



SOMMAIRE



Rapport sur l'étude de la polarité de solvants par solvatochromisme.....p. 2-7

Annexes.....p. 8-9

Rapport sur le complexe à transition de spin : caractérisation et observation de la transitionp. 10-13

Annexes.....p. 14-16



Faculté de Chimie - Université de Strasbourg
NGUYEN Xuan Thanh
Manuscrit le 01/10/2019



Etude de la polarité de solvants par solvatochromisme

ABSTRACT: Solvatochromic properties of 3-acetyl-7-(diethylamino)-2H-1-benzopyran-2-one (Coumarin) and 1-(p-Dimethylaminophenyl)-2-nitroethylene (DAPNE) have been used to study the polarity of ten different solvents. Absorbance measure has been done in UV-visible. Bathochromic shift has been observed in more polar solvents. Both compounds have positive solvatochromism properties. Same properties has been observed in addition to the stoke effect in fluorescence spectroscopy. Finally absorbance measure has been studied in a mix of two different solvents in different proportions.

Keywords: Solvatochromism, Bathochromic shift, UV-Visible spectroscopy, Fluorescent, Solvant

Introduction

En 1862, l'influence de différents solvants sur la vitesse de réaction a été observé dans les travaux de Berthelot et Péan de Saint-Gilles sur l'estérification de l'acide acétique avec de l'éthanol ^[1]. Différents exemples de l'influence du solvant ont été observé dans divers domaines tel qu'en RMN ³¹P avec la modification des déplacements chimiques des pics de l'oxyde triéthylphosphine dans n-hexane et l'eau ^[2]. La variation de solvation des composés dans les solvants est la raison des variations observables dans les travaux précédents. La différence de solvation est dû aux interactions intermoléculaire non spécifique et spécifique. Les interactions non spécifique comprennent les forces purement électrostatiques tel que les interactions coulombiennes entre molécules chargées et/ou dipolaires permanent ou induit. Les interactions spécifiques comprennent les forces telles que les liaisons hydrogène pouvant être formé entre

le soluté et le solvant par exemple. La notion de polarité d'un solvant est difficilement exprimable quantitativement dû à sa complexité. Elle a été défini dans un modèle électrostatique idéalisé après différentes constantes physiques tel que la constante diélectrique ϵ , traduisant la capacité d'un solvant à séparer les charges, et le moment dipolaire μ traduisant la polarité d'une molécule. Toutefois, cette approche idéalisé ne permet pas d'obtenir une bonne corrélation entres les propriétés réel du solvants et ses propriétés physiques dû aux nombreuses approximations du modèle idéalisé. Aujourd'hui, la "polarité du solvant" peut être défini comme capacité de solvation d'un solvant prenant ainsi en compte les nombreuses interactions intermoléculaire non spécifique et spécifique ^{[3][4]}.

Il a donc été intéressant d'étudier l'effet de différents solvants sur des composés solvatochrome et d'observer leurs longueurs d'onde d'absorptions et d'émission maximum. Le spectre d'absorption de 3-acétyl-7-(diethylamino)-2H-1-benzopyran-2-one (Coumarine) et

1-(p-Diméthylaminophenyl) - 2-nitroéthylène (DAPNE) ont été analysés dans 10 différents solvants (Figure 1). Les mesures de fluorescence de la coumarine ont été réalisées qualitativement avec les mêmes solvants.

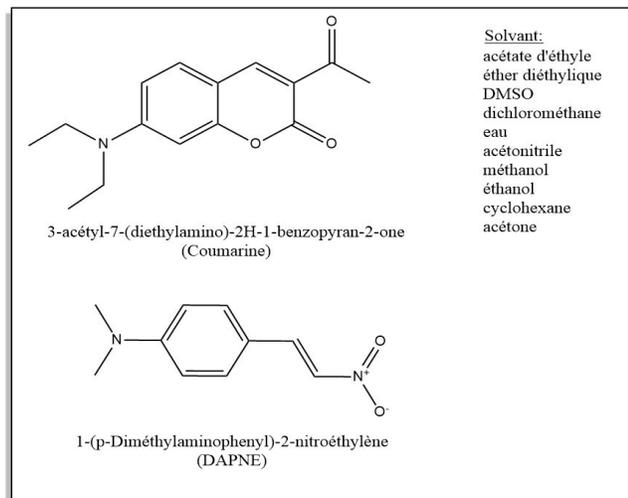


FIGURE 1: Structure de la Coumarine et du DAPNE et liste des différents solvants

Le solvatochromisme est une propriété d'une molécule possédant une variation de longueur d'onde maximum d'absorption ou d'émission dans différents solvants.

Résultats et discussions

L'effet solvatochromique est provoqué par une différence de solvation de la molécule entre son état fondamental (S0) et son état excité (S1). Ceci est explicable par une modification importante du moment dipolaire de la molécule entre son état S0 et S1 et influera sur les différentes interactions avec le solvant. Un solvant polaire stabilisera davantage l'état ayant un moment dipolaire plus élevé, et inversement. Deux solvatochromismes peuvent donc être observés. Le solvatochromisme positif traduit une augmentation du moment dipolaire à l'état excité [3]. L'énergie séparant les deux niveaux diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant et ainsi un déplacement bathochrome des longueurs d'onde est observable. Le solvatochromisme négatif avec une diminution

du moment dipolaire de la molécule à l'état excité. L'énergie séparant les deux niveaux croît avec la diminution de la polarité du solvant et crée un déplacement hypsochrome des longueurs d'onde.

Mesure de l'absorbance et construction d'une échelle empirique de polarité.

Les longueurs d'onde du maximum d'absorbance des deux composés ont été relevées dans les différents solvants et leurs énergies associées ont été calculées (Tableau 1 & 2). Une échelle empirique de polarité a été

Solvant	λ_{max} (nm)	E (eV)
eau	441	2,82
DMSO	436	2,85
methanol	434	2,86
CH ₂ Cl ₂	433	2,87
ethanol	432	2,88
acetonitrile	428	2,90
acetone	427	2,91
acétate d'éthyle	425	2,92
ether diéthylique	420	2,96
cyclohexane	420	2,96

Tableau 1 : énergie de transition S0-S1 de la coumarine dans chaque solvant

Solvant	λ_{max} (nm)	E (eV)
eau	457	2,72
DMSO	457	2,72
acetonitrile	440	2,82
CH ₂ Cl ₂	440	2,82
acetone	434	2,86
methanol	433	2,87
ethanol	431	2,88
acetate d'éthyle	424	2,93
ether diéthylique	413	3,01
cyclohexane	398	3,12

Tableau 2 : énergie de transition S0-S1 de du DAPNE dans chaque solvant

réalisé.

L'eau et le DMSO sont des solvants très polaires. L'énergie moyenne de transition S0 - S1 la plus faible dans les solvants polaires. Les échelles de polarité effectuées par la coumarine et le DAPNE sont relativement similaires. Une stabilisation plus importante des alcools est observée pour la coumarine.

