

Résumé

L'objectif principal de ce travail est de concevoir de nouveaux matériaux moléculaires à transition de spin en raison de leurs multiples applications potentielles, notamment comme dispositifs d'affichages, capteurs thermiques, et pour leur effet mémoire. Pour élaborer ces matériaux, nous avons combiné des polyazotés cycliques N-fonctionnalisés, avec l'ion Fe(II), cation connu pour donner ce genre de complexe. Dans la partie bibliographique, nous avons présenté les caractéristiques des composés à transition de spin, mis en avant les propriétés complexantes des polyazotés cycliques, leurs voies d'obtention, et leur impacte dans le domaine de la transition de spin. Dans la partie expérimentale nous avons synthétisé une variété de ligands tri-, tétraazamacrocycles, et triazoles N-fonctionnalisés, à partir des macrocycles tacn, cyclen, cyclam, et 1,2,4-triazole. La complexation de ces ligands avec l'ion Fe(II) a donné trois nouveaux complexes avec les triazamacrocycles : $[\text{Fe}(\text{L}_7)](\text{BF}_4)_2$; $[\text{Fe}(\text{L}_8)].6\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Fe}(\text{L}_9)](\text{ClO}_4)_2$. Deux autres avec les tétraazamacrocycles : $[\text{Fe}(\text{L}_{15})](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{L}_{15})](\text{ClO}_4)_2$, et un composé avec le 1,2,4-triazole : $[\text{Fe}(\text{but-trz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4].\text{H}_2\text{O}$. Ces travaux ont montré l'effet de la nature et de la flexibilité (ou et rigidité) des groupements N-fonctionnels, l'effet de la cavité macrocyclique, ainsi que l'effet du contre-ion, sur les propriétés structurales et magnétiques des composés. Ils ont montré également que la coopérativité des complexes dépend à la fois des interactions interchaînes et des interactions intrachaînes.

Mots clés : transition de spin, Fe(II), ligand, polyazamacrocycles, tri- et tétraazamacrocycles, 1,2,4-triazole , tacn, cyclen, cyclam, haut spin , bas spin , complexes moléculaires.

Abstract

The main objective of this work is the design of new molecular spin-crossover materials, due to their multiple potential applications, notably as display devices, thermal sensors, and for their memory effect. In the bibliographic section, we presented the characteristics of spin transition compounds, highlighted the complexing properties of cyclic polyazotates, their methods of synthesis, and their impact in the field of spin transition. In the experimental section, we synthesized a variety of tri-, tétraazamacrocycles ligands, and N-functionalized triazoles, starting from the macrocycles tacn, cyclen, cyclam, and 1,2,4-triazole. The complexation of these ligands with the Fe(II) ion resulted in three new complexes with the triazamacrocycles: $[\text{Fe}(\text{L}_7)](\text{BF}_4)_2$; $[\text{Fe}(\text{L}_8)].6\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Fe}(\text{L}_9)](\text{ClO}_4)_2$. Two others with the tétraazamacrocycles: $[\text{Fe}(\text{L}_{15})](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{L}_{15})](\text{ClO}_4)_2$, and a compound with 1,2,4-triazole: $[\text{Fe}(\text{but-trz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4].\text{H}_2\text{O}$. These works have demonstrated the effect of the nature and flexibility (or rigidity) of the N-functional groups, the effect of the macrocyclic cavity, as well as the effect of the counterion, on the structural and magnetic properties of the compounds. They also showed that the cooperativity of the complexes depends on both interchain interactions and intrachain interactions.

Key words: spin crossover, iron(II), ligand, polyazamacrocycles, tri- and tétraazamacrocycles 1,2,4-triazole, tacn, cyclen, cyclam, high spin, low spin, molecular complexes.