



HAL
open science

Elaboration de nouveaux complexes de coordination d'éléments de transition d et f: synthèses, structures, propriétés magnétiques et optiques

Sarah Petit

► **To cite this version:**

Sarah Petit. Elaboration de nouveaux complexes de coordination d'éléments de transition d et f: synthèses, structures, propriétés magnétiques et optiques. Chimie. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00264233

HAL Id: tel-00264233

<https://theses.hal.science/tel-00264233>

Submitted on 17 Mar 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 : 294-2007

Année 2007

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie

Soutenue publiquement le 19 décembre 2007

par

Sarah PETIT

**Elaboration de nouveaux complexes de coordination
d'éléments de transition *d* et *f* :**

Synthèses, structures, propriétés magnétiques et optiques

JURY :

Madame PARROT Hélène, Professeur, Université Lyon 1	Présidente du jury
Madame MENU Marie-Joëlle, Professeur, Université Paul Sabatier	Rapporteur
Monsieur GUIONNEAU Philippe, Maître de conférence, Université Bordeaux 1	Rapporteur
Monsieur CHIBOTARU Liviu, Professeur, Université de Leuven, Belgique	Examineur
Monsieur BONNEVIOT Laurent, Professeur, ENS Lyon	Invité
Monsieur MIELE Philippe, Professeur, Université Lyon 1	Invité
Monsieur LUNEAU Dominique, Professeur, Université Lyon 1	Directeur de Thèse
Monsieur PILET Guillaume, Maître de conférence, Université Lyon 1	Co-encadrant de Thèse

Thèse préparée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR-5615)

Université de Claude Bernard Lyon 1

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique
Vice-Président du Conseil d'Administration
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire
Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX
M. le Professeur J. LIETO
M. le Professeur D. SIMON
M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche
UFR de Médecine Lyon-Nord
UFR de Médecine Lyon-Sud
UFR d'Odontologie
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT
Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
Directeur : M. O. ROBIN
Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique
UFR de Biologie
UFR de Mécanique
UFR de Génie Electrique et des Procédés
UFR Sciences de la Terre
UFR de Mathématiques
UFR d'Informatique
UFR de Chimie Biochimie
UFR STAPS
Observatoire de Lyon
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon
IUT A
IUT B
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK
Directeur : M. le Professeur H. PINON
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Directeur : M. le Professeur G. CLERC
Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT
Directeur : M. C. COLLIGNON
Directeur : M. le Professeur R. BACON
Directeur : M. le Professeur J. LIETO
Directeur : M. le Professeur M. C. COULET
Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

*A mes parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles,
dans mes études, et dans ce moment particulier de la thèse.*

*A Stéphane qui m'a supportée tous les jours pendant ces trois années,
cette thèse est un peu la tienne...*

Remerciements

Au cours de ces trois années de thèse au sein du Groupe de cristallographie et d'ingénierie moléculaire du Laboratoire des Mutlimatériaux et Interfaces, j'ai été amenée à côtoyer et à travailler avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Je remercie tout d'abord les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail, et particulièrement madame Hélène Parrot Directrice de l'UFR chimie biochimie de l'Université Claude Bernard de Lyon, monsieur Philippe Guionneau et madame Marie-Joëlle Menu qui ont eu la tâche supplémentaire d'être rapporteurs et monsieur Liviu Chibotaru qui est venu spécialement de Belgique pour la soutenance de ma thèse.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard de Lyon. Pour cela je tiens à remercier Philippe Miele, directeur du Laboratoire pour m'avoir accueilli et permis de réaliser mes projets.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Dominique Luneau pour le temps qu'il m'a consacré. Sans ses conseils et son enthousiasme scientifique, ses travaux n'auraient pas pu aboutir. Je le remercie pour l'attention qu'il a su m'apporter dans le cadre de cette thèse.

Il convient également d'associer à ces résultats toutes les personnes qui ont participé, de près comme de loin, à ce travail. Tout d'abord un gros merci à mon co-encadrant (ou petit chef...), Guillaume Pilet qui a réalisé les études cristallographiques sur mes complexes. Sans la résolution de ces structures, rein n'aurait pu être fait. Il m'a également initié à la cristallographie en m'apprenant « le jeu » de la résolution structurale. Je le remercie également pour sa bonne humeur quotidienne qu'il a su apporter au laboratoire en revisitant les grands classiques de la chanson. J'espère, pour sa petite santé, qu'il parviendra à ralentir le rythme des trois C : je pense qu'il comprendra...

Un énorme merci à Guillaume Chastanet qui a consacré énormément de temps à m'expliquer les côtés obscurs du magnétisme moléculaire et m'a appris « à faire couler... ». Je pense, grâce à ses conseils, avoir compris énormément de choses qui me serviront à l'avenir au quotidien et dans mon futur professionnel. J'ai également découvert la joie des

parcours fléchés $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ un « truc » à lui mais qui est d'une très grande utilité dans certaines circonstances...

Merci également à Christophe avec qui j'ai partagé le laboratoire et le bureau (le pauvre) pendant deux ans. Il a su faire preuve d'une grande patience avec moi surtout au cours de ma première année de thèse.

Ces travaux m'ont également conduit à collaborer avec des équipes de recherche complémentaires. Dans ce cadre, je tiens à remercier l'équipe de Christian Reber de l'Université de Montréal. Cette collaboration m'a non seulement permis de réaliser l'étude spectroscopiques de complexes à base de lanthanides, mais m'a également permis d'apprendre « le langage caribou pas si pire » aux côtés de François Baril-Robert et de découvrir le mode de vie Québécois. J'ai également été amenée à collaborer avec des équipes de l'ENS Lyon et je remercie vivement toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à l'avancement de mon travail : Laurent Bonneviot, Julien, Belen, Vincent et Boris.

Le travail de thèse c'est aussi encadrer des stagiaires qui sont venus participer avec moi à cette aventure. Travailler avec Julie, Estelle, Audrey, Johannes, Laurent, Anne-Laure, Marion, Denis, Nicolas et Damien a été pour moi très enrichissant d'un point de vue relationnel et scientifique. Leur travail a été d'une grande aide tout au long de mes travaux.

Au-delà des membres du groupe, il y a Cédric Desroches et les membres du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon qui ont facilité mon travail grâce à leur aide, leur patience et leur gentillesse notamment Françoise, Erwann et bien évidemment Mr bricolage Ruben.

Merci à toutes ces personnes qui sont restées plus ou moins longtemps et ont apportés leur bonne humeur.

Au-delà de l'aspect scientifique, il y a celles et ceux qui sont restés à mes cotés tout au long de ces trois années de thèse. Je remercie vivement mes parents et bien sûr Stéphane qui tous les soirs a su écouter mes lamentations et a été présent dans tous les moments difficiles.

MERCI à tous.

Tables des matieres

Introduction générale.....	1
Partie I Le magnétisme : quelques éléments de théorie.....	3
I.1 Approche classique du magnétisme	3
I.1.1 Le diamagnétisme	3
I.1.2 Le paramagnétisme	3
I.1.2.1 Le ferromagnétisme	3
I.1.2.2 L'antiferromagnétisme.....	3
I.1.2.3 Le ferrimagnétisme	3
I.2 Approche quantique du magnétisme	3
I.2.1 Les interactions de Zeeman et d'échange (Heisenberg)	3
I.2.2 L'anisotropie : le Zero Field Splitting (ZFS).....	3
I.2.3 Les interactions dipolaires	3
Partie II Les matériaux magnétiques à base moléculaire : avancées scientifiques	3
II.1 Introduction	3
II.2 Les composés tridimensionnels : 3D	3
II.2.1 Les bleus de Prusse.....	3
II.2.2 Les systèmes tridimensionnels et le photomagnétisme	3
II.3 Les composés bidimensionnels : 2D.....	3
II.3.1 Les composés en nid d'abeilles	3
II.3.2 Les composés bidimensionnels : multifonctionnalité.....	3
II.4 Les composés monodimensionnels : 1D.....	3
II.4.1 Les chaînes homométalliques	3
II.4.2 Les chaînes hétérométalliques	3
II.4.3 Les composés à transfert de charge	3
II.4.4 Chaînes à base de radicaux nitronyl-nitroxyde.....	3
II.4.5 Les chaînes-aimants : « Single-Chain Magnet » (SCM).....	3
II.4.5.1 Les chaînes-aimants homométalliques	3

II.4.5.1.1 Chaînes à base d'ion Co^{II} et de ponts azides	3
II.4.5.1.2 Chaînes à base de clusters	3
II.4.5.2 Les chaînes-aimants hétérométalliques	3
II.4.5.2.1 Chaîne Mn^{II} - Ni^{II}	3
II.4.5.2.2 Chaîne ferrimagnétique Co^{II} - Cu^{II}	3
II.4.5.3 <i>Chaîne- aimant à base d'ions de Terres-Rares</i>	3
II.5 Composés finis	3
II.5.1 Les molécules-aimants polynucléaires homométalliques.....	3
II.5.1.1 Les molécules-aimants à base de manganèse	3
II.5.1.2 Les molécules-aimants à base de fer	3
II.5.1.3 Les molécules-aimants à base d'autres métaux $3d$ ou $4f$	3
II.5.2 Les molécules-aimants polynucléaires hétérométalliques.....	3
II.5.2.1 Les complexes à base de pont cyano	3
II.5.2.2 Les complexes à base d'ions $3d$ - $4f$	3
II.5.3 Les molécules-aimants et le photomagnétisme	3
II.6 Les stratégies développées au cours de ce travail.....	3
II.6.1 L'approche macrocycliques : les calixarènes	3
II.6.2 L'approche « base de Schiff »	3
II.6.3 L'approche « β -dicétone »	3
Partie III Complexes à base de calixarène	3
III.1 Introduction	3
III.2 Complexes dinucléaires	3
III.2.1 Synthèse du ligand	3
III.2.2 Synthèse de complexes dinucléaires	3
III.2.2.1 Complexe dinucléaire de cobalt(II).....	3
III.2.2.1.1 Description de la structure à 293 K.....	3
III.2.2.1.2 Propriétés magnétiques	3
III.2.2.2 Complexe dinucléaire de fer(III).....	3
III.2.2.2.1 Description de la structure.....	3
III.2.2.2.2 Propriétés magnétiques	3
III.3 Complexe hexanucléaire à base de cobalt(II).....	3
III.3.1 Synthèse du complexe hexanucléaire à base de cobalt(II).....	3

