Mössbauer du composé (bpym, Se) montre la diminution de l'intensité de l'espèce LS et l'augmentation de l'espèce HS. Le spectre enregistré ensuite en présence d'un champ magnétique indique l'augmentation de la quantité de [HS-HS] et la diminution de [LS-HS] et la disparition de [LS-LS].

IV.3.2 (bt, X)

IV.3.2.1 (bt, S)

L'allure de la courbe $\chi_M T$ en fonction de T du composé (bt, S) montre une transition de spin pratiquement complète en deux étapes avec un plateau vers 180 K (Figure IV.1). Les étapes ont lieu, respectivement, à 190 et 160 K, avec la 2^{ème} transition plus abrupte que la première. Les études par spectroscopie Mössbauer ont révélé la présence de 9 % de résidu LS à haute température et d'environ 6 % de résidu HS à basse température [**161**].

IV.3.2.2 (bt, Se)

La courbe $\chi_M T$ en fonction de T montre également une transition de spin quasi complète en deux étapes. La valeur T_c des deux étapes est, respectivement, de 255 et 220 K. L'étude par spectroscopie Mössbauer de ce composé a montré l'absence de résidu HS à basse température et la présence de 8 % de résidu LS à haute température [154].

IV.3.2.3 Propriétés photomagnétiques

Les comportements magnétiques des composés (bt, S) [**162**] et (bt, Se) [157] et (bpym, Se) après irradiation avec un laser de 647.1 nm, par rapport au produit $\chi_M T$ du composé (bpym S) sont illustrés dans la figure suivante.

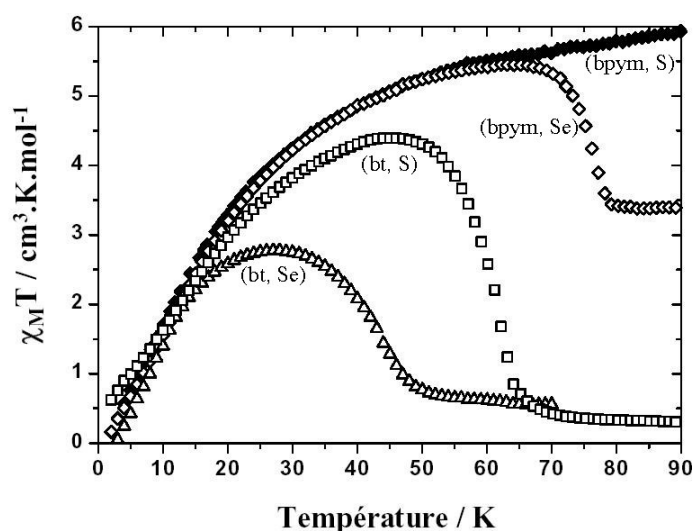


Figure IV.10 : Comportements magnétiques après irradiation des composés (bt, X) et (bpym, Se), comparés à celui du composé (bpym, S). Cette figure est adaptée de [157].

Avant irradiation, les deux premiers composés sont dans leur état diamagnétique [LS-LS], avec plus ou moins de résidu paramagnétique. L'irradiation à 10 K entraîne une augmentation immédiate de la réponse magnétique en fonction du temps. Les valeurs du produit $\chi_M T$ atteintes au point photostationnaire sont respectivement 1.55 et 1.45 $\text{cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ pour les composés (bt, S) et (bt, Se). Une fois l'irradiation coupée, on observe une augmentation du signal magnétique en fonction de la température. Le composé (bt, S) présente un maximum à 44 K avec une valeur $\chi_M T = 4.4 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$. Le composé (bt, Se) présente un maximum à 27 K avec une valeur $\chi_M T = 2.8 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$. Au-delà de ces maxima, le signal magnétique chute rapidement avec l'augmentation de la température. Comme pour le composé (bpym, Se), le comportement après irradiation des composés (bt, X), entraîne une photoexcitation quantitative vers l'état [HS-HS].

Récemment, Bousseksou et al. ont pu exciter le composé (bt, S) sélectivement dans l'état [LS-HS] avec un laser de 1344 nm [163]. Effectivement l'irradiation à 10 K du composé (bt, S) avec un laser de 647.1 ou de 1342 nm fait augmenter le produit $\chi_M T$ jusqu'à une valeur similaire de 1.5 $\text{cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$. Quand la température augmente de 10 à 100 K, après avoir cessé l'irradiation, le comportement du système devient très différent en fonction de la longueur d'onde de la photoexcitation subie. Dans le cas de la photoexcitation avec la plus haute longueur d'onde, le produit $\chi_M T$ présente un maximum à 32 K avec une valeur de $\chi_M T = 1.8 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$.

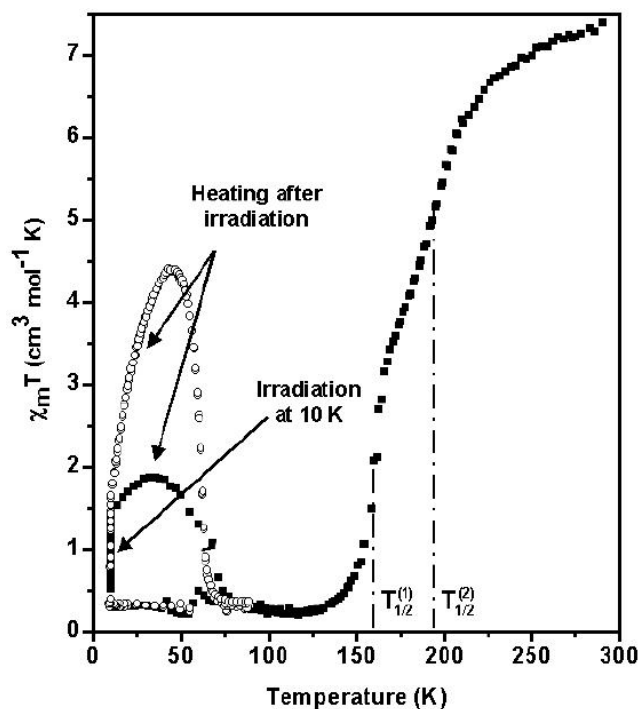


Figure IV.11 : (Droite) Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé (bt, S) en mode refroidissement entre 293 et 10 K. (Gauche) Irradiation avec une lumière de 1342 nm (■) et 647.1 nm (○) à 10 K.

La transition de spin en deux étapes des composés binucléaires de fer(II) peut être conçue de deux façon (de basses à hautes températures)³⁷ :

- i. $[\text{LS-LS}] \rightarrow [\text{LS-LS}] + [\text{HS-HS}] \rightarrow [\text{HS-HS}]$
- ii. $[\text{LS-LS}] \rightarrow [\text{LS-HS}] \rightarrow [\text{HS-HS}]$

Dans le premier cas, le plateau est formé d'un mélange de complexes bas spin et haut spin, comme nous avons vu pour quelques composés mononucléaires de fer(II) qui présentent une transition en deux étapes (chap. II, 2^{ème} section). Dans le deuxième cas le plateau correspond à des entités binucléaires asymétriques, où un seul centre métallique est à l'état LS, et l'autre à l'état HS. Toutes les expériences réalisées sur les composés (bt, S) et (bt, Se) montrent que c'est le deuxième cas qui est le plus probable (IV.3.1.6 et le paragraphe suivant). Nous allons en citer les plus récentes.

³⁷ Un plateau composé d'entités binucléaires avec $S = 1$ sur chaque centre métallique étant exclu par les mesures Mössbauer traditionnelles.

IV.3.2.4 Spectroscopie Raman

L'équipe de Bousseksou et leurs collaborateurs [163] ont pu identifier, à l'aide de la spectroscopie Raman, la nature de l'espèce correspondant au plateau sur la courbe $\chi_{MT} = f(T)$ du composé (bt, S). Les spectres effectués à 145 K [LS-LS], 175 K (plateau) et 293 K [HS-HS] ont été réalisés à 647.1 nm et 1342 nm. Les fréquences correspondant aux vibrations (déformation et élongation entre cycles) du ligand pontant (bpym) à 175 K ont été trouvées différentes de celles qui sont enregistrées à 145 et 293 K. Ceci montre que l'espèce existante à 175 K ne correspond pas à un mélange de [LS-LS] + [HS-HS]. Bousseksou et al. excluent l'hypothèse d'une transition simultanée de spin des deux sites magnétiques dans le complexe (bt, S), et donc confirment l'existence de l'espèce [LS-HS] sur le plateau.

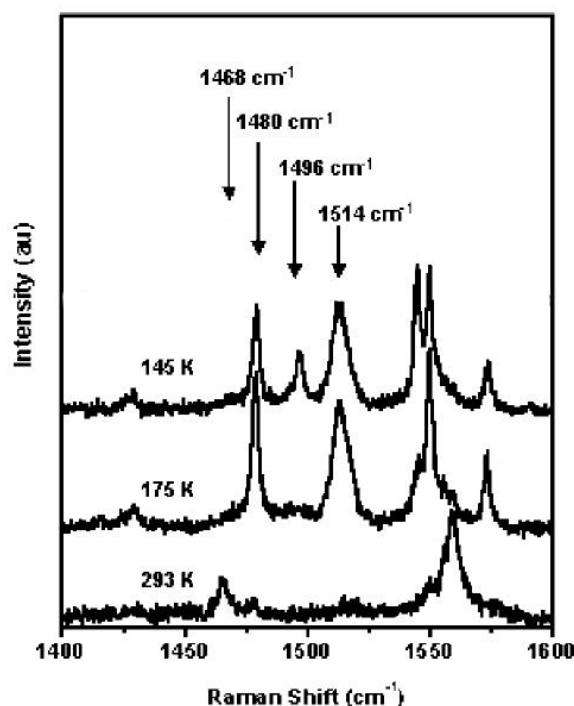


Figure IV.12 : Spectre Raman du composé (bt, S) excité à 647.1 nm, mesuré à 145, 175 et 293 K. (Adaptée de [163]).

IV.3.2.5 Traitement théorique de la transition en deux étapes

Plusieurs approches théoriques ont été considérées pour la simulation des comportements magnétiques des différents composés de la famille de complexes binucléaires de Réal dont notamment l'approche de Bousseksou et al. [164, 165]. Nous allons citer ici l'approche théorique qui a été développée par Réal et al. [161], ainsi que par Bolvin [166] pour tenir compte des transitions de spin en deux étapes.

Dans cette approche, chaque site Fe(II) a été considéré comme un système à deux niveaux, un singulet 1A_1 et un quintuplet 5T_2 séparés par l'énergie Δ . L'interaction des deux sites au sein de l'entité binucléaire donne lieu à un nouveau jeu de niveaux d'énergies. Les deux singulets s'associent pour former un état singulet [LS-LS] noté $^1\Gamma_g$. Les combinaisons d'un singulet et d'un quintuplet donnent deux niveaux [LS-HS] et [HS-LS] notés $^5\Gamma_u$ et $^5\Gamma_g$ et les deux états quintuplets forment un état HS-HS éclaté en cinq niveaux $^{2S+1}\Gamma_{u(g)}$. La différence d'énergie entre les cinq états $^{2S+1}\Gamma_{u(g)}$ est fonction de l'intensité de l'interaction d'échange entre les deux ions Fe(II) HS (Figure IV.5 page 115). Les états mixtes $^5\Gamma_u$ et $^5\Gamma_g$ ont été considérés comme dégénérés. Toutefois, leur énergie n'est pas exactement située à mi-chemin entre l'état $^1\Gamma_g$ et le centre de gravité de l'état $^{2S+1}\Gamma_{u(g)}$. Réal et al. [161] ont proposé de nommer W cette déviation par rapport à l'énergie des sites sans interaction. Elle a pour origine les interactions coulombiennes. Lorsque W est positif, la formation de la paire mixte est défavorisée. Lorsque W est négatif, la formation de l'état mixte est favorisée. Un très bon accord entre le comportement expérimental du composé (bt, S) et le modèle tenant compte de W a été obtenu pour des valeurs de $2\Delta = 1100 \text{ cm}^{-1}$ et $W = -40 \text{ cm}^{-1}$ [161]. La constante d'échange a été considérée comme identique à celle du composé (bpym, S). Cette idée repose sur le fait que le ligand pontant est le même pour tous les systèmes binucléaires de la famille!

IV.3.3 (pypz, Se)

Ce composé effectue une transition abrupte et unique de spin entre les états HS et LS avec $T_c = 225 \text{ K}$ (Figure IV.13) [152]. Le (pypz, Se) est le premier composé binucléaire de fer(II) qui effectue une transition complète de spin sans étapes intermédiaires.

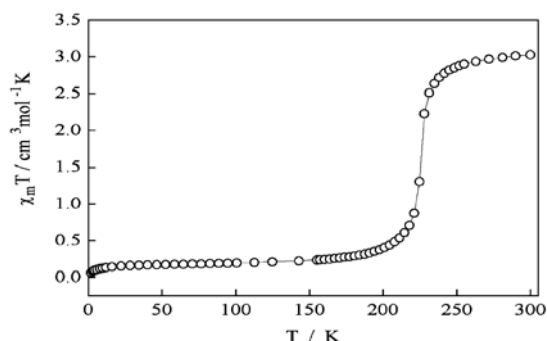


Figure IV.13 : Variation de $\chi_M T$ du composé (pypz, Se) en fonction de la température. L'échelle de $\chi_M T$ est divisée par deux, par rapport à la figure (Figure IV.1).

Comme nous avons remarqué, les informations expérimentales sont nombreuses sur la famille de composés binucléaires de Réal. Le composé (pypz, Se) n'a pas eu autant d'investigations expérimentales. Peut-être est-ce parce qu'il est encore très récent, mais nous avons choisi de traiter le composé (pypz, Se) avec les quatre autres composés parce qu'il a montré, expérimentalement, un comportement magnétique totalement différent des quatre autres.

IV.4 Energétique des composés binucléaires de fer(II)

IV.4.1 Introduction

Bien que les expériences sur les composés binucléaires de fer(II) soient très nombreuses et fournissent des informations d'une extrême importance, quelques grandeurs très importantes ne peuvent pas être facilement estimées par l'expérience. A partir de la courbe du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé (bpym, S), on a pu estimer la valeur de la constante d'échange magnétique. Ceci a été possible parce que ce complexe ne transite pas et par conséquent on a pu peupler thermiquement les microétats de spin bas de l'état [HS-HS] de ce composé. Pour les quatre autres composés binucléaires, l'estimation expérimentale de ce paramètre est très difficile à cause de la population thermique de plusieurs états de spin, à la température où l'interaction d'échange persiste. La population des états de bas spin à basse température n'est pas possible pour les composés (bpym, Se), (bt, X) et (pypz, Se) à cause de la transition de spin qui arrive à ces composés à basse température, ce qui engendre la 'perte' de l'état [HS-HS] qui est le seul détenteur de l'interaction d'échange magnétique dans les composés binucléaires de fer(II). Nous avons voulu utiliser les outils de calculs théoriques dont nous disposons pour fournir un complément à l'expérience. En d'autres termes, nous voulions aller avec les calculs théoriques là où l'expérience ne peut pas facilement accéder pour essayer de lui fournir des éléments qui pourront lui être complémentaires. En particulier, nous avons calculé les paramètres d'échange magnétique des cinq composés binucléaires présentés ci-dessus.

D'autre part, l'état correspondant au plateau a été identifié, grâce aux spectroscopies Mössbauer et Raman comme le [LS-HS]. Le modèle phénoménologique de Réal, appliqué sur les composés (bt, X), en comparaison avec le composé ([Fe(phdia)(NCS₂)₂](phdia)) (avec phdia = 4,7-phenantroline-5,6-diamine) [167] qui effectue une transition de spin en

deux étapes avec un large plateau, montre que la formation d'une transition de spin en deux étapes dépend de la stabilisation de l'état [LS-HS] par rapport aux états bas spin et haut spin. Cette stabilisation a été quantifiée avec un paramètre W (IV.3.2.5, page 123). Le modèle phénoménologique de Réal prend en compte les interactions intramoléculaires et intermoléculaires. La partie intramoléculaire est traitée d'une façon très simpliste. Nous avons donc voulu étudier l'énergétique de la transition en deux étapes avec les méthodes de la chimie théorique. Ces méthodes sont bien plus adaptées pour le traitement des interactions intramoléculaires au niveau microscopique.

Rares sont les études basées sur les méthodes de la chimie quantique sur les composés binucléaires de fer(II) en général et les molécules de Réal en particulier. Il est clair que les calculs *ab initio* seront trop longs et lourds, en termes de temps et mémoire, pour être appliqués sur ces systèmes qui comportent, selon les molécules, autour de 500 électrons³⁸. Postnikov et al. [168] ont effectué des calculs périodiques sur le composé (bt, S), mais les auteurs de cet article ont utilisé un modèle très (trop) simplifié du système. En effet, ils ont mis les ligands bt dans le même plan avec le ligand pontant bpym et ils ont écarté les deux groupes NCS de part et d'autre de la molécule. Nous ne pensons pas que l'on puisse obtenir une estimation correcte du paramètre d'échange du système, et en général caractériser le système réel, de cette façon. Donc, nous arrêtons ici la description de ces calculs.

IV.4.2 Détails des calculs

Puisque les structures rayons-X ne sont disponibles que pour les composés (bpym, S), (bt, S) et (pypz, Se), les énergies des états [LS-LS], [LS-HS] et [HS-HS] ont été calculées pour les structures optimisées des cinq composés binucléaires (bpym, X), (bt, X) et (pypz, Se). L'optimisation de structure a été effectuée avec le logiciel Gaussian 98 (Version A7). Des tests d'optimisation ont été effectués avec le logiciel ADF mais la non possibilité d'optimiser avec les fonctionnelles hybrides nous a poussé à continuer avec Gaussian. La fonctionnelle B3LYP* a été utilisée. Cette fonctionnelle a été optimisée pour le traitement de complexes à transition de spin [169]. L'utilisation de pseudopotentiel sur le fer constitue

³⁸ Par exemple le (bpym, Se).

un bon rapport qualité prix³⁹. Quand les coordonnées rayons-X sont disponibles, elles ont été prises comme points de départ pour l'optimisation des structures. Sinon, les coordonnées optimisées d'un complexe similaire ont été considérées. Par exemple après l'optimisation du complexe (bt, S) à l'état [HS-HS], ses coordonnées ont été prises comme point de départ pour l'optimisation du complexe (bt, Se) au même état de spin. Dans toutes les procédures d'optimisation des structures aux états [LS-LS] et [HS-HS], un centre d'inversion a été maintenu. Pour l'optimisation des états [LS-HS] de tous les complexes, une procédure spéciale a été suivie afin de converger vers un minimum sur la surface d'énergie potentielle où la densité de spin est égale à 0 sur un centre métallique et autour de 3.85 sur l'autre centre métallique. Aucune symétrie ne persiste dans cet état bien sûr. La géométrie de l'état [LS-HS] a été obtenue après relaxation de toutes les coordonnées nucléaires jusqu'à l'obtention d'un gradient d'énergie nulle et d'énergie totale minimale.

Le paramètre d'échange à l'état [HS-HS] des complexes binucléaires a été calculé sur la base du formalisme *broken symmetry* (BS) [170, 171]. La méthode BS étant bien développée dans d'excellentes revues [172, 173], nous n'allons pas expliquer les bases de cette méthode ici. Par contre, les approximations que nous assumons en appliquant cette méthode seront expliquées par la suite.

Dans l'approximation BS, on se base sur l'hypothèse que dans la fonction d'onde BS les spins α et β sont localisés sur les deux centres métalliques. Puisque le nombre d'électrons célibataires par centre métallique est de 4 et qu'avec Gaussian il n'est pas possible (à notre connaissance)⁴⁰ de mélanger plus que deux orbitales (la HOMO et la LUMO), nous avons utilisé le logiciel ADF pour le calcul des constantes d'échange. Avec ADF, il est possible de proprement imposer la polarisation de spin sur chaque centre magnétique. La densité de spin que nous imposons et réclamons par les calculs ADF est d'environ + 4 (+ 3.85)⁴¹ sur un fer et de - 4 (- 3.85) sur l'autre. L'état BS n'est pas un état propre, mais nous

³⁹ Les bases utilisées dans ce chapitre sont les mêmes que celles que nous avons utilisées dans les chapitres précédents.

⁴⁰ Certains groupes de recherche utilisent Gaussian pour le calcul de l'état BS quand plus d'un électron célibataire existe sur chaque centre magnétique. Ces chercheurs procèdent à plusieurs essais d'optimisation en brisant la symétrie de la molécule 'à la main'. Ensuite et 'avec un peu de chance' ils espèrent tomber sur l'état BS souhaité. Nous n'avons pas adopté cette méthode.

⁴¹ 3.85 est la meilleure densité de spin de Mulliken que nous avons obtenue sur un fer(II) à l'état HS.

connaissions la projection des vecteurs de spin de cet état sur l'axe z. La fonction possède une projection de spin total sur l'axe z = +2 - 2 = 0. Appliquons l'Hamiltonien de Heisenberg (équation IV.1, page 115) sur les deux fonctions d'ondes [HS-HS] et (BS) puis projetons sur l'axe z. Pour l'état [HS-HS], $MS = S_z = +2$ sur chaque centre magnétique ceci donne une valeur de l'énergie de l'état [HS-HS] :

$$E_{HS} = - 4J \quad (IV.3)$$

Pour l'état BS, $MS = S_z = +2$ sur un centre métallique et $MS = -2$ sur l'autre centre métallique. Cela implique que la valeur de l'énergie de l'état BS :

$$E_{BS} = + 4J \quad (IV.4)$$

Le décalage entre les deux valeurs énergétiques est donc de 8J. Cela est vrai s'il n'y a pas de contamination de spin qui est un défaut des calculs non restreints et s'il n'y a pas de délocalisation des orbitales magnétiques (les orbitales α et β centrées sur les deux centres magnétiques). Cette délocalisation peut être due à l'interaction entre les centres magnétiques à travers le ligand pontant, qu'elle soit liante ou antiliante [48]. La délocalisation des orbitales magnétiques peut provenir aussi des orbitales de Kohn et Sham. Ces dernières sont jugées trop délocalisées [173]. Yamaguchi et al. [174, 175] ont proposé la formule suivante qui prend en compte la contamination de spin de l'état [HS-HS]⁴² et de l'état BS.

$$J = 2(E^{BS} - E^{HS})/(\langle S^2 \rangle^{BS} - \langle S^2 \rangle^{HS}) \quad (IV.5)$$

où E^{BS} et E^{HS} sont les énergies totales des états BS et $MS = 4$ respectivement, $\langle S^2 \rangle^{BS}$ et $\langle S^2 \rangle^{HS}$ sont les valeurs moyennes de l'opérateur carré de spin pour les deux états.

Illas et al. [176] émettent des réserves quant à l'application de l'approximation BS pour le traitement de systèmes magnétiques où plus d'un électron célibataire existe par centre magnétique. Leur argument repose sur le fait que la fonction BS ne peut pas remplacer le microétat $|S = 0, MS = 0\rangle$ de l'état haut spin, puisque cette fonction est pluridéterminante à la base. Ils disent donc, et nous sommes tout à fait d'accord avec eux, que c'est une

⁴² Nous désignons par l'état [HS-HS] ici le microétat $|S = 4, MS = 4\rangle$.

approximation trop simpliste que de la remplacer par la fonction BS. Mais nous rappelons ici que dans notre cas nous n'avons pas considéré l'énergie de l'état BS à la place de celle du microétat $|S = 0, MS = 0\rangle$ de l'état [HS-HS]. Si on applique l'Hamiltonien de Heisenberg sur les deux états propres $|S = 4\rangle$ et $|S = 0\rangle$ de l'état [HS-HS], la différence entre leur énergie est de 10 J. Or, la différence entre l'énergie de l'état $|S = 4, MS = 4\rangle$ et l'état BS $|MS = 0\rangle$ est de seulement 8J (ou autour de 8J si on considère l'équation de Yamaguchi), comme expliqué précédemment. L'approximation que nous assumons, par rapport à ce point, est que les deux spins sont centrés chacun sur un centre magnétique et que par conséquent la délocalisation de spin est négligeable⁴³. Dans la littérature on peut trouver plusieurs exemples d'application de l'approche DFT/BS sur des systèmes comportant plus d'un électron célibataire sur chaque centre magnétique en interaction. Nous citons les travaux de Bénard et al. [177] sur les systèmes trinucéaires de Nickel, et les travaux de Neese et al. [178, 179] qui ont utilisé l'approche DFT/BS pas seulement pour calculer les constantes d'échange dans des composés binucléaires de manganèse (III/IV) mais aussi pour le calcul des paramètres RPE (résonance Paramagnétique Electronique) et ENDOR (*Electron Nuclear DOuble Resonance*) de ces molécules. Ces études sont des exemples de l'applicabilité de l'approche DFT/BS pour le calcul des constantes fines voire hyperfines dans des grands systèmes comportant plusieurs électrons célibataires par centre magnétique.

⁴³ La densité totale de spin obtenue sur chaque atome de fer aux états [HS-HS] et BS ont été (en valeurs absolues) autour de 3.85. Nous avons obtenu des valeurs similaires lors du traitement des complexes mononucléaires de fer(II) à l'état HS. Cela montre que la polarisation de spin aux états haut spin et BS, que nous avons obtenue, pour les complexes binucléaires de fer(II) est majoritairement centré sur les atomes métalliques.

IV.4.3 Résultats et discussions

Les optimisations des structures des cinq complexes étudiés ont été effectuées aux états [LS-LS], [LS-HS] et [HS-HS]⁴⁴. Le tableau suivant présente la comparaison entre les valeurs expérimentales (quand elles sont disponibles, elles sont entre parenthèses) et théoriques des distances Fe-N dans la première sphère de coordination du fer des complexes binucléaires à l'état [HS-HS].

	(bpym, S)	(bpym, Se)	(bt, S)	(bt, Se)	(pypz, Se)
Fe-N ₁	2.13 (2.08)	2.04	2.11 (2.07)	2.11	2.13 (2.14)
Fe-N ₂	2.00 (2.05)	2.03	2.00 (2.04)	2.00	2.12 (2.11)
Fe-N ₃	2.23 (2.20)	2.22	2.27 (2.24)	2.27	2.14 (2.10)
Fe-N ₄	2.19 (2.21)	2.20	2.20 (2.11)	2.19	2.26 (2.21)
Fe-N ₅	2.17 (2.22)	2.14	2.16 (2.20)	2.17	2.25 (2.20)
Fe-N ₆	2.30 (2.32)	2.24	2.29 (2.26)	2.28	2.24 (2.29)
Fe-Fe	5.93 (6.02)	5.86	5.91 (5.89)	5.92	4.14 (4.10)

Tableau IV.3 : Longueurs de liaisons sélectionnées (en Å) des structures optimisées à l'état [HS-HS] et expérimentales (entre parenthèses).

L'accord entre les distances théoriques et expérimentales est raisonnable, malgré le fait que les structures soient optimisées dans le vide. Nous avons obtenu un meilleur accord entre la théorie et l'expérience sur les géométries des molécules à l'état [LS-LS]. La comparaison entre les distances, Fe-N dans la première sphère de coordination, expérimentales et optimisées à l'état [LS-LS] est donnée dans le tableau suivant.

⁴⁴ L'optimisation de structure avec la fonction d'onde BS n'est pas possible avec Gaussian pour les raisons que nous avons expliquées dans la partie 'détails des calculs'. Cette optimisation aurait été, du point de vue technique, plus facilement faisable avec ADF mais le problème sera la non faisabilité avec la fonctionnelles B3LYP*, conseillée pour les systèmes de fer(II). Le calcul de l'énergie de la fonction BS sur la structure optimisée [HS-HS] pourrait être une approximation acceptable.

	(bpym, S)	(bpym, Se)	(bt, S)	(bt, Se)	(pypz, Se)
Fe-N ₁	1.90	1.90	1.97 (1.95)	1.96	1.98 (1.96)
Fe-N ₂	1.89	1.89	1.94 (1.93)	1.93	1.99 (1.98)
Fe-N ₃	1.98	1.97	1.97 (1.97)	1.97	1.97 (1.99)
Fe-N ₄	1.97	1.98	1.96 (1.95)	1.95	1.96 (2.00)
Fe-N ₅	1.99	2.00	1.98 (1.98)	2.00	2.03 (1.98)
Fe-N ₆	2.00	2.00	1.99 (1.98)	1.99	1.99 (2.03)
Fe-Fe	5.51	5.43	5.38 (5.35)	5.39	4.03 (4.00)

Tableau IV.4 : Longueurs de liaisons sélectionnées (en Å) des structures optimisées à l'état [LS-LS] et expérimentales (entre parenthèses).

Les structures [LS-HS] contiennent un fer(II) à l'état LS d'un côté et de l'autre côté un fer(II) à l'état HS. Ces structures sont pour la première fois obtenues pour ces complexes. Les longueurs de liaison Fe-N du fer LS sont comparables à celles trouvées à l'état [LS-LS], et les longueurs de liaison Fe-N du fer HS sont comparables à celles trouvées à l'état [HS-HS]. Les grandeurs structurales des complexes à l'état [LS-HS] sont données dans l'annexe de l'article 5, à la fin de ce mémoire (page 147).

La comparaison des énergies, des états [LS-LS], [LS-HS] et [HS-HS] des cinq complexes étudiés, donne une description qualitative assez importante, par rapport aux comportements magnétiques de ces systèmes (Figure IV.14).

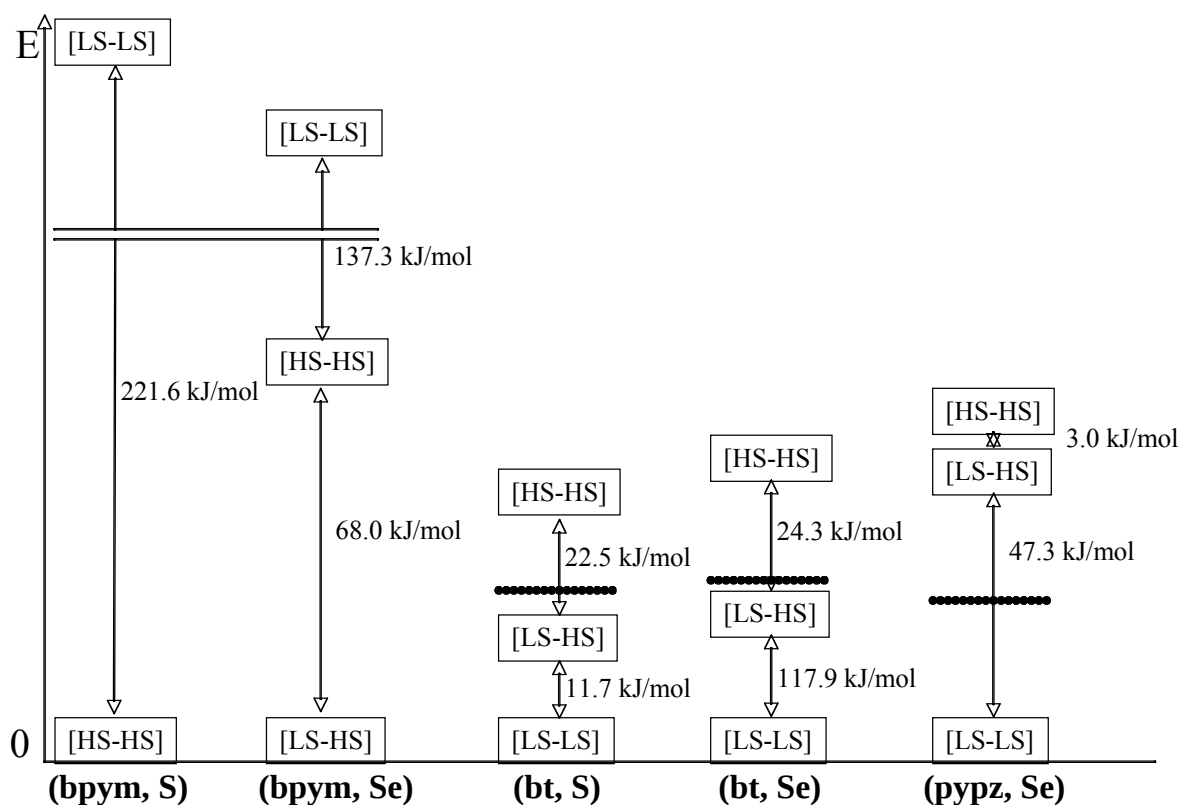


Figure IV.14 : Énergies relatives des états [LS-LS], [LS-HS] et [HS-HS]. Les lignes pointillées indiquent les énergies moyennes entre les états [LS-LS] et [HS-HS] quand le premier est l'état fondamental.

Pour les complexes (bt, S), (bt, Se) et (pypz, Se) l'état [LS-LS] est celui qui a l'énergie la plus basse. Cela est en accord avec l'observation expérimentale. Une transition complète de spin de l'état [HS-HS] vers l'état [LS-LS] a été observée pour ces trois complexes. Pour le (bpym, S) l'état fondamental est représenté par la paire [HS-HS], alors que pour le complexe (bpym, Se) la paire mixte [LS-HS] possède l'énergie la plus basse. Pour le complexe (bpym, S), nous n'avons pas pu obtenir l'état [LS-HS]. Toutes les tentatives de converger sur un tel état pour le complexe (bpym, S) n'ont pas réussi. Les calculs convergaient vers des états fictifs avec une densité de spin de 0.5 sur un fer et environ 1 sur l'autre. Ces résultats ont été donc rejetés. La différence entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse vacante, centrées sur le métal, a été d'environ 400 kJ/mol pour les (bpym, X) et de 500 kJ/mol pour les (bt, X). Une telle augmentation dans le paramètre effectif du champ cristallin pour les complexes (bt, X) pourrait expliquer un état fondamental bas spin pour ces molécules.

L'état [LS-HS] est localisé en dessous de la ligne pointillée (ligne qui désigne la moyenne entre les énergies [LS-LS] et [HS-HS]) pour les complexes (bt, X) alors qu'il est

en dessus de la ligne pointillée pour le complexe (pypz, Se). Expérimentalement les deux premiers complexes effectuent une transition de spin en deux étapes, alors que le dernier effectue une transition unique de spin entre les états [HS-HS] et [LS-LS]. Ces comportements sont en accord avec le modèle phénoménologique de Réal (IV.3.2.5, page 123). Les critères sur les énergies sont nécessaires mais pas suffisants pour l'obtention d'une transition de spin en deux étapes. D'après le modèle de Réal, les facteurs coopératifs sont aussi nécessaires.

Nous avons examiné les orbitales moléculaires des trois complexes où la stabilisation relative de l'état [LS-HS] est différente (Figure IV.14) :

- i. Le (bpym, Se) où l'état [LS-HS] est plus stable que les deux autres états.
- ii. Le (bt, Se) où l'état [LS-HS] est en dessous de la moyenne des deux autres états.
- iii. Le (pypz, Se) où l'état [LS-HS] est presque au même niveau que l'état [HS-HS].

La figure suivante illustre, d'une façon schématique, la répartition des orbitales des fer LS et HS dans l'entité [LS-HS]⁴⁵ :

⁴⁵ Les orbitales t_{2g} sont plus que trois (et les e_g plus que deux) puisque les ligands sont de nature π . Nous avons omis ces précisions pour simplifier le schéma.

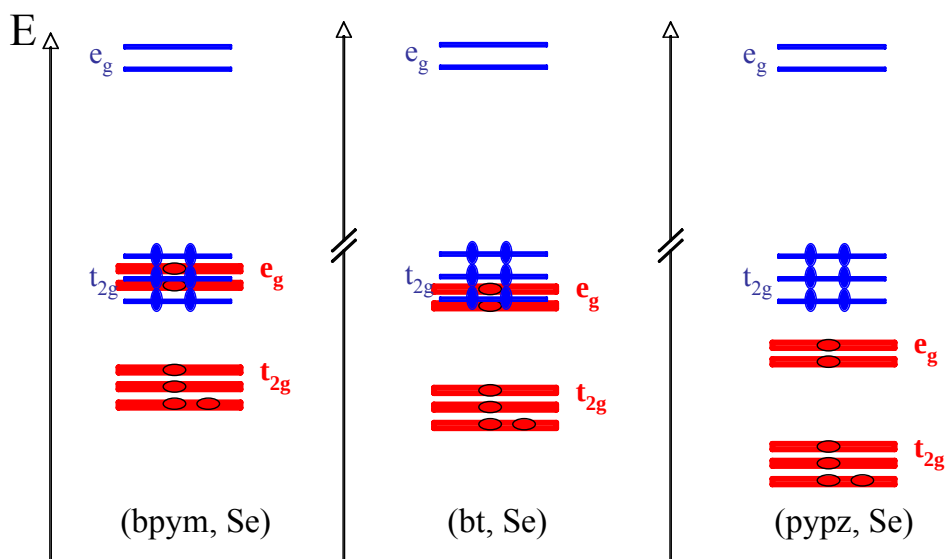


Figure IV.15 : Mélange des orbitales LS (lignes minces et courtes, les électrons désignés par des ellipses verticales) et HS à l'état $[LS-HS]^{46}$.

D'après la distribution électronique au sein de l'état $[LS-HS]$ des trois molécules (bpym, Se), (bt, Se) et (pypz, Se), il nous semble que plus les orbitales des fers LS et HS sont mélangées, plus l'état $[LS-HS]$ est stabilisé. La plus forte délocalisation électronique, obtenue quand le mélange des orbitales des deux fer est plus important, est à l'origine de cette stabilisation.

L'examen des structures optimisées aux trois états de tous les complexes montre que pour tous les complexes, sauf le (pypz, Se), le cycle pontant reste plan à l'état $[LS-HS]$, ce qui a été observé et calculé pour les deux autres états. A l'état $[LS-HS]$, le pont reliant les deux métaux du complexe (pypz, Se) est distordu. Un angle d'environ 40° a été trouvé entre les deux cycles pyzolyls de la structure optimisée du complexe (pypz, Se) à l'état $[LS-HS]$ (Figure IV.16). Cela pourrait être une raison supplémentaire de la non obtention d'une transition de spin en deux étapes pour ce composé.