Un déplacement des longueurs d'onde du maximum d'absorption vers de plus grande longueur d'onde a été observé (effet bathochrome) avec l'augmentation de la polarité du solvant (Figure 2).

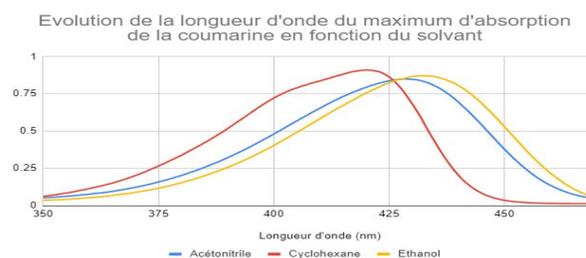


Figure 2 : Superposition de spectre d'absorption de la coumarine dans différents solvants

Ceci traduit une diminution des énergies moyenne de transition des états S0 vers S1. Les deux composés possèdent donc des propriétés de solvatochromisme positif. Le moment dipolaire de la molécule à l'état excité est supérieur au moment dipolaire de la molécule à l'état fondamental.

Etude des énergies de transition en fonction du moment dipolaire μ et de la constante diélectrique ϵ .

Il a été intéressant d'étudier les énergies moyenne de transition de chaque composés en fonction de ses deux propriétés physiques pour chaque solvant. Les valeurs de μ et de ϵ de chaque solvant ont été regroupé ^[5](Tableau 3).

Solvant	μ (D)	E (F/m)
eau	1,85	78,54
DMSO	3,96	47,2
methanol	1,7	32,63
CH ₂ Cl ₂	1,6	9,08
ethanol	1,69	24,3
acetonitrile	3,45	36,6
acetone	2,88	20,7
acetate d'éthyle	1,78	6,02
ether diéthylique	1,3	4,34
cyclohexane	0	2,015

Tableau 3 : Valeurs des moments dipolaires et des constantes diélectriques des différents solvants

Les deux paramètres sont lié à la notion de polarité et influe sur la solvation des composés. Cependant les deux paramètres ne sont pas proportionnel, il est donc intéressant d'étudier les énergies moyenne de transition en fonction de chaque paramètres individuellement.

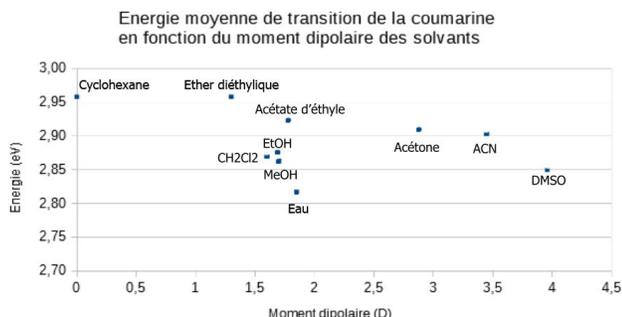


Figure 3 : énergie moyenne de transition de la coumarine en fonction du moment dipolaire des solvants

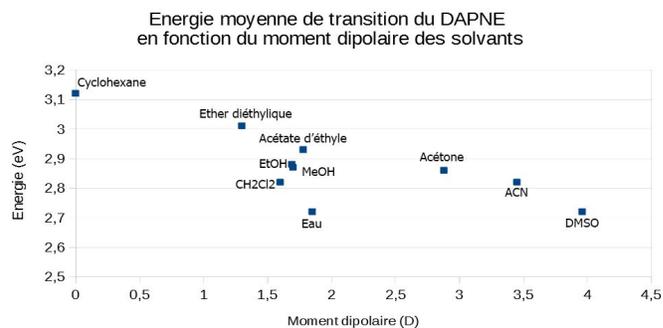


FIGURE 4 : énergie moyenne de transition du DAPNE en fonction du moment dipolaire des solvants

Le moment dipolaire est bien relié à la notion de polarité de solvant. En effet on observe une énergie moyenne de transition élevée, pour les solvants apolaires voir peu polaire tel que le cyclohexane et l'éther diéthylique. On observe aussi une attribution des énergies moyenne de transition plus faible avec des solvants ayant un moment dipolaire élevé tel que le DMSO et l'acétonitrile. Cependant l'énergie moyenne de transition ne semble pas décroître de façon consistante avec l'augmentation du moment dipolaire (Figure 3 & 4). L'énergies moyennes de transition ont par la suite été étudié en fonction des constantes diélectriques des solvants (Figure 5 & 6).

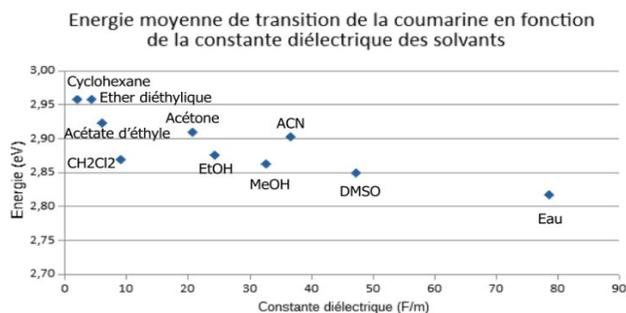


FIGURE 5 : Énergie moyenne de transition de la coumarine en fonction de la constante diélectrique des solvants

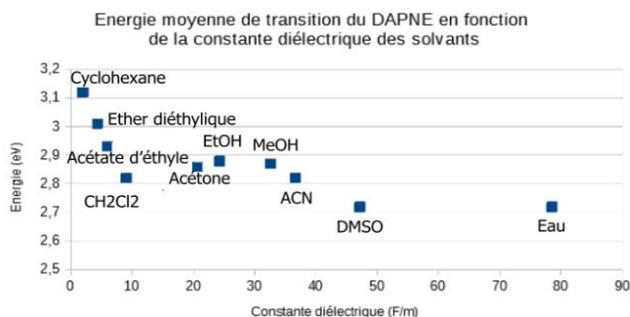


FIGURE 6 : Énergie moyenne de transition du DAPNE en fonction de la constante diélectrique des solvants

Une tendance générale de décroissance de l'énergie moyenne de transition a été observé avec l'augmentation de la valeur de la constante diélectrique (ϵ). L'augmentation de ϵ permet meilleure stabilisation des molécules à fort moment dipolaire, par des interactions non spécifique, qui est ici l'état excité et traduit donc une diminution de l'énergie moyenne de transition S0 - S1. Cependant cette tendance ne semble pas être respecté pour les ϵ compris entre 20 et 40. Les points à 24.3 et 32.6, appartenant respectivement à l'éthanol et au méthanol, sont d'autant plus intéressant à étudier. Une stabilisation de l'état excité y a été observé pour la coumarine contrairement au DAPNE dans ses solvants. Il a été intéressant de s'interroger sur les différences entre les solvants à 20.7 et 36.6, respectivement acétone et acétonitrile, avec l'éthanol et méthanol. L'acétone et l'acétonitrile sont des solvants polaires, aprotiques. Ces solvants ne possèdent pas d'hydrogène pouvant former des liaisons hydrogènes. L'éthanol et le méthanol sont des solvants polaires, protiques, l'hydrogène du groupe fonctionnel alcool peut intervenir dans des liaisons hydrogènes et peut ainsi stabilisé des molécules. La stabilisation de l'état excité de la coumarine dans les deux alcools semble donc être dû aux liaisons hydrogènes. Ceci est d'autant plus visible quand l'énergie de la coumarine est exprimé en fonction de l'énergie du DAPNE (Figure 7).