III.3.2 Description de la structure.....	3
III.4 Conclusion	3
Partie IV Complexe trinuélaire à base de cuivre.....	3
IV.1 Contexte scientifique.....	3
IV.2 Trinuélaire à base de cuivre	3
IV.2.1 Synthèse des ligands	3
IV.2.2 Synthèse des complexes trinuélaire à base de cuivre	3
IV.2.3 Description des structures	3
IV.2.3.1 Description de la structure du complexe 1	3
IV.2.3.2 Description de la structure du complexe 2	3
IV.2.4 Propriétés magnétiques des complexes 1 et 2	3
IV.2.5 Etude RPE	3
IV.2.5.1 Etude à température ambiante.....	3
IV.2.5.2 Etude en fonction de la température	3
IV.3 Conclusion	3
IV.4 Perspectives et travaux futurs	3
Partie V Complexes à base de β-dicétones	3
Chapitre 1 Complexes à base de métaux $3d$.....	3
V.1.1 Contexte scientifique	3
V.1.2 Les cubanes hexafluorés.....	3
V.1.2.1 Synthèses des cubanes	3
V.1.2.2 Description des structures	3
V.1.2.3 Propriétés magnétiques.....	3
V.1.2.3.1 Le cubane de nickel	3
V.1.2.3.2 Le cubane de cobalt	3
V.1.3 Complexe heptanucléaire à base de nickel(II)	3
V.1.3.1 Synthèse du complexe Ni ₇	3
V.1.3.2 Description de la structure cristalline de Ni ₇	3
V.1.3.3 Propriétés magnétiques du complexe heptanucléaire Ni ₇	3

Chapitre 2 Complexes à base de Terres-Rares.....	3
V.2.1 Choix des ligands et des ions métalliques	3
V.2.2 Quelques rappels concernant les ions lanthanides	3
V.2.3 Complexes pentanucléaires Ln ₅	3
V.2.3.1 Synthèse.....	3
V.2.3.2 Description de la structure [Ln ₅ (μ ₄ -OH)(μ ₃ -OH) ₄ (Ph ₂ acac) ₁₀].....	3
V.2.3.3 Spectroscopie Raman	3
V.2.3.4 Magnétisme	3
V.2.3.5 Luminescence.....	3
V.2.4 Complexes octanucléaires Ln ₈	3
V.2.4.1 Synthèse.....	3
V.2.4.2 Description de la structure [Y ₈ (μ ₄ -O)(μ ₃ -OH) ₁₂ ((t-Bu) ₂ acac) ₁₀].....	3
V.2.4.3 Spectroscopie Raman	3
V.2.4.4 Magnétisme	3
V.2.4.5 Luminescence.....	3
V.2.5 Complexes nonanucléaires	3
V.2.5.1 Synthèse.....	3
V.2.5.2 Description structurale : [Ln ₉ (acac) ₁₆ (μ ₃ -OH) ₈ (μ ₄ -O)(μ ₄ -OH)].....	3
V.2.5.3 Spectroscopie Raman	3
V.2.5.4 Magnétisme	3
V.2.5.5 Luminescence.....	3
V.2.6 Dopage d'un cluster nonanucléaire Y ₉ par de l'euporium(III).....	3
V.2.6.1 Etude par diffraction des rayons X.....	3
V.2.6.2 Etude par microscopie électronique	3
V.2.6.3 Etude de luminescence	3
V.2.6.3.1 Influence du dopage sur la luminescence.....	3
V.2.6.3.2 Etude suivant le pourcentage de dopage en europium	3
V.2.7 Conclusion et perspectives	3
Conclusions générales et perspectives	3
Partie expérimentale	3
ANNEXE 1.....	3
ANNEXE 2.....	3

ANNEXE 3	3
ANNEXE 4	3
ANNEXE 5	3
ANNEXE 6	3
ANNEXE 7	3
ANNEXE 8	3
ANNEXE 9	3
ANNEXE 10	3
ANNEXE 11	3
ANNEXE 12	3
ANNEXE 13	3
ANNEXE 14	3
ANNEXE 15	3
ANNEXE 16	3
ANNEXE 17	3
ANNEXE 18	3
ANNEXE 19	3
ANNEXE 20	3
ANNEXE 21	3
ANNEXE 22	3
ANNEXE 23	3
ANNEXE 24	3
ANNEXE 25	3
ANNEXE 27	3
Publications	3

Introduction générale

Les propriétés magnétiques de certains minerais métalliques étaient déjà connues et utilisées dans l'antiquité notamment dans la fabrication des boussoles. Ce n'est toutefois que bien plus tard que les phénomènes expliquant le magnétisme ont été compris. Avec l'évolution de la chimie, l'Homme maîtrise à présent la synthèse de molécules de plus en plus complexes. Les applications du magnétisme sont dès lors quotidiennes, du simple gadget aux appareils de très haute technologie comme l'IRM.

Dans ce domaine d'investigation, la branche qui nous intéresse plus particulièrement est le magnétisme moléculaire. Il permet la conception, la création et l'étude d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques dont les propriétés peuvent être contrôlées. L'objectif premier est de développer de nouveaux aimants à base moléculaire et de fabriquer des matériaux magnétiques de plus en plus complexes possédant une ou plusieurs propriétés intéressantes. Cette idée est essentiellement basée sur le fait qu'une molécule pouvait présenter les caractéristiques d'aimant à l'échelle nanométrique.

Cependant, l'Homme a besoin d'augmenter sa capacité à traiter beaucoup d'informations simultanément et rapidement. Il est donc indispensable de concevoir de nouveaux systèmes répondant à ces critères. Pour ce faire, la miniaturisation de la taille des particules est l'une des pistes suivie (approche dite « top-down »). Cette méthode a permis d'accroître considérablement les capacités de traitement pendant plusieurs années. Cependant cette approche atteint sa limite, et depuis les années 1990, une autre alternative est envisagée, basée sur l'utilisation de molécules. Cette approche dite « bottom-up » participe à l'évolution actuelle de « l'électronique moléculaire » et fait l'objet de nombreux travaux de recherche.

L'objectif n'est pas de remplacer les aimants actuels mais d'utiliser les aimants moléculaires dans des niches inaccessibles aux aimants classiques :

(i) en tant qu'entité moléculaire magnétique (correspondant à un bit d'information), cette dernière étant plus petite que la plus petite des particules magnétiques usuelles (3 nm). Ceci permettrait alors d'augmenter d'environ 10 000 fois les capacités de stockage.

(ii) pour combiner le magnétisme avec d'autres propriétés physiques (optique ou électrique), de façon coopérative ou non, ceci permettant l'accès à des matériaux sur mesure.

De plus, ces molécules originales étant synthétisées dans des conditions douces, leur impact sur l'environnement est relativement faible. Le fait qu'elles soient souvent solubles dans des solvants organiques, alors que les particules magnétiques classiques ne le sont pas, rend aussi leur utilisation et leur traitement très modulables.

Les travaux de recherche du groupe de Cristallographie et d'Ingénierie Moléculaire, et plus particulièrement cette thèse, s'inscrivent dans cette thématique du magnétisme moléculaire et participent aux préoccupations du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces concernant l'élaboration de matériaux aux propriétés physico-chimiques variées (fibres, alliages, semi-conducteurs...).

Dans les deux premières parties, nous présenterons les différents éléments de théorie nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des comportements magnétiques ainsi que les différentes stratégies suivies pour l'élaboration de matériaux magnétiques à base moléculaire.

La troisième partie exposera la première stratégie suivie, basée sur les propriétés de complexation de ligand macrocyclique calixarène. Nous présenterons la synthèse, la structure cristalline et les différentes mesures et modèles magnétiques de composés à base de *p*-tert-butylcalix[8]arène.

La quatrième partie sera dédiée à la seconde stratégie abordée, basée sur synthèse de nouveaux ligands de type base de Schiff tridentates. Nous détaillerons la caractérisation d'un complexe trinuécléaire à base de cuivre(II) ainsi que les études théoriques réalisées en collaboration avec Vincent Robert de l'ENS Lyon et les mesures RPE effectuées en collaboration avec l'équipe du Professeur Laurent Bonneviot de l'ENS Lyon.

Enfin la cinquième partie sera focalisée sur notre approche de synthèse utilisant le ligand bidente β -dicétone. La modulation des propriétés électroniques (chapitre 1) et stérique (chapitre 2) de ce ligand permettent de moduler la taille des clusters. Nous verrons comment à partir d'un cubane à base de nickel préformé, nous avons synthétisé un complexe heptanucléaire présentant le comportement de molécule-aimant. Dans le second chapitre, nous mettrons en évidence l'influence de l'encombrement stérique de divers dérivés d'un ligand β -dicétone sur la nucléarité de systèmes polynucléaires à base de lanthanides. Différentes

analyses spectroscopiques, en particulier de luminescence de complexes à base d'euporium ainsi que des mesures magnétiques ont été menées afin de caractériser au mieux ces complexes polymétalliques. En outre, le dopage local d'un cluster par un ion possédant des propriétés de luminescence a pu être mené à bien. Les mesures de luminescence ont été faites en une collaboration avec l'équipe du professeur Christian Reber de l'Université de Montréal.

Partie I

Le magnétisme : quelques rappels de théorie

Les matériaux magnétiques moléculaires sont « construits » par les chimistes à partir de molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leur structure un ou plusieurs électrons non appariés. Les propriétés qui nous intéressent découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre ces électrons. Dès lors, la compréhension du comportement magnétique d'un composé, moléculaire ou non, repose sur l'étude de ces interactions. Nous allons présenter les grands types d'interactions qui peuvent exister au sein de matériaux. Les différentes stratégies de synthèse mises en œuvre pour l'élaboration de matériaux magnétiques moléculaires seront exposées dans la partie suivante.

I.1 Approche classique du magnétisme

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique \vec{H} , il acquiert une aimantation \vec{M} qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température^{1,2,3}. Dans une certaine approximation (\vec{H} faible), cette aimantation acquise est proportionnelle au champ appliqué, la susceptibilité χ étant le facteur de proportionnalité magnétique telle que $\vec{M} = \chi\vec{H}$ où χ est la grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau et pour un système isotrope s'exprime par :

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

où M et H sont des grandeurs scalaires, H étant l'amplitude du champ appliqué et M l'aimantation mesurée. Les propriétés magnétiques des composés que nous avons étudiés seront discutées grâce à la valeur et au signe de la susceptibilité magnétique.

¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993

² C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1982, 30, 203

³ P.W. Atkins, *Chimie Physique*, DeBoeck Université, 2000, 670

Le système légal d'unités est le système international⁴, mais dans le domaine du magnétisme le système d'unités cgs-emu est fréquemment utilisé. Les différentes grandeurs s'exprimeront ainsi :

$$\begin{aligned}\chi & \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ H & \text{ Gauss (G)} \\ M & \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}\end{aligned}$$

I.1.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière^{5,6}. Il est dû à l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique. Ce dernier se comporte en effet comme un circuit électrique et induit un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué. Ceci est équivalent à la loi de Lenz. La contribution diamagnétique est donc négative et faible ($\chi^{Dia} \sim -10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). La valeur de cette dernière est une constante pour un système donné et peut être déterminée à l'aide des tables de Pascal^{7,8,9,10,11,12,13}. Généralement, elle est calculée par simple addition des contributions diamagnétiques (χ_i^{Dia}) des atomes, groupes d'atomes ou ions métalliques constituant le composé, en corrigeant éventuellement de facteurs (ε) tels que l'aromaticité ou la présence de liaisons multiples par exemple.

$$\chi^{Dia} = \sum_i n_i \chi_i^{Dia} + \sum \varepsilon$$

La valeur de la contribution diamagnétique peut également être déterminée avec une grande précision expérimentalement par la mesure des constituants non paramagnétiques du composé.

⁴ T.I. Quickenden, R.C. Marshall, *J. Chem. Ed.*, **1972**, 49, 114

⁵ L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, **1995**, 275

⁶ A. Michel, *Magnétisme Généralités*, Masson et Cie Editeurs, **1966**

⁷ W. E., *Theory and applications of Molecular Paramagnetism*, Eds. E.A., **1976**, 1835

⁸ A. Pacault, *Rev. Sci.*, **1948**, 86, 38

⁹ P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, **1910**, 19, 5

¹⁰ P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, **1912**, 25, 289

¹¹ P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, **1913**, 29, 218

¹² G. Foëx, C.J. Gorter, L.J. Smits, *Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson & Cie Eds., Tables de constantes et données numériques, Union Internationale de Chimie, Paris, **1957**, 7

¹³ R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1977**, E128

I.1.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est la propriété des ions ou molécules comportant des électrons non appariés, qui, de ce fait possèdent un moment magnétique de spin (S), éventuellement couplé à un moment magnétique orbital. On en trouve en grand nombre dans les métaux d et f , leurs ions et leurs complexes, mais également dans les molécules organiques telles que les radicaux libres.

La susceptibilité paramagnétique est positive et supérieure en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. En l'absence d'interaction entre les spins et de contribution orbitale, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

où C est la constante de Curie définie par :

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k}$$

Où g est le facteur gyromagnétique ($g \sim 2,0$ pour un électron libre), μ_B le magnéton de Bohr et k la constante de Boltzmann.

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. Ce comportement s'interprète de la manière suivante : en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à empêcher cet alignement (Figure I.1.b). A très basse température l'agitation thermique étant minimale, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué et l'aimantation est non nulle (Figure I.1.a):

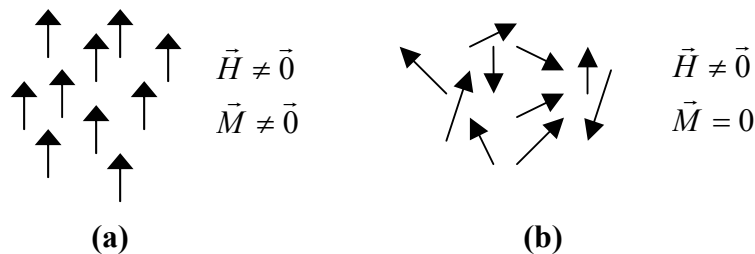


Figure I.1 : Orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique en présence d'un champ magnétique

- (a) à basse température
- (b) à haute température.

Une représentation graphique de la dépendance de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température pour un composé obéissant à la loi de Curie est une droite passant par l'origine (Figure I.2). La valeur de la pente de cette droite correspond à la constante de Curie. Les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent aussi par un produit χT constant.

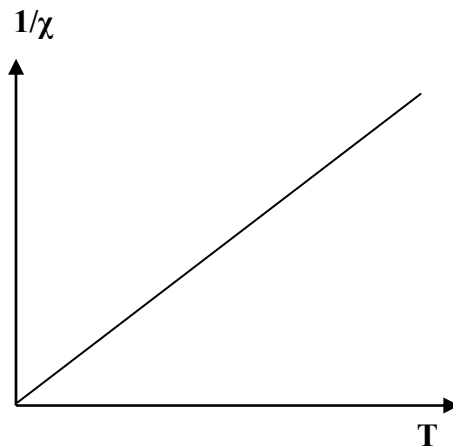


Figure I.2 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique répondant à la loi de Curie.

Bien entendu, lorsque l'on mesure les propriétés d'un matériau, la susceptibilité magnétique χ des composés qui est extraite est généralement la somme des deux contributions diamagnétiques et paramagnétiques telles que :

$$\chi = \chi^{Dia} + \chi^{Para}$$

χ^{Dia} et χ^{Para} sont respectivement les contributions diamagnétique et paramagnétique à la susceptibilité du composé. Pour les composés magnétiques étudiés, la grandeur intéressante est bien entendu la contribution paramagnétique. Aussi, toutes les mesures expérimentales présentées par la suite auront été préalablement corrigées de leur composante diamagnétique.

Généralement, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux. Ce sont ces interactions et leurs conséquences qui nous intéressent. La première conséquence est la variation thermique qui n'est plus décrite par une loi de Curie, mais par une loi de Curie-Weiss où T est remplacé par $T-\theta$:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

où θ est la constante de Weiss, exprimée en Kelvin, intrinsèque au matériau.

Une représentation graphique de la dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un composé obéissant à la loi de Curie-Weiss donne une droite ne passant pas par l'origine et coupant l'axe des températures en θ . La valeur, et surtout le signe de θ , donnent des informations sur la nature des interactions. Si θ est positif, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques, alors qu'une valeur négative implique des interactions antiferromagnétiques. Quand ces interactions deviennent assez fortes devant la température, un ordre magnétique à longue distance apparaît.

I.1.2.1 Le ferromagnétisme

Dans les cas du diamagnétisme et du paramagnétisme décrits précédemment, l'apparition d'une aimantation est due à la présence d'un champ magnétique externe. Dans ces deux cas, lorsque le champ magnétique externe est coupé, l'aimantation macroscopique disparaît. Certains matériaux présentent malgré tout, en dessous d'une certaine température, une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement peut être simplement décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction généré par des interactions dites alors ferromagnétiques (Figure I.3). Ces interactions se propagent à longue distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température dite de Curie T_C . Son aimantation, maximale à basse température, décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour $T = T_C$. Au dessus de T_C , il suit un comportement paramagnétique décrit par la loi de Curie-Weiss avec θ positif.

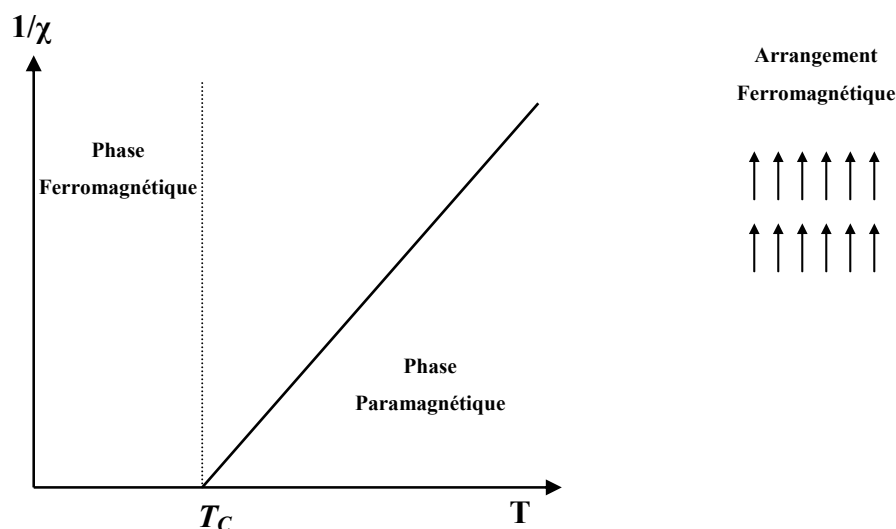


Figure I.3 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique.

I.1.2.2 L'antiferromagnétisme

Bien entendu, la nature des interactions entre les centres métalliques peut varier au sein du matériau en fonction de nombreux paramètres (ligands, géométries, lacunes...). L'alignement parallèle des spins n'est alors pas forcément assuré. Ainsi, les interactions dites antiferromagnétiques, les plus courantes, tendent à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèle les uns par rapport aux autres. Lorsque toutes les espèces impliquées dans ces interactions portent le même moment magnétique, aucune aimantation spontanée n'est alors observée. L'antiferromagnétisme se caractérise par une disparition des propriétés magnétiques du composé en dessous d'une certaine température appelée température de Néel, notée T_N . Au dessus cette température le composé suit alors également un comportement de type Curie-Weiss (Figure I.4) avec une valeur θ négative.

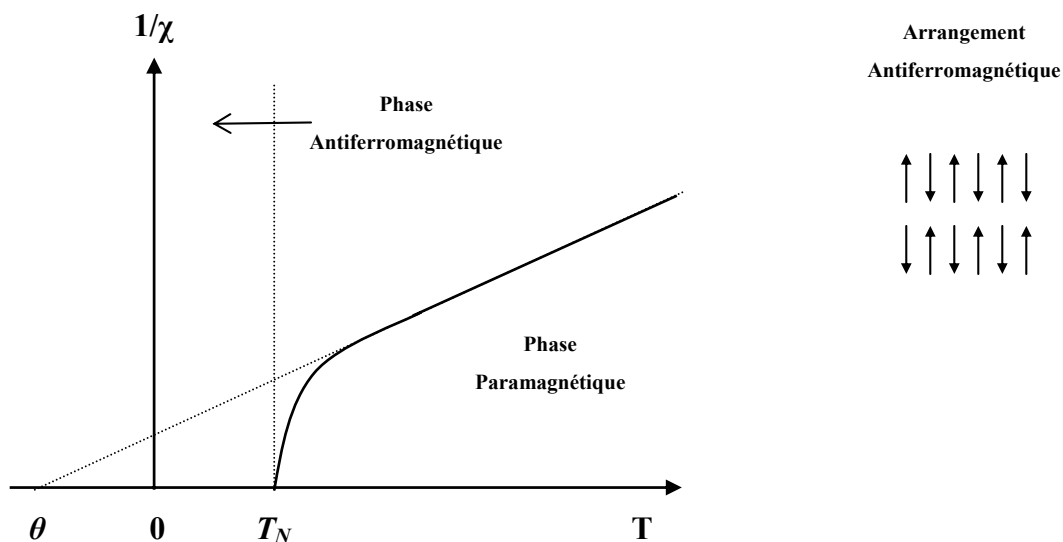


Figure I.4: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique.