⁴⁶ Cette analyse orbitale a nécessité l'écriture d'un script (programme sous shell, Linux) qui sélectionne les orbitales moléculaires qui possède un poids important sur les orbitales atomiques d du métal.

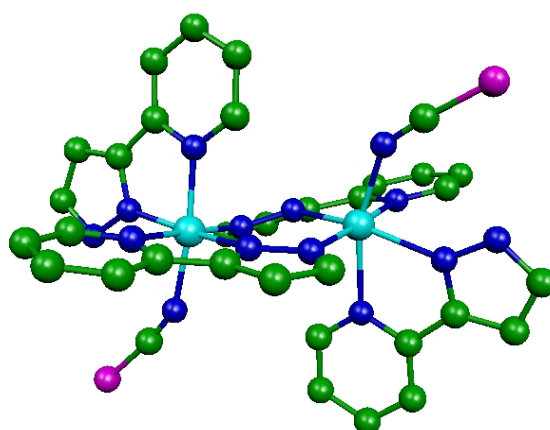


Figure IV.16 : Structure optimisée du complexe (pypz, Se) à l'état [LS-HS]. Les cycles pontants ne sont plus coplanaires alors qu'ils l'étaient aux états [LS-LS] et [HS-HS].

Jusqu'à présent nous avons représenté l'état [HS-HS] uniquement par le microétat $S = 0$. Le calcul de la constante d'échange nous permettra de localiser tous les autres micro-états et donc de les prendre en compte. Les valeurs des constantes d'échanges calculées, d'après l'approche DFT/BS, pour les cinq complexes étudiés sont données dans le tableau suivant.

	(bpym, S)	(bpym, Se)	(bt, S)	(bt, Se)	(pypz, Se)
$\langle S^2 \rangle^{\text{HS}}$	20.6	20.6	20.5	20.5	20.2
$\langle S^2 \rangle^{\text{BS}}$	4.6	4.6	4.4	4.4	4.2
$J_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	- 2.3	- 2.3	- 44.1	- 25.2	- 8.9

Tableau IV.5 : Paramètres d'échange (J) calculés à l'état [HS-HS]. Valeurs moyennes de l'opérateur de spin au carré aux états [HS-HS] et BS.

Tous les complexes montrent un couplage antiferromagnétique, relativement faible. La valeur expérimentale de la constante d'échange pour le complexe (bpym, S), disponible à partir du *fitting* sur les mesures magnétiques, est de -4.1 cm^{-1} . La valeur calculée est de -2.1 cm^{-1} . Pour tous les autres complexes, J n'est pas directement accessible aux méthodes magnéto-chimiques. Nous ne voulons pas attribuer une importance exagérée aux valeurs quantitatives que nous avons trouvées avec nos calculs des constantes d'échange. Les valeurs calculées de J sont très sensibles aux petits changements de structures, fonctionnelles et bases d'orbitales atomiques⁴⁷. Notre comparaison des paramètres d'échange reste tout de même d'une importance qualitative. L'obtention de constantes d'échange plus importantes pour les complexes (bt, X) nous montre qu'il ne faut pas considérer automatiquement que, parce que le ligand pontant (bpym) est le même pour deux composés, forcément la constante d'échange est la même pour tous les complexes. Peut-être, il serait plus raisonnable de négliger l'effet de changement de l'atome terminal comme le S ou Se dans un ligand périphérique (dernière phrase du paragraphe IV.3.1.4, page 116). Mais le changement d'un ligand périphérique entier (comme le remplacement de bt par bpym etc.) peut aboutir, d'après nos résultats, à des changements plus importants de la constante d'échange.

Après le calcul de la constante d'échange de tous les complexes, nous avons voulu vérifier de nouveau la règle de Réal concernant la transition de spin en deux étapes, mais en prenant en compte le centre de gravité de l'énergie de l'état [HS-HS]. Ce centre existe statistiquement au niveau du microétat $S = 2$. Le décalage du centre énergétique du microétat $S = 4$ à $S = 2$ de l'état [HS-HS] ne modifie pas nos conclusions concernant la règle de Réal vu que la valeur de J reste tout de même petite pour les cinq composés.

⁴⁷ Nos tests avec plusieurs fonctionnelles montrent que si le changement de fonctionnelle fait augmenter J pour un complexe, il fait augmenter la constante d'échange d'à peu près la même quantité pour un autre. Idem pour les bases.

IV.4.4 Conclusions

Dans ce quatrième chapitre nous avons voulu étudier les propriétés magnétiques des composés binucléaires de fer(II). Ces composés sont des candidats potentiels pour l'application dans le stockage des informations et de l'affichage, puisque trois bits pourront être stockés par molécule [180].

Nous avons pu, difficilement, reproduire à travers les calculs DFT le comportement magnétique de cinq composés binucléaires de fer(II), (bpym, X), (bt, X) et (pypz, Se) avec $X = S, Se$. Nous disons ici difficilement parce que la reproduction des valeurs expérimentales n'a pas été obtenue automatiquement à partir d'un naïf calcul DFT. Les structures expérimentales, quand elle sont disponibles, ont été très utiles comme points de départ. Plusieurs tests avec plusieurs fonctionnelles et logiciels de calculs ont été nécessaires afin de sélectionner la procédure la plus adéquate pour l'obtention des résultats. Nous croyons en l'utilité des calculs théoriques, mais nous pensons qu'il faut encore de l'amélioration de la qualité des calculs avant d'arriver à l'étape où les calculs théoriques pourront s'effectuer aveuglement en 'boîte noire'.

Par rapport à la constante d'échange, l'existence de la valeur expérimentale de la constante d'échange d'une molécule (bpym, S) a été le tampon de validation de calculs. Cela nous a aussi aidé dans le choix des détails de nos calculs (bases d'orbitales atomiques, fonctionnelles d'échange corrélation ...). Les paramètres d'échange que nous avons calculés ne sont peut-être pas exacts quantitativement. Mais malgré cela, nous pensons que nos résultats seront utiles aux expérimentateurs qui manipulent depuis des dizaines d'années les systèmes binucléaires de fer(II) en général, et la famille des composés de Réal en particulier.

Nous validons le modèle phénoménologique de Réal sur la transition en deux étapes des composés binucléaires. Nous donnons à cela des explications microscopiques basées sur l'examen de la répartition électronique et nucléaire à l'état [LS-HS] relativement aux états [LS-LS] et [HS-HS].

Les structures optimisées permettent le calcul des fréquences vibrationnelles. Ces calculs sont des perspectives envisageables pour ce travail parce qu'ils pourront être utiles pour élucider le rôle de la variation de l'entropie dans le mécanisme de transition dans les complexes binucléaires de fer(II).

Conclusion Générale

L'ensemble de ce travail basé sur les calculs DFT, a permis de progresser vers une meilleure compréhension au niveau atomique et moléculaire de la structure et des propriétés magnétiques des composés à transition de spin mono- et bi-nucléaires. Les propriétés physico-chimiques des différents états de spin ont été étudiées à l'aide des logiciels ADF et Gaussian.

Nous avons d'abord traité les effets du phénomène d'ordre-désordre sur les propriétés magnétiques des composés mononucléaires de fer(II). Dans la littérature, le désordre dans les composés à transition de spin de fer(II) a toujours été interprété comme un élément qui change la force du champ des ligands et donc la température de transition des complexes au sein d'un cristal. Nous avons abordé cette problématique avec des calculs DFT sur des composés qui présentent le désordre dans la première et deuxième sphère de coordination du fer(II). Nous avons calculé les gaps énergétiques entre les différents états de spin des structures désordonnées. Les calculs DFT proposent que la distance énergétique entre les surfaces d'énergies potentielles, des différents états de spin d'un même complexe, peut être modifiée suite à des légères modifications structurales dans la deuxième sphère de coordination d'un complexe de fer(II). Les effets du désordre dans les atomes de la première sphère de coordination ont été trouvés encore plus intenses. Nos calculs ont suggéré que l'état de spin d'un complexe peut dépendre de la position d'un atome de la première sphère de coordination, en d'autres termes qu'un atome peut contrôler l'état de spin du système.

Nous avons suggéré une nouvelle méthode pour la sélection des modes propres analogues appartenant à deux états de spin d'un même complexe. Alors que cette procédure se faisait en visualisant les modes propres (à l'aide de logiciels) et puis en sélectionnant à l'œil nu les modes qui se ressemblent, nous avons calculé le recouvrement entre les fonctions propres de vibrations de deux états de spin. Les paires de modes vibrationnels sont celles qui correspondent au maximum de recouvrement.

Nos études sur le polymorphisme dans les composés de coordination de fer(II) ont nécessité la simulation de l'environnement cristallin. Les calculs DFT sur trois polymor-

phes montrent que la prise en compte de l'environnement cristallin, même avec des simples charges ponctuelles, est très utile pour retrouver les trois structures observées.

Les complexes binucléaires de fer(II) comportent deux phénomènes fondamentaux du magnétisme moléculaire : La transition de spin et l'interaction d'échange. Malgré les nombreuses études expérimentales sur la famille de complexes binucléaires de Réal, les constantes d'échange ne sont pas encore mesurées pour tous les complexes de cette famille. La transition de spin et la population thermique des états de spin à température ambiante rendent ces grandeurs presque inaccessibles. Nous avons calculé avec l'approche DFT/*Broken Symmetry* les constantes d'échange de cinq composés binucléaires de fer(II). Les valeurs calculées donnent une indication très importante quant aux effets des ligands sur l'interaction d'échange. Nos calculs suggèrent que même si le ligand pontant est le même dans une série de complexes binucléaires, le changement des ligands périphériques peut affecter sensiblement le paramètre d'échange entre deux ions fer(II). L'analyse des orbitales moléculaires montre qu'une meilleure communication entre les centres magnétiques à l'état intermédiaire [LS-HS] favorise la formation d'une transition de spin en deux étapes dans les composés binucléaires de fer(II). Il a été suggéré à partir d'un modèle phénoménologique que la stabilisation de l'état intermédiaire est une condition nécessaire pour la formation d'une transition en deux étapes. Nous avons confirmé cette prédiction par une approche microscopique.

Ce travail montre l'utilité des calculs théoriques comme complément aux expériences et ouvre donc des perspectives toutes nouvelles concernant l'étude des composés à transition de spin. Plusieurs nouveaux systèmes synthétiques à transition de spin possèdent des propriétés originales et qui pourront donc être traités par la DFT. La prise en compte du champ Madelung pourrait être faite d'une façon un peu plus systématique sur ces composés. Le calcul des constantes d'échange sur des complexes oligomériques de fer(II) pourrait être envisageable. Pour les complexes binucléaires, les structures optimisées pourront être utilisées pour calculer les fréquences de modes normaux de vibrations. Ces calculs pourront donner les modes propres correspondant aux pics Raman des différents états de spin, ce qui pourrait expliquer le décalage de certains pics dans les spectres du complexe (bt, S) à différentes températures. Une analyse primaire des entropies vibrationnelles à l'état [LS-HS] montre que la formation de plateau dépend de la différence entropique entre les différents états de spin. Ces analyses pourront faire l'objet de collaboration avec

l'équipe de Bousseksou à Toulouse pour l'exploitation de ces résultats à la lumière de leurs travaux expérimentaux.

Articles

L'insertion de nos articles ou de leurs '*preprints*' en anglais est faite dans le but de donner un aspect international à ce mémoire et pour que les lecteurs non francophones puissent comprendre nos résultats. Le texte des articles est le résumé des résultats théoriques qui ont été détaillés dans les chapitres II, III, et IV de ce mémoire. Dans les articles 2 et 3, on peut trouver les détails des résultats expérimentaux qui ont été à la base de nos calculs théoriques.

Article 1

Quantum chemical studies of the spin transition complex [Fe(DAPP)](ClO₄)₂. Chem. Phys. Lett., (2004), 39, 475-478.

Quantum-chemical studies of the spin transition complex $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$

Samir Zein, Galina S. Matouzenko, Serguei A. Borshch *

Laboratoire de Chimie, UMR 5182, CNRS-Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46, Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Received 10 June 2004; in final form 30 August 2004

Abstract

The results of DFT calculations for the complex cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ in the spin transition compound $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ are presented. The experimental X-ray data at room temperature, in the high-spin (HS) state, display the disorder over two configurations in the DAPP ligand. The single point DFT calculations result in quite close HS–LS energy gaps in two conformations. The calculations with geometry optimization suggest that the presence of two conformations is not an intrinsic property of the complex cation and show that it may be a favorable factor for the spin transition.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The spin transition phenomenon in transition metal complexes continues to attract much attention from the fundamental point of view and in a perspective of possible applications in molecular electronics [1–5]. The transition between the high-spin (HS) and low-spin (LS) states is governed by the competition between two basic interactions: the ligand field and the interelectronic repulsion. In the most studied case of iron (II) octahedral complexes with the electronic configuration d^6 , the LS state with $S = 0$ corresponds to a complete filling of t_{2g} states, whereas the HS state is obtained by the transfer of two electrons to e_g orbitals, resulting in $S = 2$. The occupation of antibonding e_g orbitals weakens metal–ligand bond leading to metal–ligand distances in the HS state up to 0.2 Å longer than the LS state. The character of the transition between the two intramolecular states strongly depends on intermolecular interactions in the crystal. Due to cooperative interactions in the crystal, the spin transition can be rather abrupt

and, in some cases, present a hysteresis. Such intermolecular interactions as H-bonds, stacking, van der Waals contacts can lead to pronounced cooperative effects. They serve as information transmitters from one molecule to another when the change of the molecular equilibrium geometry, accompanying a spin transition, occurs.

Recently synthesized new spin transition complex $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$, with DAPP = [bis(3-amino-propyl)(2-pyridylmethyl)amine] and abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (Fig. 1), presents some new features of the phenomenon [6]. The six nitrogen donor atoms of the iron (II) coordination sphere are provided by the bidentate abpt and tetradentate DAPP ligands. The magnetic susceptibility and Mössbauer measurements displayed a sharp HS ↔ LS transition with thermal hysteresis ($T_{c\downarrow} = 171$ K and $T_{c\uparrow} = 181$ K). The crystallographic structure of the $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ system was studied at three temperatures, in the HS ($T = 293$ and 183 K) and LS ($T = 123$ K) states. The interesting particularity of the system is the order–disorder transition found in the DAPP ligand. At the high temperatures, the carbon atom of the six-membered metallocycle is disordered over two positions

* Corresponding author.

E-mail address: borshch@ens-lyon.fr (S.A. Borshch).

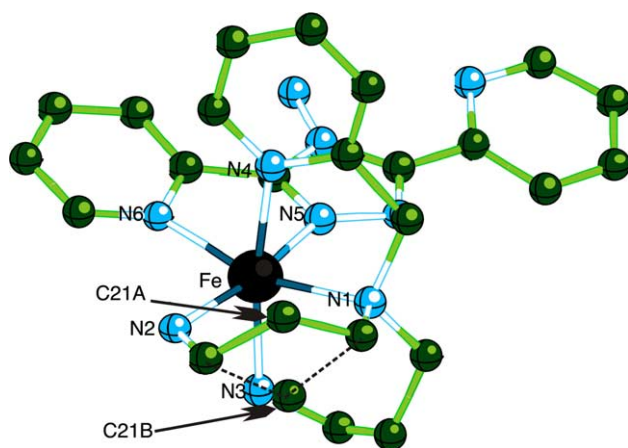


Fig. 1. Structure of the $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ complex. The arrows indicate two disordered positions of the C21 atom.

(A and B in Fig. 1) with the population ratio 0.5:0.5 at 293 K and 0.7:0.3 at 183 K. The disorder disappears below the spin transition. The order–disorder phenomena are well documented in spin transition systems, but they usually concern counter-ions or solvent molecules in the solid [7–10]. In particular, in the studied system the thermal ordering has been also found for perchlorate anions [6]. However, the $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ complex gives the first example of the spin crossover system with the order–disorder transition in the ligand directly coordinated to the metal. Two important questions arise concerning this feature: (1) Does the order–disorder transition in the ligand influence the spin transition, or they are completely independent? (2) Is the ligand disorder intrinsic for the complex or it is induced by the crystal lattice? In the present communication, we will address these two questions on the base of quantum-chemical DFT calculations.

Till now, the theoretical analysis of spin transition systems has been mainly performed on the base of phenomenological models, in which the electronic structure characteristics are indirectly included through some effective parameters (the energy gap between spin states, cooperativity parameters, effective vibrational frequencies) [11–14]. The examples of quantum-chemical studies of spin transition complexes are not very numerous [15–21]. These studies are mainly focused on the estimation of the energy gap between two states $\Delta E = E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}$. The problem is rather difficult, as ΔE represents a small difference between two large values of the total energy. The DFT methods, as monodeterminantal methods, are not fairly adapted to describe the spin states of an open electronic shell system. More rigorous ab initio CI methods are preferential for such studies [15]. However, the most interesting systems experimentally studied are of too large size to use the latter methods. Therefore, despite the limitations of the DFT methods, several groups try to apply them to spin transition compounds.

It has been shown that in some cases they give the results comparable with those from the high level CI calculations [15]. Several exchange–correlation functionals were tested for spin transition systems. If for some complexes the reasonable results were obtained with the B3LYP hybrid functional [16,17], in other cases such calculations were not able to reproduce the correct LS ground state [18]. Recently, a new reparametrized hybrid functional was proposed specially for DFT studies of spin transition systems [21].

As in our case, we will be interested mainly with qualitative effects resulting from the presence of the two ligand conformations, rather than the precise calculations of the ΔE absolute values, we believe that DFT calculations with properly chosen functional can give reasonable results. We will use for this goal both ‘single-point’ calculations with experimentally found molecular structures and calculations with the energy optimization in two spin states.

2. Computational details

The DFT calculations of the complex cation $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})]^{2+}$ have been performed using GAUSSIAN 98 package [22]. The complex geometry was either taken from the experimental X-ray data at 123 and 293 K [6], or optimized by minimizing the total energy. In each case, the HS ($S = 2$) and LS ($S = 0$) states were considered in the frame of the spin-unrestricted approach. The presence of the two disordered conformations of the DAPP ligand has been taken into account calculating the complex in the two different geometries.

The Dunning–Huzinaga all electron double- ζ basis set with polarization functions for the H, C, and N atoms, and the Los Alamos effective core potential plus double- ζ basis for the Fe atom were used [23,24].

The key problem in DFT calculations is the choice of the exchange–correlation functional. Four different methods have been applied to spin transition complexes till now: (i) Perdew and Wang exchange and gradient corrected correlation functionals (PW 91) [25], (ii) Becke exchange and Lee, Yang, and Parr correlation functionals (BLYP method) [26], (iii) hybrid three-member exchange–correlation functional (B3LYP method) [27], (iv) reparametrized hybrid functional, specially recommended for spin transition systems, differing from B3LYP by the coefficient for the Hartree–Fock exchange [21]. In our case, one expects that the calculations must result in the HS ground state for the 293 K structure and in the LS ground state for the 123 K and optimized structures. Only the calculations based on the hybrid methods (iii) and (iv) satisfy to this criterion. As the results obtained by both methods lead qualitatively to the same conclusions for the energy gap, only the B3LYP results will be discussed below.

Some calculations have been also performed with the ADF package [28,29]. The triple- ζ basis sets with polarization functions were used for all atoms. The LDA approximation was employed, with the exchange–correlation potential of Vosko, Wilk, and Nusair [30]. Gradient corrections to exchange (Becke) [31,32] and correlation (Perdew) [33] were also incorporated in a perturbative way basing on the local SCF density. The core electrons were not frozen.

The geometry optimizations were performed starting from the experimental structures, without any symmetry's constraint. As the splitting between the spin multiplets presents a rather small difference of two total energies, the convergence cycles were continued until the difference between two successive cycles is $<10^{-8}$ for the electronic density and $<10^{-6}$ for the total energy. The $\langle S^2 \rangle$ expectation value has been systematically found in the 6.005–6.008 interval for the HS state and practically equal to 0 for the LS state.

The molecular structures and molecular orbital shapes were visualized using MOLEKEL software.

3. Results and discussion

In order to elucidate the effects of the order–disorder transition in the DAPP ligand, we firstly performed single-point Gaussian calculations with two ligand geometries observed at 293 K. At both geometries, the HS and LS states were calculated. The HS–LS gaps were found equal to 32.7 and 37.7 kJ/mol for the two conformations with C21A and C21B, respectively. Such important influence of the position of a rather distant atom may appear surprising. However, the displacement of the carbon atom is accompanied also by displacements of two linked to it protons, which in its turn also modifies the position of protons attached to neighboring carbon atoms. As a result, the perturbation propagates within whole six-member cycle. The smaller gap value for the A conformation suggests that the complex is more close to the spin transition in this geometry. However, the HS state with B conformation appeared much more stable than that with the A conformation (about 270 kJ/mol). This result seems quite surprising, because the population ratio of two conformations at room temperatures 0.5:0.5 indicates that the two energies must be comparable. The contradiction can come from the inaccuracy in the coordinates of hydrogen atoms around the disordered carbon atom. The precise determination of these coordinates from X-ray experiments, in the case of disorder, is rather complex. Therefore, we performed, in both A and B conformations, the optimization of positions of all hydrogen atoms involved in the disordered six-member metallocycle. This optimization was done through the ADF calculations. Then, the complex with the optimized geometries was recalculated in both

spin states with the GAUSSIAN program. The new calculations gave close energies for the HS (A) and HS (B) states, differing only in 8.4 kJ/mol with a preference for the A conformation. The spin gap values for two conformations are now 40.3 and 41.9 kJ/mol for the A and B conformations, respectively. One can conclude that the A conformation is favored energetically and is more close to the spin transition. However, we must note that the difference between the two energy gaps is very small being in the limits of errors of DFT calculations.

The existence of two conformations of the ligand in the HS state can result from the presence of two local minima on the potential surface. In order to elucidate either these minima have an intrinsic origin for the complex, or they are induced by external factors (crystal lattice), we performed a full energy optimization in the HS state. Both experimental geometries, with A and B conformation, were taken as departure points in the optimization procedure. In both cases, the calculations converged to the same geometry. The six-membered metallocycle formed by the DAPP ligand manifests in the optimized structure a *half-boat* conformation [34], close to the conformation B. The appearance of the A conformation can be attributed to crystal effects. In particular, it can be favored by the disorder in the $[\text{ClO}_4]^{2-}$ counterion. The calculations reproduce rather well the geometry of the $[\text{FeN}_6]$ core (Table 1). Among the Fe–N distances involving the DAPP ligand, the Fe–N1 distance is longer than three others. The Fe–N(pyridine) distance is considerably longer than Fe–N(triazole) one. Geometry optimization correctly reproduces the N1–Fe–N5 axial elongation in $[\text{FeN}_6]$ octahedron, which can be attributed to the Jahn–Teller effect. Experimental N–Fe–N adjacent angles fall within the range 74.2–97.0°, whereas the calculated angles are between 74.1 and 97.8.

Our next step was the structure optimization in the LS state. As it can be seen from Table 1, the agreement between experimental and observed geometrical parameters of the $[\text{FeN}_6]$ core is even better than for the HS state. The optimized conformation of the six-membered

Table 1
Experimental and optimized structure parameters for HS and LS states (bond lengths in (Å), angles in (°))

	HS		LS	
	Experimental	Calculated	Experimental	Calculated
Fe–N1	2.233	2.272	2.077	2.128
Fe–N2	2.167	2.251	2.040	2.090
Fe–N3	2.178	2.224	2.027	2.067
Fe–N4	2.179	2.191	1.977	2.014
Fe–N5	2.252	2.338	2.028	2.105
Fe–N6	2.184	2.186	1.983	2.016
N1–Fe–N2	95.3	96.8	94.8	96.0
N1–Fe–N4	77.4	78.7	83.1	83.7
N1–Fe–N6	93.5	93.3	94.6	93.9
N5–Fe–N6	74.2	74.1	80.5	79.7

metallocycle disordered at high temperatures agrees with the experimental observations. The orientation of the C21 atom relatively to the metallocycle is the same as in the HS A conformation. One can conclude that the geometry of the HS complex with A conformation of DPPA ligand is closer to the LS geometry. It can be supposed that this conformation, probably induced by lattice effects, promotes the spin transition. The increase of the relative weight of the A conformation with decreasing temperature (70% at 183 K) also presents a favorable factor for the spin transition.

4. Conclusion

We believe that our calculations demonstrate the usefulness of quantum-chemical methods in the elucidation of fine mechanisms controlling the spin transition phenomenon. Another possible application can consist in calculation of vibrational frequencies for both spin states. Such calculations can allow to analyze the modification of normal modes resulting from the spin cross-over and to estimate the entropy associated with the transition. However, further methodological studies are needed to improve the precision of results, especially the search of more adapted functionals and an explicit account of crystal lattice effects.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge the IDRIS (Institut de Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) for a grant of computer time.

References

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [2] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [3] P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 419.
- [4] J.A. Real, in: J.P. Sauvage (Ed.), *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, 1999.
- [5] P. Gülich, Y. Garcia, H. Spiering, in: J.S. Miller, M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials IV*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 271.
- [6] G.S. Matouzenko, A. Bousseksou, S.A. Borshch, M. Perrin, S. Zein, L. Salmon, G. Molnar, S. Lecocq, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 227.
- [7] E. Wehl, *Acta Crystallogr. B* 49 (1993) 289.
- [8] V.A. Money, J. Elhaik, I. Radosavljevic Evans, M.A. Halcrow, J.A.K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2004) 65.
- [9] M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 275.
- [10] L. Wehl, G. Kiel, C.P. Köhler, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1565.
- [11] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2142.
- [12] N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 (1987) 1806.
- [13] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33 (1972) 575.
- [14] A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys. I (Fr.)* 5 (1995) 747.
- [15] H. Bolvin, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7525.
- [16] H. Paulsen, H. Winkler, A.X. Trautwein, H. Grünsteudel, V. Rusanov, H. Toftlund, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 975.
- [17] G. Chen, G. Espinoza-Perez, A. Zentella-Dehesa, I. Silaghi-Dumitrescu, F. Lara-Ochoa, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3440.
- [18] H. Paulsen, L. Duellund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2201.
- [19] A.M. Schmiedecamp, M.D. Ryan, R.J. Deeth, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5733.
- [20] G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 12024.
- [21] M. Reiher, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6928.
- [22] M.J. Frisch et al., *GAUSSIAN 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [23] T.H. Dunning Jr., P.J. Hay, in: H.F. Schaefer (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, Plenum, New York, 1976, p. 1.
- [24] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [27] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [28] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391.
- [29] ADF2000.02; SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. Available from <<http://www.scm.com>>.
- [30] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Comp. Phys.* 99 (1992) 84.
- [31] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [32] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [33] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [34] D. Cremer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1354.

Article 2

Cooperative spin crossover and order-disorder phenomena in a mononuclear compound
[Fe(DAPP)](ClO₄)₂. Inorg. Chem. (2004) 43, 227-236.

Cooperative Spin Crossover and Order–Disorder Phenomena in a Mononuclear Compound [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ [DAPP = [Bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine], abpt = 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole]

Galina S. Matouzenko,^{*,†} Azzedine Bousseksou,[‡] Serguei A. Borshch,[†] Monique Perrin,[§] Samir Zein,[†] Lionel Salmon,[‡] Gabor Molnar,[‡] and Sylvain Lecocq[§]

Laboratoire de Chimie (UMR CNRS and ENS-Lyon No. 5182), École Normale Supérieure de Lyon, 46, allée d'Italie, 69364 Lyon cedex 07, France, Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR CNRS No. 8241), 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex, France, and Laboratoire de Reconnaissance et Organisation Moléculaire (UMR No. 5078), Université Claude Bernard-Lyon 1, 69622 Villeurbanne cedex, France

Received April 29, 2003

The synthesis and detailed characterization of the new spin crossover mononuclear complex [Fe^{II}(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂, where DAPP = [bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine] and abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, are reported. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectroscopy have revealed the occurrence of an abrupt spin transition with a hysteresis loop. The hysteresis width derived from magnetic susceptibility measurements is 10 K, the transition being centered at $T_c^{\downarrow} = 171$ K for decreasing and $T_c^{\uparrow} = 181$ K for increasing temperatures. The crystal structure was resolved in the high-spin (293 and 183 K) and low-spin (123 K) states. Both spin-state structures belong to the monoclinic space group $P2_1/n$ ($Z = 4$). The thermal spin transition is accompanied by the shortening of the mean Fe–N distances by 0.177 Å. The two main structural characteristics of [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ are a branched network of intermolecular links in the crystal lattice and the occurrence of two types of order–disorder transitions (in the DAPP ligand and in the perchlorate anions) accompanying the thermal spin change. These features are discussed relative to the magnetic properties of the complex. The electronic structure calculations show that the structural disorder in the DAPP ligand modulates the energy gap between the HS and LS states. In line with previous studies, the order–disorder phenomena and the spin transition in [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ are found to be interrelated.

Introduction

The phenomenon of spin crossover between low-spin (LS) and high-spin (HS) electronic states was extensively studied during a few past decades and the results have been summarized in several reviews.¹ Its theoretical and experimental aspects, as well as its potential applications, condition

a steady interest in this phenomenon. Spin transition is most commonly observed for iron(II) complexes with the nitrogen donor atoms and represents an example of molecular bistability (HS, $S = 2$, $^5T_2 \leftrightarrow$ LS, $S = 0$, 1A_1).² A bistable behavior underlies the design of new molecular materials for electronic technology^{1e,f,h,2} and can be induced by a variation of temperature, pressure, light irradiation, or by magnetic field. To be used in active elements of memory devices, spin transition must be abrupt with a relatively large thermal hysteresis, centered near to ambient temperature.

* Corresponding author. E-mail: Galina.Matouzenko@ens-lyon.fr.

[†] École Normale Supérieure de Lyon.

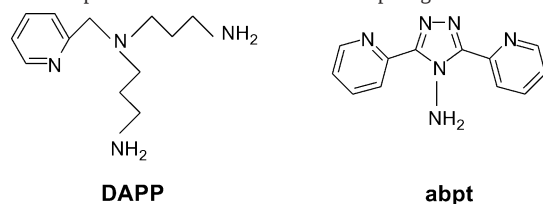
[‡] Laboratoire de Chimie de Coordination.

[§] Université Claude Bernard-Lyon 1.

- (1) (a) Goodwin, H. A. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293. (b) Gülich, P. *Struct. Bonding* **1981**, *44*, 83. (c) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219. (d) Toftlund, H. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67. (e) Gülich, P.; Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1. (f) Zarembowitch, J.; Kahn, O. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 181. (g) König, E. *Struct. Bonding* **1991**, *76*, 51. (h) Gülich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024. (i) Kahn,

O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York 1993. (j) Real, J. A. In *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*; Sauvage, J. P., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1999. (k) Sorai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2223.

- (2) (a) Kahn, O.; Launay, J. P. *Chemtronics* **1988**, *3*, 140. (b) Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718.

Chart 1. Representation of the DAPP and Abpt Ligands

Such a magnetic behavior is related to cooperative interactions between the active metal sites in the solid state. Different intermolecular interactions (H-bonding, π stacking, van der Waals contacts) holding together the assemblage of the molecules in the crystal were recognized as leading to pronounced cooperative effects. They serve as information transmitters from one molecule to another when the change of the molecular equilibrium geometry, accompanying a spin transition, occurs. However, due to a noncovalent nature of these cooperative interactions, their spreading in the crystal lattice is difficult to control.³ Recently, the idea that the cooperativity should be more pronounced in compounds in which the metal active sites are covalently linked by chemical bridges was introduced.⁴ In this context, two approaches,⁵ namely, supramolecular and polymeric, are presently employed to design new cooperative spin crossover systems. Several theoretical models have been proposed to explain the characteristics of spin crossover complexes in the solid state.⁶ Nevertheless, the microscopic origin of the cooperativity is not yet fully identified. Certainly, studies of main chemical and structural factors that control the characteristics of particular spin crossover systems are important to gain a deeper insight into the mechanism of spin transition and to design new systems that can be used in molecular electronics.

In the present paper, we describe the detailed characterization of a new spin transition complex $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$, with DAPP = [bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine] and abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (Chart 1). The magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectroscopy displayed a sharp HS $\leftrightarrow$ LS transition with thermal hysteresis. The single-crystal X-ray structure has been determined for both HS (293 and 183 K) and LS (123 K) forms. The two main structural features of $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$, namely, a branched network of intermolecular links in the crystal lattice and two types of order–disorder transitions, will be discussed further in

relation to the spin transition properties of the complex. The results of the electronic structure calculations are used to elucidate the role of the order–disorder phenomenon in the DAPP ligand.

Experimental Section

Chemistry. All reagents and solvents used in this study are commercially available and were used without further purification. All syntheses involving Fe(II) species were carried out in deoxygenated solvents under an inert atmosphere of N_2 using glovebox techniques. The abpt ligand was obtained from the Aldrich Chemical Co. ^1H NMR spectra were recorded in CDCl_3 on a Bruker AC200 spectrometer operating at 200 MHz. Elemental analyses (C, H, N, Cl, and Fe determination) were performed at the Service Central de Microanalyse du CNRS in Vernaison.

Ligand Synthesis. [Bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine] (DAPP) described previously⁷ was synthesized using a different procedure. A mixture of 2-(aminomethyl)pyridine (3.2 g, 0.03 mol), triethylamine (8.4 mL, 0.06 mol), and *N*-(3-bromopropyl)phthalimide (16.1 g, 0.06 mol) in toluene (50 mL) was refluxed under argon overnight. Then the resulting precipitate was filtered off and the filtrate was concentrated under vacuum. The solid residue was washed with ether and then recrystallized from the ethanol to give 8.1 g (56%) of [bis(*N*-phthaloyl-3-propyl)(2-pyridylmethyl)]amine as a light beige solid. ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.41–7.02 (m, 4H, pyridinic aromatic H's), 7.81–7.64 (m, 8H, phthalyl aromatic H's), 3.73–3.66 (m, 6H, CH_2), 2.60–2.53 (t, 4H, CH_2), 1.90–1.76 (m, 4H, CH_2). To this product dissolved in 50 mL of absolute ethanol was added 1.63 mL (0.036 mol) of hydrazine monohydrate. The mixture was refluxed under argon until formation of a white gelatinous precipitate. When the formation of the latter appeared complete, it was decomposed by heating with 12 M HCl (15 mL). The precipitate (phthalyl hydrazide hydrochloride) was filtered off and washed with ethanol and water, and then the filtrate was concentrated under vacuum. The residue was made basic with aqueous NaOH, and the organic material was extracted with ether. The ethereal solution was dried over NaOH pellets and evaporated under vacuum to give 2.6 g (70%) of essentially pure DAPP (light yellow oil). ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.48–7.06 (m, 4H, aromatic H's), 3.66 (s, 2H, CH_2), 2.70–2.63 (t, 4H, CH_2), 2.52–2.45 (t, 4H, CH_2), 1.65–1.51 (m, 4H, CH_2), 1.19 (s, 4H, NH_2).

Synthesis of the Iron(II) Complex. A 54.4 mg (0.15 mmol) sample of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 2 mL of ethanol/methanol (1:1 mixture), and a 33.3 mg (0.15 mmol) sample of DAPP in 2 mL of the same mixture of alcohols was added. A light yellow solution was formed. The addition of 17.9 mg (0.075 mmol) of the abpt ligand in 5 mL of methanol turned the color of this solution to red orange. The deficiency in the abpt ligand was used in order to avoid a partial precipitation of a red solid (1:3 iron to abpt compound). The solution was filtered and allowed to stand overnight at room temperature to give yellow brown crystals of $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$, which were collected by filtration, washed with ethanol, and dried in a vacuum. The crystal used in the X-ray structure determination was selected from this sample. Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Fe}$: C, 40.30; H, 4.51; N, 19.58; Cl, 9.91; Fe, 7.81. Found: C, 40.11; H, 4.63; N, 19.42; Cl, 10.12; Fe, 7.92.

CAUTION! The perchlorate salts of metal complexes with organic ligands are potentially explosive. Only small quantities of

- (3) (a) Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; Koningsbruggen, P. J. v.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5869. (b) Matouzenko, G. S.; Létard, J.-F.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; Capes, L.; Salmon, L.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *11*, 2935.
- (4) (a) Kahn, O.; Codjovi, E. *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1996**, *354*, 359. (b) Kahn, O.; Garcia, Y.; Létard, J. F.; Mathonière, C. *NATO ASI Ser. C* **1998**, *518*, 127.
- (5) Garcia, Y.; Kahn, O.; Rabardel, L.; Chansou, B.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663.
- (6) (a) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142. (b) Zimmermann, R.; König, E. *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 779. (c) Rao, P. S.; Ganguli, P.; McGarvey B. R. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3682. (d) Sasaki, N.; Kambara, T. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3472. (e) Ohnishi, S.; Sugano, S. *J. Phys. C* **1981**, *14*, 39. (f) Spiering, H.; Meissner, E.; Köhler C. P.; Müller E. F.; Gutlich, P. *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 65. (g) Spiering, H.; Willenbacher, N. *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *10089*.

- (7) (a) Adams, H.; Bailey, N. A.; Carlisle, W. D.; Fenton, D. E.; Rossi, G. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1990**, 1271. (b) Hay, R. W.; Clifford, T.; Lightfoot, P. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4347.