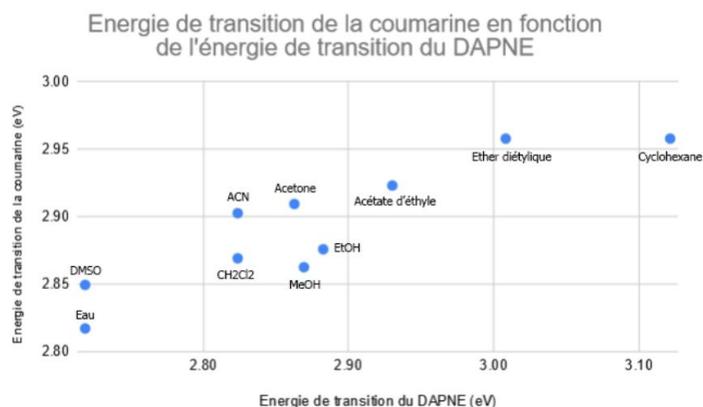


FIGURE 7 : energie de transition de la coumarine en fonction de l'énergie de transition du

L'énergie moyenne de transition S0-S1 diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant. Les solvants protiques montre bien une stabilisation de l'état excité de la coumarine: l'eau stabilise plus que le DMSO; le méthanol stabilise plus que l'acétone. Les liaisons hydrogènes jouent un rôle important dans la solvation d'un composé. Il est donc intéressant d'étudier les formes mésomères des deux composés afin de déterminer si des liaisons hydrogènes sont réalisable.

Influence des formes mésomères.

Le moment dipolaire d'une molécule peut varier de son passage de l'état fondamental à l'état excité. Cette modification s'explique par une redistribution des charges et des densités électroniques au seins de la molécule après excitation (Figure 8 & 9).

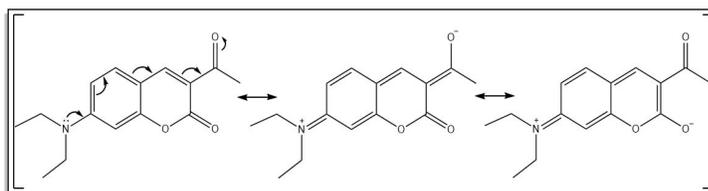


FIGURE 8 : Formes mésomères de la coumarine

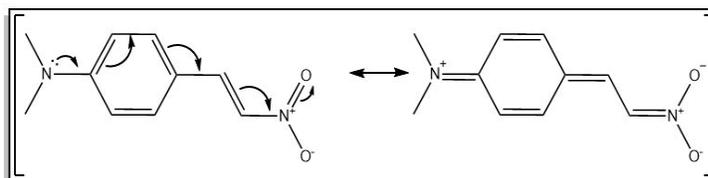


FIGURE 9 : Forme mésomère du DAPNE

L'apparition de zwitterion induit une augmentation du moment dipolaire des molécules à l'état excité. L'état excité est bien stabilisé par les solvants polaires par interactions non spécifique. De plus les molécules étudié peuvent faire des liaisons hydrogènes avec les solvants protiques, stabilisant d'autant plus les molécules dans les solvants. La solvation est aussi observable en spectrométrie de fluorescence. En effet un effet bathochrome devrait être observé avec l'augmentation de la polarité du solvant.

Mesure de fluorescence.

La fluorescence est un phénomène de photoluminescence. Une molécule à un état excité perd de l'énergie de façon non radiative afin d'atteindre l'état excité S1. La fluorescence a lieu lors de la désexcitation du niveau S1 vers le niveau S0 avec l'émission d'un photon. L'énergie des photons émis est ainsi de plus faible énergie que les photons absorbés, et donc de plus grande longueur d'onde, c'est le déplacement de Stoke.

Les mesures de fluorescence ont été réalisées avec une dilution qualitative afin d'éviter le phénomène d'auto absorption (Tableau 4).

$\lambda_{\max}(\text{nm})$	E (S1-S0) (eV)	Solvant
488	2,55	eau
482	2,58	DMSO
479	2,59	methanol
477	2,60	ethanol
474	2,62	acétonitrile
470	2,64	acétone
466	2,67	CH ₂ Cl ₂
461	2,69	acetate d'éthyle
450	2,76	cyclohexane
447	2,78	ether diéthylique

Tableau 4 : énergie de transition S1-S0 de la coumarine dans chaque solvant

Solvant	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	E (S0-S1) (eV)
eau	441	2,82
DMSO	436	2,85
methanol	434	2,86
CH ₂ Cl ₂	433	2,87
ethanol	432	2,88
acétonitrile	428	2,90
acétone	427	2,91
acetate d'éthyle	425	2,92
ether diéthylique	420	2,96
cyclohexane	420	2,96

Tableau 1 : énergie de transition S0-S1 de la coumarine dans chaque solvant

Un déplacement bathochrome des longueurs d'onde du maximum d'émission comparé à l'absorption a été observé comme attendu. Les solvants polaires stabilisent l'état excité et diminuent ainsi l'énergie du photon émis, propriétés de solvatochromie positive. Une stabilisation plus importante a été observée par les solvants protiques que les solvants aprotiques. Cette stabilisation est due aux interactions spécifiques entre les solvants protiques avec le zwitterion.

Evolution du spectre dans un mélange de solvants.

Après avoir étudié l'évolution du spectre dans différents solvants purs. Il est intéressant d'étudier les variations d'absorbances dans un mélange de deux solvants (acétone/eau). La courbe d'énergie moyenne de transition en

fonction du pourcentage d'eau a été réalisée (Figure 10).