I.1.2.3 Le ferrimagnétisme

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique T_C . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss (Figure I.5) avec θ négatif.

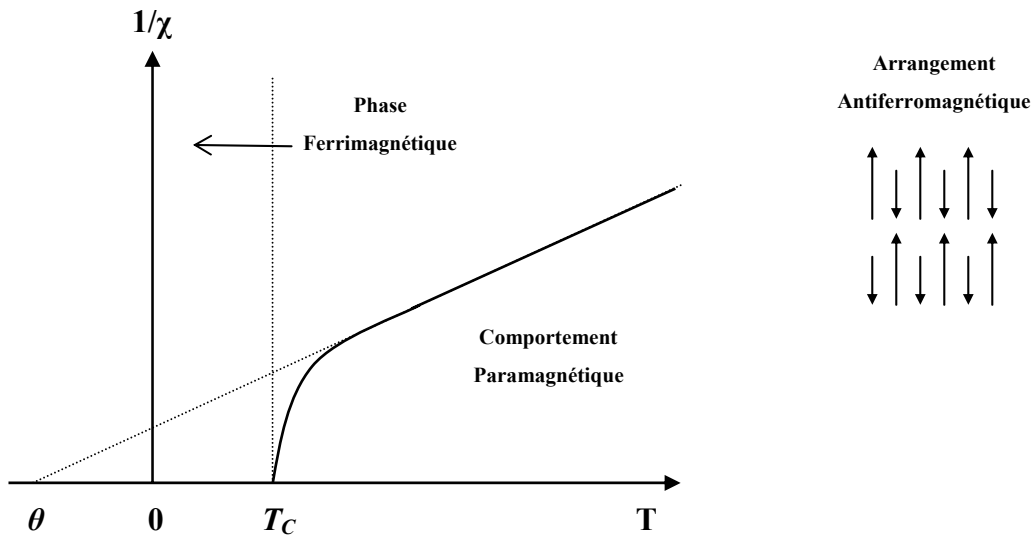
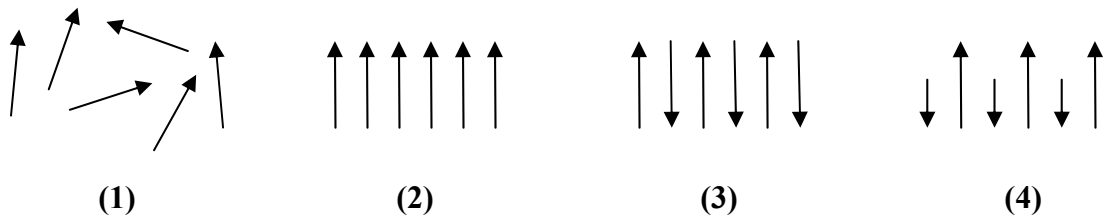


Figure I.5 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique.

Les différentes situations que nous venons de décrire se résument ainsi :



- (1) comportement paramagnétique : aucun ordre.
- (2) interactions de type ferromagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Curie : orientation parallèle des spins
- (3) interactions de type antiferromagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Néel : orientation antiparallèle des spins avec compensation de spin
- (4) interactions de type ferrimagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Curie : orientation antiparallèle des spins sans compensation de spin.

I.2 Approche quantique du magnétisme

I.2.1 Les interactions de Zeeman et d'échange (Heisenberg)

Dans la partie précédente, nous avons traité le magnétisme de façon classique et macroscopique. L'intérêt porté au magnétisme a nécessité de comprendre précisément comment et par quels mécanismes les différents sites magnétiques peuvent interagir. Ce type d'étude se situe à la frontière entre la chimie, la chimie quantique¹⁴ et la physique.

Les propriétés magnétiques de ces systèmes sont décrites par un Hamiltonien de spin. Celui-ci doit prendre en compte les interactions d'échange magnétique (Heisenberg) entre les spins ainsi que l'interaction de ces spins avec le champ magnétique appliqué (effet Zeeman). Pour un système isotrope, un Hamiltonien de spin \hat{H} doit être introduit pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques. Cet Hamiltonien \hat{H} se décrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{Ech}$$

L'Hamiltonien Zeeman se développe selon :

$$\hat{H}_{Zee} = \beta g \hat{S} \vec{H}$$

où β est le magnéton de Bohr et g le rapport gyromagnétique de l'électron libre. \hat{S} est l'opérateur du moment de spin tel que:

$$\hat{S} = \sum_I \hat{s}_i$$

avec \hat{s}_i les moments individuels de spin du système.

Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg^{15,16} selon l'Hamiltonien d'échange :

$$\hat{H}_{Ech} = -2J \hat{S}_A \hat{S}_B$$

Cet Hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres A et B de spins respectifs \hat{S}_A et \hat{S}_B . J est appelée constante de couplage ou encore constante d'échange et a donc la dimension d'une énergie. Son signe va nous renseigner sur le type d'interaction existant entre deux spins. D'après l'écriture de cet Hamiltonien, les interactions seront ferromagnétiques si $J > 0$ et antiferromagnétiques lorsque $J < 0$.

¹⁴ P. Anderson, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, **1963**, 25

¹⁵ W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1928**, *49*, 619

¹⁶ J.H. Van Vleck, *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Chap XII, Oxford Univ. Press, London and New York, **1932**

Cet Hamiltonien permet de déterminer les niveaux d'énergie en fonction du paramètre J et de calculer la variation de χ en fonction de la température. Il est important de noter que cet Hamiltonien est phénoménologique. Les interactions sont purement électrostatiques et correspondent uniquement à un couplage spin-spin qui en aucun cas ne correspond au mécanisme réel.

Cette notation n'est pas normalisée et peut varier d'un auteur à l'autre. Il faut donc être très prudent dans la comparaison de constantes de couplage. Il est également très important de préciser l'Hamiltonien utilisé.

Un exemple très courant pour illustrer les comportements magnétiques est l'étude d'un complexe dinucléaire à base de Cu^{II} (d^9)^{17,18,19,20}. Dans ce cas, les niveaux d'énergie des états $S = 0$ et $S = 1$ générés par le couplage de deux spins $1/2$ sont donnés par $E = JS(S + 1)$ et la susceptibilité s'exprime à l'aide de l'équation de Van Vleck :

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-\frac{2J}{kT})}$$

De manière fréquente dans le domaine du magnétisme moléculaire, le produit χT en fonction de la température est représenté car il offre un aperçu rapide de la nature des interactions. Tandis qu'une loi de Curie ($J = 0$) se traduit par un produit χT constant, l'existence d'interactions ferromagnétiques ($J > 0$) induit une croissance de χT alors que des interactions antiferromagnétiques ($J < 0$) induisent une décroissance de χT (Figure I.6) :

¹⁷ P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884

¹⁸ V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **15**, **1976**, 2107

¹⁹ O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 834

²⁰ F. Charlot, S. Jeanin, O. Kahn, L. Lucrece-Abaul, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1675

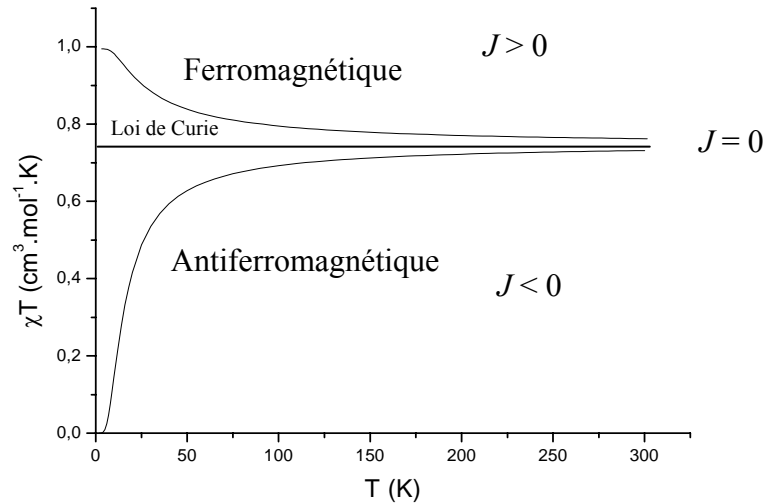


Figure I.6 : Variation du produit χT en fonction de la température pour deux spins 1/2 couplés.

Le cas étudié précédemment est un cas bien particulier, cependant les représentations des comportements magnétiques restent globalement les mêmes pour tous les systèmes. L'allure des courbes sur la Figure I.6 est donc caractéristique des interactions prédominantes au sein d'un matériau.

Dans le cas de l'étude générale de composés magnétiques possédant n centres paramagnétiques, l'Hamiltonien d'échange s'écrira²¹ :

$$\hat{H}_{Ech} = -2 \sum_{j>i=1}^n J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

avec J_{ij} constante d'échange entre les centres i et j de spin \hat{S}_i et \hat{S}_j . Dans ce cas l'équation de Van Vleck s'écrit :

$$\chi T = \frac{Ng^2 \beta^2}{k} \frac{\sum_{S_T} (\sum_{S_T} M_{S_T}^2) \exp\left(\frac{-E(S_T)}{kT}\right)}{\sum_{S_T} (2S_T + 1) \exp\left(\frac{-E(S_T)}{kT}\right)}$$

où S_T est le spin total de l'état considéré et $E(S_T)$ son énergie. Cette dernière équation sera utilisée pour la modélisation des comportements magnétiques des composés étudiés.

Il faudra alors déterminer les différents états de spins accessibles par le système considéré ainsi que les différentes interactions entre les centres paramagnétiques pour exprimer les différentes constantes de couplage. Bien entendu, plus le nombre de centres métalliques est grand, plus les calculs sont lourds à mener.