Table 1. Crystallographic Data for [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂

	<i>T</i> = 293 K	<i>T</i> = 183 K	<i>T</i> = 123 K
chem formula	C ₂₄ H ₃₂ N ₁₀ Cl ₂ O ₈ Fe		
fw	715.35		
<i>a</i> , Å	9.425(2)	9.406(2)	9.511(5)
<i>b</i> , Å	26.526(5)	26.224(5)	27.216(2)
<i>c</i> , Å	12.409(3)	12.338(3)	11.476(6)
β, deg	97.79(3)	98.08(3)	101.07(4)
<i>V</i> , Å ³	3074(1)	3013(1)	2915.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
λ, Å	0.71070	0.71070	0.71070
ρ _{calc} , g·cm ⁻³	1.546	1.577	1.630
μ, cm ⁻¹	7.28	7.43	7.70
<i>R</i> ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.074	0.080	0.071
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.182	0.209	0.149

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

the compound should be prepared, and they should be handled with much care!

Physical Measurements. Magnetic Properties. Variable-temperature magnetic susceptibility data were obtained on a polycrystalline sample with a Faraday-type magnetometer equipped with a continuous-flow Oxford Instruments cryostat. Diamagnetic corrections were applied by using Pascal's constants.

Mössbauer Spectra. The variable-temperature Mössbauer measurements were performed on a constant-acceleration spectrometer with a 50 mCi source of ⁵⁷Co (Rh matrix). The isomer shift values (δ) are given with respect to metallic iron at room temperature. The absorber was a sample of microcrystalline powder enclosed in a 2 cm diameter cylindrical plastic sample holder, the size of which had been determined to optimize the absorption. Spectra were obtained in the range 80–305 K, by using a MD306 Oxford cryostat, the thermal scanning being monitored by an Oxford ITC4 servocontrol device (±0.1 K). A least-squares computer program⁸ was used to fit the Mössbauer parameters and to determine their error bars of statistical origin (given in parentheses).

Solution and Refinement of the X-ray Structure. A Nonius Kappa CCD diffractometer was used for data collection. The selected crystals were mounted on a thin glass fiber. Three collections were made: the first one at room temperature, the second one at 183 K after a slow decrease of the temperature with a cool dry nitrogen gas stream, and the third one at 123 K just after a sudden cooling of the crystal by a cold nitrogen gas flow. From 10 frames with 1° steps, the initial set of cell parameters was obtained for each measurement. A total of 26595 reflections were collected at room temperature of which 6976 unique reflections were used for the structure determination. The second collection at 183 K is formed from 23686 measured reflections, 4582 of which were independent reflections. The third collection at 123 K concerns 24730 measured reflections, of which 6463 unique reflections were used for the hypothesis and refinement. The structures were solved by direct method with the SHELXS-97 program.⁹ Then the structures were refined by the least-squares method using SHELXL-97¹⁰ with anisotropic temperature factors for all non-H atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and refined riding on their carrier atoms. The same procedure was applied for

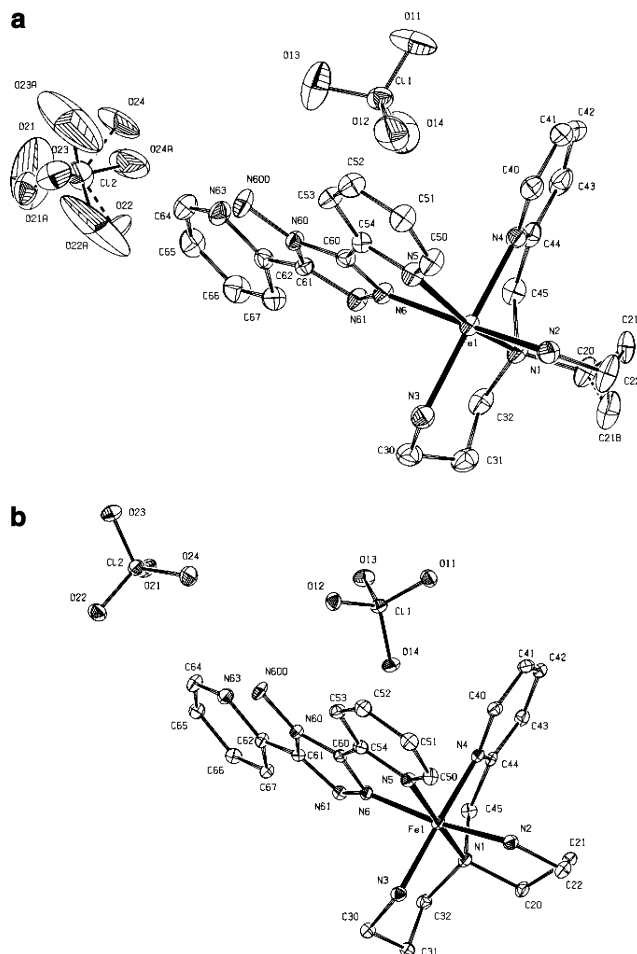


Figure 1. ORTEP view of the [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ molecule at 293 K (a) and 123 K (b). Ellipsoids enclose 20% probability.

the oxygen atoms at 293 K. The final *R* factor (with *I* > 2σ(*I*)) has a value of 0.074, 0.080, and 0.071 for 293, 183, and 123 K, respectively. Crystal data and refinement results are summarized in Table 1. The perspective view of the asymmetric unit at three temperatures has been calculated with PLATON¹¹ and is shown in Figure 1.

Electronic Structure Calculations. DFT calculations of the complex cation [Fe(DAPP)(abpt)]²⁺ were performed using the Gaussian 98 package.¹² Single-point calculations were done at the experimental geometry found at 293 and 123 K. Both LS and HS states were considered for each structure. In all calculations the Dunning–Huzinaga double-ζ basis set for H, C, and N and the Los Alamos effective core potential plus double-ζ basis for Fe were used.¹³ Following the previous studies of spin transition complexes,

- (8) Varret, F. *Proceedings of the International Conference on Mössbauer Effect Applications*, Jaipur, India, 1981; Indian National Science Academy: New Delhi, 1982.
- (9) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (10) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

- (11) Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 1999.
- (12) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Buran, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuk, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

Table 2. Selected Bond Distances (Å) for [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂^a

	<i>T</i> = 293 K	<i>T</i> = 183 K	<i>T</i> = 123 K
Fe(1)–N(1)	2.233(3)	2.206(5)	2.077(3)
Fe(1)–N(2)	2.167(3)	2.151(5)	2.040(4)
Fe(1)–N(3)	2.178(4)	2.162(5)	2.027(3)
Fe(1)–N(4)	2.179(4)	2.158(5)	1.977(3)
Fe(1)–N(5)	2.252(3)	2.223(5)	2.028(3)
Fe(1)–N(6)	2.184(3)	2.158(4)	1.983(3)

^a Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

Table 3. Selected Angles (deg) for [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂^a

	<i>T</i> = 293 K	<i>T</i> = 183 K	<i>T</i> = 123 K
N(1)–Fe(1)–N(2)	95.3(2)	95.6(2)	94.8(1)
N(1)–Fe(1)–N(3)	95.2(2)	95.6(2)	94.3(1)
N(1)–Fe(1)–N(4)	77.4(2)	78.1(2)	83.1(1)
N(1)–Fe(1)–N(5)	163.2(2)	163.9(2)	173.9(1)
N(1)–Fe(1)–N(6)	93.5(2)	93.2(2)	94.6(1)
N(2)–Fe(1)–N(3)	92.7(2)	92.0(2)	91.8(1)
N(2)–Fe(1)–N(4)	91.5(2)	91.0(2)	88.4(1)
N(2)–Fe(1)–N(5)	97.0(2)	96.4(2)	89.9(1)
N(2)–Fe(1)–N(6)	171.2(2)	171.2(2)	169.7(1)
N(3)–Fe(1)–N(4)	171.8(2)	173.2(2)	177.4(1)
N(3)–Fe(1)–N(5)	95.5(2)	94.7(2)	89.5(1)
N(3)–Fe(1)–N(6)	87.3(2)	87.2(2)	91.8(1)
N(4)–Fe(1)–N(5)	90.9(2)	91.0(2)	93.1(1)
N(4)–Fe(1)–N(6)	89.6(2)	90.7(2)	88.5(1)
N(5)–Fe(1)–N(6)	74.2(2)	74.9(2)	80.5(1)

^a Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

four DFT methods were used: (i) Perdew and Wang exchange and gradient corrected correlation functionals (PW 91),¹⁴ (ii) Becke exchange and Lee, Yang, and Parr correlation functionals (BLYP method),¹⁵ (iii) hybrid three-member exchange-correlation functional (B3LYP method),¹⁶ (iv) recently proposed reparametrized functional, differing from B3LYP by the coefficient for the Hartree–Fock exchange.¹⁷ As the splitting between spin multiplets presents a rather small difference of two total energies, the convergence cycles were continued until the difference between two successive cycles was $<10^{-8}$ for the electronic density and $<10^{-6}$ for the total energy.

Results

Description of the Structure. The single-crystal X-ray structure of [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ was determined in the HS (293 and 183 K) and LS (123 K) states. Both spin state isomers adopt the monoclinic space group *P*2₁/*n* with *Z* = 4. Selected bond lengths and angles for the two spin state forms are given in Tables 2 and 3, respectively. The distorted octahedral coordination sphere of the iron(II) atom is formed by six nitrogen atoms belonging to the abpt and DAPP ligands (Figure 1). The potentially bis-bidentate abpt ligand, actually acting as a bidentate one, is coordinated to iron(II) in *cis*-position by one pyridyl and one triazole nitrogens. The four remaining positions in the [FeN₆] core are occupied by

one pyridinic and three aliphatic nitrogen atoms of the DAPP ligand. The latter forms with iron(II) one five-membered and two six-membered chelate metallocycles. It can be noted that two primary aliphatic amino groups of the DAPP ligand can have either a facial or meridional arrangement leading in principle to a number of isomers. The *mer* configuration is achiral (due to the flexibility of the six-membered rings) whereas the *fac* arrangement leads to a chiral complex. Moreover, two possible opposite orientations of noncoordinated nitrogen atoms of the abpt ligand relative to the DAPP ligand can give an additional number of isomers. In [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂, the DAPP ligand adopts a chiral *fac* configuration and the unit cell contains two pairs of symmetry related left-handed and right-handed enantiomers.

(a) High-Spin Complex Structure. *T* = 293 K. Among the Fe–N distances involving the DAPP ligand, the Fe–N1 distance (2.233(3) Å) is considerably longer than three others which are close and fall within 2.167(3)–2.179(4) Å (see Table 2). Concerning the Fe–N(abpt) bond lengths, the Fe–N(pyridine) distance (2.252(3) Å) is significantly longer than the Fe–N(triazole) one (2.184(3) Å). This inequivalence in the Fe–N distances with the abpt ligand was early observed for numerous metal complexes.¹⁸ Thus, the [FeN₆] octahedron in [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ is axially elongated along the N1–Fe–N5 direction. This elongation can be interpreted as a pseudo Jahn–Teller distortion. The N–Fe–N angles between the adjacent and the opposite nitrogen atoms fall within the range 74.2(2)–97.0(2)° and 163.2(2)–171.8(2)°. The largest decrease from 90° is observed in the five-membered metallocycles (Table 3). The N–Fe–N angles in the two six-membered metallocycles are close to the ideal octahedron value, probably due to the flexibility of the amino aliphatic chain.

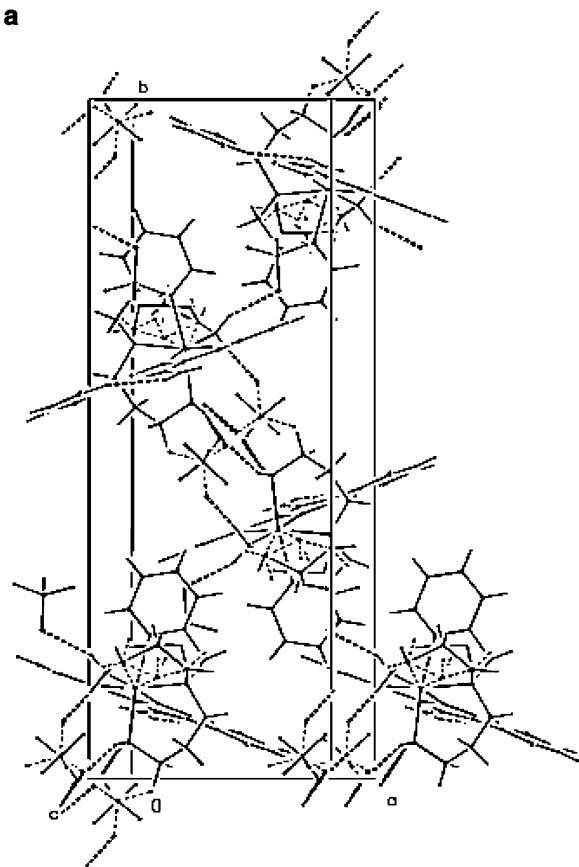
The configuration of the abpt ligand in the [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ complex is similar to that observed in other mononuclear abpt compounds.¹⁸ The nitrogen atom of the noncoordinated pyridyl group is set in the position appropriate to form an intramolecular hydrogen bond with the amino group, i.e., N600–H60···N63. Both, the bidentate coordination mode and the availability of the intramolecular hydrogen bond result in a near planar configuration of the abpt ligand in the complex.

The two six-membered metallocycles formed by the DAPP ligand adopt different conformations. The FeN1N3C30C31C32 metallocycle has a *chair* conformation. The FeN1N2C20C22 fragment of the second metallocycle is roughly planar whereas the C21 atom occupies two positions (Figure 1a) with the occupancy ratio 0.5:0.5, forming a disordered *half-boat* conformation.¹⁹

- (13) (a) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, p 1. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
 (14) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
 (15) (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
 (16) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
 (17) Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928.

- (18) (a) Faulmann, C.; van Köningsbruggen, P. J.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 2357. (b) Cornelissen, J. P.; van Diemen, J. H.; Groeneveld, L. R.; Haasnoot, J. G.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 198. (c) Kunkeler, P. J.; van Köningsbruggen, P. J.; Cornelissen, J. P.; van der Horst, A. N.; van der Kraan, A. M.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2190. (d) van Köningsbruggen, P. J.; Goubitz, K.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *298*, 37. (e) Moliner, N.; Muñoz, M. C.; Létard, J.-F.; Solans, X.; Burriel, R.; Castro, M.; Kahn, O.; Real, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 279. (f) Moliner, N.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Niel, V.; Cano, J.; Réal, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986.

a



b

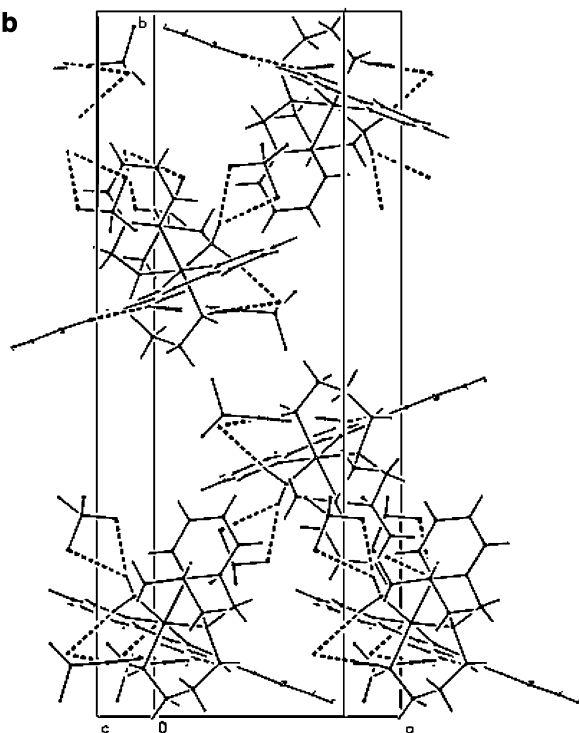


Figure 2. Projection of the molecular structure on the *ab* plane showing the H-bonding network at 293 K (a) and 123 K (b).

Despite relatively increased values of the thermal anisotropic factors, the ClO_4 group with the Cl1 atom is resolved in a single orientation. The perchlorate group involving the

Table 4. Intermolecular $\text{C}\cdots\text{C}$ Contacts ($\text{\AA}$) Shorter Than van der Waals Distances ($3.6 \text{ \AA}$) for $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ ^{a,b}

	<i>T</i> = 293 K	<i>T</i> = 183 K	<i>T</i> = 123 K
Mode 1			
C(52) $\cdots$ C(66) ¹	3.509(11)	3.448(10)	3.425(6)
C(52) $\cdots$ C(67) ¹	3.420(10)	3.372(9)	3.519(6)
C(53) $\cdots$ C(66) ¹	3.488(10)	3.403(9)	3.414(6)
C(53) $\cdots$ C(65) ¹			3.570(6)
Mode 2			
N(63) $\cdots$ C(65) ²	3.459(10)	3.420(8)	
C(65) $\cdots$ N(63) ²	3.459(10)	3.420(8)	
C(62) $\cdots$ C(64) ²			3.422(6)
C(64) $\cdots$ C(62) ²			3.422(6)
C(62) $\cdots$ C(65) ²		3.586(8)	
C(65) $\cdots$ C(62) ²		3.586(8)	
C(64) $\cdots$ C(65) ²	3.621(11)	3.593(9)	
C(65) $\cdots$ C(64) ²	3.621(11)	3.593(9)	
C(64) $\cdots$ C(66) ²	3.537(11)	3.519(10)	
C(66) $\cdots$ C(64) ²	3.537(11)	3.519(10)	
C(64) $\cdots$ C(67) ²		3.593(9)	
C(67) $\cdots$ C(64) ²		3.593(9)	
N(63) $\cdots$ N(63) ²			3.468(8)

^a Key: (1) $1 + x, y, z$; (2) $1 - x, -y, 1 - z$. ^b Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

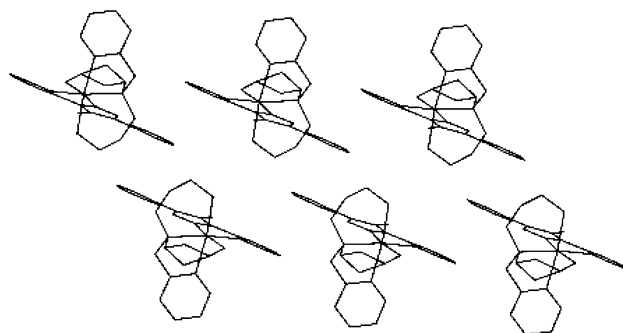


Figure 3. View of $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ showing the π stacking interactions at 293 K.

Cl2 atom was found to be disordered over two positions (Figure 1a) with close to 0.5:0.5 occupancy. However, the large values of the anisotropic displacement parameter for the O atoms indicate that the disorder model with only two positions for the ClO_4 groups, derived from the SHELXS-97 program, is not fully satisfactory. It may be that at room temperature the perchlorate ions with the Cl2 atom are disordered over several close orientations.

Figure 2a shows a projection of the structure on the *ab* plane. The crystal packing consists of alternate layers along the *b* axis with the antiparallel alignment of the molecules. Each layer is built up from two sheets of molecules related by the symmetry operation $-x, -y, -z$. The disordered Cl2 perchlorate ions are inserted between the sheets of molecules inside a layer, whereas those with the Cl1 atom are localized in the proximity of the neighboring layers. In a layer, the cohesion is achieved by numerous hydrogen bonds (Table 4). The intermolecular H-bonds link molecules from the neighboring sheets indirectly via the oxygen atoms of Cl2 perchlorate ions (Figure 2a). Moreover, the layer molecules are bound by two modes of π stacking interactions (Figure 3), evidenced by short $\text{C}\cdots\text{C}$ intermolecular distances (Table 5). The first mode arises from a partial overlap between the coordinated and noncoordinated pyridyl rings of the abpt ligands belonging to adjacent molecules from the same sheet

Table 5. Interatomic Distances (Å) and Angles (deg) for the Hydrogen Bonding Interactions for [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂^{a,b}

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
293 K				
N(2)—H(2A)···O(11) ¹	0.900	2.196	3.018(7)	151.7
N(2)—H(2B)···O(24) ²	0.900	2.129	2.959(9)	152.8
N(3)—H(3A)···O(21) ²	0.900	2.144	2.973(8)	152.8
N(3)—H(3A)···O(21A) ²	0.900	2.518	3.318(8)	148.3
N(3)—H(3B)···O(21) ³	0.900	2.477	3.362(9)	168.0
N(3)—H(3B)···O(21A) ³	0.900	2.333	3.209(9)	164.5
N(600)—H(60B)···O(24A) ⁴	0.860	2.600	3.124(9)	120.4
N(600)—H(60B)···N(63) ⁵	0.860	2.357	2.905(6)	122.0
C(32)—H(32A)···O(23A) ⁶	0.970	2.529	3.411(8)	151.2
C(32)—H(32B)···N(61) ⁵	0.970	2.617	3.408(6)	139.0
C(45)—H(45A)···O(11) ¹	0.970	2.545	3.505(7)	170.4
C(45)—H(45B)···N(61) ⁵	0.970	2.532	3.331(6)	139.7
C(50)—H(50)···O(11) ¹	0.930	2.455	3.245(6)	142.8
C(53)—H(53)···N(600) ⁵	0.930	2.443	3.064(7)	124.2
C(65)—H(65)···O(22A) ⁵	0.930	2.145	3.061(8)	168.3
183 K				
N(2)—H(2A)···O(11) ¹	0.900	2.191	3.005(6)	150.0
N(2)—H(2B)···O(24) ²	0.900	2.044	2.888(6)	155.7
N(3)—H(3A)···O(21) ²	0.900	2.352	3.152(6)	148.0
N(3)—H(3B)···O(21) ³	0.900	2.324	3.197(5)	163.7
N(600)—H(60B)···N(63) ⁵	0.860	2.369	2.912(6)	121.5
C(32)—H(32B)···N(61) ⁵	0.970	2.577	3.373(6)	139.3
C(45)—H(45A)···O(11) ⁷	0.970	2.511	3.472(6)	171.2
C(45)—H(45B)···N(61) ⁵	0.970	2.486	3.283(5)	139.4
C(50)—H(50)···O(11) ¹	0.930	2.397	3.216(6)	147.0
C(53)—H(53)···N(600) ⁵	0.930	2.429	3.050(5)	124.2
C(66)—H(66)···O(22) ⁸	0.930	2.596	3.449(6)	152.6
123 K				
N(2)—H(2A)···O(11) ¹	0.920	2.537	3.118(5)	121.5
N(2)—H(2A)···O(13) ¹	0.920	2.310	3.170(5)	155.4
N(2)—H(2B)···O(23) ²	0.920	2.549	3.461(5)	171.3
N(3)—H(3A)···O(21) ²	0.920	2.228	3.134(5)	168.0
N(3)—H(3A)···O(23) ²	0.920	2.516	3.202(5)	131.6
N(600)—H(60B)···O(21) ⁴	0.880	2.581	2.982(5)	108.7
N(600)—H(60B)···N(63) ⁵	0.880	2.378	2.930(5)	121.0
C(32)—H(32B)···N(61) ⁵	0.990	2.478	3.269(5)	136.6
C(40)—H(40)···N(5) ⁵	0.950	2.624	3.117(5)	112.8
C(43)—H(43)···O(11) ⁷	0.950	2.433	3.354(5)	163.3
C(43)—H(43)···O(12) ⁷	0.950	2.450	3.204(5)	136.3
C(45)—H(45B)···N(61) ⁵	0.990	2.423	3.157(5)	130.5
C(50)—H(50)···N(2) ⁵	0.950	2.527	3.041(5)	114.0
C(51)—H(51)···O(14) ⁴	0.950	2.571	3.388(5)	144.3
C(52)—H(52)···O(13) ⁴	0.950	2.536	3.305(5)	138.2
C(53)—H(53)···N(600) ⁵	0.950	2.469	3.077(5)	121.7

^a Symmetry operations: (1) $-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (2) $-1 + x, y, 1 + z$; (3) $1 - x, -y, 1 - z$; (4) $-1 + x, y, z$; (5) x, y, z ; (6) $x, y, 1 + z$; (7) $0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (8) $2 - x, -y, 1 - z$. ^b Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

(symmetry operation $-1 + x, y, z$). The dihedral angle between the π stacked pyridyl rings is 5.4(3)°. The second mode, along the *c* direction, links molecules from different sheets inside a layer. It results from the overlapping between parallel aligned noncoordinated pyridyl rings of the abpt ligands (symmetry operation $1 - x, -y, 1 - z$). The distance between the centroids of π stacked pyridyl rings corresponds to 3.625(7) Å. In the *b* direction, the cohesion between the layers is achieved mainly due to van der Waals interactions.

***T* = 183 K (Cooling Mode).** The comparison of the corresponding distances and angles (Tables 2 and 3) shows that the geometry of the [FeN₆] coordination core at 183 K is very close to that at 293 K. The overall conformations of the abpt and DAPP ligands are almost the same at two temperatures. The disorder in the C21 methylene group position in the DAPP ligand is retained also at 183 K.

However, the C21A position becomes preferable (refined occupancy ratio 0.7:0.3). At 183 K the difference electron density peaks around the Cl atoms suggest only one favored orientation for each perchlorate anion. The anisotropic thermal parameters for the oxygen atoms for ClO₄ groups are considerably reduced relative to 293 K, remaining, however, higher than those for other atoms. This suggests that the perchlorate ions with the Cl2 atom have undergone an order–disorder transition on going to 183 K.

The crystal packing is identical to that at 293 K. Upon lowering the temperature to 183 K the lattice parameters decrease and the crystal structure becomes more compact. The volume of the unit cell is reduced by 2.0% (60 Å³). The thermal contraction of the cell parameters is associated with some shortening of the bond lengths (Table 2). The network of the intermolecular interactions is similar to that found at room temperature (Figure 2a). However, the intermolecular distances connected with H-bonding (Table 4) and π stacking (Table 5) are appreciably reduced, showing the strengthening of the intermolecular interactions upon cooling.

(b) Low-Spin Complex Structure. *T* = 123 K. The comparison of the HS and LS complex structures reveals several differences between them. As it could be expected, the HS $\rightarrow$ LS transition is accompanied by a shortening of the metal–ligand distances. The reduction of the Fe–N(abpt) distance in the LS complex is important and equals 0.224 Å (Fe–N5) and 0.201 Å (Fe–N6) relative to the HS form at room temperature. The Fe–N(DAPP) bond lengths are shorter by 0.156 Å (Fe–N1), 0.127 Å (Fe–N2), 0.151 Å (Fe–N3), and 0.202 Å (Fe–N4). The Fe–N bond lengths as well as the N–Fe–N angles (Tables 2 and 3), show that the HS $\rightarrow$ LS transition results in a more regular octahedral geometry of the [FeN₆] core. The two six-membered metallocycles formed by the DAPP ligand retain their different *chair* and *half-boat* conformations.

Another important feature is the regular arrangement of the C21 methylene group. This implies the occurrence of the order–disorder transition of the DAPP ligand when the complex converts from the HS to LS state. The oxygen atoms of the perchlorate anions show the values of the anisotropic thermal parameters expected for a fully ordered structure of the counterions.

The HS $\rightarrow$ LS transition is accompanied by an essential variation of the lattice parameters (Table 1). The volume decrease of the unit cell corresponds to 5.15% (158.4 Å³) and results from both the lattice parameters' thermal contraction and the shortening of the Fe–N distances upon the spin transition. The network of intermolecular contacts is rather different in the LS structure (Figure 2b). The numerous H-bonds are distributed within a sheet, as well as between the sheets from different layers. Unlike the HS structure, the H-bonds between the molecules belonging to the neighboring sheets inside a layer are fully missing. The two π stacking modes described above for the HS structure are also observed in the LS form. The first one, formed in the *a* direction by the overlapping of the coordinated and noncoordinated abpt pyridyl rings, looks to be slightly affected (Table 5). The

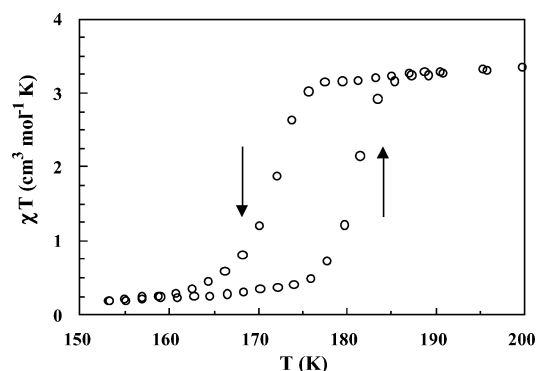


Figure 4. Thermal variation of $\chi_M T$ for $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$.

dihedral angle between the stacked pyridine planes increases to $9.6(2)^\circ$. The second π stacking mode, in the c direction, involving the noncoordinated pyridyl rings of the abpt ligands, appears significantly weakened (Table 5) at 123 K.

Magnetic Susceptibility Data. The magnetic properties were measured in both cooling and warming modes in order to detect thermal hysteresis effects. The variation of the product of the molar magnetic susceptibility and the temperature $\chi_M T$ versus T is shown in Figure 4. At 295 K, the magnitude of $\chi_M T$ is $3.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.33 \mu_B$) and corresponds to a quintet spin state. This characteristic value for HS iron(II) complexes varies slightly upon cooling to 176 K, and then an abrupt HS $\rightarrow$ LS transition occurs within 10 K. At 86 K, $\chi_M T$ attains $0.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, which is close to the value expected for LS iron(II) complexes. The absence of residual paramagnetism at low temperature evidenced by Mössbauer spectroscopy (vide infra) as well as the closeness of the experimental $\chi_M T$ to the expected value for a pure singlet spin state suggests that the spin transition is practically complete. In the warming mode the spin transition is observed between 176 and 184 K. The observed transition temperatures are $T_c \downarrow = 171 \text{ K}$ and $T_c \uparrow = 181 \text{ K}$ in the cooling and warming modes, respectively, and a hysteresis width is equal to 10 K.

Mössbauer Spectroscopy. The temperature dependent ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ were studied between 80 and 293 K on cooling and heating. Figure 5 shows five representative spectra (three recorded in the warming and two in the cooling mode) clearly displaying the presence of a hysteresis loop. The values of the Mössbauer parameters obtained by a least-squares fitting are given in Table 6. At 211 K, the Mössbauer spectrum consists of a single doublet with isomer shift $\delta = 1.022(2) \text{ mm s}^{-1}$ and quadrupole splitting $\Delta E_Q = 1.385(3) \text{ mm s}^{-1}$. These parameters are typical of iron(II) in the HS state. In the cooling mode, around 180 K another component appears with the Mössbauer parameters characteristic of the iron(II) LS state. The HS component disappears within a short interval of temperatures ($\sim 5 \text{ K}$) evidencing an abrupt character of the spin transition. At 80 K, the parameters of the spectrum $\delta = 0.570(1) \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta E_Q = 0.419(1) \text{ mm s}^{-1}$ are consistent with earlier data for iron(II) LS compounds. At high temperatures ($T > 211 \text{ K}$), the complete character of the spin transition was confirmed by the absence of a residual LS iron(II) fraction. At 80 K, the spectrum also did not detect

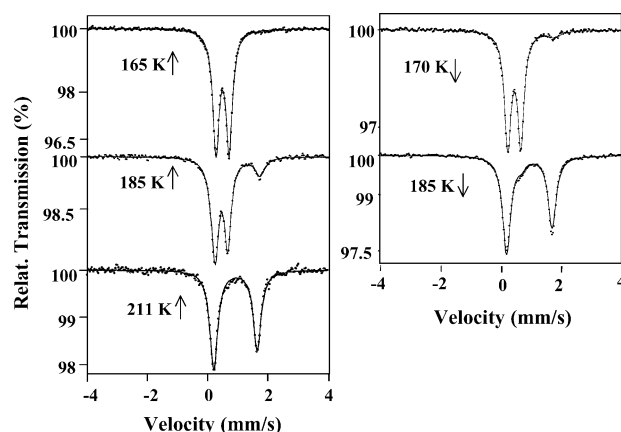


Figure 5. Selected ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ recorded in the cooling and warming modes. The solid lines represent fitted curves.

any residual HS iron(II) species. The HS fraction (Table 6), n_{HS} , deduced from the ratio $A_{\text{HS}}/A_{\text{tot}}$ (A_{HS} = area of the HS doublet; A_{tot} = total Mössbauer absorption) evidences, in agreement with magnetic data, the occurrence of an abrupt spin transition around $T_c \downarrow = 176 \text{ K}$ and $T_c \uparrow = 187 \text{ K}$.

The Mössbauer spectrum of the HS state at 211 K (Figure 5) is clearly dissymmetric. This dissymmetry is not accompanied by any broadening of the lines (the line width $\Gamma \sim 0.31 \text{ mm s}^{-1}$). A Mössbauer spectral dissymmetry without line broadening may have two possible origins: (i) a texture effect in the sample^{1b,20} or (ii) a rapid relaxation of the system between two crystallographically similar configurations with a frequency higher than $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$.²¹ For lower relaxation rates (10^7 – 10^8 s^{-1}) the dissymmetry is usually accompanied by a line broadening ($\Gamma > 0.4 \text{ mm s}^{-1}$). To clarify this point, the Mössbauer measurements have been carefully carried out between 185 and 300 K. Figure 6 shows two selected Mössbauer spectra obtained at the same temperature (200 K) with two orientations of the sample Z-axis relative to the γ -ray direction: $\text{OZ} \parallel \gamma$ and angle $(\text{OZ}, \gamma) = 40^\circ$. The Mössbauer spectra for both orientations (Figure 6) are similar, confirming the assumption (ii). Thus the presence of the two HS configurations, which may correspond to the two conformations of the DAPP ligand, is suggested at high temperature.

DFT Calculations. The electronic structure calculations were done in order to characterize the influence of the structural disorder above the spin transition temperature on the energy gap between the HS and LS states. The influence of the disordered perchlorate ions cannot be described within isolated-molecule calculations and needs the analysis of the solid as a whole. To study a role of the disorder in the DAPP ligand, only the complex cation was considered in our calculations. Spin transition systems became an object of

(20) Martin, J.-P.; Zarembowitch, J.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Haasnoot, J. G.; Varret, F. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6325.

(21) (a) Hartmann-Boutron, F. *Ann. Phys.* **1975**, 9, 285. (b) Adler, P.; Hauser, A.; Vef, A.; Spiering, H.; Gülich, P. *Hyperfine Interact.* **1989**, 47, 343. (c) Adler, P.; Spiering, H.; Gülich, P. *J. Chem. Phys.* **1989**, 50, 587. (d) Bousseksou, A.; Place, C.; Linares, J.; Varret, F. *J. Magn. Mater.* **1992**, 104–107, 225. (e) Lemerrier, G.; Bousseksou, A.; Verelst, M.; Varret, F.; Tuchagues, J. P. *J. Magn. Mater.* **1995**, 150, 227.

Table 6. Least-Squares-Fitted Mössbauer Data^{a,b} in the Heating (†) and Cooling (‡) Modes for [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂

T (K)	low-spin state			high-spin state			A _{HS} /A _{tot} (%)
	δ (mm·s ⁻¹)	ΔE _Q ^{LS} (mm·s ⁻¹)	Γ (mm·s ⁻¹)	δ (mm·s ⁻¹)	ΔE _Q ^{HS} (mm·s ⁻¹)	Γ (mm·s ⁻¹)	
80†	0.570(1)	0.419(1)	0.254(1)				0
180†	0.544(2)	0.404(2)	0.268(2)				0
185†	0.548(1)	0.397(2)	0.258(1)	1.012(4)	1.528(9)	0.356(7)	22.3(6)
190†	0.7(2)	0.4	0.54(6)	1.038(1)	1.443(2)	0.290(2)	89(1)
211†				1.022(1)	1.385(2)	0.306(2)	100(0)
185‡	0.54	0.47	0.312(2)	1.043(1)	1.452(2)	0.312(1)	91.2(4)
180‡	0.508(1)	0.54(2)	0.314(2)	1.055(2)	1.451(3)	0.314(2)	84.0(6)
170‡	0.549(1)	0.417(1)	0.246(1)	1.15(2)	1.34(3)	0.55(3)	9.5(8)

^a δ, isomer shift; ΔE_Q, quadrupole splitting; Γ, half-height width of line; A/A_{tot}, area ratio. ^b Statistical standard deviations are given in parentheses; isomer shift values refer to metallic iron at 300 K; italicized values were fixed during the fitting procedure.

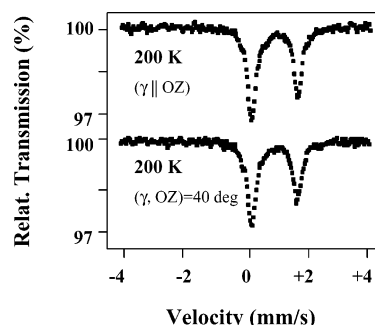


Figure 6. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ recorded for two orientations of the sample Z-axis relative to the γ-ray direction: OZ || γ and angle (OZ, γ) = 40° at 200 K.

quantum chemical DFT research only in the past few years,²² and presently there is no commonly accepted methodology for calculations of the HS–LS energy gap and vibrational frequencies in two spin states. If some studies propose the B3LYP method as a best tool for calculations of the energy gap,^{22a–c} for some systems more reasonable results were found with BLYP and PW 91 methods,^{22d} or with a recently proposed reparametrized hybrid functional.¹⁷ In this work, our goal was not to reproduce numerically the splitting between two spin multiplets, but rather to study qualitatively the influence of the disorder in the ligand on the spin transition. The single-point calculations of the HS and LS states were performed for the structure found at 123 K, as well as for two structures, corresponding to the two configurations of the DAPP ligand, observed at 293 K. We checked four different exchange-correlation functionals. All functionals correctly predict the LS ground state for the 123 K structure. But only one of them, namely, the hybrid B3LYP functional, gives the HS ground state for the geometry at 293 K. So, we consider the results obtained with this functional as the most credible. The calculations give $\Delta E = E_{\text{LS}}^{293} - E_{\text{HS}}^{293}$ equal to 32.7 and 37.7 kJ/mol for the two conformations with C21A and C21B, respectively. The obtained energy gaps do not describe the difference between

the two states at their equilibrium geometries, which can be found only from calculations with the structure optimization. The excited LS state lies closer to the ground HS state for the methylene group in the C21A position, clearly displaying the importance of the DAPP configuration for the modulation of the singlet–quintet gap. It means that this configuration favors the transition into the LS state. The preference of the LS state in this case follows from the crystal field variation. The Mulliken charges at the N2 atom in the excited LS state are equal to −0.640 and −0.547 in the configurations A and B, respectively. The charges of other nitrogen atoms vary only slightly. Thus, the configuration A corresponds to a stronger effective ligand field. One can suppose that the ordering at lower temperatures of the DAPP ligand in this configuration presumably promotes the spin transition.