V(H2O) (μL)	% de H2O dans total	$\lambda(\text{nm})$	E(eV)
0	0	430	2,889
100	8	430	2,889
200	14	432	2,876
300	20	434	2,863
400	25	435	2,856
500	29	436	2,849
600	33	436	2,849
700	37	438	2,836
800	40	438	2,836
900	43	438	2,836
1000	45	438	2,836
1100	48	438	2,836
1200	50	439	2,830
1300	52	439	2,830
1400	54	439	2,830

Tableau 5 : énergie de transition de la coumarine dans un mélange de solvant

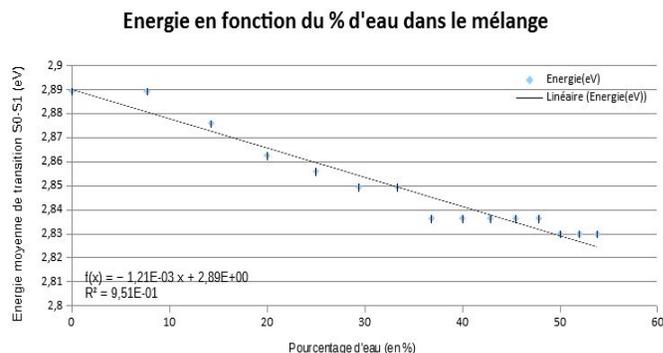


FIGURE 10 : énergie de la coumarine en fonction du % d'eau dans le mélange

Une diminution quasi linéaire de l'énergie moyenne de la transition S0 – S1 a été observée avec l'augmentation du pourcentage d'eau. Cela montre une solvation préférentielle avec l'eau due à une meilleure stabilisation de l'état excité par des liaisons hydrogènes.

Conclusion

La coumarine et le DAPNE présentent des propriétés de solvatochromisme positif avec une stabilisation de l'état excité dans des solvants polaires, observable par un déplacement bathochrome en spectrométrie d'absorption et en spectroscopie de fluorescence. L'étude de la polarité de solvants

par solvatochromisme a été réalisé et a permis d'observer l'influence des constantes physiques des solvants sur la solvation d'une molécule. La polarité d'un solvant est une propriété très importante pour la solvation de composés. Cependant, celui-ci est difficilement exprimable quantitativement dû aux nombreuses interactions spécifiques possible entre le solvant et soluté.

Section Expérimentale

Indication générales:

Général : La coumarine a été synthétisé préalablement. Le DAPNE a été fourni par nos professeurs et les différents solvants sont issus du commerce et ont été utilisé sans purifications supplémentaires. L'absorption dans l'UV-visible a été mesuré sur un spectromètre à double faisceau (Analytic Jena Specord 205).

L'incertitude sur les concentrations mère est de: $C_m \text{ coumarine} = 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$C_m \text{ DAPNE} = 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (Annexe 1)

L'incertitude sur les concentrations filles est de:

$C_f \text{ coumarine} = 2 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$C_f \text{ DAPNE} = 2 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (Annexe 2)

L'incertitude sur les énergies est de:

$\Delta E = 4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ (Annexe 3)

Mesure de l'absorbance des deux composées dans différents solvants:

Deux solutions mère à 10^{-3} M ont été préparé avec respectivement de la coumarine (2.59 mg, 9.99 μmol) et du DAPNE (1.9 mg, 9.89 μmol) dans de l'acétone (10 mL). 10 prélèvements de 200 μL de chaque solutions mère ont été prélevé et introduits dans différentes fioles jaugé afin de réaliser des solutions filles de concentration $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. L'acétone de chaque solutions a été évaporé au sèche-cheveux. Les différents solvants (10 mL) ont été ajouté dans chaque fioles. Le spectre d'absorbance des 20

solutions a été effectué avec le blanc correspondant. La longueur d'onde des maxima d'absorption de chaque solution a été relevé (Tableau 1 & 2) (Annexe 4 & 5).

Mesure de la fluorescence de la coumarine:

Les mesures ont été réalisé qualitativement. Une dilution qualitative a été réalisé directement dans la cuve d'analyse. 12 gouttes de solutions ont été déposé. La cuve a été rempli à hauteur avec le même solvant. Les spectres obtenues ont été normalisé et analysés. (Tableau 4).

Mesure de l'absorbance dans un mélange de solvants.

Le spectres d'absorptions de la coumarine ont été réalisé dans de l'acétone avec une quantité croissante d'eau. 1.2 mL de la solution mère de coumarine dans l'acétone à 10^{-3} M a été introduit dans une cuve d'analyse du spectromètre. La mesure de l'absorbance a été effectué après chaque ajout de 100 μL d'eau dans la cuve (Tableau 5) (Annexe 6).

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Q. RAFFY et à M.PAULY pour leurs aides apportés. Ainsi qu'à l'Université de Strasbourg qui ma permis d'effectuer cette étude.

Bibliographie

- [1] M. Berthelot, L. Péan de Saint-Gilles; Ann. Chim. Phys. 3. Sér., 65, p 385 (1862)
- [2] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger; Monatsh. Chem., 106, p 1235 (1977)
- [3] C. Reichardt; Chem. Rev., 94, p.2319 (1994)
- [4] C. Reichardt; Angew. Chem., 77, p 30; (1965)
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, 67th edition, E-49 - E-59. (1986)

Annexe:

Annexe 1:

Incertitude sur les solutions mères

$$\begin{aligned}\Delta C_m \text{ coumarine} &= \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta M}{M} \times C \\ &= \frac{0.01}{2.59} + \frac{0.025}{10} + \frac{0}{259.3} \times 10^{-3} \\ &= 6.361 \times 10^{-6} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$C_m \text{ coumarine} = 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$C_m \text{ DAPNE} = 10^{-3} \pm 8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Annexe 2:

Incertitude sur les solutions mères

$$\begin{aligned}\Delta C_f \text{ coumarine} &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + \frac{\Delta V}{V} \times C_f \\ &= \frac{7 \times 10^{-6}}{10^{-3}} + \frac{0.025}{10} \times 2 \times 10^{-5} \\ &= 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$C_f \text{ coumarine} = 2 \times 10^5 \pm 2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$C_f \text{ DAPNE} = 2 \times 10^5 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Annexe 3:

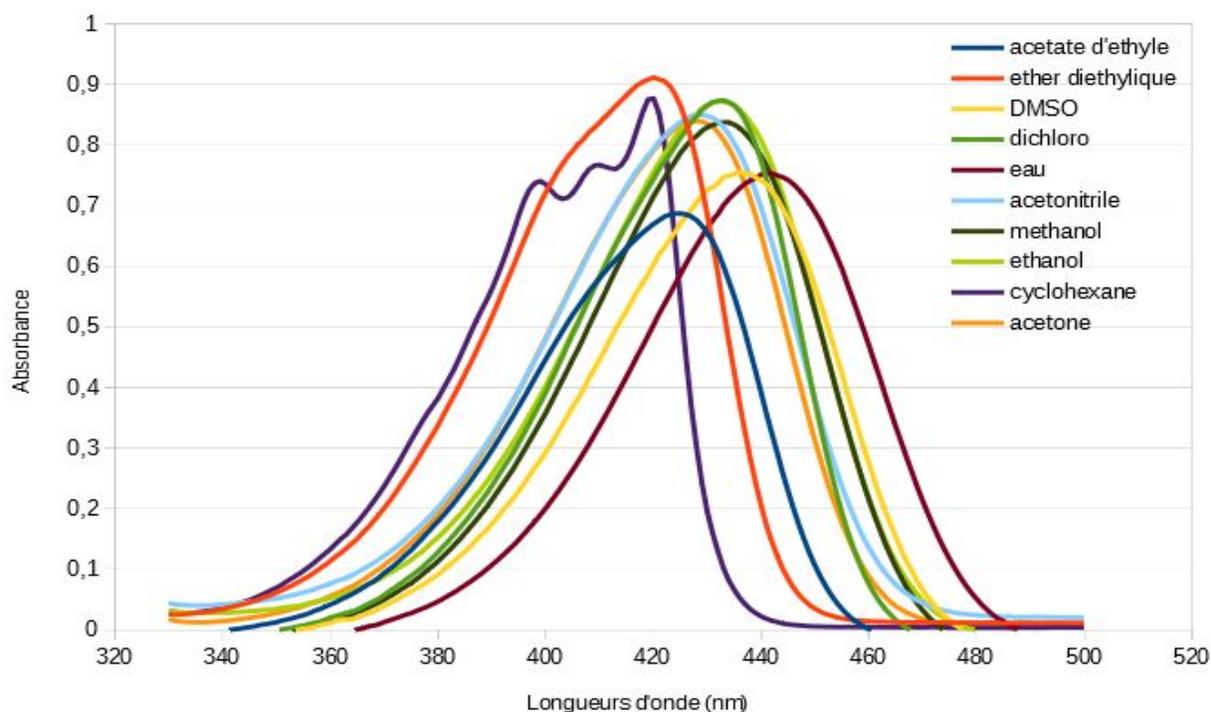
$$\Delta E = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times E$$

$$\Delta E = \frac{0.5}{441} \times 2.82$$

$$\Delta E = 3.19 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

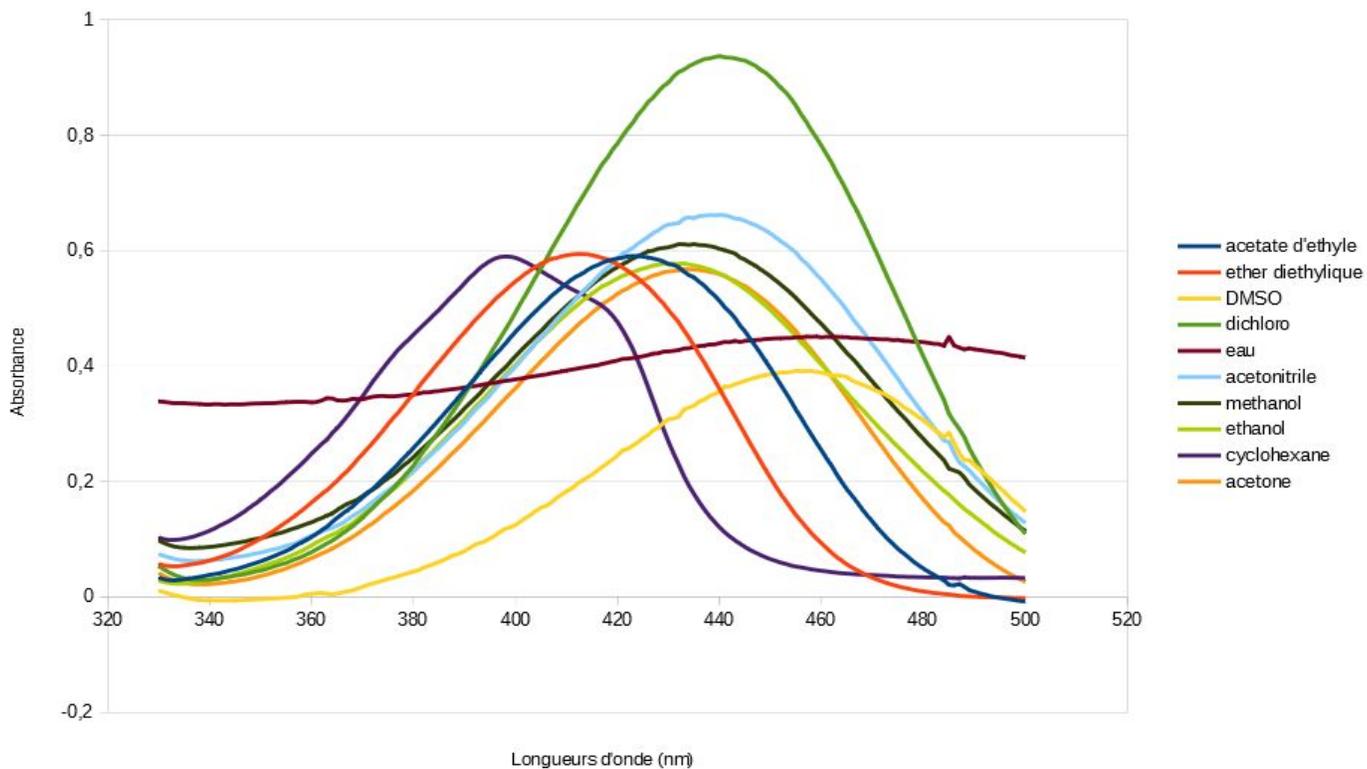
Annexe 4:

Absorbance de la coumarine dans différents solvants



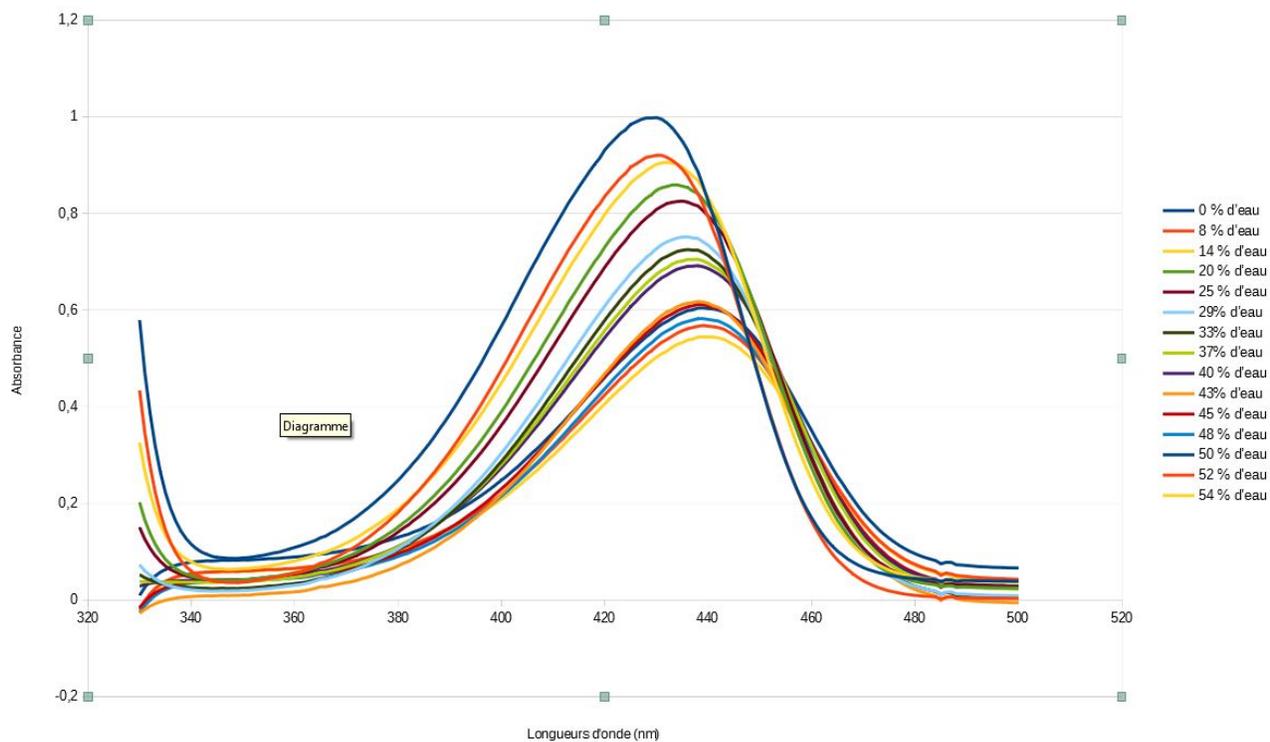
Annexe 5:

Absorption du DAPNE dans différents solvants



Annexe 6:

Absorbance de la coumarine dans un mélange de solvants





Faculté de Chimie - Université de Strasbourg
NGUYEN Xuan Thanh
Manuscrit le 01/10/2019



Complexe à transition de spin : caractérisation et Observation de la transition

ABSTRACT: $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trz = 4-amino-1,2,4-triazol) has been characterized by infrared spectroscopy and magnetic susceptibility measured by SQUID (superconducting quantum interference device). Diamagnetic, low spin complex has been observed at low temperature.

Keywords: spin transition, low spin complex, high spin complex, thermochromism, magnetic susceptibility

Introduction

Les composés à transition de spin ont été découverts pour la première fois en 1931 par des chercheurs allemands^[1]. Le changement de spin de ces composés, sous influence du milieu extérieur, induit une modifications des propriétés physiques du composés tel que les propriétés magnétiques et leurs couleurs. Leurs propriétés de bistabilité, fascinantes, ont été depuis longuements étudié. Aujourd'hui, ils sont d'autant plus étudié en tant que potentiel système de stockage de donnée binaire à l'échelle moléculaire^[2]. Il a donc été intéressant d'étudier la transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trz=4-amino-1,2,4-triazol) à travers une étude de sa susceptibilité magnétique en fonction de la température du milieu. Ainsi que d'observer les modifications structurales induit par le changement de spin par spectroscopie infrarouge.

Section Expérimentale

Mesure Infrarouge sur pastille de KBr:

3 Pastilles de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été réalisé.
1 mg de composé a été broyé avec 100 mg de

KBr dans un mortier, pour chaque pastilles. Le mélange a été introduit dans un moule et a été pressé sous vide pendant 3 minutes. Les mesures ont été effectués à température ambiante, après chauffage et après refroidissement. Pour cela, une pastille a été analysé à température ambiante sans étape supplémentaire. Une pastille a été analysé après avoir été réchauffé à l'aide d'un sèche cheveux pendant 10 minutes. La dernière pastille a été analysé après avoir été refroidi, au contacte directe d'un bloc de carboglace (Annexe 1, 2, 3). Une pastille de NH_2trz a été analysé de la même manière à température ambiante. (Annexe 4).

Mesure de susceptibilité magnétique par SQUID:

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisé par un chercheur à l'institut de physique, chimie et matériaux sur le campus de Cronenbourg.

Quelques mg de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été pesé et introduit dans une gélule avant d'être refermé. La gélule a été introduit dans une paille plastique et a été introduit dans le SQUID. L'air a été purgé. L'analyse a été réalisé pendant 1h (Annexe 5).

Résultats et discussions

Il est pertinent de s'intéresser tout d'abord au complexe afin d'expliquer le phénomènes de transition de spin. Le complexe de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot H_2O$ respecte la règle des 18 électrons introduite en 1921 [3]. Les complexes métalliques, ayant 18 électrons non liants, présente une forte stabilité d'après la théorie des champs des ligands. Le trz est un ligand de type L, bidentate, pontant entre deux atomes de fer et permet ainsi la formation de longue chaîne de complexe avec une géométrie octaédrique autour du fer (Figure 1).

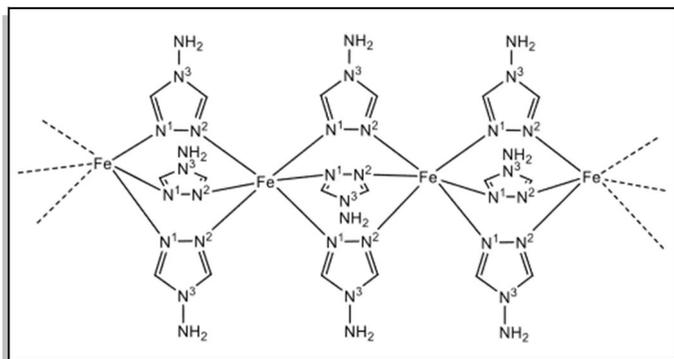


FIGURE 1 : Structure du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot H_2O$

La théorie du champs cristallin décrit une levée de dégénérescence des métaux de transition lorsqu'ils sont entourés de ligands. En géométrie octaédrique, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ axiales pointent vers les ligands et ont un effet déstabilisant sur le complexe dû champ créer par les ligands. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} pointent entre les ligands et sont stabilisante (Figure 2).

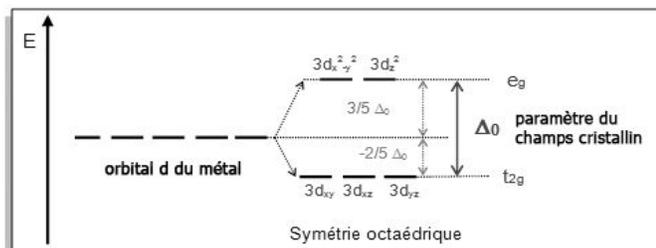


FIGURE 2 : schéma de la levée de dégénérescence

La différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales d, notée Δ_0 et est nommé le paramètre du champ cristallin. Deux modèles de remplissage des orbitales peut être observé, formant ainsi des complexes à champs fort (ou bas spin) ou des complexes à champs faible (ou haut spin) (Figure 3).