²¹ R.L. Carlin, *Magneto-chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1986**, 20

I.2.2 L'anisotropie : le Zero Field Splitting (ZFS)

Lorsque l'état fondamental possède une multiplicité de spin, supérieure à 2, le niveau fondamental peut se coupler avec les états excités grâce au couplage spin-orbite, ce qui provoque une levée de dégénérescence partielle de l'état fondamental en l'absence de champ magnétique. On parle alors de levée de dégénérescence en champ nul ou « zero field splitting » en anglais. Cette interaction est formalisée par l'Hamiltonien :

$$H_{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}) - E(S_x^2 - S_y^2)$$

où S_x , S_y et S_z sont les opérateurs de spin et S la valeur du spin de l'état fondamental. D et E sont respectivement les paramètres d'anisotropie axiale et rhombique qui peuvent être déterminés par mesures magnétiques ou par spectroscopie RPE.

I.2.3 Les interactions dipolaires

Ces interactions trouvent leur origine dans l'action du champ magnétique local créé par chaque moment magnétique individuel sur les autres moments magnétiques présents dans le système envisagé²². Elles dépendent de la distance R_{AB} entre les spins électroniques \hat{S}_A et \hat{S}_B , puisqu'elles varient en $1/R_{AB}^3$ mais également de leur orientation relative²³.

²² O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux, *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **1992**, 60

²³ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, INSTN-PUF Paris, **1968**

Partie II

Les matériaux magnétiques à base moléculaire : Avancées scientifiques

II.1 Introduction

Le magnétisme moléculaire, domaine interdisciplinaire, utilise les potentialités de la chimie moléculaire pour façonner et synthétiser une nouvelle classe de matériaux magnétiques. Ainsi de nouveaux aimants ont pu être obtenus à base de constituants purement organiques, organométalliques ou par les méthodes de la chimie de coordination contrairement aux aimants classiques qui sont généralement des métaux, des alliages ou des oxydes. Les complexes de métaux de transition ou de lanthanides, associés à des ligands judicieusement choisis sont des « briques moléculaires » particulièrement bien adaptées au façonnage de ces nouveaux matériaux magnétiques moléculaires. Leurs caractéristiques magnétiques dépendent en premier lieu de la nature de ces briques moléculaires, mais aussi de l'architecture du composé final et donc du choix du ligand. Ce dernier est un constituant primordial qui peut, dans certains cas, comme des ligands volumineux, isoler les agrégats les uns des autres, lier les centres métalliques entre eux, transmettre les interactions magnétiques, en contrôler le signe et l'intensité.

De manière générale, les matériaux magnétiques purement organiques sont plus rares que ceux issus de la chimie de coordination. Les premiers exemples sont issus des travaux de K. Itoh et H. Iwamura qui ont montré qu'un fort couplage ferromagnétique pouvait exister au sein de structures purement organiques à base de polycarbènes²⁴. Plus tard, M. Kinoshita a rapporté qu'un ordre ferromagnétique pouvait s'instaurer au sein de matériaux à base de radicaux organiques de type nitronyl nitroxyde²⁵. La plus haute température critique de Curie alors atteinte était de 1,4 K^{26,27}. L'augmentation de cette dernière jusqu'à 16 K a été possible

²⁴ I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4074

²⁵ M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 186, 401

²⁶ M. Okumura, K. Yamaguchi, M. Nakano, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 207, 1

grâce à l'utilisation de fullerènes²⁸. Des radicaux à base de soufre ont ensuite permis d'accroître cette température jusqu'à 35 K²⁹.

De plus hautes températures de Curie sont obtenues en utilisant une approche organométallique mixte, c'est-à-dire en assemblant des centres moléculaires inorganiques de type métallocènes et des radicaux organiques comme le tétracyanoéthylène (TCNE), bien connus pour ses propriétés de conducteurs électroniques. Cette approche, parfois nommée « composé à transfert de charge », a permis la synthèse du complexe $[V(\text{TCNE})_2]_0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, très instable à l'air présentant une température de Curie de l'ordre de 350 K^{30,31}. Cependant, l'utilisation des méthodes de la chimie de coordination a réellement permis le développement de cette thématique. La richesse de la chimie de coordination réside dans l'association de ligands organiques variés avec une multitude d'ions métalliques par des méthodes de chimie douce (en solution et à des températures modérées). Dès lors, le magnétisme moléculaire s'est rapidement enrichi de nouveaux matériaux. Ainsi, le chimiste peut moduler la synthèse au gré de son imagination, en développant de nouveaux ligands et en associant différents types de métaux. En effet, il existe un large panel d'ions métalliques avec divers nombres d'oxydation et diverses géométries (tétraédrique, octaédrique...). Dans ce type de matériaux, les porteurs des spins sont généralement des ions des métaux de transition, avec des spins pouvant varier de 1/2 à 5/2 et jusqu'à 7/2 pour les ions Terre-Rares. Le choix judicieux des métaux, des ligands et le contrôle des effets stériques et électroniques permet d'élaborer :

- des édifices polymétalliques présentant des architectures aux dimensionnalités variées (Figure II.1)
- des propriétés magnétiques contrôlées

²⁷ M. Kinoshita, P. Turek, M. Tumara, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakasawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 1225

²⁸ A. Lappas, K. Prassides, K. Vavekis, D. Arcon, R. Blinc, P. Cevc, A. Amato, R. Feyerherm, F.N. Gygax, A. Schenck, *Science*, **1995**, 267, 1799

²⁹ A.J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J.M. Rawson, C.I. Gregory, B.K. Tanner, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, F. Palacio, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2533

³⁰ J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science*, **1991**, 252, 1415

³¹ A.J. Epstein, J.S. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 233, 171

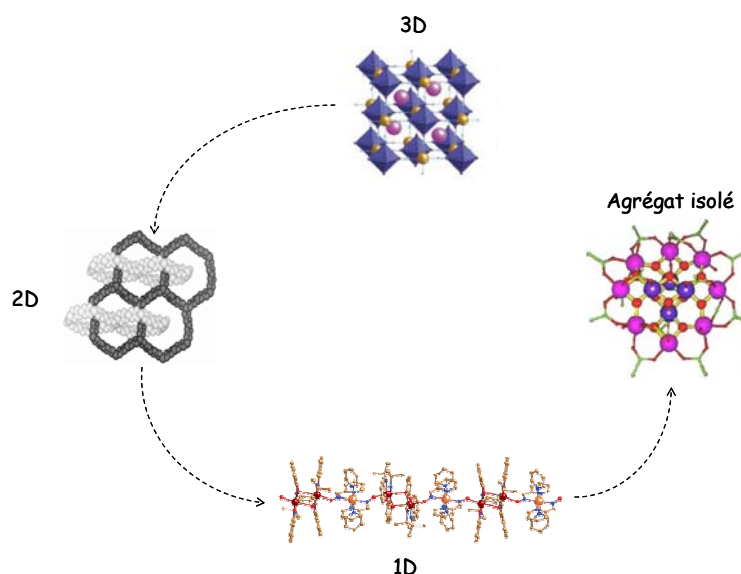


Figure II.1 : Nouveaux matériaux aux dimensionnalités variées allant du 3D à l'agrégat isolé.

Des ligands pontants sont utilisés à la fois pour coupler magnétiquement les ions métalliques entre eux et faciliter la construction d'édifices supramoléculaires. Comme nous l'avons illustré dans certains cas, les ligands pontants peuvent être aussi porteurs de spin (radicaux libres). Le choix des ligands est prépondérant pour contrôler la nature et l'amplitude des interactions magnétiques entre les ions métalliques. Ce point est crucial pour l'obtention de températures d'ordre élevées. Pour cela, différentes stratégies ont été suivies pour élaborer d'une part, des aimants moléculaires tridimensionnels de plus en plus performants et, d'autre part, pour réduire la taille des édifices jusqu'à l'obtention de molécules uniques se comportant comme des aimants : molécules-aimants ou en anglais « Single Molecule Magnets » (SMMs).

Nous présenterons dans les paragraphes suivants les principales stratégies suivies pour obtenir des matériaux magnétiques moléculaires basés sur la chimie de coordination et leur extension vers les matériaux multifonctionnels, combinant ou faisant interagir le magnétisme avec d'autres propriétés telles que la conduction électrique ou la commutation optique.

II.2 Les composés tridimensionnels : 3D

II.2.1 Les bleus de Prusse

Par analogie aux composés inorganiques dans lesquels les interactions magnétiques se développent dans les trois directions de l'espace, le bleu de Prusse compte parmi les premiers

complexes de coordination 3D ayant fait l'objet de caractérisations magnétiques³². Il est constitué de précurseurs moléculaires octaédriques de type $[B^{III}(CN)_6]^{3-}$ ($B = Cr, Mn, Fe$ et Co) capables de se combiner avec de ions paramagnétiques A^{II} ($A = Cu, Ni, Co, Fe, Mn...$) pour donner des réseaux 3D de formule générale $A_k[B^{III}(CN)_6].nH_2O$ (Figure II.2). Un des composés typiques est le $Fe^{III}_4 [Fe^{II}(CN)_6]_3.15H_2O$ dont la température de Curie est de 5,5 K. Ces composés ont une structure cubique à faces centrées et sont constitués d'hexacyanométallates $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ où des cations Fe^{III} sont localisés dans les interstices octaédriques. L'édifice final présente une architecture tridimensionnelle où alternent des ions Fe^{II} et Fe^{III} reliés par des ponts cyano CN^- selon le motif $Fe^{II}-C\equiv N-Fe^{III}$. Ces ponts CN^- servent également de médiateurs des interactions d'échange dans les trois directions, générant un ordre à longue distance et un comportement d'aimant.

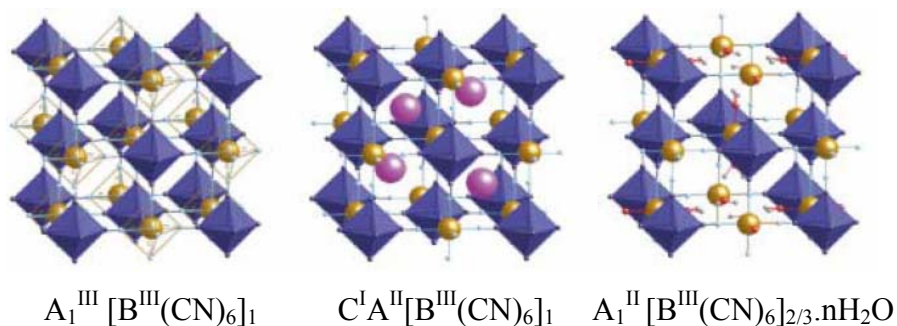


Figure II.2 : Structure schématique des analogues du bleu de Prusse.