Discussion

This work was initially undertaken to design a new binuclear iron(II) cooperative spin crossover system. This goal dictated a choice of polydentate ligands providing nitrogen donor atoms. The commercial 4-amino-3,5-bis-(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (abpt) was selected as a bis-bidentate bridging ligand able to maintain two metal ions in the complex.²³ Moreover, the abpt ability to form spin crossover compounds is known in the literature.^{18c,e,f} The octahedral coordination sphere of iron(II) was completed with the DAPP tetradentate ligand. Our synthetic strategy of the design of new spin transition systems rests on the use of the polydentate ligands with mixed aliphatic and aromatic nitrogen atom functions featuring an intermediate ligand field force.^{3,24} We also kept in mind that the involvement of amino and pyridyl groups in the structure of both abpt and DAPP ligands may effect favorably the generation of intermolecular H-bonding and/or π stacking interactions leading to cooperative effects. In this context, we endeavored to obtain a binuclear complex, using the ratio of initial components as Fe(ClO₄)₂:DAPP:abpt = 2:2:1. However, the formation of a binuclear compound failed, probably because of the steric hindrance from the close coordination of two tetradentate

(22) (a) Bolvin, H. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7525. (b) Paulsen, H.; Winkler, H.; Trautwein, A. X.; Grünsteudel, H.; Rusanov, V.; Toftlund, H. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 975. (c) Chen, G.; Espinoza-Perez, G.; Zentella-Dehesa, A.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Lara-Ochoa, F. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3440. (d) Paulsen, H.; Duelund, L.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2201. (e) Schmiedecamp, A. M.; Ryan, M. D.; Deeth, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5733. (f) Brehm, G.; Reiher, M.; Schneider S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12024.

(23) (a) Keij, F. S.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2093. (b) van Köningsbruggen, P. J.; Gatteschi, D.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5175.

(24) Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; Köningsbruggen, P. J. v.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2975.

ligands. Under these experimental conditions, a new mononuclear cooperative spin crossover compound, $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$, was isolated instead.

The presence of the pronounced hysteresis of width 10 K evidenced a first-order character of the spin crossover in $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$. This cooperative spin transition does not arise from the crystallographic phase transition, and the monoclinic space group $P2_1/n$ is retained in both spin state isomers. The explanation of strong cooperativity must be sought in the intrinsic structural features of the complex. The X-ray analysis displays the two main characteristics: a branched network of intermolecular links in the crystal lattice and the occurrence of two types of order–disorder transitions accompanying the thermal spin change.

We believe the dense network of intermolecular interactions to be crucial for a strongly cooperative behavior of spin transition in $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$. The intermolecular interactions are represented by the hydrogen bond and the π stacked networks. Let us consider them in both HS and LS structures. At room temperature, each molecule participates in the formation of thirteen H-bonds (Table 4), including the five intramolecular and the eight intermolecular ones. Among the latter, the four H-bonds involve the nitrogen atoms directly linked to the iron(II) ion. The two bifurcated H-bonds, i.e., $\text{N}(3)–\text{H}(3\text{A})\cdots\text{O}(21)$ and $\text{N}(3)–\text{H}(3\text{B})\cdots\text{O}(21)$ (Figure 2a), link the molecules from two different sheets inside a layer in the two-dimensional H-bond network (parallel to the ac plane). The corresponding Fe–Fe distance (7.950(2) Å) is rather short in comparison with other mononuclear spin-crossover systems.^{3b,25} The two O21 atoms from two perchlorate ions, related by the symmetry operation $-x, -y, -z$, can be seen like a “di- μ -oxo bridge” coupling the two molecules. These H-bonds can be considered of key importance for the cooperativity in the HS complex. We also identified the two modes of π stacking interaction in the 293 K structure (Table 5). The overlap between the coordinated and noncoordinated pyridyl rings of the abpt ligands (Figure 3) links the complexes in the linear chains along the a direction. The Fe–Fe distance in the chain of π stacked molecules is equal to 9.425(2) Å. The second mode, via the stacking of both noncoordinated pyridyl rings of the abpt ligands from the molecules in different sheets inside a layer, runs in the c direction. It can be seen (Figure 3) that the noncoordinated pyridyl ring of each abpt ligand participates simultaneously in both modes of π stacking interaction. However, the Fe–Fe separation in the second mode is rather high 15.755(4) Å. Summarizing, both H-bonding and π stacking spread in the HS crystal structure inside layers parallel to the ac plane forming a strongly cooperative two-dimensional network of molecules. By contrast, the two-sheet layers are connected in the b direction mainly by weaker van der Waals interactions.

The thermal spin transition is attended by a considerable change of the lattice parameters (Table 1). At 123 K, the anisotropy in the unit cell variation corresponds to 0.9%, 2.6%, and 7.5% for the a , b , and c axes, respectively. In particular, a and b increase, whereas the c parameter decreases significantly. The β angle value also increases by 3.4%. These drastic changes impose the modifications in the molecular crystal packing and, accordingly, in the system of intermolecular interactions. In the LS complex the number of H-bonds increases (Table 4), but their spreading in the crystal lattice is quite different (Figure 2). Now the H-bonds can be regarded as intrasheet and interlayer intermolecular contacts via the oxygen atoms of perchlorate anions. The corresponding Fe–Fe distance, which was as short as 7.950(2) Å in the HS form, equals 9.014(2) Å in the LS structure. No more intersheet H-bonds inside a layer are observed. As far as the π stacking network is concerned, the first mode (in the a direction) is rather similar (Table 5) with the close Fe–Fe distance of 9.511(2) Å. The second mode, in the c direction, changes considerably. Only a few intermolecular $\text{C}\cdots\text{C}$ contacts are observed (Table 5), although the Fe–Fe distance decreases (13.879(3) Å). Thus, a total weakening of π stacking interactions in the LS structure may be expected. It is readily seen that the modification in the propagation of intermolecular interactions fully correlates with the anisotropy of lattice parameters variations on cooling.

The obtained value of the hysteresis loop width (~ 10 K) seems quite high for mononuclear spin-transition compounds. To the best of our knowledge, the only example of a mononuclear spin crossover system showing an essentially larger hysteresis (40 K) that has been structurally characterized in both the HS and LS states is $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-PEA = N -(2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)-aniline).^{25c} However, the hysteresis effect for the latter compound is connected with a crystallographically significant structural phase transition. It is very likely that the pronounced hysteresis in our case, without any crystallographic phase transition, originates from the dramatic change of the unit cell parameters (Table 1) and rearrangement of the cooperative interaction topology (Figures 2 and 3).

The second striking result of the present study is the occurrence of the two order–disorder transitions that accompany the spin change. It should be noted that the role of order–disorder phenomena has been discussed in the spin crossover literature for a long time. So far, only the disorder of noncoordinated to iron(II) atom species, counteranions²⁶ and solvent molecules,^{26f,27} has been observed in spin transition complexes. For the first time, the disorder was suggested to be related to the nature of the spin transition for $[\text{Fe}(2-$

(25) (a) Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152. (b) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Rabardel, L.; Howard, J. A. K.; Goeta, A. E.; Chasseau, D.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432. (c) Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 985.

(26) (a) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K.; Nelson, S. M. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3022. (b) Fleisch, J.; Gülich, P.; Hasselbach, K. M.; Müller, W. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 958. (c) Wehl, E. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1993**, 49, 289. (d) Breuning, E.; Ruben, M.; Lehn, J.-M.; Renz, F.; Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Gülich, P.; Wegelius, E.; Rissanen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2504. (e) Holland, J. M.; McAllister, J. A.; Lu, Z.; Kilner, C. A.; Thornton-Pett, M.; Halcrow, M. A. *Chem. Commun.* **2001**, 577. (f) Matouzenko, G. S.; Molnar, G.; Bréfuel, N.; Perrin, M.; Boussekou, A.; Borshch, S. A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 550.

pic)₃]Cl₂·EtOH (2-pic = 2-(aminomethyl) pyridine).^{27a} On the basis of the X-ray data at three temperatures, the thermal ordering of the ethanol molecule, interacting with the complex [Fe(2-pic)₃]Cl₂ through hydrogen bonds, has been considered as a trigger of the spin transition. Some years later, the order–disorder phenomenon was examined by Mössbauer spectroscopy for [Fe(dppen)₂Cl₂]·2(CH₃)₂CO (dppen = *cis*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene).^{27d} The ordering of the acetone molecules was similarly proposed as an initiator of the spin transition. Well after, the X-ray study at two temperatures was performed for the analogous complex with chloroform [Fe(dppen)₂Br₂]·2CHCl₃ and likewise the HS to LS conversion of complex was supposed to be influenced by the order–disorder transformation of the solvent molecules.^{27h} In several spin crossover systems the order–disorder phenomena manifest themselves in the Mössbauer spectral lines splitting.^{26a,28} As in previously studied examples, we identified an order–disorder transition involving the counterions. The perchlorate anions with Cl2 atom, being disordered over two orientations with the 0.5:0.5 population ratio at 293 K, are ordered in one preferential orientation at 123 K. It is appropriate to recall that only this perchlorate ion via the O21 atom participates in the H-bonds, which are presumed to be of primary importance for the cooperative interactions in the complex. Moreover, the comparison of N(3)–H(3A)···O(21)/O(21A) and N(3)–H(3B)···O(21)/O(21A) distances (Table 4) at 293 and 183 K shows their overall decrease on cooling, suggesting that the ordering of the perchlorate ions strengthens the cooperative interactions via hydrogen bonding.

[Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ gives, to the best of our knowledge, the first example of a spin crossover system with the order–disorder transition, involving the ligand directly coordinated to the iron(II) site. As it follows from the DFT calculations, two conformations of the DAPP ligand result in slightly different values of the HS–LS gap. The dissym-

metry observed in the Mössbauer spectra may arise from the relaxation between these two configurations. The ligand conformation that is preferentially populated at low-temperature corresponds to a less important value of the energy splitting and thus favors the crossing between the LS and HS states. So, in line with previous studies the order–disorder phenomena and spin transition in [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ seem to be internally interrelated. One may suppose that both tuning of the ligand field strength by the DAPP ligand and reinforcement of the cooperative interactions due to the thermal ordering in the perchlorate ions provide an intrinsic impulse for the initiation of the spin transition in [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂.

It can be noted that the order–disorder transitions in both the ligand and the perchlorate anion can be interconnected. Our attempts to reproduce two configurations of the ligand by the DFT calculations of the free complex cation were unsuccessful. The structure optimization procedure, started from the two experimentally observed ligand configurations, converged to a single molecular geometry, suggesting that the ligand disorder has a lattice origin. Further experimental studies, especially heat capacity measurements, are under way now.

Finally, to examine the role of counterions, the compounds [Fe(DAPP)(abpt)]X₂ with X = BF₄, PF₆ were also prepared. Their magnetic behavior shows that the nature of the counterion plays an important role in the spin transition regime of [Fe(DAPP)(abpt)]X₂. The complex with the tetrahedral (like in the case of ClO₄) BF₄ anion displays magnetic behavior similar to that of [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ with the hysteresis loop slightly displaced toward higher temperatures. In contrast, the complex with the octahedral PF₆ anion shows a gradual spin transition, shifted toward lower temperatures, without hysteresis. The investigation of the interrelation of the magnetic properties and structure, perturbed by the nature of noncoordinated anion, is in progress.

Acknowledgment. We are indebted to Professor M. Sorai for very valuable comments. We also thank J.-F. Meunier for technical assistance.

Supporting Information Available: A full presentation of crystallographic data and experimental parameters, atomic positional parameters, anisotropic displacement parameters, and bond lengths and angles in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC034450E

- (27) (a) Mikami, M.; Konno, M.; Saito, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 566. (b) Katz, B. A.; Strouse, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214. (c) Mikami, M.; Konno, M.; Saito, Y. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, 36, 275. (d) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K.; Waigel, J.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1241. (e) Wehl, L.; Kiel, G.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Gülich, P. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1565. (f) Conti, A. J.; Chadha, R. K.; Sena, K. M.; Rheingold, A. L.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2670. (g) Conti, A. J.; Kaji, K.; Nagano, Y.; Sena, K. M.; Yumoto, Y.; Chadha, R. K.; Rheingold, A. L.; Sorai, M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2681. (h) Wu, C.-C.; Jung, J.; Gantzel, P. K.; Gülich, P.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5339.
- (28) Poganiuch, P.; Decurtins, S.; Gülich, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3270.

Article 3

A Two-Step Spin Transition and Order–Disorder Phenomena in the Mononuclear Compound $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1.

A Two-Step Spin Transition and Order–Disorder Phenomena in the Mononuclear Compound [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂

Galina S. Matouzenko,^{*,[a]} Dominique Luneau,^[b] Gábor Molnár,^[c] Nawell Ould-Moussa,^[c] Samir Zein,^[a] Serguei A. Borshch,^[a] Azzedine Bousseksou,^[c] and Frédéric Averseng^[a]

Keywords: Density functional calculations / Iron / Magnetic properties / Mössbauer spectroscopy / N ligands / Spin crossover

This paper reports the synthesis and detailed characterization of the mononuclear complex [Fe^{II}(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ (Hpy-DAPP = {bis[*N*-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl](2-pyridylmethyl)amine}), which manifests a two-step spin crossover accompanied by an ordering and a conformational transition in the ligand. The magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectra reveal that the two steps of the spin transition are separated by an inflexion point at about 130 K at which 50 % of the complex undergoes a spin conversion. The high-temperature step centered at 181 K is gradual, whereas the low-temperature one displays a thermal hysteresis with two transition temperatures ($T_{c\downarrow}$ = 119 and $T_{c\uparrow}$ = 123 K). The single-crystal X-ray structure has been determined for the HS (298 K) and LS (90 K) forms, as well as for the mixed form with an HS:LS ratio of 1:1 (130 K). The structural studies show that the crystal lattice contains a single Fe^{II} crystallographic site over the whole temperature range. At room temperature, the most important peculiarity of the HS complex structure is the disorder of the N3 amino aliphatic atom, which is in the first coordination sphere of Fe^{II},

over two positions. The strong involvement of the N3 atoms in H-bonding with two neighboring counterions is considered as a possible origin of this disorder. At 130 K, the disorder is increased by the distribution of the N1 and C9 atoms over two positions, leading to the conformational disorder (*chair* and *twist-boat* conformations with a 1:1 ratio) in the six-membered N2C7C8C9N1Fe chelate cycle. At 90 K, the disorder in the positions of the N1, N3, and C9 atoms disappears and the N2C7C8C9N1Fe metallacycle adopts a unique *twist-boat* conformation. The results of structural studies suggest that the two-step spin-transition behavior of the complex [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ is induced by two different geometries of the [FeN₆] coordination core generated by the disorder in the ligand. The HS → LS transition is also associated with the conformational change in the chelate cycle. Both crystallographic data analysis and electronic structure calculations allow us to relate the disordered geometries of the [FeN₆] coordination core to their HS and LS character. (© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2006)

Introduction

The phenomenon of spin transition between low-spin (LS) and high-spin (HS) electronic states^[1] is an important area in iron(II) coordination chemistry. Its theoretical and experimental aspects, as well as its potential applications, give rise to a permanent interest in this phenomenon. The bi-stable behavior (HS, $S = 2$, $^5T_2 \leftrightarrow$ LS, $S = 0$, 1A_1) underlies the design of new molecular materials for technological applications^[1b,1d,2] and can be induced by a variation of temperature, pressure, light irradiation, or by application of a magnetic field. The potential applications of spin-cross-

over systems for information storage require an abrupt spin transition with a relatively large thermal hysteresis centered near to ambient temperature. Currently, two approaches are employed to design new cooperative spin-crossover compounds, namely supramolecular and polymeric approaches.^[3] The use of new polydentate ligands containing nitrogen donor atoms with different chemical functions, which generate an intermediate ligand field that favors spin-state interconversion, is one of the possible synthetic strategies for engineering spin transition systems. However, the ligand-field splitting is not the only factor that determines the existence and character of a spin transition. The interplay of the spin pairing energy and the ligand-field strength is very sensitive to small structural perturbations in the metal environment, which may result from the existence of sterically demanding ligands and/or from minor crystal-packing changes associated with the nature of the counterions, or even the presence of a solvent of crystallization. As has been noted,^[1i] even more subtle changes, such as the number of chelate rings and/or the replacement of five- with six-membered cycles, can also affect the spin state of the

[a] Laboratoire de Chimie (UMR CNRS and ENS-Lyon n° 5182), École Normale Supérieure de Lyon, 46, allée d'Italie, 69364 Lyon cedex 07, France
E-mail: Galina.Matouzenko@ens-lyon.fr

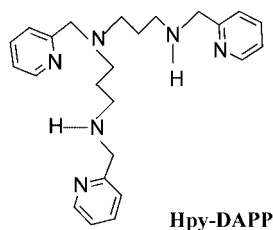
[b] Université Claude Bernard Lyon-I, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR CNRS n° 5615), 69622 Villeurbanne cedex, France

[c] Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR CNRS n° 8241), 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex, France

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.eurjic.org> or from the author.

resulting iron(II) complex. In this context, polydentate ligands that are capable of generating one or more flexible six-membered metallocycles upon coordination with Fe^{II} are of special interest. In this case, a high flexibility of the coordination sphere of a complex can manifest itself in different ways, one of which is the yield of several reaction products. For example, the enlargement of just one of three chelate cycles from five-membered in $[\text{Fe}(\text{DPEA})(\text{NCS})_2]^{[4a]}$ [$\text{DPEA} = (2\text{-aminoethyl})\text{bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$] to six-membered in $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]^{[4b]}$ [$\text{DPPA} = (3\text{-aminopropyl})\text{bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$] has allowed the isolation of four species with the DPPA ligand (three of them with the spin change), namely three polymorphic modifications and one solvated complex, instead of just one complex with DPEA. Another situation arises due to the conformational freedom of six-membered chelate cycles.^[5] Recently, a new cooperative spin-crossover compound $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ [$\text{DAPP} = \text{bis}(3\text{-aminopropyl})(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$; $\text{abpt} = 4\text{-amino-3,5-bis}(\text{pyridin-2-yl})\text{-1,2,4-triazole}$], which displays simultaneous spin change and two order-disorder transitions (in the DAPP ligand and the counterion), has been reported.^[6] At high temperatures, the disorder over two positions was observed for one carbon atom in the six-membered metallocycle, which is in a *half-boat* conformation. This peculiarity, i.e. the thermal ordering of the ligand directly coordinated to the metal, was documented for spin-crossover systems for the first time. The order-disorder phenomena and the spin transition in $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ were found to be interrelated. Both tuning of the ligand-field strength by the DAPP ligand and reinforcement of the cooperative interactions due to the thermal ordering in the perchlorate ions were proposed as initiators of the spin transition.

Following our studies on the role of metallocycle size on the spin-transition process, a new complex $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{Hpy-DAPP} = \{\text{bis}[N\text{-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl}](2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}\}$) has been synthesized. The hexadentate Hpy-DAPP ligand (Scheme 1) was prepared starting from tetradentate DAPP. The modification of the DAPP ligand was motivated by its ability to form disordered six-membered chelate cycles upon coordination with Fe^{II} . The magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectra of the title compound display a two-step spin transition with thermal hysteresis in the low-temperature step. The single-crystal X-ray structure was determined for the HS (298 K) and LS (90 K) forms, as well as for the mixed form with an HS:LS ratio of 1:1 (130 K). The results of our experimental and theoretical studies sug-



Hpy-DAPP

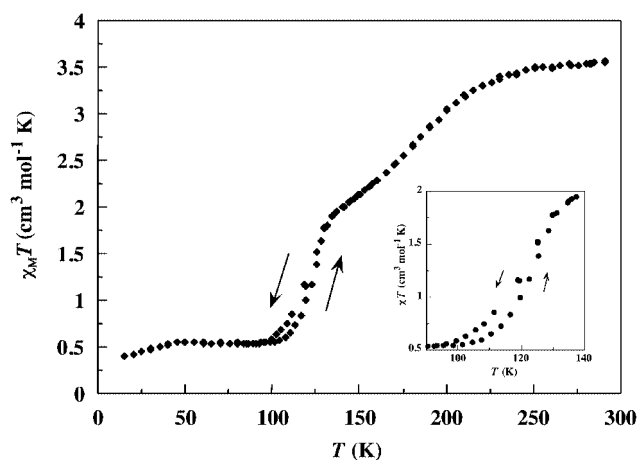
Scheme 1. Representation of the Hpy-DAPP ligand.

gest that $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})(\text{BF}_4)_2]$ can be considered as the first mononuclear complex with a unique Fe^{II} crystallographic site for which the two-step spin transition occurs within the same space group and is accompanied by a ligand ordering in conjugation with a conformational transition.

Results

Magnetic Susceptibility Data

Magnetic susceptibility measurements were carried out on two different batches of freshly prepared samples of $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})(\text{BF}_4)_2]$ and also on some thermally cycled samples. Within the experimental precision, the magnetic susceptibility of these samples was the same at each temperature. Variable-temperature magnetic susceptibility data were measured in both cooling and warming modes in the range 15–290 K. The magnetic properties of the complex (Figure 1) display the HS $\leftrightarrow$ LS transition. At 290 K, the magnitude of $\chi_M T$, where χ_M is the molar magnetic susceptibility, is $3.56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.34 \mu_B$) and corresponds to a quintet spin state. This value remains fairly constant with decreasing temperature until 230 K and then gradually decreases upon cooling to $1.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 130 K. Below 130 K, the $\chi_M T$ value descends more steeply to reach $0.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 90 K, and then it slowly decreases to $0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 15 K. This weak paramagnetism may be related to a residual amount (about 10%) of the HS fraction. The presence of a residual paramagnetic HS fraction at low temperature was confirmed by Mössbauer spectroscopy (vide infra). The shape of the susceptibility curve reveals that the spin transition takes place in two steps, which are separated by an inflexion point at about 130 K at which 50% of the complex has undergone a thermal spin conversion. The gradual high-temperature step is centered at 181 K. The low-temperature step displays a thermal hysteresis. The observed transition temperatures are $T_{c\downarrow} = 119$ and $T_{c\uparrow} = 123$ K in the cooling and warming modes, respectively.

Figure 1. Thermal variation of $\chi_M T$ for $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$.

Description of the Structure

The crystal structure of [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ was determined at 298, 130, and 90 K for the HS, mixed-spin states, and predominantly LS form, respectively. No change in the space group was observed at these three temperatures. All structures belong to the monoclinic *P*2₁/*c* group with *Z* = 4. Selected bond lengths are given in Table 1. Six nitrogen atoms of Hpy-DAPP ligand constitute the first coordination sphere around the Fe^{II} atom (Figure 2). The ligand, upon coordination to iron(II), forms three five-membered and two six-membered chelate cycles. It should be noted that three pyridine rings (or three aliphatic amino groups) of the Hpy-DAPP ligand can have either a facial or a meridional arrangement, which gives rise, in principle, to a number of isomers. An octahedral coordination leads to the possible existence of two stereoisomers (Δ or Λ configuration). In [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂, the ligand adopts a *fac* configuration and the unit cell contains two pairs of symmetry-related left-handed and right-handed enantiomers.

Table 1. Selected bond lengths [Å] for [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂.^[a]

	<i>T</i> = 298 K	<i>T</i> = 130 K	<i>T</i> = 90 K
Fe(1)–N(1)	2.208(3)		2.009(5)
Fe(1)–N(1A)		2.140(3)	
Fe(1)–N(1B)		2.034(10)	
Fe(1)–N(2)	2.238(2)	2.152(4)	2.128(4)
Fe(1)–N(3)			2.085(6)
Fe(1)–N(3A)	2.151(4)	2.084(8)	
Fe(1)–N(3B)	2.217(5)	2.104(10)	
Fe(1)–N(4)	2.181(2)	2.071(4)	2.049(4)
Fe(1)–N(5)	2.191(2)	2.030(5)	2.033(5)
Fe(1)–N(6)	2.235(2)	2.079(5)	2.061(4)

[a] Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

High-Spin Complex Structure (*T* = 298 K)

The [FeN₆] coordination core is severely distorted at room temperature, and the Fe–N distances fall within the range 2.151(4)–2.238(2) Å (see Table 1). The average Fe–N distance is equal to 2.206 Å, typical for iron(II) in the HS state. The octahedron is axially elongated along the N2–Fe–N6 direction, which can be seen as a pseudo-Jahn–Teller distortion. The secondary N3 amino aliphatic atom is disordered over two positions (Figure 3, a), with an occupancy close to 0.5:0.5. The two Fe–N3(A) and Fe–N3(B) distances are rather different and equal to 2.151(4) and 2.217(5) Å, respectively. The N–Fe–N angles between the adjacent and the opposite nitrogen atoms fall within the range 73.7(2)–111.6(2)° and 160.5(2)–166.5(1)°, respectively. The largest deviation (74–78°) from 90° is observed in three five-membered chelate cycles due to steric strain. In contrast, the N–Fe–N angles in the FeN₂C₇C₈C₉N₁ and FeN₂C₁₆C₁₇C₁₈N₃(A/B) six-membered chelate cycles are close to the ideal octahedral value, probably owing to the flexibility of the amino aliphatic chain. The former metallocycle adopts a *chair* conformation (Figure 3, a).

The BF₄ counterions were found to be badly disordered at room temperature (Figure 2). This disorder was modeled over two orientations in a 0.5:0.5 occupation ratio. The disordered groups are represented as a superposition of two tetrahedra with a unique position for the B atoms and eight different orientations for the F atoms. However, the large values of the anisotropic displacement parameter for the F atoms indicate that the disorder model with only two positions for the BF₄ groups, derived from the SHELXS-97 program, is not fully satisfactory. It is therefore very likely that both counterions are disordered over several rather close orientations at room temperature.

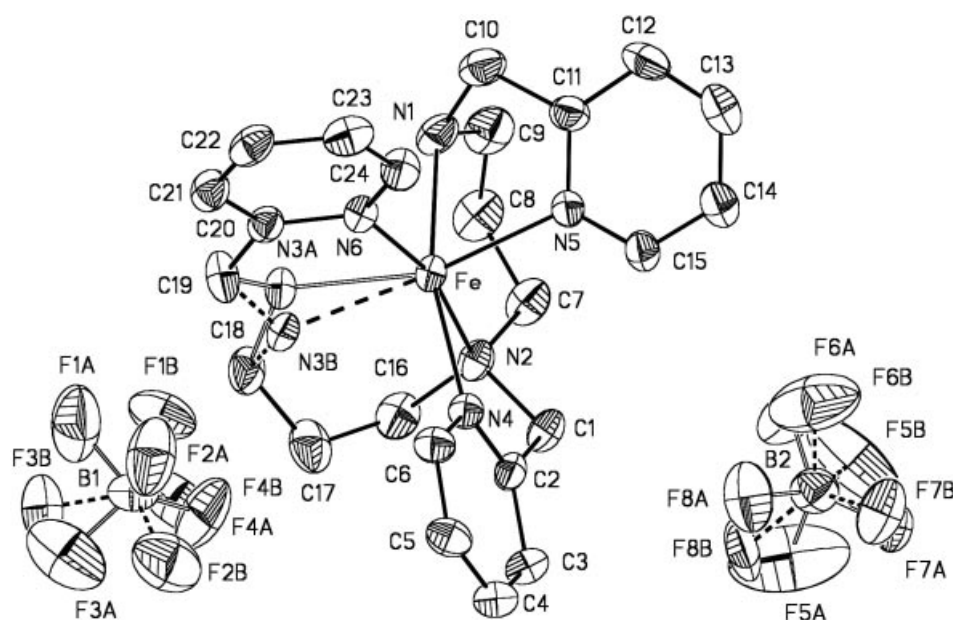


Figure 2. ORTEP view of [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ at 298 K. Ellipsoids enclose 30% probability. The hydrogen atoms have been omitted for clarity.

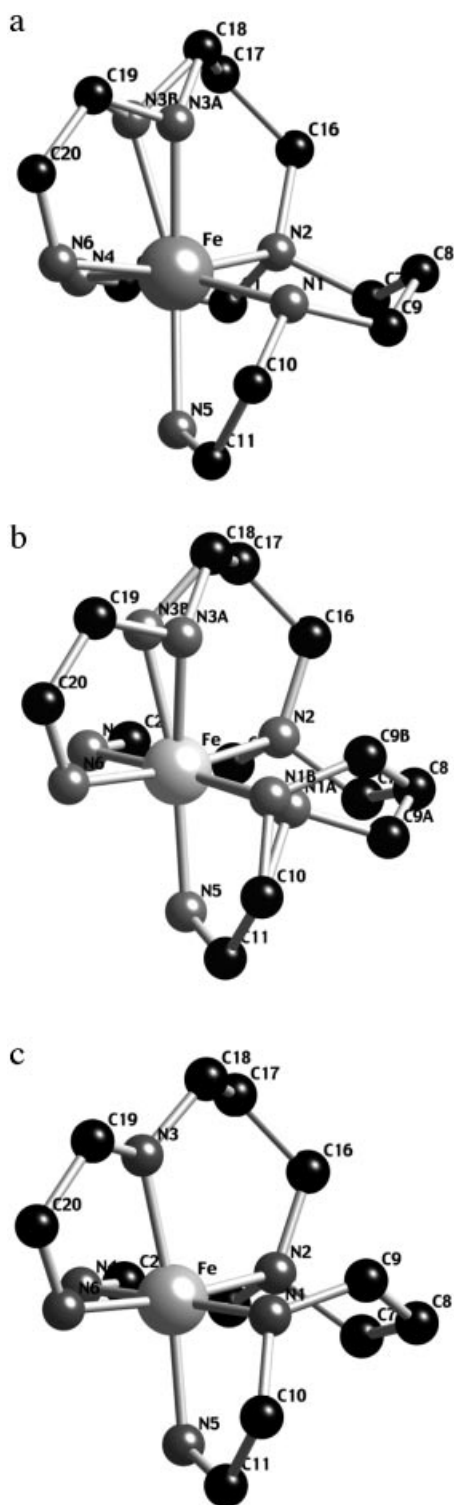


Figure 3. Fragment of the molecular structure of $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ at 298 K (a), 130 K (b), and 90 K (c).

Figure 4 displays a projection of the crystal structure on the ac plane. The cohesion between the cation complexes is achieved by numerous indirect hydrogen bonds passing via the fluorine atoms of both counteranions (Table 2). The fluorine atoms of the B1 tetrafluoroborate ion are strongly involved in the formation of sixteen H-bonds, namely four

intramolecular bonds with the N1 atom, two intra- and two intermolecular bonds with the disordered N3 atom, and three intra- and five intermolecular bonds with C13 and C19 atoms, respectively. The intermolecular interactions concerning the B1 counterion link the molecules related by the symmetry operation $x, 0.5 - y, 0.5 + z$ into infinite chains that propagate in the c direction. The fluorine atoms of the B2 tetrafluoroborate anions, much less involved in the hydrogen bonding, take part in only a few H-bonds (Table 2). They link the molecules from neighboring infinite chains into a three-dimensional network. The H-bonds with the B2 counterions spread in the directions corresponding to the two diagonals in the ab plane.

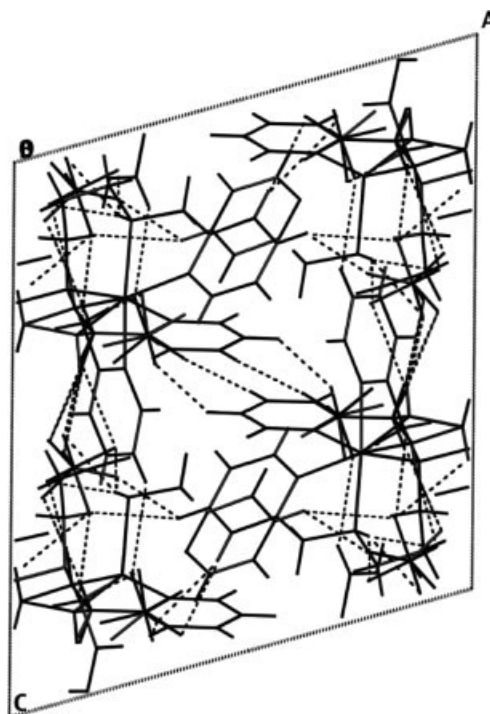


Figure 4. Projection of the molecular structure on the ac plane showing the H-bonding network at 298 K.

$T = 130 \text{ K}$ (Cooling Mode)

The main feature of the structure is the disorder enhancement within the Fe^{II} coordination core despite the lowering of the temperature. The disorder of the N3 amino aliphatic group over two equally occupied sites is retained (Figure 3, b). Moreover, the second amino aliphatic N1 atom, as well as the adjacent C9 methylene group, which are only slightly agitated at room temperature, were resolved to be also disordered over two A and B sites with a 0.5:0.5 occupancy ratio. At 130 K, the $\text{FeN}_2\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9(\text{A})\text{N}_1(\text{A})$ and $\text{FeN}_2\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9(\text{B})\text{N}_1(\text{B})$ six-membered chelate cycles adopt two different conformations. The former, as at room temperature, has a *chair* conformation, whereas the latter adopts a *twist-boat* conformation (Figure 3, b). At this temperature, the geometry of the $[\text{FeN}_6]$ octahedron reflects the changes conforming to a partial HS $\rightarrow$ LS transition. The distances in the coordination core decrease (Table 1) and the average Fe–N distance decreases to 2.087 Å.

Table 2. Interatomic distances [Å] and angles [°] for the hydrogen-bonding interactions in [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂.^[a,b]

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
298 K				
N(1)–H(1N)···F(1A) ¹	0.910	2.547	3.336(7)	145.4
N(1)–H(1N)···F(1B) ¹	0.910	2.430	3.242(7)	148.7
N(1)–H(1N)···F(2A) ¹	0.910	2.097	2.944(6)	154.4
N(1)–H(1N)···F(3B) ¹	0.910	2.343	3.170(6)	151.0
N(3A)–H(3NA)···F(3A) ¹	0.910	2.135	3.007(9)	160.2
N(3A)–H(3NA)···F(3B) ¹	0.910	2.229	3.134(9)	172.6
N(3B)–H(3NB)···F(4A) ²	0.910	2.498	3.301(9)	147.3
N(3B)–H(3NB)···F(4B) ²	0.910	2.408	3.118(9)	134.9
C(12)–H(12A)···F(7A) ¹	0.930	2.483	3.378(9)	161.6
C(13)–H(13A)···F(2A) ³	0.930	2.543	3.240(6)	132.0
C(19)–H(19A)···F(1A) ²	0.970	2.418	3.243(9)	142.7
C(19)–H(19A)···F(1B) ²	0.970	2.538	3.299(7)	135.4
C(19)–H(19A)···F(4B) ²	0.970	2.322	3.280(8)	169.2
C(19)–H(19B)···F(2B) ¹	0.970	2.483	3.139(8)	124.8
C(19)–H(19C)···F(1A) ²	0.970	2.297	3.243(9)	164.9
C(19)–H(19D)···F(3A) ¹	0.970	2.535	3.443(8)	155.7
C(19)–H(19D)···F(2B) ¹	0.970	2.240	3.139(8)	153.8
C(21)–H(21A)···F(7A) ⁴	0.930	2.487	3.212(5)	135.0
C(22)–H(22A)···F(7B) ²	0.930	2.517	3.396(5)	157.7
130 K				
N(1A)–H(1NA)···F(1) ¹	0.930	2.450	3.22(3)	140.7
N(1B)–H(1NB)···F(1) ¹	0.930	2.332	3.04(2)	132.6
N(1A)–H(1NA)···F(3) ¹	0.930	2.493	3.39(3)	163.3
N(1B)–H(1NB)···F(3) ¹	0.930	2.542	3.21(1)	129.6
N(3A)–H(3NA)···F(3) ¹	0.930	2.134	3.03(1)	162.5
N(3B)–H(3NB)···F(4) ²	0.930	2.394	3.17(1)	141.2
C(9A)–H(9A)···F(5) ⁵	0.990	2.210	2.82(2)	118.6
C(9B)–H(9C)···F(3) ¹	0.990	2.456	3.00(1)	113.9
C(12)–H(12A)···F(7) ¹	0.950	2.455	3.39(1)	169.4
C(13)–H(13A)···F(2) ³	0.950	2.483	3.32(1)	146.3
C(19)–H(19A)···F(4) ²	0.990	2.328	3.30(1)	166.7
C(19)–H(19B)···F(2) ¹	0.990	2.531	3.19(1)	123.9
C(19)–H(19D)···F(2) ¹	0.990	2.222	3.19(1)	162.8
C(24)–H(24A)···N(5) ¹	0.950	2.600	3.130(7)	115.6
90 K				
N(1)–H(1N)···F(1) ¹	0.930	2.403	3.087(8)	130.3
N(1)–H(1N)···F(3) ¹	0.930	2.497	3.209(9)	133.5
N(3)–H(3N)···F(4) ²	0.930	2.381	3.186(1)	144.7
C(7)–H(7A)···N(5) ¹	0.990	2.616	3.167(8)	115.2
C(9)–H(9B)···F(3) ¹	0.990	2.562	3.05(1)	110.6
C(12)–H(12A)···F(7) ¹	0.950	2.455	3.39(1)	166.3
C(13)–H(13A)···F(2) ³	0.950	2.548	3.35(1)	142.3
C(16)–H(16A)···F(5) ⁶	0.990	2.539	3.27(1)	130.7
C(19)–H(19B)···F(2) ¹	0.990	2.316	3.18(1)	145.7
C(24)–H(24A)···N(5) ¹	0.950	2.613	3.133(7)	114.9

[a] Symmetry operations: (1) x, y, z ; (2) $x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (3) $1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$; (4) $1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$; (5) $1 - x, 1 - y, -z$; (6) $-1 + x, y, z$. [b] Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

Several models of splitting of the BF₄ anions at 130 K were tested. However, the best result was obtained for an ordered model. This suggests that the tetrafluoroborate anions undergo an order–disorder transition above 130 K. The anisotropic thermal parameters for the fluorine atoms are considerably reduced relative to 298 K. Nevertheless, they remain slightly higher than those for the other atoms.