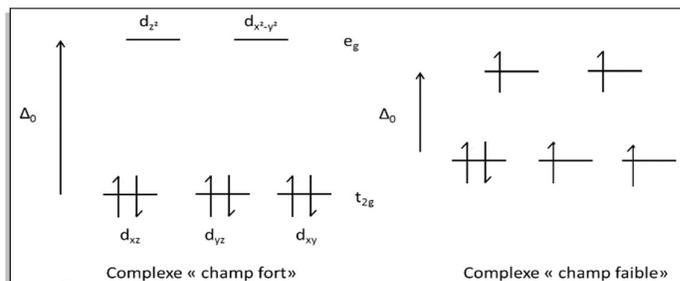


FIGURE 3 : Représentation des orbitales d d'un élément d^6 dans la théorie du champ cristallin.

En champ fort, l'énergie Δ_0 est très importante par rapport à l'énergie d'appariement de deux électrons (P). Dans ce cas, les électrons se répartissent préférentiellement dans les orbitales de plus basse énergie. Dans le second cas, l'énergie Δ_0 est plus basse et l'appariement des électrons est défavorable. Ils se répartissent donc d'abord dans les différents orbitales avant de s'apparier. Cette répartition crée un moment total de spin plus important.

Notre complexe de fer (II), de structure électronique $[Ar]4s^03d^6$, suit le même modèle de remplissage (Figure 3). Le complexe à champs fort formé possède des propriétés diamagnétiques tandis que le complexe à champs faible présente des propriétés paramagnétiques avec un moment total de spin $S=2$. La couleur du complexe est due à une transition d-d des électrons. La transition d-d varie avec changement d'état électronique du complexe et donne ainsi ses propriétés thermochromes. La transition d-d est directement relié au paramètre du champs cristallin et est définie tel que :

$$\Delta_0 = \frac{h \times c}{\lambda_{max}}$$

Δ_0 en joules
 h la constante de Planck
 C la célérité de la lumière
 λ_{max} en mètre.

La détermination du paramètre du champ cristallin permet la détermination de l'état en présence grâce à une étude de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (E_{SCC}).

$$(E_{esc}) = x\left(-\frac{2}{5}\Delta_0\right) + y\left(\frac{3}{5}\Delta_0\right) + nP$$

x le nombre d'électron dans la couche t_{2g}
y le nombre d'électron dans la couche e_g
n le nombre de paire d'électron

En effet, l'énergie de stabilisation du champ cristallin est différente entre l'état de haut spin et l'état de bas spin. L'état en présence est l'état possédant l' E_{SCC} la plus faible.

A basse température, la longueur d'onde d'absorption maximum du complexe a été observé dans le visible à 550 nm. Donnant ainsi une valeur de $\Delta_0 = 3.6 \cdot 10^{-19}$ J ou 2.25 eV. L'énergie d'appariement de deux électrons, P, possède une valeur de 1.86 eV. Les énergies de stabilisation du champ cristallin ont été calculé pour l'état bas spin ($E_{SCC(BS)} = 0.18$ eV) et l'état de haut spin ($E_{SCC(HS)} = 0.96$ eV). À température ambiante, le complexe est dans l'état bas spin, de couleur violette et possède donc des propriétés diamagnétique. Le passage à l'état haut spin par chauffage induit un changement de couleur vers le beige et devient diamagnétique. Le complexe est thermochrome.

Lors de la transition de spin, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ axiales pointant vers les ligands se remplissent et déstabilisent ainsi le complexe métallique. Cette déstabilisation se traduit par une élongation des liaisons métal-ligand et est donc normalement observable en infrarouge.

Etude de la susceptibilité magnétique (χ) en fonction de la température

L'aimantation (M) du composé a été étudié à travers des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température. La susceptibilité magnétique (χ) s'exprime comme étant :

$$= \frac{\partial M}{\partial H}$$

Avec χ la susceptibilité magnétique
Avec M l'aimantation du composé (A/m)
Avec H le champ magnétique (A/m)

Dans de faible champ magnétique, la susceptibilité magnétique est approximé tel que $\chi = MH$. Elle a été mesuré par SQUID dans un faible champ magnétique, avec une variation de haute vers basse température et de basse vers haute température (annexe 5). L'augmentation du magnétisme du composé a été observé avec la transition du complexe bas spin vers le complexe haut spin comme attendu. Une forme d'hystérèse a été observé. L'hystérèse traduit un phénomène de bi stabilité et de coopérativité du composé. Un complexe de fer garde le même état de spin jusqu'à que la température atteigne un seuil critique pouvant modifier l'état de spin de tous les complexes de fer de la molécule.

Caractérisation du spectre infrarouge

Les spectres du complexe à température ambiante, refroidi et chauffé ainsi que le spectre du ligand trz ont été effectué (Annexe 1, 2, 3 et 4). Les différents spectres présente de nombreuses bandes caractéristiques similaires. Cependant, une modification la bande caractéristiques des liaisons métaux - azoté a bien été observé (Tableau 1).

	Fe-N	vibrations d'élongation (ν), déformation angulaire dans le plan (δ), déformation angulaire hors plan (γ)			ν (C-N)	ν (C=N)	ν (C=O)	ν (C-H)	ν (N-H)
trz	-	γ (N-H)	δ (C-H)						
trz	-	620	1075		1195	1635	-	3080	3320
complexe TA	427	620	1090		1215	1620	-	3085	3295
complexe froid	450	621	1100		1215	1620	2360	3080	3285
complexe chaud	424	620	1090		1215	1620	-	3080	3300

Tableau 1 : Récapitulatif des bandes d'absorptions observé

Une variation du déplacement cette bande est observable notamment entre le spectre du complexe froid et le complexe chaud. Le déplacement de la bande va vers de plus faible fréquence, elle indique un affaiblissement de la liaison métal-azote et donc son allongement. Le pic à 2360 du spectre du complexe froid correspond à une vibration élongation C=O des d'impureté de dioxyde de carbone causé par le refroidissement à la carboglace.

Conclusion

La caractérisation et l'observation du complexe à transition de spin $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a bien été réalisé. Le complexe à basse température est le complexe à champs fort avec des propriétés diamagnétiques. Le complexe à haute température est le complexe à champs faible ayant des propriétés paramagnétiques. Les analyses de susceptibilité magnétique ainsi que les études des fréquences de vibrations en infrarouge confirme cette attribution.