Parmi les premières études, les résultats de Badel³³ ont conduit à un système ferrimagnétique $Cs^I Ni^{II} [Cr^{III}(CN)_6].2H_2O$ dont la température de Curie est de 90 K laissant entrevoir certaines applications³⁴. Par la suite, avec un choix judicieux des éléments A et B, suivant les interactions désirées, l'équipe de M. Verdaguer a isolé des systèmes présentant des températures de Curie de plus en plus élevées³⁵. Ainsi, l'un des premiers aimants moléculaires à la température ambiante, ($V[Cr(CN)_6]_{0,86}.2,8H_2O$ avec $T_c = 315 K$ ³⁶), a été obtenu grâce à l'utilisation de la brique moléculaire $[Cr(CN)_6]$. Actuellement les températures atteintes sont nettement supérieures, avec par exemple le composé $K_{0,058} V^{II}/V^{III} [Cr^{III}(CN)_6]_{0,79}.2,8H_2O$ dont $T_c = 372 K$ ³⁷.

³² A. Ludi, V. Güdel, *Struct. Bonding*, **1971**, 14, 1

³³ W. D. Griebler, D. Badel, *Z. Naturforsch*, **1982**, 87b, 832

³⁴ V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213

³⁵ T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554

³⁶ S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701

³⁷ Ø. Haltlevik, W.E. Bushmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 914

II.2.2 Les systèmes tridimensionnels et le photomagnétisme

La grande versatilité de la composition des analogues du bleu de Prusse a conduit à l'élaboration d'un grand nombre de dérivés et a permis d'étudier les propriétés magnétiques liées à la présence de transfert électronique. Ainsi, l'équipe K. Hashimoto a obtenu un composé ($K_{0,2}Co^{III}_{1,4}[Fe^{II,III}(CN)_6] \cdot 6,9H_2O$) qui sous irradiation à basse température avec un laser voit une augmentation de son aimantation et de sa température de Curie³⁸. L'explication d'un tel comportement est principalement liée à un transfert d'électron photoinduit et réversible de Fe^{II} vers le Co^{III} à travers le pont cyanure. Ainsi, les « paires » $Co^{III}-NC-Fe^{II}$ diamagnétiques sont transformées en « paires » $Co^{II}-NC-Fe^{III}$ mettant en jeu une interaction magnétique.

L'augmentation de l'aimantation et de la température d'ordre proviendrait simplement de l'augmentation du nombre de paires paramagnétiques en interaction dans le matériau. La clef de ce phénomène semble donc résider dans le nombre de ces paires diamagnétiques initiales au sein du réseau cristallin. Sous irradiation à la lumière rouge, la température critique passe de 16 à 19 K. Un tel contrôle des propriétés magnétiques par stimuli externe peut avoir de nombreuses applications dans le domaine des dispositifs photomagnétiques et de nombreux efforts sont actuellement portés sur cette commutation optique

II.3 Les composés bidimensionnels : 2D

Les composés 2D sont basés sur l'agencement en couches des liaisons métal ligand. Peu d'exemples illustrent ce type de composé et sont principalement formés de ligands oxalates et oxamates.

II.3.1 Les composés en nid d'abeilles

Dans la famille de composés $[A]^+[M'^{II}M^{III}(C_2O_4)_3]$, les principaux résultats ont été obtenus à partir de ligands oxalates. Ces complexes ont été isolés en associant des sels de M^{II} avec des précurseurs moléculaires $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$; $[A]^+$ étant un cation organique monovalent (des ions ammoniums ou phosphonium), $C_2O_4^{2-}$ le dianion oxalato, M et M' des ions métalliques. Les cations sont situés entre les couches anioniques hétérométalliques et assurent la neutralité de l'édifice³⁹. Des systèmes polymériques se forment, les ligands oxalato

³⁸ O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, *272*, 704

³⁹ S. Decurtins, H.W. Schmalle, R. Pellaux, P. Pellaux, P. Schneuwly, H. Hauser, *Inorg. Chem*, **1996**, *35*, 1541

pontants alors les centres métalliques pour créer un réseau moléculaire étendu. Dans chacune des couches, on a une alternance de sites métalliques de chiralité différente Λ ou Δ . Ainsi, la structure globale bidimensionnelle est achirale (Figure II.3) :

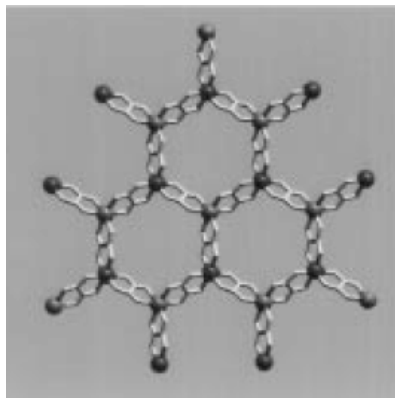


Figure II.3 : Association des chiralités Λ ou Δ donnant la structure en « nid d'abeille ».

Lorsque deux ions de chiralités différentes sont liés en alternance, des couches parallèles formées d'hexagones (architecture en nid d'abeille) viennent construire un réseau 2D. La première structure bidimensionnelle de ce type est le composé $[\text{NBu}_4][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ et $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$. Le réseau anionique est constitué de ponts oxalate à base de Mn^{II} et Cr^{III} où viennent s'intercaler, entre les couches, des cations NBu_4^+ . S. Decurtins^{40,41,42} a étendu cette famille de composés avec $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}^{\text{III}}$ ou Fe^{III} et de $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{\text{II}}$ ou Fe^{II} .

La configuration des ions métalliques et la nature du cation influencent les propriétés magnétiques. Alors que la nature de l'ion Mn^{II} peut grandement varier ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni et Cu), le précurseur utilisé est souvent le même $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$ et Fe . Lorsque $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$, les interactions de type ferromagnétiques $\text{Cr}^{\text{III}}\text{---}\text{M}^{\text{II}}$ ont été observées pour des matériaux présentant des transitions vers un ordre magnétique à des températures allant de 6 à 14 K⁴³. A l'opposé, lorsque le précurseur utilisé est $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, les interactions $\text{Fe}^{\text{III}}\text{---}\text{M}^{\text{II}}$ sont

⁴⁰ S. Decurtins, H.W. Schmalte, H.R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P.Gütlich, A. Hauser, *Inorganica Chimica Acta*, **1994**, 216, 65

⁴¹ S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, *New J. Chem.*, **1998**, 117

⁴² S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, H. Hauser, M.E. Von Arx, P. Fischer, *Synthetic Metals*, **1997**, 85, 1689

⁴³ H. Tamaki, K. Zhong, Z.J. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6974

antiferromagnétiques. Ces composés sont des ferriaimants aux températures de Curie de 43 K pour $M^{II} = Fe^{II}$ et 28 K pour $M^{II} = Ni^{II}$ ⁴⁴.

D'autres stratégies ont été suivies pour l'élaboration de systèmes bidimensionnels. Notons l'utilisation de ligands de type azide, dicyanamide, pyrazine... parfois associés à un second type de ligand pour empêcher la croissance le long de la troisième direction. A titre d'exemple, pour le composé $[Mn(4-acpy)(N_3)_2]_n$, avec 4-acpy = 4-acétylpyridine et N_3 le ligand azide, une température d'ordre est observée à 28 K⁴⁵, alors que le composé $[Cr(NCCN)_2]_2$ présente une température d'ordre de 47 K⁴⁶.

II.3.2 Les composés bidimensionnels : multifonctionnalité

La présence de contre-cations entre les couches 2D magnétiques à base d'oxalates a également été exploitée pour élaborer des matériaux multifonctionnels. Les principaux efforts ont été portés sur la combinaison et la synergie entre le magnétisme et la conduction électronique. Ainsi, les composés 2D offrent la possibilité de combiner deux sous réseaux distincts au sein d'un même matériau, où chacun apporte sa propre propriété physique pouvant interagir avec celle du sous réseau voisin. Les complexes hétérométalliques, à base d'oxalates, sont bien adaptés pour réaliser ces systèmes en insérant, par exemple, des cations conducteurs tels que le BEDT-TTF à la place des cations organiques électroniquement « inactifs »^{47,48}. Le matériau hybride élaboré possède donc des propriétés magnétiques et conductrices. L'équipe de E. Coronado a réalisé ce travail par électrocristallisation dans une solution contenant un complexe tri-oxalate à base de Cr^{III} et d'ion Mn^{II} en suspension avec du BEDT-TTF pour conduire au complexe $[BEDT-TTF]_3[MnCr(C_2O_4)_3]$ ⁴⁹. La structure est construite à partir de couches de cations BEDT-TTF alternées avec des couches en « nid d'abeille » bimétalliques à base d'anions oxalato : $[MnCr(C_2O_4)_3]^-$ (Figure II.4). Ce composé combine de manière non coopérative ordre ferromagnétique en dessous de $T_c = 5,5$ K et une conduction métallique qui atteint une valeur de 250 S.cm^{-1} à température ambiante.

⁴⁴ P. Rabu, M. Drillon, *Adv. Eng. Mat.*, **2005**, 5, 189

⁴⁵ A. Escuer, R. Vicente, M.A.S. Goher; F.A. Mautner, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3440

⁴⁶ J.L. Manson, C.R. Kmety, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2552

⁴⁷ M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12209

⁴⁸ E. Coronado, J.R. Galá-Mascarós, C.J. Gómez-García, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 334, 679

⁴⁹ E. Coronado, J.R. Galá-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447

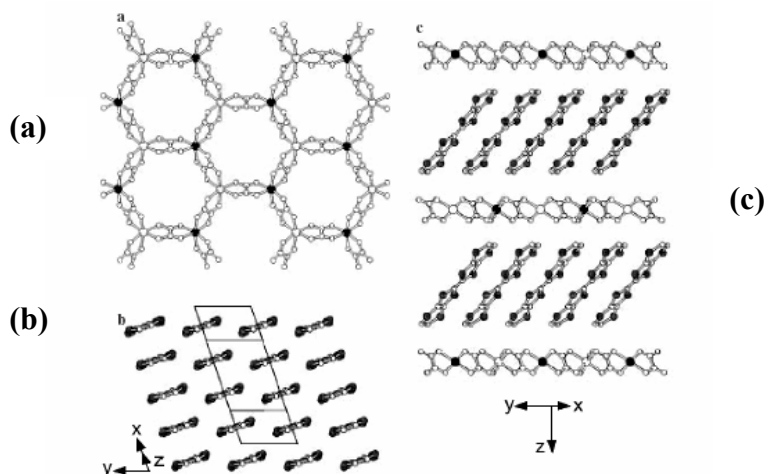


Figure II.4 : Structure du complexe $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

(a) : les couches à base d'oxalates.