Upon lowering the temperature to 130 K, the shortening of the unit-cell parameters and the bond lengths due to both thermal contraction and partial spin-transition occurs.

Relative to 298 K, the unit-cell volume decreases by 5.3% (151 Å³), although the crystal packing is similar to that at room temperature. The number of H-bonds is lower but the topology of their propagation in the crystal is quite similar (Table 2). As above, the B1 tetrafluoroborate anions participate in the formation of intra- and intermolecular interactions that result in infinite chains of H-bond complex cations spreading in the c direction. The intermolecular distances connected with H-bonding (Table 2) are slightly reduced, showing a relative strengthening of the intermolecular interactions upon cooling.

Low-Spin Complex Structure ($T = 90$ K)

At this temperature, according to the magnetic and Mössbauer data (vide infra), the LS sample contains small amounts of the HS isomer (10%). Despite the presence of a residual HS fraction, the structural characteristics found at 90 K are close to those usually observed for LS complexes.

The main result of the structural determination at this temperature is the disappearance of disorder in the positions of both N1 and N3 secondary amino aliphatic nitrogen atoms observed at 130 K (Figure 3, c). Despite a general decrease, the anisotropic displacement parameter values for several atoms (N1, N3, and C9, as well as F2, F3, F5, and F6) remain slightly higher than those for the other atoms. This can be explained by the contribution of disorder introduced by the residual HS fraction. The FeN2C7C8C9N1 six-membered chelate cycle adopts a *twist-boat* conformation (Figure 3, c), whereas the FeN2C16C17C18N3 metallacycle has an intermediate conformation between the *chair* and *half-boat* ones.

Upon cooling, the metal–ligand distances in the [FeN₆] coordination core become shorter (Table 1), in full accordance with the HS→LS transition. The reductions of the Fe–N distances are 0.199 (Fe–N1), 0.110 (Fe–N2), 0.099 (Fe–N3), 0.132 (Fe–N4), 0.158 (Fe–N5), and 0.174 Å (Fe–N6), relative to the room-temperature values. The N–Fe–N angles also vary in the direction of a more regular geometry of the [FeN₆] octahedron.

At 90 K, the unit-cell volume decreases by 5.94% (168 Å³) relative to that at 298 K due to both the lattice thermal contraction and the shortening of the Fe–N distances upon spin transition. The anisotropy of the unit-cell contraction amounts to 3.23, 1.01, and 1.48% for the a , b , and c axes, respectively, and 0.57% for the β angle. The network of intermolecular contacts represented by hydrogen bonds is rather similar to that for the HS form (Table 2): the crystal packing consists of chains of molecules spreading in the c direction. The cohesion within the chains is provided by H-bonding through the B1 tetrafluoroborate anion, whereas between the chains it mainly occurs via the B2 counterion.

Mössbauer Data

Mössbauer spectra for [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ were recorded on two different batches of freshly prepared sam-

ples. Within the experimental error, the Mössbauer parameters were found to be the same for the two syntheses. Figure 5 shows some representative spectra at different temperatures. The values of the main Mössbauer parameters obtained from a least-square fitting procedure are listed in Table 3 for the whole temperature range. The room-temperature Mössbauer spectrum consists of a unique quadrupole-split doublet with parameters typical for iron(II) in the HS state ($\delta = 0.955 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{q}} = 1.848 \text{ mm s}^{-1}$). The Mössbauer spectra at lower temperatures can be best fitted with two doublets corresponding to HS and LS iron(II) species. The Mössbauer area fraction [$A_{\text{HS}}/(A_{\text{HS}} + A_{\text{LS}})$] is plotted as a function of temperature (in the cooling mode) in Figure 6. It reveals the same two-step spin-crossover behavior as the magnetic measurements. The low-temperature residual HS fraction was found to be significantly different in the two series of Mössbauer measurements. We attribute this difference to the somewhat different cooling procedure in the two cases. To check this hypothesis, we carried out a series of thermal quenching experiments down to 80 K at different cooling rates (0.1, 1, 10, and 50 K min^{-1}). The HS fractions obtained at different cooling rates are included in Figure 6. At the lowest cooling rate we obtained about 8% HS residue, while at 10 and 50 K min^{-1} the trapped HS fraction reached 31 and 32%, respectively.

The thermal variation of the Mössbauer parameters in the vicinity of the inflexion point (80–200 K) was carefully analyzed. Figures showing the evolution of the isomer shift (δ), half-height width (Γ), quadrupole splitting (ΔE_{q}) of the HS and LS Mössbauer lines, and the logarithm of the total Mössbauer spectrum area as a function of the temperature in the cooling cycle are provided as Supporting Information. Due to the second-order Doppler effect, both the HS and LS isomer shifts increase almost linearly with decreasing temperature. One can observe a slight deviation

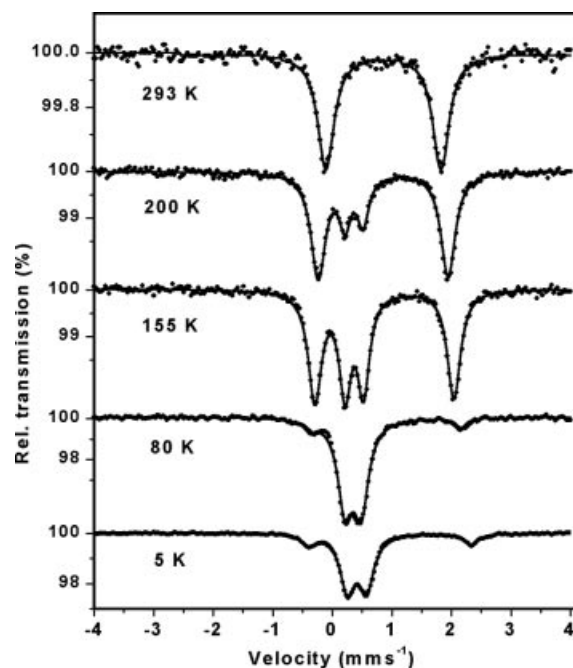


Figure 5. Representative Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$. The solid lines represent fitted curves.

from the linear behavior around 125 K, but it hardly exceeds the experimental uncertainty. The line widths of the HS and LS Mössbauer lines show an opposing tendency: while the former decreases, the latter increases slightly with decreasing temperatures. The thermal variation of Γ_{LS} displays a jump between 125 and 117.5 K. For Γ_{HS} the statistical errors become too high around these temperatures due to the small proportion of HS molecules. As a general ten-

Table 3. Least-squares fitted Mössbauer data for $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$.^[a]

<i>T</i> [K]	HS			LS			$A_{\text{HS}}/(A_{\text{tot}})$
	δ [mm s ⁻¹]	ΔE_{q} [mm s ⁻¹]	$\Gamma/2$ [mm s ⁻¹]	δ [mm s ⁻¹]	ΔE_{q} [mm s ⁻¹]	$\Gamma/2$ [mm s ⁻¹]	
293*	0.955(2)	1.848(4)	0.159(3)	—	—	—	1
250	0.997(2)	2.103(3)	0.155(3)	0.49(1)	0.29(2)	0.10(1)	0.91(1)
200*	1.011(3)	2.221(5)	0.149(4)	0.50(1)	0.30(1)	0.13(1)	0.76(1)
200	1.017(1)	2.265(3)	0.150(2)	0.508(3)	0.317(5)	0.119(4)	0.733(5)
185	1.026(2)	2.317(3)	0.147(2)	0.507(3)	0.319(4)	0.118(3)	0.680(5)
170	1.032(2)	2.371(3)	0.143(2)	0.516(2)	0.319(3)	0.121(3)	0.615(5)
155	1.039(1)	2.425(3)	0.137(2)	0.514(2)	0.321(3)	0.122(2)	0.555(4)
150*	1.033(2)	2.431(4)	0.143(3)	0.524(2)	0.326(3)	0.124(3)	0.508(2)
140	1.046(2)	2.465(4)	0.138(3)	0.517(2)	0.317(3)	0.125(3)	0.519(5)
132.5	1.053(2)	2.494(4)	0.139(3)	0.514(2)	0.315(3)	0.126(2)	0.496(5)
125	1.054(2)	2.512(4)	0.139(3)	0.523(2)	0.320(3)	0.129(2)	0.467(6)
117.5	1.070(3)	2.521(5)	0.133(4)	0.504(2)	0.303(4)	0.146(3)	0.389(7)
110	1.058(3)	2.562(6)	0.142(5)	0.516(1)	0.300(2)	0.144(2)	0.294(6)
100*	1.053(4)	2.594(8)	0.122(7)	0.528(1)	0.300(2)	0.139(2)	0.19(1)
95	1.043(6)	2.62(1)	0.13(1)	0.523(1)	0.296(2)	0.145(2)	0.14(1)
80	1.06(1)	2.62(2)	0.11(1)	0.50(1)	0.277(2)	0.150(2)	0.08(1)
5*	1.128(4)	2.806(8)	0.137(6)	0.557(1)	0.326(2)	0.150(1)	0.16(1)

[a] δ : isomer shift (with reference to metallic iron at 293 K); ΔE_{q} : quadrupole splitting; Γ : half-height width; A_{HS} : area of HS doublet; A_{tot} : total Mössbauer spectrum area. The error bars of statistical origin are given in parentheses. Temperature values marked with (*) correspond to measurements on a separate batch of synthesis.

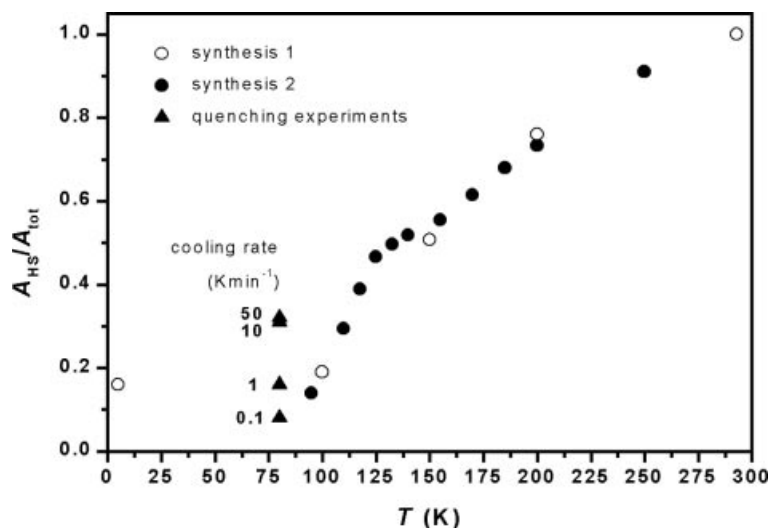


Figure 6. Temperature dependence of the Mössbauer area ratio for [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ (two batches of synthesis). See the text for explanation of the quenching experiments.

dency, however, the HS quadrupole splitting increases between 200 and 80 K while it remains almost constant in the LS state. This behavior of ΔE_q is typical for iron(II) ions in the HS and LS spin states.^[7] A closer inspection of quadrupole splittings reveals a jump in the ΔE_q^{LS} values between 125 and 117.5 K and a less monotonous increase of ΔE_q^{HS} below 132 K. This latter observation may, however, be hampered by increasing experimental errors when the HS fraction decreases. The natural logarithm of the Mössbauer line area as a function of temperature shows the continuous increasing tendency with decreasing temperature without any noticeable discontinuity.

Electronic Structure Calculations

The molecular geometry of the isolated [Fe(Hpy-DAPP)]²⁺ complex cation was firstly optimized in the HS and LS states. The optimized bond lengths in the LS and HS states reproduce the geometry found from the X-ray study at 90 K and 300 K, respectively, quite reasonably. All attempts to find another equilibrium geometry of the complex by modifying the departure geometry in the optimization procedure were unsuccessful. This means that the disorder in the spin transition complex is not due to the existence of several intrinsic complex conformations that are close in energy. At the next step, the single-point calculations were performed for the molecular structures obtained by X-ray crystallography at different temperatures. The calculations with the structure observed at 90 K correctly reproduce the ground LS state, with an energy gap to the HS state of 33 kJ mol⁻¹. If the molecular structures manifest a disorder, as is found at 300 and 130 K, the calculations were done for each observed geometry. Thus, with the 300-K structure the energies of the HS and LS states were calculated separately for the geometries with N3(A) and N3(B). In both cases, the HS state lies lower than the LS state of the same

geometry. The energy gap is equal to 115 and 121 kJ mol⁻¹ for the N3(A) and N3(B) positions, respectively. These two values are quite similar, which suggests that the geometry with the N3(A) position is slightly closer to the spin transition. Disorder was observed for the two nitrogen atoms, as at 130 K, and as, a priori, we have no grounds to presume a correlation between the N1 and N3 positions, four geometries were considered, corresponding to the combinations N1(A)N3(A), N1(A)N3(B), N1(B)N3(A), and N1(B)N3(B). The ground HS state was obtained for the first two geometries with the energy gaps to the excited LS state equal to 23 and 14 kJ mol⁻¹ for N1(A)N3(A) and N1(A)N3(B), respectively. An inverse order of the spin levels was found for the N1(B)N3(A) and N1(B)N3(B) geometries, with the LS state stabilized by 6 and 17 kJ mol⁻¹, respectively.

The preference of the N1(B)N3(B) geometry for the formation of the LS state directly follows from comparison of Mulliken atomic charges, which are equal to -0.54 and -0.55 for N1(B) and N3(B), respectively, and to -0.48 for N1(A) and N3(A). These numbers indicate that the N1(B)N3(B) geometry corresponds to a stronger crystal field. This effect is also displayed in the energies of the molecular orbitals. All antibonding orbitals of the d block have about the same energies for N1(A)N3(A) and N1(B)N3(B), besides that originating from $d_{x^2-y^2}$, which is stabilized in N1(A)N3(A) by 55 kJ mol⁻¹. The antibonding character of the MO in the N1(A)N3(A) conformation is counterbalanced by a bonding behavior between the 2p atomic orbital of N1 and the $d_{x^2-y^2}$ atomic orbital of the Fe atom (Figure 7).

The results of calculations unambiguously show that the structural disorder revealed at 130 K by X-ray crystallography is accompanied by the coexistence in the crystal of complexes in the HS and LS states. Two statistically possible geometries result in the HS ground state, whereas for two others the order of spin states is the same as at low temperature.

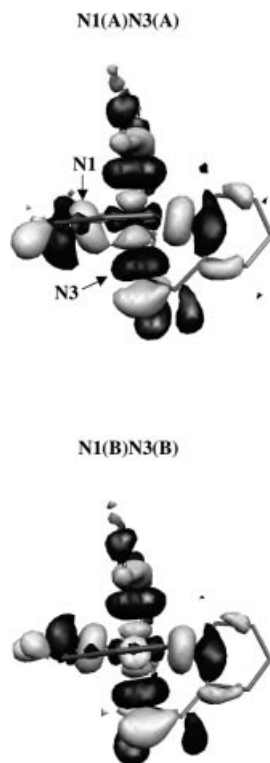


Figure 7. Three-dimensional plot of the $d_{x^2-y^2}$ -containing molecular orbital in the $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})]^{2+}$ complex cation.

Discussion

The magnetic measurements of the $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ complex display a two-step spin transition. Such spin transitions have been reported for both binuclear^[8] and mononuclear^[9,10] Fe^{II} spin-crossover compounds. Until now, the origin of two steps within the family of mononuclear compounds has been associated with the presence of two crystallographically inequivalent iron(II) sites in the unit cell. If two metal sites coexist whatever the temperature,^[9] the thermal two-step spin transition can occur without change of the crystallographic symmetry group. The structural distinction between the two lattice sites leads to different transition temperatures. Two inequivalent Fe^{II} sites can also appear upon cooling as a result of a crystallographic phase transition accompanied by a change of the space group.^[10] It is interesting to note that the extensively studied mononuclear complex $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ^[11] has been considered during the last 25 years as the only example of an iron(II) compound with a unique metal site^[12] for which a two-step spin transition^[13] takes place without any crystallographic phase transition. This phenomenon was interpreted in terms of coexisting positive and negative interactions,^[8a] respectively, over a long and short range.^[14a–14c] However, a recent detailed X-ray reinvestigation of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ^[10b] has shown that the expected negative correlations exhibit a long-range character in the plateau temperature range. Two steps on the thermal spin-transition curve result from two successive re-entrant structural phase-transitions of the order–disorder type. Nevertheless, the

existence of HS-LS pairs with short correlation lengths was found for the photoinduced state.^[14d]

The striking feature of the two-step spin-transition compound $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ consists in the absence of two crystallographically inequivalent iron(II) lattice sites, as well as a crystallographic phase transition accompanied by a change of space group. The most important peculiarity of the HS structure of the $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ complex is the disorder of the secondary N3 amino aliphatic atom over two positions (Figures 2 and 3a). A possible origin of the disorder of the N3 atoms, which constitute the first coordination sphere in iron(II), may be looked for in their strong involvement in H-bonding with their own and neighboring B1 counterions (Figure 8). Each B1 counterion is simultaneously attached by hydrogen bonds to the N3 atom belonging to its own complex cation and to the N3 atom of the neighboring complex (symmetry operation $x, 0.5 - y, 0.5 + z$), thus forming infinite chains of complexes in the c direction. One can suppose that the strong H-bonding of the same N3 atom with two different counterions might produce appreciable constraint in the position of the N3 atom, thereby favoring a disorder between the A and B positions. This disorder is facilitated by a high flexibility of the N3-containing six-membered chelate cycle. At room temperature, the N1 amino aliphatic atom is also strongly involved in hydrogen bonding but only with its own B1 counterion. At room temperature, in contrast to the N3 atom, the position of the N1 atom is ordered.

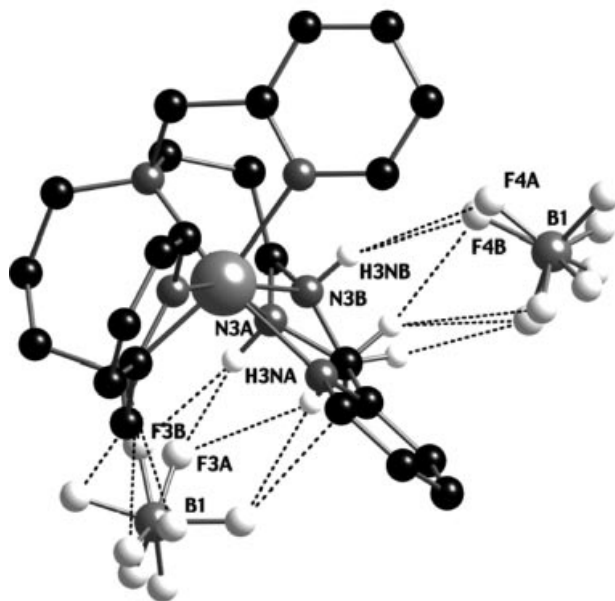


Figure 8. View of the hydrogen bonds of the N3 atom with its own and neighboring (symmetry operation: $x, 0.5 - y, 0.5 + z$) B1 counterions at 298 K. The labels for the other atoms have been omitted for clarity.

The structure determination at 130 K, corresponding to the inflexion point on the magnetic curve when the conversion from high to low spin reaches 50%, shows some new features. The disorder of the N3 amino aliphatic atom observed at room temperature is attended by the distribution

of the N1 atom between the two A and B positions. Moreover, the C9 methylene atom directly linked to the N1 atom is also equally distributed over C9(A) and C9(B) sites, which are stabilized by two new hydrogen bonds with the B1 and B2 counterions (Table 2). The two N1(A) and N1(B) positions are very close, whereas the C9(A) and C9(B) positions are rather distant one from another. The presence of the two sites for atoms N1 and C9 causes the two conformations of the N2C7C8C9N1Fe six-membered metallacycle (Figure 3, b). The N2C7C8C9(A)N1(A)Fe cycle has a *chair* conformation that is very close to that observed at room temperature (Figure 3, a), whereas the *twist-boat* conformation N2C7C8C9(B)N1(B)Fe appears in the course of spin conversion. This result strongly suggests that the spin conversion above the inflexion point is accompanied by the conformational change in the ligand. The crystallographic data obtained at 170 K confirm the coexistence of the C9(A) and C9(B) sites already at this temperature. However, the conformational motion in the complex is not drastic enough to modify the space group. It is important to underline that the 1:1 ratio of the HS and LS forms at 130 K coincides with the distribution of the N2C7C8C9N1Fe chelate cycle over two conformations.

Upon lowering the temperature to 90 K, the average metal–ligand distance becomes 0.142 Å shorter than at room temperature, which conforms to the occurrence of the HS→LS transition. The disorder found at 130 K for the positions of the N1, N3, and C9 atoms disappears at 90 K. The N2C7C8C9N1Fe metallacycle adopts a unique *twist-boat* conformation at 90 K (Figure 3, c). It should be noted that the geometry of the N2N7N8N9N1Fe chelate cycle in the LS complex is very close to that observed for the N2C7C8C9(B)N1(B)Fe metallacycle at 130 K (Figure 3, b). One may therefore conclude that the HS→LS transition in the complex is accompanied by order–disorder phenomena in conjugation with a conformational change in the ligand.

Let us now consider the relationship between the disorder in the [FeN₆] coordination core and the magnetic behavior of the system. A priori, the mononuclear [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ complex without any crystallographic phase transition should be expected to display a one-step spin transition. Nevertheless, the magnetic measurements show the two steps in the spin transition. The presented X-ray data for [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ do not contradict the basic assumption of two-step transition models, which involves the competition between positive and negative interactions^[8a] possibly giving rise to short-range negative correlations^[14a–14c] or to LS-HS sub-lattice ordering.^[8a] However, our crystallographic data suggest that the origin of the two-step transition in [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ can also be looked for in the [FeN₆] coordination core ordering. At room temperature, the distribution of the N3 amino aliphatic atom over two lattice positions preforms two geometries of the coordination core around the crystallographically unique Fe^{II} center, with N3(A) and N3(B), respectively (Figure 3, a). Both geometries correspond to the HS state at 298 K. The systematic variation of the Mössbauer line widths for the HS doublet above 160 K (see Supporting In-

formation) might suggest the existence of two different iron(II) environments with very similar Mössbauer parameters. However, these changes are very small and no reliable fit could be obtained with two doublets in the whole high temperature range. The congruency of two doublets corresponding to two different coordination geometries due to the high temperature disorder of counterions, as has been proposed for the compound [Fe(mtz)₆](BF₄)₂,^[15] cannot, however, be excluded. Upon lowering the temperature from 298 to 230 K, the $\chi_M T$ value changes slightly, thus showing that the complex remains predominantly in the HS state. A further decrease of temperature leads to a continuous reduction of the $\chi_M T$ value, which indicates the beginning of spin transition. On cooling, both tetrafluoroborate counteranions become less agitated. The reduction of the counteranions' motion leads to their more regular arrangement in the crystal lattice, resulting in some modifications of the H-bonds between the B1 counteranions and the secondary amino aliphatic atoms. These modifications induce subtle perturbations of the N1 and N3 nitrogen atoms directly coordinated to the iron(II) center and affect the ligand field strength, initiating, in turn, the spin transition. The inflexion point on the magnetic curve denotes that at 130 K the spin transition is complete in half the sites whereas the other half remain in the HS state. At this temperature four possible coordination cores can be formally distinguished around the same Fe^{II} atom. These four coordination cores may include, in addition to the N2N4N5N6 atoms, the pairs N1(A)N3(A), N1(A)N3(B), N1(B)N3(A), or N1(B)N3(B). The 0.5:0.5 occupation ratio for both the N1 and N3 atoms suggests that either all four combinations, or only two of them, namely N1(A)N3(A) and N1(B)N3(B), exist. The difference in the average Fe–N distances in the four cores (2.093, 2.096, 2.075, and 2.078 Å) is not significant enough to allow a proper identification of the HS and LS sites.

It has been demonstrated previously that not only metal–ligand distances but also angular distortions can modulate the ground-state spin.^[16] As has been noted above, the geometries of the N2C7C8C9(B)N1(B)Fe chelate cycle at 130 K and the N2C7C8C9N1Fe chelate cycle in the LS complex at 90 K are very similar, with both being in the *twist-boat* conformation (see parts b and c in Figure 3). One may suppose that the LS coordination core at 130 K should involve the N1(B) atom. At 130 K, two coordination site geometries, from four formally possible, contain the N1(B) atom. The quantum-chemical calculations show that both the N1(B)N3(A) and N1(B)N3(B) pairs lead to the LS state. However, a very short distance (2.669 Å) between the N1(B) and N3(A) atoms, as well as between the attached hydrogen atoms (1.846 Å), should lead to an important steric strain (note that the van der Waals radii for the nitrogen and hydrogen atoms are 1.55 and 1.20 Å, respectively). Moreover, the presence of H-bonds between the N1(B) and N3(A) atoms must also be rejected due to the rather small N–H...N angles of 95.7° and 104.0°. Thus, it may be concluded that the LS site at 130 K contains the N1(B) and N3(B) atoms, i.e. the N1(B)N3(B) and N1(A)N3(A) pairs conform

to the LS and HS isomers, respectively. The spin conversion in the N1(B)N2N3(B)N4N5N6 core is accompanied by a conformational transition in the ligand, whereas the high-spin N1(A)N2N3(A)N4N5N6 core retains a geometry close to that observed at room temperature.

The first step in the spin transition is very gradual but the second one is abrupt, with a hysteresis loop of 4 K. The change in the abruptness in the spin transition may be explained by the strengthening of intermolecular interactions, which leads to a higher cooperativity in the low-temperature step. The second step in the spin conversion is also associated with a conformational change in the ligand similar to that observed for the first step. So, two geometries of the $[\text{FeN}_6]$ coordination core, generated by order–disorder phenomena at room temperature, in the course of the spin transition converge to a unique geometry of the Fe^{II} coordination site. The hysteresis in the low-temperature step is not connected either with a crystallographic phase transition or with strong changes of the unit-cell parameters and/or topology of the cooperative interactions.^[6] One can suppose that the hysteresis results from a slow conformational transition in the ligand at low temperature. Indeed, the efficient quenching of the HS form indicates that the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ relaxation is very slow at around 80 K. In order to throw more light on this phenomenon, further experiments will be necessary (magnetic measurements at different scan rates, thermal quenching and photoswitching experiments followed by relaxation studies).

In summary, we would like to underline that our studies suggest that $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ is the first example of a spin-transition system that displays a disorder in the first coordination sphere of the metal center. Two different geometries of the $[\text{FeN}_6]$ coordination core generated by the disorder in the ligand may be at the origin of the two-step spin-transition behavior of the system. However, keeping in mind that it took 25 years to clarify the origin of the two-step transition in $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$,^[10b,12–14] we consider that further advanced crystallographic studies are needed to verify this hypothesis. The $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition is conjugated with the conformational change in the chelate cycle, and other examples of conformationally driven electronic transitions are known in the literature.^[17] Conformational transformations in the solid state have been observed for thermochromic systems and electron-transfer mixed-valence complexes. However, this phenomenon for spin-transition systems in the solid state has not been described until now.

Experimental Section

Chemistry: All reagents and solvents used in this study are commercially available and were used without further purification. All syntheses involving Fe^{II} species were carried out in deoxygenated solvents under an inert atmosphere of N_2 using glovebox techniques. $[\text{Bis}(3\text{-aminopropyl})(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}]$ (DAPP) was obtained according to the procedure we have recently reported.^[6] $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared as described elsewhere.^[18] ^1H NMR spectra were recorded in CDCl_3 on a Bruker AC200 spectrometer operating at 200 MHz.

Ligand Synthesis (Hpy-DAPP): A mixture of DAPP (96 μL , 0.5 mmol) and 2-pyridinecarboxaldehyde (107 mg, 1 mmol) in methanol (15 mL) was refluxed under argon for 15 min. Then, an excess of NaBH_4 (100 mg) was added in several small portions. The solution was allowed to stand overnight at room temperature and the solvent was evaporated under vacuum. After successive extraction of the crude product with CHCl_3 and Et_2O , 180 mg of pure HpyDAPP was obtained as a pale-yellow oil. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.53–7.08 (m, 12 H, aromatic H's), 3.84 (s, 4 H, CH_2), 3.68 (s, 2 H, CH_2), 2.67–2.60 (t, 4 H, CH_2), 2.56–2.49 (t, 4 H, CH_2), 1.74–1.60 (q, 4 H, CH_2) ppm.

Synthesis of the Iron(II) Complex: $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24.4 mg, 0.15 mmol) was dissolved in 2 mL of ethanol/methanol (1:1 mixture), and Hpy-DAPP (60.7 mg, 0.15 mmol) in 2 mL of the same mixture of alcohols was added. A light yellow-green solution was formed. The addition of 116.2 mg (0.30 mmol) of NBu_4BF_4 in 4 mL of ethanol/methanol turned the color of this solution to green. The solution was filtered and allowed to stand overnight at room temperature to give green crystals of $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$, which were collected by filtration, washed with ethanol, and dried in vacuo. The crystal used in the X-ray structure determination was selected from this sample. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6$ (634.01): calcd. C 45.47, H 5.09, Fe 8.81, N 13.26; found C 45.78, H 4.92, Fe 8.52, N 13.01.

Magnetic Properties: Magnetic susceptibilities were measured in the temperature range 15–300 K with a fully automated Manics DSM-10 susceptometer equipped with a TBT continuous-flow cryostat and an electromagnet operating at about 1.6 T. Data were corrected for magnetization of the sample holder and for diamagnetic contributions, which were estimated from the Pascal constants.

Mössbauer Spectra: The variable-temperature ^{57}Fe Mössbauer measurements were carried out on a constant-acceleration spectrometer with a 50 mCi $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source. A powder sample (60 mg) was enclosed in a 12-mm-diameter cylindrical plastic sample holder, the size of which had been determined to optimize the absorption. Spectra were obtained at 5, 100, 150, 200, and 293 K using a custom-designed, liquid helium bath cryostat (DTA, Air Liquid). A second series of measurements was carried out in the 80–250 K range (in the cooling cycle) using a MD306 He exchange gas, liquid nitrogen bath cryostat (Oxford Instruments). A least-squares computer program was used to fit the Mössbauer parameters and to determine the standard deviations of statistical origin (given in parentheses).^[19] The isomer shift values are given with respect to metallic iron at room temperature.

Solution and Refinement of the X-ray Structure: The data collection was made with a Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with a normal monochromatized focus X-ray tube with a molybdenum target. The selected crystals were mounted on a thin glass fiber. The data were collected using the COLLECT software,^[20] then were processed with the DENZO reduction software.^[21] Three collections were made: the first one at room temperature (298 K), the second one at 130 K after a slow decrease of the temperature with a cool, dry nitrogen gas stream, and the third one at 90 K after cooling the crystal in a cold nitrogen gas flow. From 10 frames with 1° steps, the initial set of cell parameters was obtained for each measurement. A total of 12331 reflections were collected at room temperature, of which 6326 unique reflections were used for the structure determination. The second collection at 130 K is formed from 10356 measured reflections, 5738 of which were independent reflections. The third collection at 90 K concerns 8580 measured reflections, of which 5358 unique reflections were used for the hypothesis and refinement. The structures were solved by

direct methods with the SHELXS-97 program.^[22] The structures were then refined by the least-squares method using SHELXL-97,^[23] with anisotropic temperature factors for all non-H atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and refined as riding on their carrier atoms. The final *R* factor [with *I* > 2σ(*I*)] was 0.059, 0.091, and 0.091 at 298, 130, and 90 K, respectively. Crystal data and refinement results are summarized in Table 4. The perspective view of the asymmetric unit at three temperatures was calculated with PLATON^[24] and is shown in Figure 2.

Table 4. Crystallographic data for [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂.

	<i>T</i> = 298 K	<i>T</i> = 130 K	<i>T</i> = 90 K
Formula	C ₂₄ H ₃₂ B ₂ F ₈ FeN ₆		
<i>F</i> _w	634.03		
<i>a</i> [Å]	13.298(1)	12.897(1)	12.868(1)
<i>b</i> [Å]	14.368(1)	14.251(1)	14.223(1)
<i>c</i> [Å]	15.409(1)	15.207(1)	15.180(1)
β [°]	106.09(1)	106.71(1)	106.69(1)
<i>V</i> [Å ³]	2828.6(1)	2676.9(2)	2661.2(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
ρ _{calcd.} [g cm ^{−3}]	1.489	1.573	1.583
μ [cm ^{−1}]	6.12	6.47	6.51
<i>R</i> ^[a] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.059	0.091	0.091
<i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.141	0.194	0.207

[a] $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$. [b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

CCDC-295576 to -295578 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Center via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Electronic Structure Calculations: Calculations of the electronic structure of the isolated [Fe(Hpy-DAPP)]²⁺ complex cation were performed using the formalism of density functional theory (DFT). Single-point calculations for molecular geometries, extracted from the X-ray crystallographic data for different temperatures, were carried out with the Gaussian 2003 package.^[25] In each case, both HS and LS states were considered. The LANL2DZ basis set, including the double-ζ basis with the Los Alamos effective core potential for Fe and the Dunning–Huzinaga all-electron double-ζ basis set with polarization functions for the H, C, and N atoms^[26,27] were used. The choice of exchange–correlation functional for calculations of the energy gap between HS and LS states is widely debated in the literature. The hybrid Hartree–Fock/GGA (generalized gradient approximation) B3LYP functional and its re-parameterized version B3LYP* are more often recommended.^[28–30] In this work we firstly use the parameter-free density functional model PBE0 obtained by combining the so-called PBE GGA functional with a predefined amount of exact exchange.^[31] The calculations with this functional result in a correct order of the HS and LS states for experimental structures obtained at different temperatures.

- [1] a) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293; b) J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 181; c) E. König, *Struct. Bond.* **1991**, *76*, 51; d) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024; e) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**; f) J. A. Real, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Ed.: J. P. Sauvage), John Wiley & Sons, **1999**; g) M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2223; h) *Topics in Current Chemistry*, vol. 233–235, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**;

- i) A. Bousseksou, G. Molnár, G. S. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353; j) J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121; k) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.
- [2] a) O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, *3*, 140; b) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718; c) A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2069.
- [3] a) O. Kahn, E. Codjovi, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1996**, *354*, 359; b) O. Kahn, Y. Garcia, J. F. Létard, C. Mathonière, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1998**, *518*, 127.
- [4] a) G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2975; b) G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5869.
- [5] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.
- [6] G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. A. Borshch, M. Perrin, S. Zein, L. Salmon, G. Molnár, S. Lecocq, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 227.
- [7] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, UK, **1971**.
- [8] a) J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4650; b) J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdager, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 455.
- [9] a) Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663; b) G. S. Matouzenko, J.-F. Létard, A. Bousseksou, S. Lecocq, L. Capes, L. Salmon, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *11*, 2935; c) W. Hibbs, P. J. van Koningsbruggen, A. M. Arif, W. W. Shum, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5645.
- [10] a) D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271; b) D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3825.
- [11] G. A. Renovitch, W. A. Baker Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6377.
- [12] a) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 566; b) B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6214; c) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 275.
- [13] a) H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348; b) K. Kaji, M. Sorai, *Thermochim. Acta* **1985**, *88*, 185.
- [14] a) R. Jakobi, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 267; b) H. Romstedt, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59*, 1253; c) H. Spiering, T. Kohlhaas, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz, P. Gülich, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 629; d) J. Kusz, D. Schollmeyer, H. Spiering, P. Gülich, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 528.
- [15] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270.
- [16] a) S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *125*, 6795; b) *Topics in Current Chemistry*, vol. 234, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**, p. 98; c) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2005**, *61*, 25.
- [17] a) M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2223; b) M. Sorai, *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34*, 1207; c) M. Sorai, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1331.
- [18] H. R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6814.
- [19] F. Varret, *Proceedings of the International Conference on Mössbauer Effect Applications*, Jaipur, India, **1981**; Indian National Science Academy, New Delhi, **1982**.
- [20] Nonius, *COLLECT*, Nonius BV, Delf, The Netherlands, **1997–2000**.

- [21] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [24] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [26] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry* (Ed.: H. F. Schaefer III), vol. 3, Plenum, New York, **1976**, p. 1–28.
- [27] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [28] a) S. Zein, G. S. Matouzenko, S. A. Borshch, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8568; b) S. Zein, S. A. Borshch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16197; c) S. Zein, G. S. Matouzenko, S. A. Borshch, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 397, 475.
- [29] G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 12024.
- [30] M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6928.
- [31] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.