Remerciements

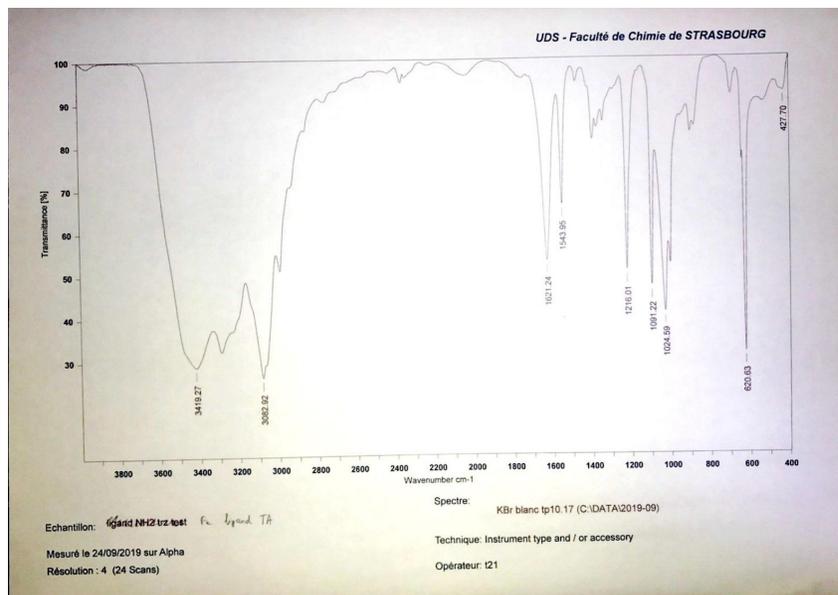
J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Q. RAFFY pour les aides apportés. Ainsi qu'à G. ROGEZ, chercheur à l'Institut de Physique, Chimie et Matériaux pour la présentation et la mesure du SQUID. Enfin je remercie l'Université de Strasbourg qui ma permis d'effectuer cette étude.

Bibliographie

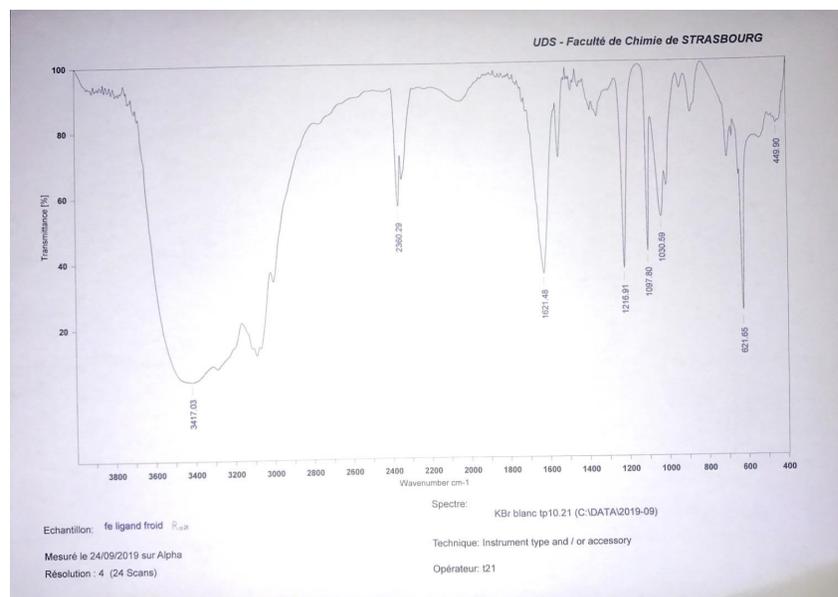
- [1] L. Cambi, L. Szegö; EurJic, 64, p2591 (1931).
- [2] X. Feng, C. Mathonière, L.-R. Jeon, M. Rouzières, A. Ozarowski, M. L. Aubrey, M. I. Gonzalez, R. Clérac, J. R. Long; J. Am. Chem. Soc., 135, p15880 (2013).
- [3] I. Langmuir; Science, 54, p59 (1921)

Annexe:

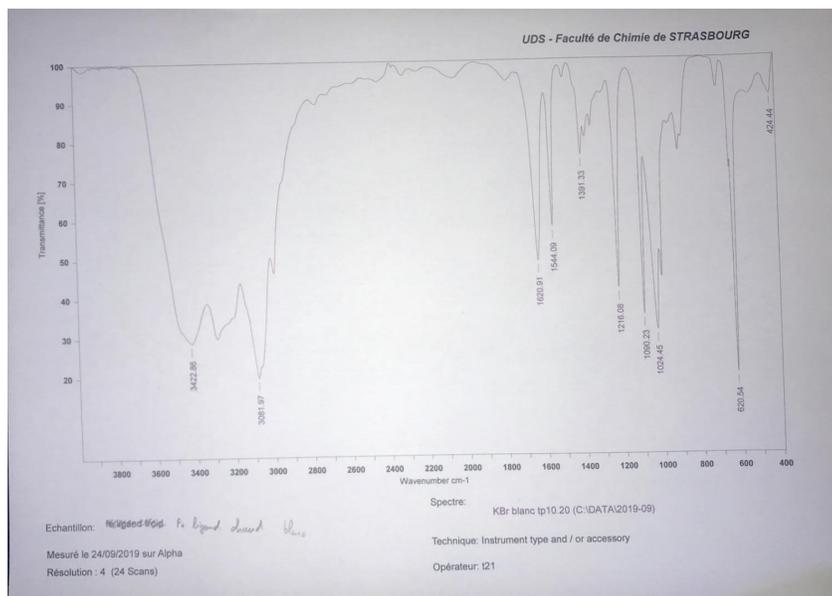
Annexe 1 : Spectre IR du complexe à température ambiante



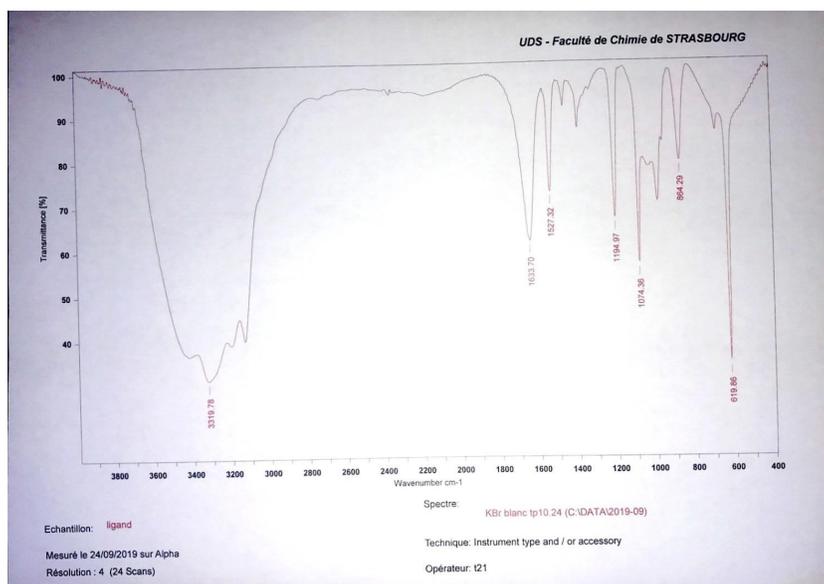
Annexe 2 : Spectre IR du complexe après refroidissement



Annexe 3: Spectre IR du complexe après chauffage



Annexe 4: Spectre IR du ligand trz



Annexe 5 : Courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température obtenu par SQUID