(b) : les couches de BEDT TTF.

(c) : la structure hybride organique/inorganique.

Ce domaine doit relever de nombreux défis pour non seulement combiner des aimants à haute température et une conduction électrique métallique, mais aussi pour faire interagir ces deux propriétés au sein du matériau hybride de façon coopérative.

II.4 Les composés monodimensionnels : 1D

Les systèmes de basse dimensionnalité ont depuis longtemps intéressé chimistes et physiciens. De nombreuses stratégies ont vu le jour pour élaborer de nouvelles « macromolécules » monodimensionnelles et en contrôler les interactions magnétiques à la fois intr chaîne mais aussi inter chaîne. En effet, de tels systèmes ne peuvent pas présenter d'ordre magnétique à longue distance autrement qu'en générant des interactions inter chaînes.

II.4.1 Les chaînes homométalliques

Le cas le plus simple de système 1D est celui de chaînes homométalliques dans lesquelles des porteurs de spin sont régulièrement espacés. Ainsi, un seul type d'interaction se propage le long de la chaîne : ferromagnétique ou antiferromagnétique. Par exemple, dans le composé $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, un fort couplage antiferromagnétique est observé donnant un état fondamental non magnétique. Aucun ordre magnétique n'est alors envisageable. Par contre, dans le cas du composé $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, un couplage Cu---Cu ferromagnétique est observé le long de chacune des chaînes. Cependant les chaînes ont tendance à s'orienter de manière antiferromagnétique entre elles donnant lieu à un état fondamental de spin nul.

A ceci, s'ajoutent les travaux de F. Haldane^{50,51} qui ont démontré que les chaînes homométalliques constituées de spins demi-entiers couplés antiferromagnétiquement donnent lieu à un spectre d'énergie continu ce qui se traduit par une susceptibilité qui tend vers une valeur finie à basse température. Quant aux chaînes constituées de spins entiers, elles présentent un écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité. La présence de cette différence énergétique se traduit par une susceptibilité magnétique tendant vers zéro à basse température. De nombreuses études physiques sur les chaînes de Ni^{II} et Mn^{II} ont été alors menées conduisant à leur essor d'un point de vue chimique.

Cependant, si l'on veut générer un état magnétique au sein d'une chaîne homométallique, une autre stratégie consiste à alterner la nature des interactions en variant le pont entre les ions métalliques adjacents. Ceci est parfaitement illustré par les chaînes à base du ligand azide N₃^{52,53}. En effet, lorsque ce dernier est coordiné en mode 1,1, les interactions sont ferromagnétiques et à l'inverse, en mode 1,3, elles sont antiferromagnétiques (Figure II.5). De nombreuses chaînes avec différentes alternances de coordination du pont N₃ ont vu le jour^{54,55,56}.

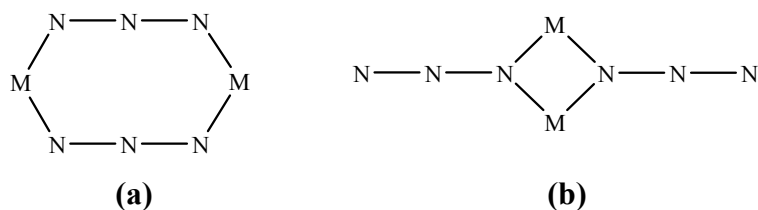


Figure II.5 : Modes de coordination des ponts azides.

(a) mode 1,3

(b) mode 1,1

⁵⁰ F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 1153

⁵¹ M. Yamashita, T. Ishii, H. Matsuzaka, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 347

⁵² C. Aronica, E. Jeanneau, H. El Moll, D. Luneau, B. Gillon, A. Goujon, A. Cousson, M.A. Carvajal, V. Robert, *Chem. A Eur. J.* **2007**, 13, 3666

⁵³ M.A. Carvajal, C. Aronica, D. Luneau, V. Robert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 28, 4434

⁵⁴ J. Ribas, A. Escuer, M. Montfort, R. Vincente, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193, 1027

⁵⁵ M. Julve, F. Lloret, J. Faus, G. de Mumo, M. Verdager, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1046

⁵⁶ R. Vincente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1726

II.4.2 Les chaînes hétérométalliques

Pour obtenir des chaînes possédant un état fondamental non nul, outre le ferromagnétisme, O. Kahn a proposé et développé une autre stratégie basée sur le ferrimagnétisme⁵⁷. Les chaînes sont formées en alternant deux ions métalliques de nature et de spin différents. Les moments magnétiques vont s'orienter de manière antiparallèle sans compensation de spin conduisant à un moment résultant non nul. Bien entendu, l'écart entre les valeurs des spins des ions métalliques doit être important afin de favoriser le plus grand moment magnétique résultant. Ainsi, une nouvelle classe de composés de coordination, construits à partir d'un précurseur dissymétrique, le dithioxalate (dto), dans les systèmes bimétalliques M(dto)Mn (avec M = Cu, Ni, Pd, Pt)^{58,59}, a pu être isolée. Le dérivé Cu^{II} (S=1/2)-Mn^{II} (S=5/2), MnCu(dto), est la première chaîne ferrimagnétique rapportée⁶⁰ (Figure II.6).

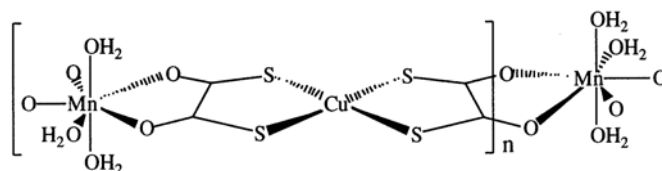


Figure II.6 : La chaîne ferrimagnétique MnCu(dto).

Ce ferrimagnétisme unidimensionnel intrachaîne donne naissance (à T = 0 K) à un état fondamental avec un spin infini. Avec un tel spin, il suffit cependant, à basse température, d'une très faible interaction entre les chaînes pour provoquer un couplage antiferromagnétique entre elles et conduire à un état fondamental diamagnétique. L'interaction dépend donc de la structure électronique des métaux, des ligands et de leur position relative. De nombreuses études à ce sujet ont été menées par M. Verdaguer et O. Kahn sur des ligands bis-bidentes tels que les oxalates, les oxamates et les oxamides⁶¹ (Figure II.7) afin de contrôler l'intensité du couplage ferrimagnétique.

⁵⁷ O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 834

⁵⁸ A. Gleizes, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7373

⁵⁹ A. Gleizes, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 105, 3727

⁶⁰ M. Verdaguer, A. Gleizes, J.P. Renard, J. Seiden, *Physical Review B*, **1984**, 29, 5144

⁶¹ M. Verdaguer, O. Kahn, M. Julve, A. Gleizes, *Nouveau Journal de Chimie*, **1985**, 9, 325

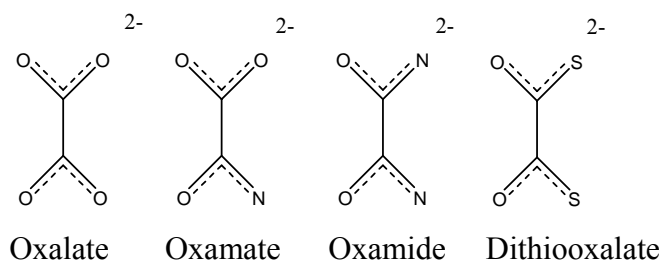


Figure II.7 : Ligands organiques bisbidentes de la famille du ligand oxalato.

Un autre aspect fondamental de cette approche est le contrôle des interactions interchaînes afin de prévenir le diamagnétisme résultant. Pour cela, d'autres ligands pontants analogues (Figure II.8) ont été utilisés toujours avec l'ion Cu^{II} :

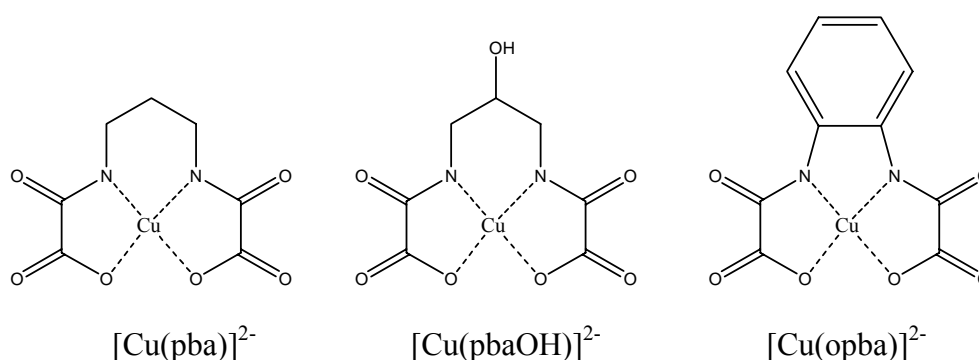


Figure II.8 : Briques moléculaires analogues des oxalates.

Ainsi, Y. Pei et ses collaborateurs sont partis du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pba})]^{2-}$ (pba = 1,3 propylène-bis-oxamato) pour obtenir la chaîne ferrimagnétique^{62,63} $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}]_n$. Cependant les résultats obtenus en utilisant le ligand pbaOH (pbaOH = 2-hydroxy-1,3-propylènebis(oxamate)) et pba diffèrent grandement. Dans les deux cas, les systèmes forment des chaînes hétérométalliques alternées ferrimagnétiques. Les propriétés magnétiques des deux composés sont alors quasiment identiques ne différant qu'en dessous de 20 K. L'origine de cette différence peut être comprise, d'un point de vue cristallographique, par la position relative des chaînes le long de l'une des directions du réseau cristallin. Dans le cas du dérivé pba, les chaînes s'empilent les unes sous les autres (Figure II.9.a) tandis que cet empilement présente un léger décalage dans le cas de dérivé pbaOH (Figure II.9.b). Ce décalage génère des interactions interchaînes différentes (Figure II.9).