Received: January 23, 2006

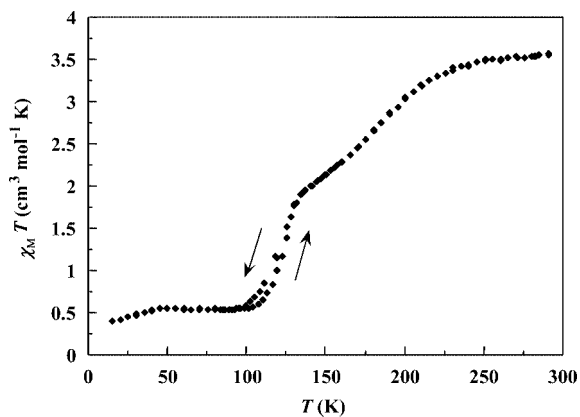
Published Online: ■



G. S. Matouzenko,* D. Luneau, G. Molnár,
N. Ould-Moussa, S. Zein, S. A. Borshch,
A. Bousseksou, F. Averseng

A Two-Step Spin Transition and Order–Disorder Phenomena in the Mononuclear Compound [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂

Keywords: Density functional calculations / Iron / Magnetic properties / Mössbauer spectroscopy / N ligands / Spin crossover



Article 4

Quantum chemical study of three polymorphs of the mononuclear spin transition complex
Fe(DPPA)(NCS)₂, J. Phys. Chem. A. (2005) 109, 8568-8571.

Quantum Chemical Study of Three Polymorphs of the Mononuclear Spin-Transition Complex [Fe(DPPA)(NCS)₂]

Samir Zein, Galina S. Matouzenko, and Serguei A. Borshch*

Laboratoire de Chimie (UMR CNRS and ENS-Lyon no 5182), École Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Received: April 15, 2005; In Final Form: July 27, 2005

The calculations of the high spin (HS) and low spin (LS) states of the [Fe^{II}(DPPA)(NCS)₂] complex have been performed at three experimentally observed geometries corresponding to three synthesized polymorphs with different spin-transition behavior. The structure optimization leads to a single molecular structure, suggesting that the existence of three geometries is not an intrinsic phenomenon but is induced by the crystal lattice. The structural difference between three forms can be reproduced by introducing the Madelung field of the crystal lattice. However, the calculations show that the differences in magnetic behavior of the three polymorphs cannot be attributed only to variations of the energy gap between two spin states.

Introduction

The studies of the thermal spin transition in transition metal complexes have developed considerably in the last fifteen years.¹ These studies mainly concern compounds of iron (II) and to a lesser extent iron (III), cobalt (II), and, in a few cases, other metals. The synthesis of new spin-transition systems and the accumulation of new experimental data provided a deeper insight into the microscopic mechanism of this fundamentally interesting phenomenon that is potentially valuable for applications. At the molecular scale, the spin transition results from the excitation of two electrons from the *t*_{2g} orbitals that are completely filled in the low-spin (LS) state into empty *e*_g states leading to the high-spin quintet state. The prerequisite for such excitation is the closeness of the ligand field strength and the interelectronic interaction. The efforts of synthetic chemists are concentrated on the design of molecular structures satisfying this condition.

However, the characteristics of spin transition are not only defined at the molecular level. The excitation of two electrons to an antibonding orbital is accompanied by the breathing of the metal ion coordination sphere, which in the case of iron (II) complexes can go up to 0.2 Å. Thus, the information about the spin transition is transferred to neighboring molecules through intermolecular interactions, such as van der Waals contacts, hydrogen bonds, and π -stacking. These interactions are responsible for the cooperative character of the spin transition, which can vary from a continuous (extended over rather large temperature range) to a very abrupt transition, sometimes with a hysteresis. Although, several phenomenological models,² featuring elastic interactions, have been proposed to describe the nature of the spin transition in a crystal, the microscopic mechanism of the collective phenomena is far from being fully understood.

The special place in the analysis of the spin transition shaping by crystal packing effects is occupied by polymorphic systems. Several examples are described in the literature,^{3–8} when the same molecular system crystallizes in different structures and the manifestation of the spin transition in these structures is different. A striking example of such an effect is given by the recently synthesized mononuclear complex [Fe^{II}(DPPA)(NCS)₂]

(DPPA = (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine).⁶ This complex forms three polymorphs at room temperature, named A, B, and C. Polymorph A crystallizes in the *P*1 triclinic space group, whereas the B and C polymorphs crystallize in the *P*2₁/*c* monoclinic and the *P**bca* orthorhombic space groups, respectively. The magnetic and Mössbauer measurements revealed that polymorph A undergoes a rather gradual spin transition at 176 K. Polymorph B remains in the HS state in the whole 4.5–295 K temperature range. And finally, polymorph C exhibits a very abrupt spin transition with hysteresis at 112 and 120 K in the cooling and warming modes, respectively. The X-ray crystallographic studies at room temperature have shown that the structure of the asymmetric unit in the three polymorphs is almost identical with the same configuration and conformation. However, the small differences in the coordination spheres of the [Fe(DPPA)(NCS)₂] complex in the three polymorphs were analyzed in ref 6 within the ligand–field model to explain the different magnetic behavior.

In the present paper, we describe the results of quantum chemical DFT (Density Functional Theory) calculations of the [Fe(DPPA)(NCS)₂] compound. Of course, periodic calculations of this compound at three different crystallographic structures should give important information about the origin of their different magnetic behavior. However, such calculations involve difficult methodological problems, and the development of corresponding theoretical approaches presents a challenge for future studies. Instead, we perform calculations of the [Fe(DPPA)(NCS)₂] complex, simulating in some cases the crystal environment. The examples of such molecular calculations of spin-transition systems are also rather scarce, and no generally accepted methodology exists for such calculations. In particular, different exchange correlation functionals have been suggested to correctly reproduce the energy gap between the LS and HS states.^{9–12} Studies of the same molecular system at different geometries have an important advantage. Even if the calculations do not give exact values of the energy gap, one can hope to describe a tendency in the behavior of this important parameter. Recently, we demonstrated the usefulness of quantum chemical DFT approaches in the analysis of the order–disorder phenomena in the coordination sphere of spin-transition complexes,

when the electronic structure of the same complex is considered at different geometries.^{13,14}

Computational Method

DFT calculations of the [Fe(DPPA)(NCS)₂] complex have been carried out with the *Gaussian 98* package.¹⁵ The restricted Kohn–Sham calculations have been performed for molecules with singlet states and unrestricted DFT calculations for the HS quintet states. Two hybrid DFT methods have been used: The standard B3LYP¹⁶ was used as implemented in *Gaussian 98* and the reparametrized version B3LYP*,¹¹ differing from B3LYP by the coefficient for the Hartree–Fock exchange. The B3LYP* functional has been proposed especially for spin-transition systems, as it has been shown to give the correct order of spin states at optimized geometries, with the LS state lying lower than the HS state. The LANL2DZ basis set, including the double- ζ basis set with the Los Alamos effective core potential for Fe and the Dunning–Huzinaga all-electron double- ζ basis set with polarization functions for the H, C, and N atoms,^{17,18} has been used. The spin eigenvalue $\langle S^2 \rangle$ for the HS state varied in the range 6.03–6.04, confirming good quality of the obtained wave functions. The incertitude of the energy value after electronic relaxation was less than 10^{-6} au. The MOLEKEL software¹⁹ was used for all molecular visualization.

Results and Discussion

At the first step, single-point calculations for experimental structures⁶ of the [Fe(DPPA)(NCS)₂] complex in three polymorphs at room temperature have been performed in the HS state. Surprisingly, the total energy difference was found to be very large (about 500 kJ/mol), which does not agree with the coexistence of all polymorphs. As such difference may be due to the positions of hydrogen atoms, which correspond to their involvement in hydrogen bonding in the crystal, we performed the optimization of all hydrogen atom positions in all structures. After such optimization, the total energy differences become lower than 10 kJ/mol, which seems far more reasonable. Then, the LS states were calculated for the three obtained structures, and in all cases, they lie higher than the HS states. The energy gaps, calculated with the B3LYP* functional, have been found equal to 68.6, 70.1, and 68.9 kJ/mol, for the A, B, and C polymorphs, respectively. The order of the three values qualitatively agrees with the experimental observations, indicating that at high temperature the structure most distant from the spin transition is polymorph B (no transition at all), followed by polymorphs C (with $T_c^\uparrow = 120$ K and $T_c^\downarrow = 112$ K) and A ($T_c = 176$ K). However, the calculated difference between energy gaps is too small and lies within the precision of the calculation method.

At the next step, we performed a total optimization of the molecular geometry. The experimental geometries of the complex in the three polymorphs were taken as departure points. For all three polymorphs, the unit cell contain pairs of enantiomeric *fac*-[Fe(DPPA)(NCS)₂] (one, two, and four for polymorphs A, B, and C, respectively).⁶ The experimental data given in ref 6 correspond to enantiomer Δ in polymorph A and to enantiomer Λ in polymorphs B and C. The calculations taking as the departure point structures B and C converged to the same optimized structure, whereas the calculations starting from structure A converged to its mirror image. These results show that the existence of three polymorphs does not arise from the existence of several minima on the potential energy surface, corresponding to quasi-equienenergetic isomers of the complex. It means that the difference in magnetic behavior must be looked

for entirely in the crystal packing effects. The optimized structure was also calculated for the LS state. The calculations with the geometry optimization have been performed with both B3LYP and B3LYP* functionals. We must note that, as in previously documented cases,^{11,20} only the B3LYP* functional gives a correct order of spin levels with the optimized LS state lying lower than the optimized HS state. Therefore, only the results obtained with this functional will be presented further on. The energy gap between the LS and HS states was found equal to 15.6 kJ/mol. This value is higher than the 6.8 kJ/mol obtained from the fitting of the experimental Mössbauer data with the mean field equation of the two-level Ising-like model.⁶ This difference can be attributed to the fact that a simple molecular approach does not reproduce all the energetics of the spin crossover. The neglect of zero-point vibrations also can be responsible for the overestimation of the energy gap.

To study the influence of the vibrational zero-point energy (ZPE) on the LS–HS energy gap, we performed calculations of vibrational frequencies in the HS and LS states. The modified energy gap $\Delta E^\circ = \Delta E^{\text{el}} + \Delta E^{\text{ZPE}}$ becomes equal to 4.1 kJ/mol, which is closer to the estimated Ising model parameter. It is very difficult to make a complete assignment of observed vibrational modes to calculated ones because of the important number of observed lines. The comparison of vibrational frequencies in two spin states is also complicated by the different composition of normal vibrations resulting from the difference in the force field. To perform such an analysis, we proposed to project vibrational modes of one spin state on those from another state and consider the pairs giving a maximal projection coefficient.²¹ The analysis is most straightforward for characteristic vibrations such as stretching vibrations of NCS ligands. As the [Fe(DPPA)(NCS)₂] contains two NCS ligands, in the vibrational spectrum, the symmetric and antisymmetric combinations of corresponding vibrations are present. The projection coefficients between the HS and LS states for these vibrations are close to 1. We obtain for the vibrational frequencies 2042 and 2060 cm⁻¹ in the HS state and 2096 and 2109 cm⁻¹ in the LS state. The calculated values are in a good agreement with the experimentally observed frequencies at room temperature (2065 and 2079 cm⁻¹ for polymorph A and 2053 and 2071 cm⁻¹ for polymorph B).

Although the optimized structure in the HS state reproduces rather well the geometric parameters of the first coordination sphere, the visual comparison of optimized and experimental structures clearly evidences some differences (Figure 1). Until now, we completely ignored the effects of the crystal environment on the studied complex. Different methods of cluster embedding for bulk solids or surfaces were described recently in the literature,^{22,23} but to our knowledge, only once was the Madelung field included in calculations of the LS–HS gap.²⁴ To take into account the crystal effects, we surrounded the complex studied quantum mechanically by point charges representing all atoms of complexes with metal atoms separated from the central Fe atom by distances less than 15 Å for a given crystal structure. This approach resulted in the model presented in Figure 2. The point charges representing the environment were calculated as natural charges of the complex at the experimental geometry. First, we again calculated the energy of the central complex in the HS and LS states at experimental geometry, but now in the presence of point charges. The energy gap between the ground HS and excited LS states were found equal to 80.5, 51.0, and 59.3 kJ/mol for polymorphs A, B, and C, respectively. It can be seen that polymorph B, which in reality remains in the HS state, is energetically closer to the spin

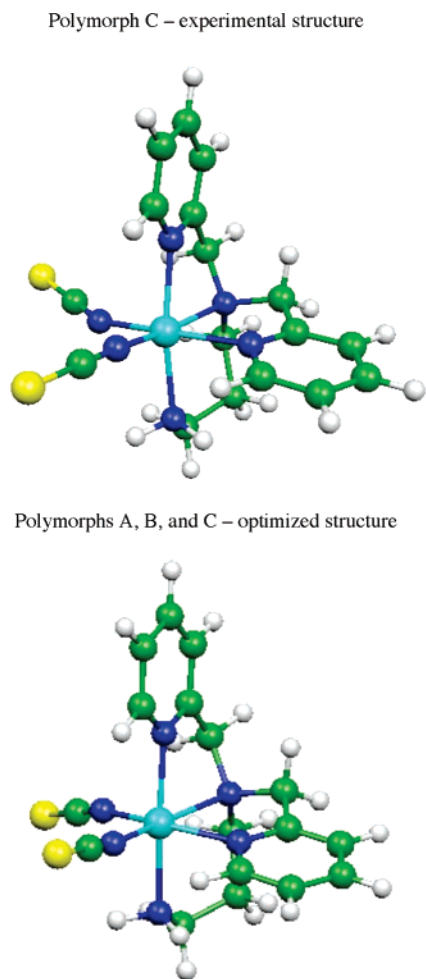


Figure 1. Ball-and-stick representations of the experimental (polymorph C) and optimized structures of the $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ complex.

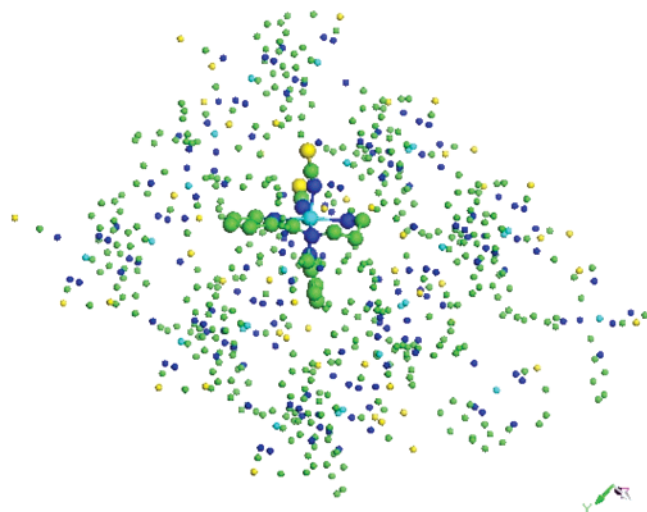


Figure 2. Schematic representation of the $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ complex surrounded by point charges modeling the crystal environment.

transition than polymorphs A and C. However, our model does not take into account the modification of the Madelung field, which should accompany such a transition. In fact, our results suggest that the transition of a complex to the LS state is more advantageous in polymorph B, if the environment remains in the HS state. The account of structural transformations in the crystal lattice seems essential to explain different behavior of three polymorphs.

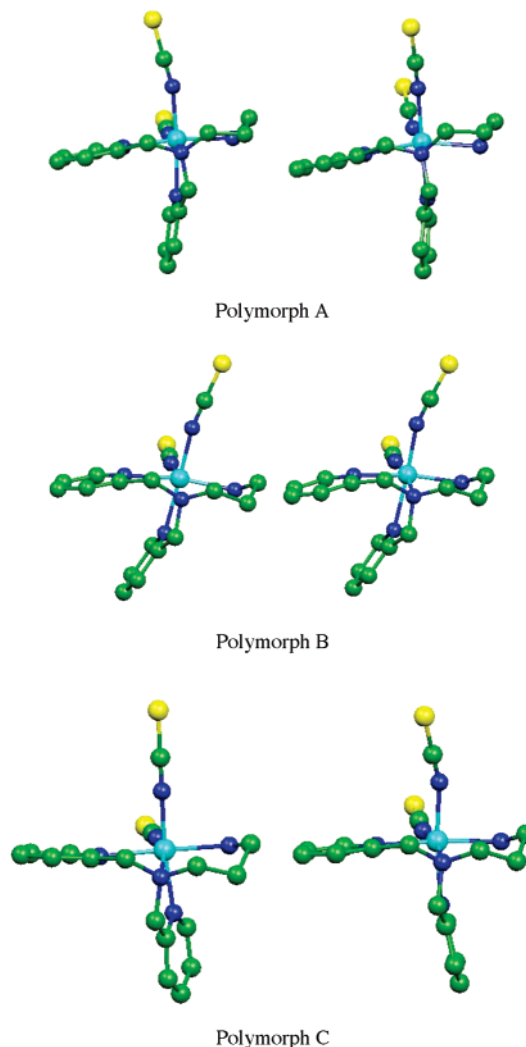


Figure 3. Ball-and-stick representations of the experimental (left) and optimized in the presence of the Madelung field (right) structures of the $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ complex in polymorphs A, B, and C.

We also performed the optimization of the molecular structure in the presence of point charges modeling the crystal environment. The optimization procedure converged to three different structures. Although the calculations overestimate metal–nitrogen distances in the HS state, as has already been observed for the $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ complex,¹¹ the general shapes of the optimized structures are very similar to the experimental ones observed in the three polymorphs (Figure 3). In particular, we were able to reproduce a strong reduction of the dihedral angle between the pyridine planes of the ligand, observed for polymorph B. It has been proposed⁶ that this reduction can be due to the presence of strained regions in B, which may be responsible for the stabilization of the HS ground state. This result demonstrates that an account of the crystal environment, even within a simple point-charge approach, can lead to the essential improvement in the description of spin-transition systems.

Conclusion

The results of our DFT calculations for the same spin-transition molecule allow one to attribute different magnetic behavior of the three polymorphs not only to the molecular geometry but also to crystal lattice effects. For the first time, we performed DFT calculations of spin-transition systems with inclusion of the crystal environment. Such calculations give a

better energetic and structural description of complexes. Further calculations, also exploring low-temperature crystal structures, should be useful. Even in the absence of periodic crystal calculations, this approach can provide important information about microscopic mechanisms of the spin transition.

Acknowledgment. We are grateful to the IDRIS computer center (Orsay, France) for the computer time allocation. We thank V. Robert for useful comments.

References and Notes

- (1) For most recent reviews and extensive references, see Spin Crossover in Transition Metal Complexes I–III, *Topics in Current Chemistry*, Vols. 233–235; Gülich, P., Goodvin, H. A., Eds.; Springer: Berlin, 2004.
- (2) (a) Sanner, I.; Meissner, E.; Köppen, H.; Spiering, H.; Gülich, P. *Chem. Phys.* **1984**, *86*, 227. (b) Willenbacher, N.; Spiering, H. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 1423. (c) Spiering, H.; Willenbacher, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 10089.
- (3) König, E.; Madeja, K. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 48.
- (4) König, E.; Madeja, K.; Watson K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1146.
- (5) Ozarowski, A.; McGarvey, B. R.; Sarkar, A. B.; Drake, E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 627.
- (6) Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; van Koningsbruggen, P. J.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5869.
- (7) Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau D. *Acta Crystallogr.* **2003**, *B59*, 479.
- (8) Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Smith, M. D.; Shahin, A. M.; Long, G. J.; Rebbouh, L.; Grandjean, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1852.
- (9) Paulsen, H.; Duelund, L.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2201.
- (10) Baranovic, G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 668.
- (11) Reiher M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928.
- (12) (a) Fouqueau, A.; Mer, S.; Casida, M. E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A.; Mineva, T.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9473. (b) Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044110.
- (13) Zein, S.; Matouzenko, G. S.; Borshch, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 475.
- (14) Matouzenko, G. S.; Luneau, D.; Molnar, G.; Ould-Mussa, N.; Zein, S.; Borshch, S. A.; Bousseksou, A.; Averseng, F. Submitted to *Inorg. Chem.*
- (15) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision x.x; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (16) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (17) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, pp 1–28.
- (18) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (19) (a) Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. MOLEKEL 4.3; Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2000–2002. (b) Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimia* **2000**, *54*, 766.
- (20) Paulsen, H.; Trautwein, A. X. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 793.
- (21) Borshch, S. A.; Zein, S. Unpublished.
- (22) Batista, E. R.; Friesner, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8136.
- (23) Lepetit, M.-B.; Suaud, N.; Gelle, A.; Robert, V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3966.
- (24) Bolvin, H. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7525.

Article 5

Energetics of binuclear spin transition complexes, J. Am. Chem. Soc. (2005) 127, 16197-16201.

Energetics of Binuclear Spin Transition Complexes

Samir Zein and Serguei A. Borshch*

Contribution from the Laboratoire de Chimie, UMR 5182 CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Received June 29, 2005; E-mail: borchsch@ens-lyon.fr

Abstract: The electronic structures of five binuclear iron(II) complexes, four of which display spin transitions between the low-spin (LS) and high-spin (HS) electronic states, are studied by density functional theory (DFT) calculations. Three electronic states, corresponding to [LS–LS], [LS–HS], and [HS–HS] electronic configurations, are characterized. The nature of the ground state agrees with the experimentally observed magnetic state of complexes stabilized at low temperatures. The results of the calculations agree with the conclusion of the phenomenological model, that the enthalpy of the [LS–HS] state must be lower than the average enthalpy of the [LS–LS] and [HS–HS] states, to create conditions for a two-step spin transition. The exchange parameters between Fe(II) ions in the [HS–HS] states are evaluated. It is shown that all complexes are weakly antiferromagnetic and the synergy between two spin transition centers is mainly of elastic origin.

Introduction

Spin crossover and magnetic exchange are two basic phenomena in molecular magnetism.¹ The fundamental interest in these phenomena arises from their involvement in the creation of bistable molecular systems, that is, systems capable of being in two different states under the same conditions. This bistable behavior underlies the design of molecular systems for information processing. The spin crossover effect consists of reversible transformation between the low-spin (LS) and high-spin (HS) electronic states by variation of the temperature, or under external perturbation such as light irradiation, pressure, or magnetic field.² Although the spin transition can take place in an isolated molecule, the abruptness of the transition, necessary for its potential applications, can be achieved only in highly cooperative systems. The assemblage of spin transition molecules in a crystal gives rise to cooperative intermolecular interactions of a different nature. The information about the change of spin state in a molecule, accompanied by the “breathing” of the metal coordination sphere, is transmitted to other molecules through van der Waals interactions, hydrogen bonds, or π -stacking interactions. Attempts to increase the cooperativity of spin transition systems suggested the idea of linking isolated metal centers by covalent bridges. Synthetic work in this direction during the last 15 years resulted in numerous polynuclear and polymeric (one-, two-, and three-dimensional) spin transition species.^{3,4}

Covalent bridges between spin transition centers can transmit not only elastic interactions but also electronic interactions. In particular, if two metallic ions possess at least at one spin state, a nonzero total spin, and the bridging ligand is not too extended,

the magnetic centers can be linked by the exchange interaction. The interplay between spin crossover and magnetic ordering was recently studied within a phenomenological model.⁵ For the most-studied spin transition ion Fe(II), the LS state is characterized by spin $S = 0$ and the HS state by $S = 2$. So the manifestations of magnetic exchange in Fe(II) polynuclear systems must be limited only by the HS state. However, this exchange is very difficult to observe directly, if its value is much smaller than kT_c , where T_c is the spin transition temperature. As a result, spin levels of the polynuclear aggregate are equally populated, and the magnetic exchange J value cannot be accessed by traditional magnetochemical methods.

Binuclear complexes occupy a special place among polynuclear spin transition systems. The number of such systems is very limited^{6–8} and they present a challenge for studies of the possible synergy between spin transition and different forms of intra- and intermolecular interactions. The series of bpym

- (3) (a) Vreugdenhil, W.; van Diemen, J. H.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; van der Kraan, A. M.; Kahn, O.; Zarembowitch, J. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2971. (b) Kahn, O.; Martinez, C. *J. Science* **1998**, *279*, 44 and references therein. (c) Garcia, Y.; Kahn, O.; Rabardel, L.; Chansou, B.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663. (d) van Koningsbruggen, P.; Garsia, Y.; Kahn, O.; Fournès, L.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Moscovici, J.; Provost, K.; Michalowitz, A.; Renz, F.; Gülich, P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1891. (e) Real, J. A.; Andrés, E.; Munoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, *268*, 265. (f) Moliner, N.; Munoz, C.; Létard, S.; Solans, X.; Menéndez, N.; Goujon, A.; Varret, F.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5390. (g) Matouzenko, G. S.; Molnar, G.; Bréfuel, N.; Perrin, M.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550.
- (4) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Munoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121.
- (5) Boukheddaden, K.; Nishino, M.; Miyashita, S.; Varret, F. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 014467.
- (6) (a) Real, J. A.; Zarembowitch, J.; Kahn, O.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2939. (b) Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Varret, F.; Zarembowitch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4650. (c) Real, J. A.; Castro, I.; Bousseksou, A.; Verdager, M.; Burriel, R.; Castro, M.; Linares, J.; Varret, F. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 455.
- (7) Suemura, N.; Ohama, M.; Kaizaki, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1538.
- (8) Leita, B. A.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Smith, J. P.; Cashion, J. D. *Chem. Commun.* **2004**, 156.

(1) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley–VCH: New York, 1993.

(2) For most recent reviews and extensive references see *Spin Crossover in Transition Metal Compounds, I–III*; Gülich, P., Goodwin, H. A., Eds. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233–235*.

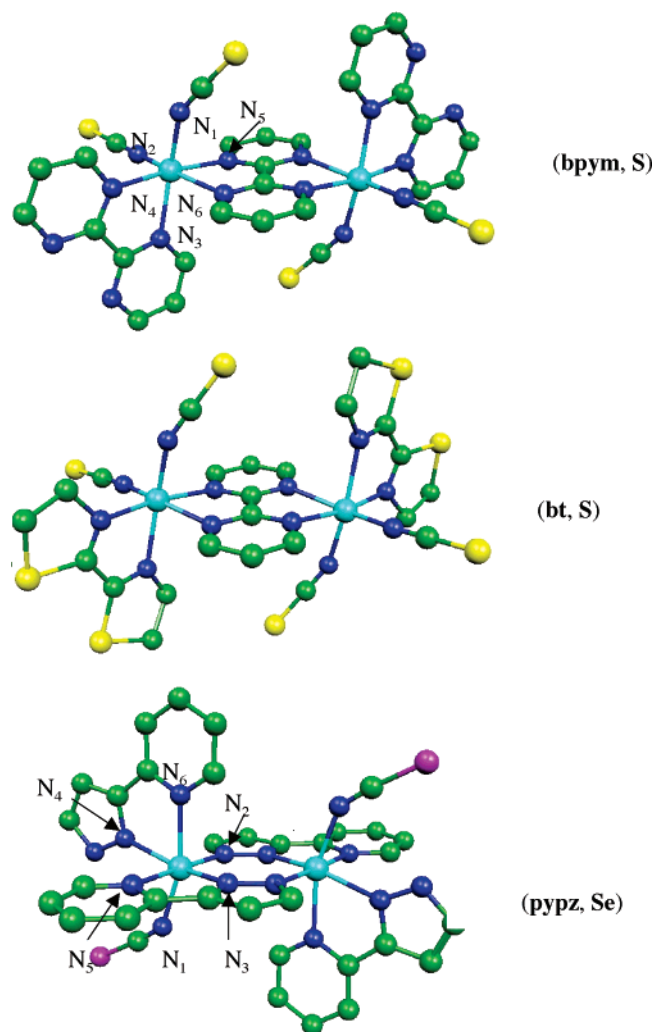


Figure 1. Ball-and-stick representations of structures for **(bpym, S)**, **(bt, S)**, and **(pypz, Se)** complexes in the [HS–HS] state.

(bpym = 2,2'-bipyrimidine) bridged binuclear complexes,⁶ synthesized by the laboratory group of J. A. Real, is a well-studied family of binuclear spin transition complexes. The general formula of the complexes is $(\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2)_2(\text{bpym})$ (Figure 1), where L = bpym or bt (bt = 2,2'-bithiazoline), and X = S or Se. As in previous publications, we will note these compounds as **(bt, S)**, **(bt, Se)**, **(bpym, S)**, and **(bpym, Se)** (Figure 1).

The magnetic susceptibility data of **(bt, S)** and **(bt, Se)** display complete spin transitions. The remarkable feature of both transitions is their two-step character. The two steps for **(bt, S)** are centered at 197 and 163 K, and those for **(bt, Se)**, at 265 and 223 K. In both cases, the plateaus correspond to approximately 50% spin conversion. It has been suggested that the plateau is constituted by dimers in which only one metal center has undergone spin transition, thus forming [LS–HS] pairs. This hypothesis was recently unambiguously confirmed by Mössbauer experiments in an external magnetic field for a similar binuclear spin crossover compound $[\text{Fe}(\text{phdia})(\text{NCS})_2]_2$ (phdia = 4,7-phenanthroline-5,6-diamine).⁹ The [LS–HS] and [HS–HS] states also can be obtained at low temperatures by photoexcitation through the LIESST (light-induced

spin-state trapping) effect, as has been demonstrated for the **(bt, S)** complex.^{10,11} The temperature dependence of $\chi_{\text{m}}T$ after light irradiation was explained by selective excitation of the ground singlet of the antiferromagnetically coupled pair [HS–HS]. The complex **(bpym, S)** remains in the HS state in the whole temperature range 0–300 K. The low-temperature stability of the [HS–HS] phase allowed determination of the parameter for antiferromagnetic exchange interaction between two HS Fe(II) ions through a bpym bridge. The exchange constant was found to equal -4.1 cm^{-1} . Finally, the **(bpym, Se)** compound shows an abrupt spin transition in the 125–115 K region, with $\chi_{\text{m}}T$ decreasing from 6 to only $3.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, and then this value remains quasicontant until near 0 K. One can suppose that the low-temperature phase is composed mainly from [LS–HS] pairs. The stabilization of mixed species down to very low temperatures was evidenced by the Mössbauer experiments in an external magnetic field.¹² Unfortunately, the X-ray crystallographic data are available only for the **(bt, S)** compound above and below T_{c} ¹³ and for the nontransitioning **(bpym, S)** complex.^{6a} For the other members of the series, the average Fe–N distances were found from extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) experiments.^{6c}

In this paper we present results of quantum-chemical studies by the DFT (density functional theory) technique of four binuclear compounds of the $(\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2)_2(\text{bpym})$ series. We will try to characterize three different spin states of binuclear complexes, namely, [HS–HS], [LS–HS], and [LS–LS], and on this basis to understand their different behavior relative to the spin transition. For comparison, we also studied the recently synthesized binuclear complex $(\text{pypzH})(\text{NCSe})\text{Fe}(\mu\text{-pypz})_2\text{-Fe}(\text{NCSe})(\text{pypzH})$ ⁸ (pypzH = 2-pyrazolylpyridine) (Figure 1). The **(pypz, Se)** complex displays a single-step sharp spin crossover transition between [HS–HS] and [LS–LS] states with $T_{\text{c}} = 225 \text{ K}$. DFT calculations were also used to determine the strength of exchange interactions effective in the [HS–HS] state of binuclear complexes.

Computational Details

As the experimental X-ray structures in different spin states were obtained only for **(bt, S)** and **(pypz, Se)** complexes, for all studied binuclear complexes the energies of [HS–HS], [LS–HS], [LS–LS] spin states were calculated for fully optimized molecular geometries. The geometry optimizations have been performed with the GAUSSIAN 98 (A7 version) package.¹⁴ The LANL2DZ basis set, including the double- ζ basis with the Los Alamos effective core potential for Fe, S, and Se and the Dunning–Huzinaga all-electron double- ζ basis set with polarization functions for the H, C, and N atoms,^{15,16} has been used. The choice of the exchange-correlation functional for spin transition systems presents a very delicate problem. We used hybrid B3LYP* potential, proposed recently especially for this class of systems.¹⁷ We have previously demonstrated¹⁸ that this potential ensures a correct order

(9) Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Niel, A.; Reiman, S.; Real, J. A.; Gütllich, P. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1291.

(10) Létard, J. F.; Real, J. A.; Moliner, N.; Gaspar, A. B.; Capes, L.; Cadot, O.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10630.

(11) Ould Moussa, N.; Molnar, G.; Bonhommeau, S.; Zwick, A.; Mouri, S.; Tanaka, K.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 107205.

(12) Ksenofontov, V.; Spiering, H.; Reiman, S.; Garcia, Y.; Gaspar, A. B.; Moliner, N.; Real, J. A.; Gütllich, P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 381.

(13) A. B. Gaspar, M. C. Munõz, J. A. Real, A. L. Thompson, and A. E. Goeta, unpublished results.

(14) Frisch, M. J., et al. GAUSSIAN 98, Revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

(15) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, pp 1–28.

(16) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

(17) Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928.

of different spin states for experimental structures of mononuclear spin transition complexes at low and high temperatures. In order for the optimization procedure to converge to a particular spin distribution in a binuclear complex, it is very important to properly define the departure geometry. For the complexes with experimentally known structure, we took the low-temperature structures to obtain the [LS–LS] state and the high-temperature structures for the [HS–HS] state. For all other complexes, the [LS–LS] and [HS–HS] states were preliminarily optimized with the ADF 04 package.¹⁹ In these calculations, the Rev-PBE functional²⁰ with the triple- ζ basis set and nonfrozen core for all atoms has been used. Then the obtained structures were reoptimized with GAUSSIAN 98. In all calculations we supposed that the [LS–LS] and [HS–HS] structures possess a center of symmetry. The optimization of the [LS–HS] states was performed in two stages. First, the [FeN₆] cores were frozen at geometries obtained for “pure” [LS–LS] and [HS–HS] states, and positions of all other atoms were optimized. At the second stage, a full optimization was performed. The spin density in this manner was found to be about 0 at one metal center and about 3.8 at the second, confirming that the total dimer spin $S = 2$ is formed by local spins 0 and 2.

The exchange parameter in the [HS–HS] state of binuclear complexes has been calculated on the base of the broken symmetry (BS) method.²¹ The energy of binuclear complexes was calculated for the state with the maximal total spin $S = 4$ and for the fictitious broken symmetry state. The following formula, proposed by Yamaguchi et al.²² take into account the spin contamination of the broken symmetry solution was used for calculations of the exchange coupling parameter:

$$J = (E^{\text{BS}} - E^{\text{HS}}) / (\langle S^2 \rangle^{\text{BS}} - \langle S^2 \rangle^{\text{HS}})$$

where E^{BS} and E^{HS} are the total energies of the broken symmetry and $S = 4$ states, respectively, and $\langle S^2 \rangle^{\text{BS}}$ and $\langle S^2 \rangle^{\text{HS}}$ are the spin eigenvalues in two states. In our calculations, $\langle S^2 \rangle^{\text{BS}}$ and $\langle S^2 \rangle^{\text{HS}}$ values varied in the ranges 4.2–4.6 and 20.2–20.6, respectively.

Results and Discussion

At the first stage, for each of the five complexes we optimized the geometries and calculated energies of three electronic states: [LS–LS], [LS–HS], and [HS–HS]. For the first two spin state distributions, the choice of the total dimer spin is unambiguously imposed as 0 and 2. For the later state where the exchange coupling can generate a series of spin multiplets with the total spin varying from 0 to 4, we considered the state with the maximal total spin, supposing that the structure is not very sensitive to the total spin value, when local spins are fixed. Selected distances for optimized [LS–LS] and [HS–HS] structures are given in Table 1. The comparison of optimized bond lengths with reported X-ray data (where available) shows rather satisfactory agreement. As usual in DFT calculations of spin transition complexes, agreement is better for the LS state. The total energies and atomic Cartesian coordinates for all optimized structures, as well as selected bond lengths for mixed [LS–HS] complexes, are given in the Supporting Information.

The comparison of the three energies (Figure 2) for all complexes immediately leads to important qualitative results. For the complexes (**bt**, **S**), (**bt**, **Se**), and (**pypz**, **Se**), the [LS–

Table 1. Selected Bond Lengths in Optimized and Experimental^{6a,8,13} Structures^a

	(bpym, S)	(bpym, Se)	(bt , S)	(bt , Se)	(pypz, Se)
(a) [HS–HS] State					
Fe–N ₁	2.13 (2.08)	2.04	2.11 (2.07)	2.11	2.13 (2.14)
Fe–N ₂	2.00 (2.05)	2.03	2.00 (2.04)	2.00	2.12 (2.11)
Fe–N ₃	2.23 (2.20)	2.22	2.27 (2.24)	2.27	2.14 (2.10)
Fe–N ₄	2.19 (2.21)	2.20	2.20 (2.11)	2.19	2.26 (2.21)
Fe–N ₅	2.17 (2.22)	2.14	2.16 (2.20)	2.17	2.25 (2.20)
Fe–N ₆	2.30 (2.32)	2.24	2.29 (2.26)	2.28	2.24 (2.29)
N ₁ –C ₁	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
C ₁ –X ₁	1.68	1.80	1.68	1.82	1.82
N ₂ –C ₂	1.21	1.20	1.21	1.21	
C ₂ –X ₂	1.66	1.80	1.66	1.79	
Fe–Fe	5.93 (6.02)	5.86	5.91 (5.89)	5.92	4.14 (4.10)
(b) [LS–LS] State					
Fe–N ₁	1.90	1.90	1.97 (1.95)	1.96	1.98 (1.96)
Fe–N ₂	1.89	1.89	1.94 (1.93)	1.93	1.99 (1.98)
Fe–N ₃	1.98	1.97	1.97 (1.97)	1.97	1.97 (1.99)
Fe–N ₄	1.97	1.98	1.96 (1.95)	1.95	1.96 (2.00)
Fe–N ₅	1.99	2.00	1.98 (1.98)	2.00	2.03 (1.98)
Fe–N ₆	2.00	2.00	1.99 (1.98)	1.99	1.99 (2.03)
N ₁ –C ₁	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
C ₁ –X ₁	1.68	1.81	1.69	1.82	1.83
N ₂ –C ₂	1.20	1.20	1.20	1.20	
C ₂ –X ₂	1.67	1.81	1.67	1.81	
Fe–Fe	5.51	5.43	5.38 (5.35)	5.39	4.03 (4.00)

^a Bond lengths are given in angstroms. Experimental values are shown in parentheses.

LS] pairs have the lowest energies. In agreement with the experimental results, a complete spin transition [LS–LS] → [HS–HS] can be observed only for these compounds. For the (**bpym**, **S**) complex, the ground state is represented by the [HS–HS] pair, whereas for the (**bpym**, **Se**) complex, the mixed pair [LS–HS] has the lowest energy. These ground states completely correspond to experimentally observed low-temperature phases. The most important stabilization has been found for the [HS–HS] state of the (**bpym**, **S**) complex, for which we were unable to calculate a converged [LS–HS] state. Indeed, this complex remains in the HS state at all temperatures studied experimentally. The order of energy gaps between the LS and HS states for two similar complexes (**bt**, **S**) and (**bt**, **Se**) agrees with the order of the spin transition temperatures for these two compounds. The reason for large differences between the calculated spin states and resulting magnetic properties of **bt** and **bpym** species can be looked for in important differences in the effective ligand field. The energy gap between the metal-centered highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) in the [LS–LS] state is about 100 kJ/mol larger for the (**bt**, **X**) complexes. The singularity of the (**bpym**, **Se**) compound manifested in the stabilization of the [LS–HS] ground state may arise from the quasi-resonance between t_{2g} orbitals of the LS site and e_g orbitals of the HS site.

When the mixed [LS–HS] state falls in the energy gap between the ground [LS–LS] and excited [HS–HS] states, its position relative to an average energy plays an important role in the shaping of the spin transition. The phenomenological model developed in ref 6b predicted that the [LS–HS] state enthalpy must be lower than the halfway point between the enthalpies of [LS–LS] and [HS–HS] states to have a two-step spin transition. It means that the factor $\rho = W/\Delta H$, where ΔH is the enthalpies difference between the [LS–LS] and [HS–HS] states and W is the difference between the [LS–HS] and

- (18) Zein, S.; Matouzenko, G. S.; Borshch, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 397, 475.
- (19) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- (20) Zhang, Y.; Yang, W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 890.
- (21) (a) Noodleman, L.; Norman, J. G., Jr. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4903. (b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737.
- (22) Yamaguchi, K.; Tsunekawa, T.; Toyoda, Y.; Fueno, T. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 171.

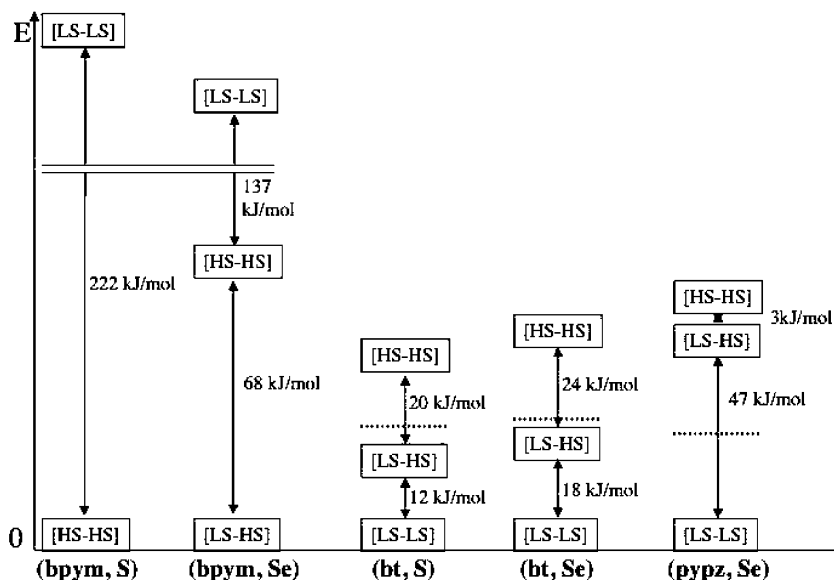


Figure 2. Relative energies of the [LS–LS], [LS–HS], and [HS–HS] states. Dashed lines indicate average energies between the [LS–LS] and [HS–HS] states.

average enthalpies, must be negative. This condition is necessary but not sufficient. The force of intermolecular cooperative interactions determines another condition. Less negative ρ values require stronger intermolecular interactions for a two-step spin transition to be possible. As can be seen from our results, among three complexes moving from the [LS–LS] to [HS–HS] state, the negative ρ values are obtained only for (**bt**, **X**) complexes, which display two-step spin transitions. Furthermore, the ρ factor obtained for the ((**bt**, **S**) compound from magnetic measurements and confirmed by the Mössbauer experiments is equal to -0.072 , whereas from our calculations we obtain -0.059 . Our quantum-chemical calculations clearly confirm the conclusions of the phenomenological model.^{6b} The [LS–HS] state of the (**pypz**, **Se**) complex is strongly destabilized, and it lies just slightly lower than the [HS–HS] state. This picture agrees with a one-step character of the spin transition. One can look for the origin of such behavior in the geometry of the [LS–HS] state. If in the (**bt**, **X**) complexes the bridging ligand maintains a quasi-planar structure, in the (**pypz**, **Se**) dimer it is strongly distorted. A strong distortion of the bridging ligand breaks the electronic communication between metal centers and results in strong energetic destabilization.

Until now we have considered that the [HS–HS] state is presented by one energy level characterized by the maximal value 4 of the total spin $S = S_1 + S_2$. However, the exchange coupling of two local spins expressed by the Heisenberg–Dirac–Van Vleck Hamiltonian

$$H_{\text{ex}} = JS_1S_2$$

leads to appearance of five multiplets with total spin varying from 0 to 4 and energies

$$E = (J/2)S(S + 1)$$

The values of exchange parameters calculated by the BS method for the five studied complexes are given in Table 2. All complexes display antiferromagnetic exchange coupling, as expressed by the negative sign of exchange parameters. The experimental value is known only for the (**bpym**, **S**) complex,

Table 2. Calculated Exchange Parameters in the [HS–HS] State

	$J(\text{cm}^{-1})$
(bpym , S)	−2.3
(bpym , Se)	−2.3
(bt , S)	−44.1
(bt , Se)	−25.2
(pypz , Se)	−8.9

which remains in the [HS–HS] state down to very low temperatures. Our calculations result for this compound in $J = -2.1 \text{ cm}^{-1}$, whereas the magnetic measurements give -4.1 cm^{-1} . For all other complexes, J values cannot be accessed by direct magnetochemical methods. If the exchange-coupled phase is realized at temperatures above 150–200 K and the exchange parameter does not exceed a couple of dozen wavenumbers, all spin multiplets are equally populated and the magnetic moment value is saturated. Theoretical methods allow one to override this difficulty and to calculate exchange parameters. We do not want to overinterpret a good agreement between the calculated and experimental J values obtained for the (**bpym**, **S**) complex. If one modifies parameters of the DFT BS approach, such as the exchange–correlation functional, the basis set, or the method of evaluation of spin contamination, the calculated exchange parameter will vary. Also, the BS method in application to multielectronic ions has some intrinsic problems.²³ However, we believe that calculations performed within the same approach for a series of similar compounds allow us to obtain some important qualitative results. In particular, we conclude that all compounds in the [HS–HS] state are more or less weakly antiferromagnetic. The antiferromagnetic coupling is more efficient for (**bt**, **X**) than for (**bpym**, **X**) compounds, and the (**pypz**, **Se**) complex is situated between these two families. The difference between the (**bt**, **S**) and (**bpym**, **S**) complexes requires further commentary. The apparent similarity of the temperature dependence of the (**bpym**, **S**) and photoexcited (**bt**, **S**) systems has been analyzed, suggesting a very close exchange interaction in both system. This approach

(23) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. de R. P.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860.

has been justified by the same chemical nature of the bridging network. Our calculations indicate that small structural differences in $[\text{FeN}_6]$ coordination cores can induce rather important differences in J values. It can be noted in the experimental structures that the difference between Fe–N(bpym) distances for the (**bt**, **S**) and (**bpym**, **S**) is even larger than in the optimized calculated structures. The extrapolation of exchange parameter for the (**bpym**, **S**) to the (**bt**, **S**) complex must be done with care.

A question arises if the appearance of several spin multiplets resulting from the exchange interaction, instead of just one [HS–HS] state, cannot modify the condition for a two-step spin transition obtained within the phenomenological model.^{6b} It seems to be a reasonable approximation for calculation of the effective ρ parameter to take as a position of the [HS–HS] state the energetic center of gravity for spin multiplets. It can be easily seen that, due to a small magnetic exchange value, this correction does not influence the sign of the ρ parameter and only slightly modifies its absolute value.

The earlier work on binuclear spin transition systems suggested that a synergy between electron-deformational and exchange interactions is responsible for the spin transition behavior of binuclear complexes. As it follows from our calculations, the first type of interaction mainly determines the characteristics of the thermal spin transition. The antiferromagnetic interaction is too weak to be determinant in the energy gaps between HS and LS states. However, the magnetic coupling must play an important role in photomagnetic properties at low temperatures.

Concluding Remarks

It is evident from the present study that quantum chemical calculations can provide a good deal of structural and magnetic information for binuclear spin transition systems. In particular, we were able to characterize the structure and energetic stability of intermediate [LS–HS] states, which are not accessible by experimental methods. Our calculations confirmed that the position of the intermediate [LS–HS] state is decisive for appearance of a two-step spin transition, as had been proposed by the phenomenological model.^{6b} The obtained exchange parameters show that all studied complexes are weakly antiferromagnetic. The synergy between spin transitions on two dimer metal sites is determined mainly by vibronic correlations. A synthesis of new polynuclear spin transition systems with enhanced exchange interactions could modify this conclusion. This possibility represents an exciting opportunity, as it can lead to new spectacular effects in molecular magnetism.

Acknowledgment. We are grateful to J. A. Real for providing us with the structural data for the (**bt**, **S**) compound and to G. S. Matouzenko and V. Robert for fruitful discussions.

Supporting Information Available: Total energies and Cartesian coordinates for all optimized molecular structures, calculated bond length for the [LS–HS] states of binuclear complexes, and complete ref 14. This material is free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA054282K

Total energies (in hartrees) and Cartesian coordinates (in Å) for optimized
molecular structures

(bt, S), [LS-LS] E= -1911.3469

Fe	-2.63655	0.51295	-0.13475
Fe	2.63787	-0.51597	0.13475
N	-4.19076	0.53716	1.05172
N	4.19254	-0.53796	-1.05120
N	-3.31133	-1.30834	-0.47993
N	3.30915	1.30713	0.47878
N	-1.07724	0.46013	-1.35654
N	1.07801	-0.46536	1.35612
N	1.32447	0.14416	-1.21309
N	-1.32378	-0.14977	1.21266
N	-3.75363	1.19448	-1.56664
N	3.75583	-1.19403	1.56723
N	-2.05192	2.31483	0.39672
N	2.05673	-2.31948	-0.39618
S	-6.51668	-0.51146	1.89669
S	6.51755	0.51377	-1.89485
S	-5.86446	2.39867	-3.10081
S	5.86153	-2.38478	3.11873
S	-5.13845	-3.24620	-0.10260
S	5.13319	3.24775	0.10086
S	-0.28141	4.47780	1.10306
S	0.28334	-4.47462	-1.11943
C	-4.82359	1.70393	1.71124
C	4.82781	-1.70411	-1.70942
C	-6.00831	1.21307	2.58895
C	6.01217	-1.21173	-2.58679
C	-4.93510	-0.54305	1.01693
C	4.93514	0.54342	-1.01649
C	-4.41075	-1.61315	0.17031
C	4.40844	1.61329	-0.17095
C	-3.56381	-3.69059	-1.11679
C	3.55756	3.69041	1.11425
C	-2.86602	-2.34372	-1.44409
C	2.86078	2.34278	1.44117

C	-0.96809	0.80182	-2.66814
C	0.96875	-0.80813	2.66743
C	0.30101	0.81670	-3.28437
C	-0.30038	-0.82371	3.28352
C	1.43965	0.47570	-2.52866
C	-1.43904	-0.48224	2.52800
C	0.06776	0.16173	-0.69729
C	-0.06700	-0.16682	0.69696
C	-4.64502	1.70295	-2.19202
C	4.64483	-1.69689	2.20027
C	-1.31531	3.21544	0.68238
C	1.31863	-3.21643	-0.68943
H	-4.07510	2.24785	2.29731
H	4.08075	-2.24981	-2.29562
H	-5.16177	2.37219	0.90603
H	5.16663	-2.37117	-0.90352
H	-5.73022	1.06694	3.63724
H	5.73423	-1.06635	-3.63521
H	-6.87998	1.86779	2.51673
H	6.88482	-1.86510	-2.51406
H	-3.88396	-4.22840	-2.01200
H	3.87677	4.22846	2.00965
H	-2.93607	-4.33141	-0.49126
H	2.92941	4.33062	0.48855
H	-3.12974	-1.98119	-2.44963
H	3.12269	1.98145	2.44756
H	-1.77853	-2.48139	-1.39420
H	1.77326	2.47919	1.38879
H	-1.89122	1.06928	-3.17273
H	1.89181	-1.07552	3.17211
H	0.39751	1.09258	-4.33006
H	-0.39693	-1.10031	4.32900
H	2.43792	0.46373	-2.95431
H	-2.43738	-0.47076	2.95353

(bt, S), [LS-HS] E= -1911.3424

Fe	-2.65763	0.51900	-0.09128
Fe	2.82831	-0.83668	0.27489
N	-4.22355	0.52569	1.08486

N	-3.42192	-1.22731	-0.58986
N	-1.09703	0.48403	-1.28447
N	0.97714	-0.72420	1.41763
N	1.29213	0.13577	-1.20577
N	-1.39214	-0.29544	1.18659
N	-3.74357	1.36795	-1.46719
N	-2.00312	2.25233	0.57304
N	4.48074	-0.64509	-1.15346
N	3.54354	1.30088	0.48669
N	3.88224	-1.42297	1.85697
N	2.10699	-2.58629	-0.65138
S	-6.60882	-0.46974	1.82406
S	-5.87457	2.81246	-2.74495
S	-5.35620	-3.08772	-0.40251
S	-0.14243	4.34420	1.25955
S	6.66034	0.63298	-2.07259
S	5.44110	-2.20337	4.13549
S	5.25498	3.26047	-0.21458
S	0.10569	-4.30005	-1.82870
C	-4.80308	1.66479	1.83516
C	-6.02707	1.16816	2.65491
C	-5.02060	-0.50912	0.95668
C	-4.54269	-1.52870	0.02527
C	-3.79520	-3.52230	-1.44174
C	-3.03226	-2.18791	-1.65036
C	-1.00533	0.91084	-2.57140
C	0.77944	-1.15616	2.69334
C	0.24525	0.94736	-3.21769
C	-0.51449	-1.17319	3.24780
C	1.38716	0.54677	-2.49621
C	-1.59239	-0.72666	2.46050
C	0.05784	0.11831	-0.65720
C	-0.10863	-0.32274	0.71855
C	-4.64246	1.97564	-1.98553
C	-1.22746	3.12256	0.85005
C	5.18661	-1.72611	-1.88084
C	6.29223	-1.11124	-2.78971
C	5.10724	0.49506	-1.12711
C	4.55968	1.57623	-0.27751
C	3.78000	3.74567	0.91699
C	3.13740	2.40746	1.38749
C	4.54264	-1.75272	2.81357

C	1.27686	-3.30703	-1.13753
H	-4.03496	2.11431	2.47380
H	-5.09114	2.41751	1.08709
H	-5.77613	0.92834	3.69276
H	-6.86374	1.86989	2.62051
H	-4.13172	-3.96718	-2.38092
H	-3.20727	-4.24425	-0.86802
H	-3.28799	-1.72057	-2.61413
H	-1.95175	-2.37919	-1.63117
H	-1.93525	1.22883	-3.03300
H	1.66260	-1.48392	3.23376
H	0.32367	1.28673	-4.24598
H	-0.67701	-1.52023	4.26366
H	2.38007	0.55181	-2.93717
H	-2.61179	-0.70323	2.83157
H	4.45877	-2.30896	-2.45662
H	5.61518	-2.39463	-1.11931
H	5.96218	-0.97104	-3.82349
H	7.22125	-1.68612	-2.76573
H	4.17375	4.33804	1.74621
H	3.08607	4.34335	0.31936
H	3.46767	2.13329	2.40104
H	2.04423	2.51191	1.39937

(bt, S), [HS-HS] E= -1911.3338

Fe	0.14722	0.27406	-2.94055
Fe	-0.14722	-0.27406	2.94055
N	1.61096	-0.45827	-4.41184
N	-1.61096	0.45827	4.41184
N	1.79818	1.83564	-2.97399
N	-1.79818	-1.83564	2.97399
N	-0.98194	0.93026	-1.21519
N	0.98194	-0.93026	1.21519
N	-0.94213	1.36878	-4.20640
N	0.94213	-1.36878	4.20640
N	-0.82215	-1.59876	-2.82859
N	0.82215	1.59876	2.82859
N	-1.28537	0.57274	1.14885
N	1.28537	-0.57274	-1.14885

S	3.61797	0.00678	-6.14009
S	-3.61797	-0.00678	6.14009
S	-2.29583	2.96529	-6.16918
S	2.29583	-2.96529	6.16918
S	4.09226	2.77350	-4.03108
S	-4.09226	-2.77350	4.03108
S	-2.23266	-3.72502	-1.48089
S	2.23266	3.72502	1.48089
C	1.42208	-1.54412	-5.40294
C	-1.42208	1.54412	5.40294
C	2.69583	-1.67207	-6.29022
C	-2.69583	1.67207	6.29022
C	2.57854	0.36782	-4.68652
C	-2.57854	-0.36782	4.68652
C	2.72021	1.58391	-3.85539
C	-2.72021	-1.58391	3.85539
C	3.38858	3.69646	-2.49956
C	-3.38858	-3.69646	2.49956
C	1.95376	3.13265	-2.27356
C	-1.95376	-3.13265	2.27356
C	-2.11877	1.67658	-1.25145
C	2.11877	-1.67658	1.25145
C	-2.87098	1.90050	-0.08402
C	2.87098	-1.90050	0.08402
C	-2.41387	1.32427	1.11752
C	2.41387	-1.32427	-1.11752
C	-0.61078	0.40470	-0.01664
C	0.61078	-0.40470	0.01664
C	-1.50980	2.03886	-5.03635
C	1.50980	-2.03886	5.03635
C	-1.41502	-2.48371	-2.27085
C	1.41502	2.48371	2.27085
H	1.19245	-2.47800	-4.87752
H	-1.19245	2.47800	4.87752
H	0.53756	-1.27817	-6.00064
H	-0.53756	1.27817	6.00064
H	3.38206	-2.44830	-5.93823
H	-3.38206	2.44830	5.93823
H	2.45714	-1.82933	-7.34492
H	-2.45714	1.82933	7.34492
H	3.38980	4.76602	-2.72248
H	-3.38980	-4.76602	2.72248

H	4.05077	3.48438	-1.65551
H	-4.05077	-3.48438	1.65551
H	1.18522	3.80843	-2.67886
H	-1.18522	-3.80843	2.67886
H	1.76634	3.01229	-1.19785
H	-1.76634	-3.01229	1.19785
H	-2.40086	2.07081	-2.22373
H	2.40086	-2.07081	2.22373
H	-3.77653	2.49870	-0.11217
H	3.77653	-2.49870	0.11217
H	-2.93733	1.45866	2.06009
H	2.93733	-1.45866	-2.06009

(bt, Se), [LS-LS] E= -1907.8286

Fe	0.85851	-1.62883	1.96657
N	1.46345	-3.47587	2.16539
N	-0.85980	-2.45537	2.47805
N	0.20130	0.24396	1.76869
N	-0.43129	1.74813	-0.02860
N	1.23587	-1.32148	3.83614
N	2.61830	-0.97879	1.40031
S	1.08304	-5.98549	3.04665
Se	1.40536	-0.37529	6.68413
S	-2.29067	-4.59334	3.26150
Se	4.77887	0.48298	-0.10930
C	2.85431	-3.98061	2.24332
H	3.41917	-3.64903	1.36536
H	3.30858	-3.50591	3.12546
C	2.82642	-5.52924	2.36586
H	2.93412	-6.03398	1.40086
H	3.56787	-5.90662	3.07411
C	0.55005	-4.31629	2.59078
C	-0.78708	-3.74145	2.73233
C	-3.25278	-2.96976	2.87975
H	-3.95233	-2.79696	3.70058
H	-3.79470	-3.11801	1.94139
C	-2.18451	-1.84972	2.75787
H	-2.08587	-1.27699	3.69262
H	-2.47545	-1.16079	1.95400

C	0.10924	1.26147	2.66693
H	0.34424	1.03265	3.70149
C	-0.26081	2.55179	2.23152
H	-0.33268	3.36686	2.94498
C	-0.53120	2.76829	0.86758
H	-0.82658	3.73788	0.47994
C	-0.06293	0.53971	0.47140
C	1.31465	-0.96003	4.97599
C	3.47647	-0.39229	0.80705
Fe	-0.85851	1.62883	-1.96657
N	-1.46345	3.47587	-2.16539
N	0.85980	2.45537	-2.47805
N	-0.20130	-0.24396	-1.76869
N	0.43129	-1.74813	0.02860
N	-1.23587	1.32148	-3.83614
N	-2.61830	0.97879	-1.40031
S	-1.08304	5.98549	-3.04665
Se	-1.40536	0.37529	-6.68413
S	2.29067	4.59334	-3.26150
Se	-4.77887	-0.48298	0.10930
C	-2.85431	3.98061	-2.24332
H	-3.41917	3.64903	-1.36536
H	-3.30858	3.50591	-3.12546
C	-2.82642	5.52924	-2.36586
H	-2.93412	6.03398	-1.40086
H	-3.56787	5.90662	-3.07411
C	-0.55005	4.31629	-2.59078
C	0.78708	3.74145	-2.73233
C	3.25278	2.96976	-2.87975
H	3.95233	2.79696	-3.70058
H	3.79470	3.11801	-1.94139
C	2.18451	1.84972	-2.75787
H	2.08587	1.27699	-3.69262
H	2.47545	1.16079	-1.95400
C	-0.10924	-1.26147	-2.66693
H	-0.34424	-1.03265	-3.70149
C	0.26081	-2.55179	-2.23152
H	0.33268	-3.36686	-2.94498
C	0.53120	-2.76829	-0.86758
H	0.82658	-3.73788	-0.47994
C	0.06293	-0.53971	-0.47140
C	-1.31465	0.96003	-4.97599

C	-3.47647	0.39229	-0.80705
---	----------	---------	----------

(bt, Se), [LS-HS] E= -1907.8218

Fe	2.84099	-0.63404	-0.17277
S	6.19469	1.05397	-3.04163
Se	5.97281	-1.60215	3.58725
S	4.92674	3.59966	-0.98435
Se	0.12200	-4.50449	-1.79957
N	4.22793	-0.33770	-1.84726
N	3.44121	1.54702	-0.06739
N	1.20598	-0.60657	1.25500
N	4.18151	-1.09911	1.23451
N	2.19161	-2.50050	-0.90289
C	4.88957	-1.38021	-2.66904
H	4.12644	-2.00573	-3.14593
H	5.45332	-2.02171	-1.97548
C	5.82655	-0.70692	-3.71508
H	5.35240	-0.58469	-4.69363
H	6.77966	-1.23078	-3.82117
C	4.79378	0.83433	-1.89758
C	4.31831	1.88180	-0.96841
C	3.61758	3.99769	0.36397
H	4.10440	4.59642	1.13728
H	2.81518	4.56977	-0.11043
C	3.11336	2.62411	0.89808
H	3.59402	2.35751	1.85163
H	2.02894	2.67429	1.06540
C	1.26413	-0.99212	2.56125
H	2.24680	-1.24131	2.95043
C	4.90914	-1.30299	2.17536
C	1.37294	-3.30586	-1.25429
N	1.04712	0.12040	-1.36076
C	0.93652	0.45178	-2.67466
H	1.85731	0.48155	-3.25004
Fe	-2.70221	0.34552	0.34396
N	-4.03451	0.31683	1.77266
N	-3.41509	-1.47261	0.05484
N	-1.34946	0.33412	-1.12177
N	-4.04052	1.03336	-0.86763

N	-2.05638	2.13647	0.80812
S	-6.19055	-0.77280	2.94982
Se	-5.79332	1.85709	-3.16682
S	-5.16802	-3.42512	0.64573
Se	-0.30854	4.51263	1.42658
C	-4.54757	1.45539	2.56879
H	-3.71234	1.98081	3.04453
H	-5.00977	2.15174	1.85378
C	-5.57209	0.92770	3.61162
H	-5.12376	0.74451	4.59297
H	-6.44244	1.58076	3.71050
C	-4.77353	-0.76638	1.82178
C	-4.39575	-1.80366	0.86342
C	-3.78260	-3.82442	-0.63030
H	-4.24800	-4.32713	-1.48107
H	-3.06522	-4.48938	-0.14098
C	-3.14543	-2.46300	-1.01564
H	-3.58129	-2.05982	-1.94287
H	-2.06597	-2.59363	-1.16802
C	-1.46301	0.68008	-2.43032
H	-2.45840	0.91531	-2.79366
C	-0.31601	0.74073	-3.24782
H	-0.40372	1.01428	-4.29467
C	-0.09783	0.07035	-0.64631
C	-4.75370	1.36756	-1.77092
C	-1.36264	3.08219	1.04512
N	-1.19138	-0.33443	1.44285
C	0.09320	-1.06215	3.33964
H	0.13878	-1.37185	4.37922
C	-1.13588	-0.71735	2.74501
H	-2.07303	-0.73784	3.29181
C	-0.01300	-0.30507	0.75327

(bt, Se), [HS-HS] E= -1907.8126

Fe	-1.03365	1.61191	-2.25765
S	-1.15481	6.25367	-3.12861
Se	-1.22677	0.45804	-7.11530
S	2.15849	5.09754	-3.02445
Se	-4.78429	-0.53580	0.30046

N	-1.63367	3.71996	-2.36466
N	0.88640	2.75805	-2.61566
N	-0.18733	-0.32884	-1.77833
N	-1.16694	1.17397	-4.20294
N	-2.89208	1.01345	-1.46612
C	-3.00507	4.26293	-2.52299
H	-3.63328	3.90959	-1.69750
H	-3.41200	3.83620	-3.45191
C	-2.94529	5.81716	-2.58581
H	-3.11119	6.28860	-1.61231
H	-3.63107	6.23294	-3.32811
C	-0.68194	4.55116	-2.68140
C	0.70309	4.03839	-2.74359
C	3.24224	3.51116	-3.04038
H	3.70258	3.44627	-4.02926
H	4.01026	3.62531	-2.27121
C	2.28878	2.30636	-2.73784
H	2.33113	1.55926	-3.54173
H	2.59706	1.80277	-1.80852
C	-0.04898	-1.37081	-2.64246
H	-0.28298	-1.16724	-3.68353
C	0.36741	-2.63477	-2.18629
H	0.48213	-3.46442	-2.87699
N	0.47512	-1.75236	0.05157
C	0.62623	-2.78905	-0.81052
H	0.95553	-3.73287	-0.38515
C	0.07781	-0.56109	-0.46406
C	-1.19648	0.89192	-5.37593
C	-3.64983	0.39631	-0.76820
Fe	1.03365	-1.61191	2.25765
S	1.15481	-6.25367	3.12861
Se	1.22677	-0.45804	7.11530
S	-2.15849	-5.09754	3.02445
Se	4.78429	0.53580	-0.30046
N	1.63367	-3.71996	2.36466
N	-0.88640	-2.75805	2.61566
N	0.18733	0.32884	1.77833
N	1.16694	-1.17397	4.20294
N	2.89208	-1.01345	1.46612
C	3.00507	-4.26293	2.52299
H	3.63328	-3.90959	1.69750
H	3.41200	-3.83620	3.45191

C	2.94529	-5.81716	2.58581
H	3.11119	-6.28860	1.61231
H	3.63107	-6.23294	3.32811
C	0.68194	-4.55116	2.68140
C	-0.70309	-4.03839	2.74359
C	-3.24224	-3.51116	3.04038
H	-3.70258	-3.44627	4.02926
H	-4.01026	-3.62531	2.27121
C	-2.28878	-2.30636	2.73784
H	-2.33113	-1.55926	3.54173
H	-2.59706	-1.80277	1.80852
C	0.04898	1.37081	2.64246
H	0.28298	1.16724	3.68353
C	-0.36741	2.63477	2.18629
H	-0.48213	3.46442	2.87699
N	-0.47512	1.75236	-0.05157
C	-0.62623	2.78905	0.81052
H	-0.95553	3.73287	0.38515
C	-0.07781	0.56109	0.46406
C	1.19648	-0.89192	5.37593
C	3.64983	-0.39631	0.76820

(bpym, S), [LS-LS] E= -2239.6309

Fe	-1.74344	0.71322	-1.93914
Fe	1.74344	-0.71322	1.93914
N	-1.09998	2.49516	-1.81852
N	1.09998	-2.49516	1.81852
C	-0.48200	3.50098	-1.61506
C	0.48200	-3.50098	1.61506
S	0.37225	4.91982	-1.36571
S	-0.37225	-4.91982	1.36571
N	-3.57394	1.17547	-1.94487
N	3.57394	-1.17547	1.94487
C	-4.74895	1.40330	-2.01059
C	4.74895	-1.40330	2.01059
S	-6.38360	1.73856	-2.08057
S	6.38360	-1.73856	2.08057
N	-2.19728	-1.19324	-2.20346
N	2.19728	1.19324	2.20346

C	-2.39246	-2.12453	-1.23962
C	2.39246	2.12453	1.23962
C	-2.62079	-3.47219	-1.57959
C	2.62079	3.47219	1.57959
C	-2.65731	-3.79723	-2.94993
C	2.65731	3.79723	2.94993
N	-2.46967	-2.86885	-3.92255
N	2.46967	2.86885	3.92255
C	-2.23234	-1.59846	-3.52043
C	2.23234	1.59846	3.52043
C	-2.00635	-0.51338	-4.48776
C	2.00635	0.51338	4.48776
N	-2.08317	-0.72284	-5.82351
N	2.08317	0.72284	5.82351
C	-1.92452	0.35528	-6.62791
C	1.92452	-0.35528	6.62791
C	-1.69725	1.65252	-6.11530
C	1.69725	-1.65252	6.11530
C	-1.61553	1.79165	-4.71939
C	1.61553	-1.79165	4.71939
N	-1.75589	0.71349	-3.90848
N	1.75589	-0.71349	3.90848
C	0.47764	-0.12616	-0.47762
C	-0.47764	0.12616	0.47762
N	0.14820	0.08317	-1.82813
N	-0.14820	-0.08317	1.82813
C	1.09148	-0.19399	-2.74162
C	-1.09148	0.19399	2.74162
C	2.36621	-0.69748	-2.37297
C	-2.36621	0.69748	2.37297
C	2.64142	-0.88268	-0.99102
C	-2.64142	0.88268	0.99102
N	1.73678	-0.58246	-0.04828
N	-1.73678	0.58246	0.04828
H	-2.35955	-1.78908	-0.20998
H	2.35955	1.78908	0.20998
H	-2.73474	-4.22354	-0.80503
H	2.73474	4.22354	0.80503
H	-2.83370	-4.81641	-3.28826
H	2.83370	4.81641	3.28826
H	-1.98769	0.16942	-7.69853
H	1.98769	-0.16942	7.69853

H	-1.58774	2.51268	-6.76865
H	1.58774	-2.51268	6.76865
H	-1.43890	2.74482	-4.23167
H	1.43890	-2.74482	4.23167
H	0.84191	-0.01970	-3.78578
H	-0.84191	0.01970	3.78578
H	3.11004	-0.93493	-3.12471
H	-3.11004	0.93493	3.12471
H	3.59982	-1.26361	-0.64812
H	-3.59982	1.26361	0.64812

(bpym, S), [HS-HS] E= -2239.7153

Fe	-0.96764	1.70015	-2.23056
S	-1.58697	0.88487	-6.97718
S	-4.41016	0.16586	0.82727
N	-0.15880	-0.26283	-1.79258
N	-1.10421	1.29203	-4.17899
N	-2.83963	1.14586	-1.38659
C	-0.02155	-1.27611	-2.69069
H	-0.22528	-1.02553	-3.72778
C	0.35893	-2.56360	-2.27186
H	0.47889	-3.36915	-2.98964
N	0.42757	-1.76625	-0.00069
C	0.57856	-2.77345	-0.89652
H	0.87950	-3.74022	-0.50191
C	0.07226	-0.54744	-0.48177
C	-1.31242	1.12368	-5.35765
C	-3.50523	0.72598	-0.47654
Fe	0.96764	-1.70015	2.23056
S	1.58697	-0.88487	6.97718
S	4.41016	-0.16586	-0.82727
N	0.15880	0.26283	1.79258
N	1.10421	-1.29203	4.17899
N	2.83963	-1.14586	1.38659
C	0.02155	1.27611	2.69069
H	0.22528	1.02553	3.72778
C	-0.35893	2.56360	2.27186
H	-0.47889	3.36915	2.98964
N	-0.42757	1.76625	0.00069

C	-0.57856	2.77345	0.89652
H	-0.87950	3.74022	0.50191
C	-0.07226	0.54744	0.48177
C	1.31242	-1.12368	5.35765
C	3.50523	-0.72598	0.47654
N	1.62472	-3.78255	2.41560
C	2.93422	-4.13606	2.47845
H	3.64826	-3.36304	2.20440
C	3.30640	-5.42900	2.88788
H	4.35067	-5.72054	2.94993
N	0.95703	-5.97087	3.16140
C	2.26852	-6.32445	3.21678
H	2.47505	-7.34390	3.53733
C	0.68092	-4.70654	2.76978
N	-1.74143	-5.10266	2.94822
C	-3.00760	-4.60779	2.89727
H	-3.80818	-5.32248	3.07791
C	-3.27262	-3.25280	2.62056
H	-4.28282	-2.86006	2.55875
N	-0.89978	-2.89766	2.46017
C	-2.16578	-2.41163	2.40417
H	-2.30265	-1.35883	2.16880
C	-0.73399	-4.22946	2.72745
N	1.74143	5.10266	-2.94822
C	3.00760	4.60779	-2.89727
H	3.80818	5.32248	-3.07791
C	3.27262	3.25280	-2.62056
H	4.28282	2.86006	-2.55875
N	0.89978	2.89766	-2.46017
C	2.16578	2.41163	-2.40417
H	2.30265	1.35883	-2.16880
C	0.73399	4.22946	-2.72745
N	-1.62472	3.78255	-2.41560
C	-2.93422	4.13606	-2.47845
H	-3.64826	3.36304	-2.20440
C	-3.30640	5.42900	-2.88788
H	-4.35067	5.72054	-2.94993
N	-0.95703	5.97087	-3.16140
C	-2.26852	6.32445	-3.21678
H	-2.47505	7.34390	-3.53733
C	-0.68092	4.70654	-2.76978

(bpym, Se), [LS-LS] E= -2236.1193

Fe	-1.68699	0.65016	-2.02501
Fe	1.68699	-0.65016	2.02501
N	-0.98397	2.41287	-1.94801
N	0.98397	-2.41287	1.94801
C	-0.36166	3.42678	-1.83125
C	0.36166	-3.42678	1.83125
Se	0.57453	4.96956	-1.69349
Se	-0.57453	-4.96956	1.69349
N	-3.50618	1.17144	-2.08379
N	3.50618	-1.17144	2.08379
C	-4.66758	1.44878	-2.15506
C	4.66758	-1.44878	2.15506
Se	-6.41580	1.88762	-2.24339
Se	6.41580	-1.88762	2.24339
N	-2.18307	-1.24458	-2.26524
N	2.18307	1.24458	2.26524
C	-2.30853	-2.17629	-1.28020
C	2.30853	2.17629	1.28020
C	-2.58970	-3.51345	-1.59228
C	2.58970	3.51345	1.59228
C	-2.75223	-3.84821	-2.95525
C	2.75223	3.84821	2.95525
N	-2.62035	-2.92499	-3.94225
N	2.62035	2.92499	3.94225
C	-2.33437	-1.66175	-3.57255
C	2.33437	1.66175	3.57255
C	-2.11006	-0.59595	-4.56255
C	2.11006	0.59595	4.56255
N	-2.29551	-0.79863	-5.88519
N	2.29551	0.79863	5.88519
C	-2.05361	0.24690	-6.71271
C	2.05361	-0.24690	6.71271
C	-1.62478	1.50334	-6.22859
C	1.62478	-1.50334	6.22859
C	-1.45673	1.64172	-4.84187
C	1.45673	-1.64172	4.84187
N	-1.69300	0.59689	-4.00602
N	1.69300	-0.59689	4.00602

C	0.48206	-0.16466	-0.45772
C	-0.48206	0.16466	0.45772
N	0.17663	-0.04243	-1.82821
N	-0.17663	0.04243	1.82821
C	1.13341	-0.39688	-2.70090
C	-1.13341	0.39688	2.70090
C	2.40024	-0.86716	-2.27606
C	-2.40024	0.86716	2.27606
C	2.65371	-0.95134	-0.87662
C	-2.65371	0.95134	0.87662
N	1.73066	-0.59755	0.02602
N	-1.73066	0.59755	-0.02602
H	-2.17970	-1.83950	-0.25838
H	2.17970	1.83950	0.25838
H	-2.66051	-4.25640	-0.80360
H	2.66051	4.25640	0.80360
H	-2.98316	-4.86293	-3.27180
H	2.98316	4.86293	3.27180
H	-2.21233	0.06761	-7.77426
H	2.21233	-0.06761	7.77426
H	-1.43955	2.33840	-6.89745
H	1.43955	-2.33840	6.89745
H	-1.14622	2.57298	-4.37973
H	1.14622	-2.57298	4.37973
H	0.90121	-0.30117	-3.75982
H	-0.90121	0.30117	3.75982
H	3.16295	-1.14340	-2.99513
H	-3.16295	1.14340	2.99513
H	3.60766	-1.30489	-0.49450
H	-3.60766	1.30489	0.49450

(bpym, Se), [LS-HS] E= -2236.1975

Fe	-2.76635	0.28504	0.25652
N	-2.44547	2.13654	-0.01972
C	-1.90766	3.20703	-0.02184
Se	-1.10491	4.83391	0.02210
N	-4.19564	0.15166	-0.97797
C	-5.07486	0.06474	-1.78780
Se	-6.37818	-0.09178	-3.02896

N	-3.02947	-1.58736	0.82107
C	-2.39368	-2.69319	0.34580
C	-2.64075	-3.96534	0.88494
C	-3.58238	-4.05965	1.92801
N	-4.22752	-2.96476	2.40787
C	-3.93402	-1.77758	1.84442
C	-4.58789	-0.53235	2.30095
N	-5.58196	-0.54269	3.21188
C	-6.14754	0.65331	3.51981
C	-5.72701	1.85738	2.91798
C	-4.67745	1.78945	1.98681
N	-4.10134	0.59461	1.68804
C	-0.16779	-0.10917	-0.68028
C	-0.03361	0.08951	0.75665
N	-1.18825	0.25070	1.48123
C	-1.06188	0.42095	2.82164
C	-0.47626	-0.50155	-3.34204
C	0.20785	0.41749	3.43399
C	-1.60346	-0.32436	-2.51229
N	-1.44076	-0.14240	-1.17901
H	-1.68114	-2.56911	-0.46205
H	-2.09924	-4.82608	0.50452
H	-3.83101	-5.01010	2.39496
H	-6.95193	0.62998	4.25212
H	-6.19830	2.80651	3.15510
H	-4.28843	2.65609	1.46194
H	-1.97439	0.56792	3.39067
H	-0.59731	-0.65781	-4.40930
H	0.30521	0.54887	4.50719
H	-2.62409	-0.32122	-2.88266
Fe	2.78140	-0.36655	-0.11282
N	2.47327	-2.38736	-0.14042
C	1.82309	-3.36325	-0.41032
Se	0.83161	-4.80805	-0.86666
N	4.22575	-0.17166	1.30163
C	5.10734	-0.15512	2.12511
Se	6.41467	-0.11936	3.35152
N	3.09591	1.72167	-0.78964
C	2.40308	2.81278	-0.37283
C	2.70705	4.09896	-0.85153
C	3.76271	4.20585	-1.77735
N	4.45811	3.11966	-2.20763

C	4.09888	1.92014	-1.70086
C	4.82007	0.69008	-2.13332
N	5.93109	0.78875	-2.89656
C	6.56676	-0.37040	-3.21104
C	6.10548	-1.62611	-2.76674
C	4.93537	-1.64260	-1.98792
N	4.29147	-0.48630	-1.67885
N	0.96062	-0.26026	-1.42023
C	0.80256	-0.46739	-2.75435
C	1.34689	0.25255	2.62498
N	1.22225	0.09323	1.27677
H	1.59297	2.66094	0.33417
H	2.12460	4.95561	-0.52752
H	4.06281	5.16439	-2.19583
H	7.46143	-0.27441	-3.82330
H	6.63062	-2.54485	-3.01052
H	4.49906	-2.55471	-1.58889
H	1.70800	-0.60499	-3.33915
H	2.35947	0.24057	3.01799

(bpym, Se), [HS-HS] E= -2236.1716

Fe	-1.80304	0.77834	-2.17215
Fe	1.80304	-0.77834	2.17215
N	-0.93888	2.63056	-2.12838
N	0.93888	-2.63056	2.12838
C	-0.10160	3.44238	-1.82881
C	0.10160	-3.44238	1.82881
Se	1.16847	4.64759	-1.40109
Se	-1.16847	-4.64759	1.40109
N	-3.78352	1.22834	-2.17116
N	3.78352	-1.22834	2.17116
C	-4.92765	1.59875	-2.21711
C	4.92765	-1.59875	2.21711
Se	-6.63979	2.14580	-2.28102
Se	6.63979	-2.14580	2.28102
N	-2.23351	-1.32856	-2.71374
N	2.23351	1.32856	2.71374
C	-2.36469	-2.35660	-1.83613
C	2.36469	2.35660	1.83613

C	-2.61319	-3.66440	-2.28610
C	2.61319	3.66440	2.28610
C	-2.72928	-3.85502	-3.67751
C	2.72928	3.85502	3.67751
N	-2.59111	-2.83256	-4.56201
N	2.59111	2.83256	4.56201
C	-2.34261	-1.60666	-4.04969
C	2.34261	1.60666	4.04969
C	-2.15232	-0.44498	-4.96100
C	2.15232	0.44498	4.96100
N	-2.34821	-0.58642	-6.29160
N	2.34821	0.58642	6.29160
C	-2.17754	0.51885	-7.06148
C	2.17754	-0.51885	7.06148
C	-1.81290	1.76727	-6.51481
C	1.81290	-1.76727	6.51481
C	-1.62165	1.83058	-5.12468
C	1.62165	-1.83058	5.12468
N	-1.78725	0.72522	-4.35023
N	1.78725	-0.72522	4.35023
C	0.53264	-0.11555	-0.45600
C	-0.53264	0.11555	0.45600
N	0.27317	0.00754	-1.81012
N	-0.27317	-0.00754	1.81012
C	1.28792	-0.21409	-2.66375
C	-1.28792	0.21409	2.66375
C	2.58252	-0.57449	-2.21179
C	-2.58252	0.57449	2.21179
C	2.77995	-0.68295	-0.82163
C	-2.77995	0.68295	0.82163
N	1.77650	-0.45306	0.05867
N	-1.77650	0.45306	-0.05867
H	-2.25891	-2.13387	-0.77831
H	2.25891	2.13387	0.77831
H	-2.69307	-4.48315	-1.57779
H	2.69307	4.48315	1.57779
H	-2.92859	-4.83543	-4.10563
H	2.92859	4.83543	4.10563
H	-2.34268	0.38938	-8.12940
H	2.34268	-0.38938	8.12940
H	-1.68820	2.64739	-7.13867
H	1.68820	-2.64739	7.13867

H	-1.34581	2.74308	-4.60251
H	1.34581	-2.74308	4.60251
H	1.07142	-0.10092	-3.72426
H	-1.07142	0.10092	3.72426
H	3.39254	-0.75838	-2.90946
H	-3.39254	0.75838	2.90946
H	3.74006	-0.95815	-0.39256
H	-3.74006	0.95815	0.39256

(pypz, Se), [LS-LS] E= -2341.6546

Se	-1.22572	-2.61578	5.01397
Fe	1.25608	-0.73014	1.39370
N	-0.13030	-1.79922	2.32441
N	0.74302	-1.30282	-0.42422
N	-0.06954	-0.86019	-1.43773
N	2.40741	-2.39167	1.27696
N	2.04335	-0.26544	3.12443
N	1.78837	-0.54833	4.44231
H	0.96858	-1.11412	4.70518
N	2.74581	0.43801	0.77295
C	-0.62406	-2.16816	3.34771
C	1.37553	-2.45082	-0.85224
C	0.96872	-2.75708	-2.16997
H	1.27923	-3.58249	-2.79613
C	0.06650	-1.73458	-2.49573
H	-0.46952	-1.58086	-3.41887
C	2.28335	-3.07139	0.08480
C	2.99027	-4.27042	-0.15617
H	2.86559	-4.77939	-1.10892
C	3.83141	-4.78709	0.83849
H	4.38113	-5.71183	0.67085
C	3.94719	-4.09290	2.06222
H	4.57879	-4.46129	2.86691
C	3.22026	-2.90617	2.23788
H	3.28283	-2.35613	3.17010
C	2.73494	0.03338	5.25573
H	2.69943	-0.07481	6.33069
C	3.63879	0.71636	4.43209
H	4.50165	1.28318	4.75193

C	3.16851	0.50381	3.10330
C	3.57366	0.92550	1.76545
C	4.65971	1.76903	1.47662
H	5.29284	2.13186	2.28356
C	4.89734	2.14374	0.14141
H	5.72818	2.80170	-0.10674
C	4.03233	1.66946	-0.86416
H	4.15581	1.95693	-1.90530
C	2.96954	0.81943	-0.51147
H	2.26952	0.45595	-1.25412
Se	1.22572	2.61578	-5.01397
Fe	-1.25608	0.73014	-1.39370
N	0.13030	1.79922	-2.32441
N	-0.74302	1.30282	0.42422
N	0.06954	0.86019	1.43773
N	-2.40741	2.39167	-1.27696
N	-2.04335	0.26544	-3.12443
N	-1.78837	0.54833	-4.44231
H	-0.96858	1.11412	-4.70518
N	-2.74581	-0.43801	-0.77295
C	0.62406	2.16816	-3.34771
C	-1.37553	2.45082	0.85224
C	-0.96872	2.75708	2.16997
H	-1.27923	3.58249	2.79613
C	-0.06650	1.73458	2.49573
H	0.46952	1.58086	3.41887
C	-2.28335	3.07139	-0.08480
C	-2.99027	4.27042	0.15617
H	-2.86559	4.77939	1.10892
C	-3.83141	4.78709	-0.83849
H	-4.38113	5.71183	-0.67085
C	-3.94719	4.09290	-2.06222
H	-4.57879	4.46129	-2.86691
C	-3.22026	2.90617	-2.23788
H	-3.28283	2.35613	-3.17010
C	-2.73494	-0.03338	-5.25573
H	-2.69943	0.07481	-6.33069
C	-3.63879	-0.71636	-4.43209
H	-4.50165	-1.28318	-4.75193
C	-3.16851	-0.50381	-3.10330
C	-3.57366	-0.92550	-1.76545
C	-4.65971	-1.76903	-1.47662

H	-5.29284	-2.13186	-2.28356
C	-4.89734	-2.14374	-0.14141
H	-5.72818	-2.80170	0.10674
C	-4.03233	-1.66946	0.86416
H	-4.15581	-1.95693	1.90530
C	-2.96954	-0.81943	0.51147
H	-2.26952	-0.45595	1.25412

(pypz, Se), [LS-HS] E= -2341.6366

Se	-5.03775	3.19568	-0.33056
Fe	-2.04586	-0.50656	-0.04306
N	-2.80165	1.20540	-0.69819
N	-0.63235	-0.62305	-1.41581
N	-3.10533	-1.47821	-1.46898
N	-3.53330	-0.66708	1.21904
N	-4.66085	0.05145	1.52790
H	-4.87123	0.93390	1.03851
N	-1.53603	-2.21355	0.84882
C	-3.64958	2.04312	-0.62160
C	-1.09275	-1.12159	-2.62696
C	-0.05952	-1.15100	-3.58986
H	-0.11104	-1.49016	-4.61565
C	-2.45502	-1.58860	-2.67145
C	-3.08727	-2.14064	-3.80812
H	-2.53882	-2.20369	-4.74454
C	-4.40934	-2.59254	-3.70792
H	-4.91521	-3.01734	-4.57337
C	-5.07399	-2.48397	-2.46680
H	-6.10115	-2.81766	-2.34134
C	-4.38995	-1.91907	-1.38106
H	-4.87997	-1.81047	-0.42044
C	-5.37770	-0.57306	2.52356
H	-6.29874	-0.15427	2.90405
C	-4.68978	-1.74197	2.87072
H	-4.98006	-2.46284	3.62183
C	-3.53962	-1.76251	2.02891
C	-2.39708	-2.64985	1.83670
C	-2.14951	-3.81995	2.57402
H	-2.85199	-4.13303	3.34348

C	-0.98182	-4.55892	2.31018
H	-0.76415	-5.46515	2.87253
C	-0.09357	-4.09731	1.31981
H	0.83521	-4.61722	1.09974
C	-0.40305	-2.92368	0.61044
H	0.27059	-2.52939	-0.14058
N	-0.94642	0.47825	1.28373
C	-0.45546	1.69921	3.16440
H	-0.56900	2.34226	4.02726
C	-1.47774	1.25176	2.30117
H	-2.53576	1.46136	2.35479
N	0.72484	-0.35478	-1.61532
C	1.06080	-0.65917	-2.90325
H	2.07838	-0.52171	-3.24350
Se	5.32799	-3.11252	-0.56885
Fe	1.92250	0.27270	0.04541
N	2.81930	-1.64370	0.24622
N	0.40141	0.41779	1.51054
N	3.02881	0.94740	1.89224
N	3.68556	0.83507	-1.23558
N	4.86959	0.26958	-1.64551
H	5.07259	-0.71758	-1.42806
N	1.58548	2.38677	-0.61693
C	3.79340	-2.27946	-0.04522
C	0.73332	1.15757	2.61505
C	2.16437	1.29700	2.91112
C	2.65848	1.74950	4.15541
H	1.95978	2.01499	4.94567
C	4.04629	1.82733	4.35897
H	4.44157	2.17016	5.31414
C	4.92038	1.44329	3.32013
H	6.00010	1.47576	3.44456
C	4.36442	1.00950	2.10331
H	4.99595	0.70241	1.27277
C	5.64681	1.17168	-2.33118
H	6.61365	0.90087	-2.73200
C	4.94300	2.37991	-2.36954
H	5.26848	3.30156	-2.83085
C	3.72359	2.12632	-1.67207
C	2.55866	2.96850	-1.38926
C	2.41123	4.27141	-1.90757
H	3.20066	4.70656	-2.51617

C	1.22671	4.98164	-1.64542
H	1.08872	5.98652	-2.04107
C	0.21469	4.36649	-0.88299
H	-0.73077	4.86346	-0.68106
C	0.43356	3.06888	-0.38681
H	-0.33350	2.55531	0.18217

(pypz, Se), [HS-HS] E= -2341.6354

Se	-0.69827	-2.73942	5.57577
Fe	1.13134	-0.82981	1.52488
N	-0.22353	-1.97686	2.69355
N	0.85408	-1.38830	-0.49813
N	0.13803	-0.89437	-1.57010
N	2.43218	-2.65903	1.29750
N	2.17164	-0.30994	3.45182
N	2.06446	-0.61884	4.78712
H	1.28611	-1.20940	5.11962
N	2.82650	0.53489	0.99047
C	-0.46691	-2.31461	3.81788
C	1.52362	-2.52004	-0.91465
C	1.23775	-2.76183	-2.27945
H	1.60466	-3.55928	-2.91196
C	0.36493	-1.71826	-2.64381
H	-0.09583	-1.51310	-3.60066
C	2.35692	-3.22811	0.05055
C	3.04578	-4.42849	-0.24400
H	2.97202	-4.86093	-1.23894
C	3.80679	-5.04856	0.75855
H	4.33950	-5.97500	0.54874
C	3.86757	-4.46294	2.04164
H	4.43721	-4.91824	2.84818
C	3.16350	-3.26729	2.26311
H	3.17406	-2.78041	3.23500
C	3.07499	-0.04308	5.51848
H	3.14880	-0.17501	6.58897
C	3.87984	0.67072	4.62390
H	4.76448	1.24212	4.86709
C	3.28103	0.47780	3.34287
C	3.62875	0.97837	2.00934

C	4.68590	1.88119	1.77397
H	5.31043	2.21700	2.59880
C	4.90479	2.34923	0.46609
H	5.71221	3.05059	0.26210
C	4.05711	1.91246	-0.57144
H	4.17464	2.26797	-1.59192
C	3.02846	1.00212	-0.26755
H	2.34147	0.65000	-1.03161
Se	0.69827	2.73942	-5.57577
Fe	-1.13134	0.82981	-1.52488
N	0.22353	1.97686	-2.69355
N	-0.85408	1.38830	0.49813
N	-0.13803	0.89437	1.57010
N	-2.43218	2.65903	-1.29750
N	-2.17164	0.30994	-3.45182
N	-2.06446	0.61884	-4.78712
H	-1.28611	1.20940	-5.11962
N	-2.82650	-0.53489	-0.99047
C	0.46691	2.31461	-3.81788
C	-1.52362	2.52004	0.91465
C	-1.23775	2.76183	2.27945
H	-1.60466	3.55928	2.91196
C	-0.36493	1.71826	2.64381
H	0.09583	1.51310	3.60066
C	-2.35692	3.22811	-0.05055
C	-3.04578	4.42849	0.24400
H	-2.97202	4.86093	1.23894
C	-3.80679	5.04856	-0.75855
H	-4.33950	5.97500	-0.54874
C	-3.86757	4.46294	-2.04164
H	-4.43721	4.91824	-2.84818
C	-3.16350	3.26729	-2.26311
H	-3.17406	2.78041	-3.23500
C	-3.07499	0.04308	-5.51848
H	-3.14880	0.17501	-6.58897
C	-3.87984	-0.67072	-4.62390
H	-4.76448	-1.24212	-4.86709
C	-3.28103	-0.47780	-3.34287
C	-3.62875	-0.97837	-2.00934
C	-4.68590	-1.88119	-1.77397
H	-5.31043	-2.21700	-2.59880
C	-4.90479	-2.34923	-0.46609

H	-5.71221	-3.05059	-0.26210
C	-4.05711	-1.91246	0.57144
H	-4.17464	-2.26797	1.59192
C	-3.02846	-1.00212	0.26755
H	-2.34147	-0.65000	1.03161

Selected bond lengths (in Å) in optimized structures for the [LS-HS] state

	(bpym, Se)	(bt, S)	(bt, Se)	(pypz, Se)
Fe ^{LS} -N ₁	1.90	1.97	1.96	1.98
Fe ^{LS} -N ₂	1.89	1.95	1.93	1.97
Fe ^{LS} -N ₃	1.97	1.97	1.97	1.98
Fe ^{LS} -N ₄	1.98	1.96	1.952	2.02
Fe ^{LS} -N ₅	2.00	1.96	1.99	1.96
Fe ^{LS} -N ₆	2.00	1.97	1.99	1.99
Fe ^{HS} -N ₁	2.04	2.11	2.11	2.12
Fe ^{HS} -N ₂	2.03	2.00	2.00	2.12
Fe ^{HS} -N ₃	2.22	2.26	2.26	2.14
Fe ^{HS} -N ₄	2.18	2.19	2.19	2.26
Fe ^{HS} -N ₅	2.14	2.18	2.17	2.25
Fe ^{HS} -N ₆	2.24	2.34	2.28	2.24
Fe - Fe	5.60	5.66	5.65	4.04

14. Gaussian 98, Revision A.7: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Buran, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Peterson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuk, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

Bibliographie

- 1 L. Cambi, A. Gagnasso, Atti. Accad Naz. Lincei (1931) 13, 809.
- 2 L. Cambi, L. Szegő, A. Gagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei, A (1932) 15, 266.
- 3 L. Cambi, L. Szegő, A. Gagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei, B (1932) 15, 329.
- 4 L. Cambi, L. Szegő, Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1937) 70, 2067.
- 5 J.S. Griffith, Proc. Roy. Soc. A (1956) 23, 23.
- 6 C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, J. Am. Chem. Soc. (1959) 81, 538.
- 7 R.C. Stouffer, D.H. Bush, W.B. Hardley, J. Am. Chem. Soc. (1961) 83, 3732.
- 8 W.A. Baker, H.M. Bobonich, Inorg. Chem. 1964, 3, 1184.
- 9 H.A. Goodwin, Coord. Chem. Rev. 1976, 18, 293.
- 10 A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, Proc. Roy. Soc. A. (1964) 280, 235.
- 11 P. Gutlich, H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. I, II, III, (2004) *Book Frontmatter*.
- 12 K.A. Reeder, E.V. Dose, L.J. Wilson, Inorg. Chem. 1978, 17, 1071.
- 13 M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch, D.N. Hendrickson, Inorg. Chem. (1981) 20, 131.
- 14 H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, J. Chem., Dalton Trans, (1987) 1341.
- 15 S. Schenker, A. Hauser, R.M. Dyson, Inorg. Chem. (1996) 35, 4676.
- 16 D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, W. Smith, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1989) 1322.
- 17 M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, J. Phys. Chem. Solids (1993) 54 (4), 421.
- 18 J.H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, J. Am. Chem Soc. (1974) 96, 7883.
- 19 M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A.H. Maki, J. Am. Chem. Soc. (1974) 96, 7669.
- 20 D. Cozak, F. Gauvin, Organometallics (1987) 6, 1912.
- 21 R.C. Stouter, D.W. Smith, E.A. Cleavenger, T.E. Norris, Inorg. Chem. (1966) 5, 1167.
- 22 J. Zarembowitch, O. Kahn, Inorg. Chem. (1984) 23, 589
- 23 J. Zarembowitch, New. J. Chem. (1992) 16, 255.
- 24 J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, Inorg. Chem. (1994) 33, 5535.

- 25 K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* (1997) 36, 5457.
- 26 P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) 103, 241.
- 27 L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* (1997) 36, 3503.
- 28 W. Klauí, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 700.
- 29 P. Gutlich, B.R. Mc Garvey, W. Klauí, *Inorg. Chem.* (1980) 19, 3704.
- 30 W. Eberspach, N. El Murr, W. Klauí, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1982) 21, 915.
- 31 G. Navon, W. Klauí, *Inorg. Chem.* (1984) 23, 2722.
- 32 W. Klauí, W. Eberspach, P. Gutlich, *Inorg. Chem.* (1987) 26, 3977.
- 33 B.N. Figgis, M.A. Hitchmann, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH (janvier 2002), 376 pages.
- 34 A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* (2004) 233, 49.
- 35 S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of transition metal ions, Pure and applied physics*, Academic, New York, (1970) Vol 33.
- 36 J. Griffith, *The theory of transition metal ions*, Cambridge University press, Cambridge, (1964).
- 37 O. Kahn, *Structure électronique des éléments de transition, ions et molécules complexes*, Presses universitaires de France, le chimiste (1977), 199 pages.
- 38 a- M. Konno, M. Mimami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1991) 64, 339. b- Voir les références des chapitres II, III.
- 39 E.U. Condon, G.H. Shortley, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, (1951).
- 40 C.J. Ballhausen, *Introduction to ligand field theory*, MacGraw-Hill, New York, (1962).
- 41 P. Caro, *Structure électronique des éléments de transition: l'atome dans le cristal*, Presses universitaires de France (1976) chapitre VI, 199 pages.
- 42 R.E. Trees, *Phys. Rev.* (1951) 82, 683.
- 43 A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic spectroscopy*, Studies in physical and theoretical chemistry 33, Elsevier, Amsterdam (1984).
- 44 A. Hauser, *J. Chem. Phys.* (1991) 94, 2741.
- 45 P. Gutlich, H. Koppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* (1979) 70, 3977.
- 46 S. Decurtins, P. Gutlich, C.P. Koehler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1984) 105, 1.
- 47 A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1986) 124, 543.
- 48 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, (1993), 380 pages, chapitre IV.
- 49 P. Gutlich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* (2000) 29, 419.
- 50 P. Gutlich, Y. Garcia, H. Spiering, *Magnetism: Molecules to Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2002).
- 51 K.S. Murray, C.J. Kepert, *Top. Curr. Chem.* (2004) 233, 195.

-
- 52 W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemists guide to density functional theory*, Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- 53 R.G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- 54 R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, *Density functional theory: an approach to the manybody problem*, Springer, Berlin Heidelberg, New York (1990).
- 55 J.L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Savoirs actuels, InterEditions/ Editions du CNRS, (1989).
- 56 A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York (1989), nombre de pages : 466.
- 57 H. Paulsen, *Top. Curr. Chem.* (2004) 235, 197.
- 58 J.N. Harvey, *Structure and Bonding* (2004) 112, 1.
- 59 D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1928) 24, 111.
- 60 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, (1998).
- 61 J.C. Slater, *Phys. Rev.* (1951) 81, 385.
- 62 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* (1964) 136, 864.
- 63 W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* (1965) 140, 1133.
- 64 K. Schwarz, *Phys. Rev. B* (1972) 5, 2466.
- 65 H. Chermette, *New J. Chem.* (1992), 16 1081.
- 66 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* (1988) 37, 785.
- 67 B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* (1989) 157, 200.
- 68 A.D. Becke, *Phys. Rev. A* (1988) 38, 3098.
- 69 J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* (1996) 54, 16, 533.
- 70 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* (1993) 98, 5648.
- 71 G.Chen, G. Espinosa-Perez, A. Zentella-Dehesa, I. Silaghi-Dumitrescu and F. Lara-Ochoa, *Inorg. Chem.* (2000), 39, 3440.
- 72 H. Paulsen, J.A. Wolny, A. X. Trautwein, *Moatshefte fuer Chemie* (2005) 136, 1107.
- 73 H. Paulsen, H. Winkler, A.X. Trautwein, H. Grünsteudel, V. Rusanov, H. Toftlund, *Phys. Rev. B* (1999), 59, 975.
- 74 H. Paulsen, R. Benda, C. Herta et al., *Phys. Rev. Lett.* (2001) 86, 1351
- 75 H. Paulsen, L. Duellund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, *Inorg. Chem.* (2001) 40, 2201.
- 76 H. Paulsen, L. Duellund, A. Zimmermann, F. Averseng, M. Gerdan, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, *Monatshefte fuer Chemie* (2003) 134, 295.
- 77 H. Paulsen, A.X. Trautwein, *J. Phys Chem. Sol.* (2004) 65, 793.
- 78 G. Baranovic, D. Babic, *Spectrochimica ACTA Part A* (2004) 60, 1013.
- 79 G. Baranovic, *Chem. Phys. Lett.* (2003) 369, 668.

- 80 M. Reiher, O. Salomon, B.A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* (2001) 107, 48.
- 81 O. Salomon, M. Reiher, B.A. Hess, *J. Chem. Phys.* (2002) 117, 4729.
- 82 M. Reiher, *Inorg. Chem.* (2002) 41, 6928.
- 83 H. Bolvin *J. Phys. Chem. A* (1998) 102, 7525.
- 84 D.B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* (1964) 40, 405.
- 85 J. Wajneflasz, *Phys. Stat. Sol.* (1970) 4 537.
- 86 C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* (1972) 56, 2142.
- 87 E. König, G. Ritter, *Solid State Comm.* (1976) 18, 279.
- 88 A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares et al. *J. Phys I* (1992) 13, 81.
- 89 A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys. I* (1995) 5, 747.
- 90 A. Bousseksou, J. Nasser, F. Varret, *J. Magn. Mater.* (1995) 10-144, 555.
- 91 C. Consejo, G. Molnar, M. Goiran, A. Bousseksou, *Polyhedron* (2003) 22, 2441.
- 92 R. Zimmermann, E. König. *J. Phys. Chem. Solids* (1977) 38, 779.
- 93 M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* (1974) 35, 555.
- 94 S. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. : Condens. Matter* (1989) 1, 10089.
- 95 A. Fouqueau, S. Mer, M.E. Casida, L.M.L. Daku, A. Hauser, T. Mineva, F. Neese, *J. Chem. Phys.* (2004) 120, 9473.
- 96 A. Fouqueau, M.E. Casida, L.M.L. Daku, A. Hauser, F. Neese, *J. Chem. Phys.* (2005) 122, 044110.
- 97 P. Guionneau, J.F. Letard, D.S. Yuet, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* (1999) 9, 985.
- 98 E. König, K.J. Madeja, *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1966) pp. 61.
- 99 M. Konno, Mikami-kido, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1991) 64, 339.
- 100 N. Moliner, M.C. Munoz, S. Letard, J.F. Letard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chem. Acta* (1999) 291, 279.
- 101 Takemoto, J.H. & Hutchinson, B. *Inorg. Chem.* (1973) 12, 705.
- 102 J.Fleisch, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, W. Muller, *Inorg. Chem.* (1976) 15, 958.
- 103 R. Latorre, C.R. Abeledo, R.B. Frankel et al., *J. Chem. Phys.* (1973) 59, 2580.
- 104 W.M. Reiff, R.B. Frankel, C.R. Abeledo, *Chem. Phys. Lett.* (1973) 22, 124.
- 105 E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, S.M. Nelson, *Inorg. Chem.* (1982) 21, 3022.
- 106 G.S. Matouzenko, G. Molnar, N. Brefuel, M. Perrin, A. Bousseksou, S.A. Borshch, *Chem. Mater.* (2003) 15, 550.
- 107 M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* (1979) 63, 566.
- 108 C.C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gutlich, D.N. *Inorg. Chem.* (1997) 36, 5339.
- 109 B.A. Katz, C.E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) 101, 6214.

-
- 110 M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B* (1980) 36, 275.
- 111 E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* (1984) 23, 1241.
- 112 L. Wehl, G. Kiel, C.P. Kohler, H. Spiering, P. Gutlich, *Inorg. Chem.* (1986) 25, 1565.
- 113 L. Wehl, G. Kiel, C.P. Kohler, H. Spiering, P. Gutlich, *Inorg. Chem.* (1986) 25, 1565.
- 114 A.J. Conti, R.K. Chadha, K.M. Sena, A.L. Rheingold, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* (1993) 32, 2670.
- 115 E. Wehl, *Acta Crystallogr., Sect. B* (1993) 49, 289.
- 116 E. Breuning, M. Ruben, J. M. Lehn et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* (2000) 39, 2504.
- 117 J.M. Holland, J.A. McAllister, Z. Lu, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, M.A. Halcrow, *Chem. Commun.* (2001) 577.
- 118 C. Brady, P.L. Callaghan, Z. Ciunik et al., *Inorg. Chem.* (2004) 43, 4289.
- 119 C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* (1999) 110, 6158.
- 120 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. *Gaussian 98, Revision A7. Gaussian Inc*, Pittsburgh PA (1998).
- 121 ADF2000.02; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- 122 S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Comp. Phys.* (1992) 99, 84.
- 123 S. Zein et al. (en préparation).
- 124 D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* (1994) 33, 271.
- 125 D. Chernyshov, M. Hostettler, K.W. Törnroos, H.B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2003) 42, 3825.
- 126 A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, P. Gutlich, *Adv. Funct. Mater* (2003) 13, 877.
- 127 Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* (1999) 38, 4663.
- 128 A.F. Stassen, E. Dova, J. Ensling, H. Schenk, P. Gutlich, J.G. Haasnot, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* (2002) 335, 61.
- 129 C.M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P.J.V. Koningsbruggen, *Inorg. Chem.* (2004) 43, 155.
- 130 V. Niel, A.L. Thompson, A.E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M.C. Munoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* (2005) 11, 2047.
- 131 G. S. Matouzenko, J.F. Létard, A. Bousseksou, S. Lecocq, L. Capes, L. Salmon, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 11, 2935.
- 132 W. Hibbs, P.J. van Koningsbruggen, A.M. Arif, W.W. Shum, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* (2003) 42, 5645.
- 133 H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, et al. *Coord. Chem. Rev.* (1999) 629, 190.

- 134 H. Bolvin, Chem. Phys. (1996) 211, 101.
- 135 A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, et al. J. Phys. I. (1992) 12, 1381.
- 136 T. Kohlhaas, H. Spiering, P. Gutlich, Z. Phys. B (1997) 102, 455.
- 137 A. Ozarowski, B.B. McGarvey, A.B. Sarkar, J.E. Drake, Inorg. Chem. (1988) 27, 628.
- 138 C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, Inorg. Chem. (1994) 33, 2273.
- 139 M. Marchivie, P. Guionneau, J.F. Létard, D. Chasseau, Acta Cryst. (2003) B59, 479.
- 140 D.L. Reger, J.R. Gardinier, M.D. Smith, A.M. Shahin, G.J. Long, L. Rebbouh, F. Grangjean, Inorg. Chem. (2005) 44, 1852.
- 141 K.H. Sugiarto, D.C. Craig, H.A. Goodwin, Australian J. Chem. (1996), 49, 497.
- 142 A.B. Gaspar, C. Munoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, J.A. Real, Monatshefte. Fuer Chemie (2003) 134, 285.
- 143 A.L. Thompson, A.E. Goeta, J.A. Real, A. Galet, M.C. Munoz, Chem.Comm. (2004) 1390.
- 144 G.S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P.J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, Inorg. Chem. (1997) 36, 5869.
- 145 M. Reiher, Inorg. Chem. (2002) 41, 6928.
- 146 J.A. Real, A.B. Gaspar, M.C. Munoz et al. Top, Curr. Chem. (2004), 233, 167.
- 147 K. Nakano, N. Suemura, S. Kawat, et al. Dalton Trans. (2004) 982.
- 148 Y.T. Li, C.W. Yan, Pol. J. Chem. (2002) 12, 1681.
- 149 Y.T. Li, C.W. Yan, Pol. J. Chem. (2002) 6, 765.
- 150 N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, Chem. Commun.(2001) 1538.
- 151 J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, Inorg. Chem. (1987) 26, 2939.
- 152 B.A. Leita, B. Moubaraki, K.S. Murray, J.P. Smith, J.D. Cashion, Chem. Commun. (2004) 156.
- 153 A.B. Gaspar, M. Carmen Munoz, V. Niel, V. Ksenofontov, S. Reiman, H. Spiering, P. Gutlich, J.A. Réal, *TMR-Thermal and Optical Switching of Spin-State meeting* (Seeheim, Allemagne), (2002). La structure expérimentale de LS n'est pas encore publiée. Elle nous a été fournie par M. Réal.
- 154 J.A. Réal, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdager, R. Burriel, M. Castro, J. Linarès, F. Varret, Inorg. Chem. (1997) 36, 455.
- 155 V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, Y. Garcia, A.B. Gaspar, N. Moliner, J.A. Réal, P. Gutlich, Chem. Phys. Lett. (2001) 348, 381.
- 156 V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, J.A. Réal, P. Gutlich J. Phys. Chem. B (2001)105, 12266.
- 157 G. Chastanet, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2002).
- 158 V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman et al., Chem. Phys. Lett. (2001) 348, 381.
- 159 V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman et al., Hyperfine Interactions (2002) 141, 47.

-
- 160 A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, H. Spiering et al. *Hyperfine Interactions* (2002) 144, 297.
- 161 J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 114, 4650.
- 162 J.F. Létard, J.A. Réal, N. Moliner, et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1999) 121, 10630.
- 163 N. Ould Moussa, G. Molnar, S. Bonhommeau, et al. *Phys. Rev. Lett.* (2005) 94, 107205.
- 164 A. Bousseksou et al. *J. Phys. I* (1992) 2, 1381.
- 165 A. Bousseksou, F. Varret, J. Nasser, *J. Phys. I* (1993) 3, 1463.
- 166 H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* (1993) 234, 275;
- 167 V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, V. Niel, et al. *Chem. Eur. J.* En cour d'impression.
- 168 A.V. Postnikov, G. Bihlmayer, S. Blugel, Elsevier Science (2004) *Preprint*.
- 169 S. Zein, G. Matouzenko, S. Borshch, *J. Phys. Chem. A* (2005), ASAP 10.1021/jp051958p.
- 170 L. Noodleman, J.G. Norman, *J. Chem. Phys.* (1979) 70, 4903.
- 171 L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* (1981) 74, 5737.
- 172 F. Neese, *J. Phys. Chem. Solids* (2004) 65, 781.
- 173 E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodriguez-Forte, et al. *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-Based Materials* (2002) 7, 227.
- 174 K. Yamaguchi, T. Tsunekawa, Y. Toyoda, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* (1988) 143, 171.
- 175 T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* (2000) 223, 230. Et les références incluses dans cet article.
- 176 R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P.R. Moreira, J.P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* (1997) 101, 7860.
- 177 P. Kiehl, M. M. Rohmer, M. Bénard, *Inorg. Chem.* (2004) 43, 3151.
- 178 S. Sinnecker, F. Neese, L. Noodleman, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 2613.
- 179 S. Sinnecker, F. Neese, W. Lubitz, *J. Biol. Chem.* (2005) 10, 231.
- 180 A. Bousseksou, *Le Journal du CNRS* (2005) 186-187, 12.

RESUME

Ce travail présente l'étude théorique des propriétés magnétiques de composés à transition de spin du fer(II) en fonction de la nucléarité des complexes et de la nature des ligands environnants.

La corrélation entre la position des noyaux et les propriétés magnétiques des composés mononucléaires a été faite sur la base des calculs DFT du gap énergétique entre les différents états de spin. Ces études ont permis de tirer des nouvelles conclusions qualitatives quant au rôle du phénomène d'ordre-désordre dans les composés à transition de spin. Certaines paramètres thermodynamiques ont pu être évalué à travers les calculs des fréquences vibrationnelles.

L'étude de systèmes binucléaires présentant un couplage magnétique intramoléculaire a permis l'interprétation des différents comportements magnétiques de ces systèmes (pas de transition, transition en une seule étape ou deux étapes). L'application de l'approche DFT/*broken symmetry* a permis la quantification des constantes d'échange, difficile d'accès aux mesures magnétochimiques traditionnelles.

Mots Clés : Transition de spin, propriétés magnétiques, DFT, gap énergétique, constante d'échange, nature de transition.

TITLE: Theoretical studies of mono- and bi- nuclear spin crossover complexes

ABSTRACT

This work presents theoretical studies of spin crossover iron (II) compounds. The correlation between molecular structure and magnetic properties of mononuclear compounds is done using DFT calculations of the energy gap between spin states. These studies allowed to formulate qualitative conclusions concerning the role of the order-disorder phenomena. Thermodynamic parameters were evaluated through the calculations of vibrational properties.

The study of binuclear complexes, showing intramolecular magnetic coupling, allowed the interpretation of different magnetic behaviours of these systems, in particular one or two step(s) spin transition. The magnetic coupling constants, which are not easily accessible through traditional magnetochemical measurements, were calculated applying the DFT/*broken symmetry* approach.

Key-words: Spin crossover, magnetic properties, DFT, energy gap, magnetic coupling constant.

CHIMIE

Laboratoire de Chimie UMR 5182, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie 69 364 Lyon, France.