⁶² Y. Pei, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3143

⁶³ Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 138

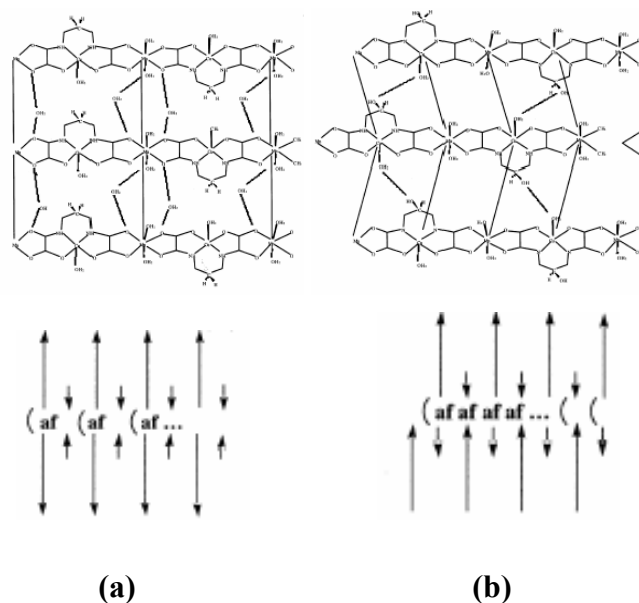


Figure II.9 : Interactions intrachânes
(a) $\text{MnCu(pba)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(b) $\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3$

De par la disposition des chaînes ferrimagnétiques entre elles, le composé $[\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3]_n$ présente un ordre antiferromagnétique⁶⁴ à basse température ($T_c = 4,6 \text{ K}$) alors que le composé $[\text{MnCu(pba)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ s'ordonne de manière ferromagnétique en dessous de $2,2 \text{ K}$ ⁶⁵. Cette étude illustre clairement l'importance des interactions interchaînes. L'augmentation de façon substantielle de la température de Curie passe par le développement de nouveaux matériaux présentant des interactions fortes dans les trois dimensions.

Une étude thermique du composé $[\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3]_n$ a permis d'éliminer de façon sélective une molécule d'eau du système. L'examen de la structure de $[\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3]_n$ laisse penser que la séparation entre les chaînes est partiellement contrôlée par une molécule d'eau en position apicale. Cette déshydratation entraîne le rapprochement des chaînes et augmente ainsi les interactions interchaînes. La température de transition est ainsi accrue : $T_c = 30 \text{ K}$.

⁶⁴ O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782

⁶⁵ D. Gatteschi, O. Guillou, C ; Zanchini, R. Sessoli, O. Kahn., M. Verdaguer, Y. Pei, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 287

II.4.3 Les composés à transfert de charge

Nous avons déjà abordé brièvement ce type de composés avec l'élaboration de $[\text{V}(\text{TCNE})_2] \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)^{30,31}$. Cette approche repose sur le second principe d'échange de McConnell et Breslow⁶⁶. Celui-ci prévoit la possibilité d'interactions intermoléculaires entre des densités de spin négatives (anions accepteurs) et positives (cations donneurs). On considère un complexe à transfert de charge formé de chaînes alternées constituées d'anions accepteurs A^- et de cations donneurs D^+ . Si une des molécules neutres A ou D a un état triplet fondamental, le transfert de charge intermoléculaire qui mène de l'état neutre AD à l'état ionique A^-D^+ peut conduire à un couplage ferromagnétique des spins de la paire A^-D^+ .

Sur la base de cette idée, le groupe de J.S. Miller a obtenu un grand nombre de complexes à transfert de charge où s'empilent des paires donneurs-accepteurs. Les donneurs d'électrons sont des complexes organométalliques $[\text{M}(\text{Cp}^*)_2]$ où Cp^* est le pentaméthylcyclopentadiène et les métaux M sont Fe^{II} , Cr^{II} ou Mn^{II} . Les accepteurs sont des radicaux organiques tels que le tétracyanoquinone (TCNQ) ou le tétracyanoéthylène (TCNE) (Figure II.10).

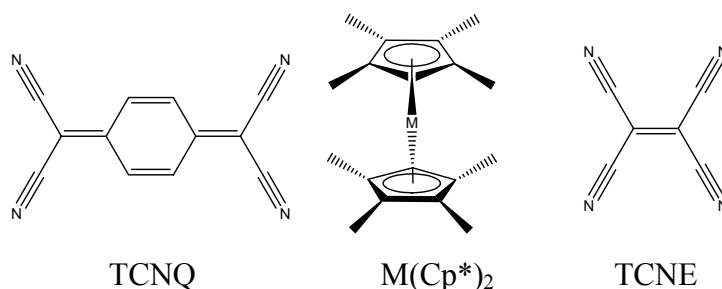


Figure II.10 : Molécules utilisées dans les composés à transfert de charge.

Le principal composé de cette série, $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$, est historiquement le premier à présenter une transition vers un état ordonné avec une température de Curie de 4,8 K^{67,68}. La structure cristalline observée montre des chaînes alternées de $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]^+$ et de $[\text{TCNE}]^-$ avec un couplage ferromagnétique de l'ordre de 26 cm^{-1} . Ce résultat a initié de nombreuses autres études sur les complexes à transfert de charge en tant qu'aimant moléculaire. Ainsi $[\text{Mn}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$ et $[\text{Mn}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ présentent des températures de transition ferromagnétique respectivement de 6,2 K⁶⁹ et 8,8 K⁷⁰. Pour un composé avec

⁶⁶ H.M. McConnell, *Proc. RA. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **1967**, 11, 144

⁶⁷ J.S. Miller, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3850

⁶⁸ J.S. Miller, A.J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 201

⁶⁹ W.E. Broderick, J.A. Thompson, E.P. Day, B.M. Hoffman, *Science*, **1990**, 249, 401

une structure où des chaînes de $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ (où TPP tétraphénylporphyrine) sont pontées par des radicaux anions $[\text{TCNE}]^-$, la température maximale de 18 K^{71,72} est atteinte (Figure II.11).

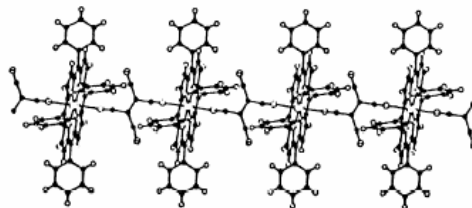


Figure II.11 : Structure moléculaire de la chaîne $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+ [\text{TCNE}]^-$.

Enfin, l'un des composés à transfert de charge le plus intéressant est un aimant obtenu par le groupe de J.S. Miller à base de vanadium : $[\text{V}(\text{TCNE})_2] \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ dont la température de Curie est de l'ordre de 350 K^{30,31}. Cette dernière est une estimation puisque ce composé, sous forme d'une poudre noire totalement amorphe, est très instable à l'air libre. Pour cette raison, aucune structure cristalline n'a été obtenue à ce jour.

La variation de la composition de cette famille a permis de moduler la température d'ordre. Ainsi, les composés $[\text{V}(\text{TCNE})_{1,5}] \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ et $[\text{V}(\text{TCNE})_2] \cdot 0,5\text{THF}$ ont des températures de Curie respectivement de 138 K⁷³ et 205 K⁷⁴. De même, les dérivés $[\text{M}(\text{TCNE})_2] \cdot x(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ avec $\text{M} = \text{Mn}$ ou Fe présentent un ordre magnétique pour des températures T_c égales à 97 K avec le fer et à 75 K avec le manganèse⁷⁵.

II.4.4 Chaînes à base de radicaux nitronyl-nitroxyde

Une autre approche consiste à allier à la fois des porteurs de spin organiques et inorganiques au sein d'un même matériau. Cette approche passe par l'utilisation de radicaux libres en tant que ligands pontants au sein de complexes polymétalliques.

L'utilisation de radicaux libres comme ligands pontants favorise des interactions magnétiques très fortes grâce à la liaison directe métal-radical⁷⁶. Les radicaux libres les plus

⁷⁰ G.T. Yee, J.M. Martinez, D.A. Dixon, R.S. McLean, D.M. Groski, R.B. Flippen, K. S. Narayan, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 309

⁷¹ J.S. Miller, J.C. Calabrese, R. S. Mclean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 498

⁷² J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chemistry in Britain*, **1994**, 477

⁷³ P. Zhou, B.G. Morin, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 1325

⁷⁴ P. Zhou, S.M. Long, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Phys. Lett. A*, **1993**, 181, 71

⁷⁵ J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gülich, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 657

⁷⁶ P.M. Lahti, *Magnetic Properties of organic materials*, New York : Marcel Dekker, **1999**

utilisés sont les radicaux nitronyl-nitroxyde (Figure II.12). Leur grande stabilité a facilité et développé leur utilisation. Des calculs théoriques et des études par neutrons polarisés ont montré que l'électron non apparié est délocalisé de façon égale sur les deux groupements NO. Le premier aimant a ainsi été synthétisé à la fin des années 80. Il présente une structure de type chaîne avec une température de Curie inférieure à 10 K^{77,78}. Cette faible température est due à la dimension du système.

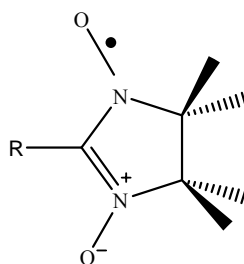


Figure II.12 : Radicaux nitronyl-nitroxyde substitués par un groupement R.

Ces résultats ont démontré que les radicaux sont très efficaces pour la conception de matériaux à base moléculaire. Il est devenu rapidement évident qu'une température de Curie plus élevée passe par un système de plus haute dimension. Une première idée a été l'utilisation de polyradicaux⁷⁹ et la seconde a été d'augmenter le nombre de radicaux autour de chaque ion métallique. Cette dernière approche, développée par D. Luneau et P. Rey, a conduit à l'obtention de nombreux complexes à base de métaux de transition ou de Terres-Rares^{80,81}. Ils constituent des briques permettant la construction d'édifices étendus. Plusieurs chaînes à base de manganèse(II) ont pu être caractérisées avec des températures de Curie inférieures à 5 K⁸². Le meilleur résultat est l'obtention de structures de type « nid d'abeilles » à base de manganèse(II) (Figure II.13) et de radicaux avec des températures de Curie de 55 K ont également été synthétisés^{83,84}. Cette approche a été énormément développée dans les années 1990 mais semble actuellement s'essouffler par rapport à d'autres voies de synthèse décrites dans la suite de ce manuscrit.

⁷⁷ A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 392

⁷⁸ A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 2191

⁷⁹ K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1803

⁸⁰ K. Fegy, N. Sanz, D. Luneau, E. Belorisky, P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4518

⁸¹ C. Lescop, D. Luneau, E. Belorisky, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5472

⁸² K. Fegy, D. Luneau, E. Belorisky, M. Novac, J.L. Tholence, C. Paulsen, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4524

⁸³ K. Fegy, D. Luneau, T. Ohm, M. C. Paulsen, P. Rey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1270

⁸⁴ D. Luneau, P. Rey, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 2591

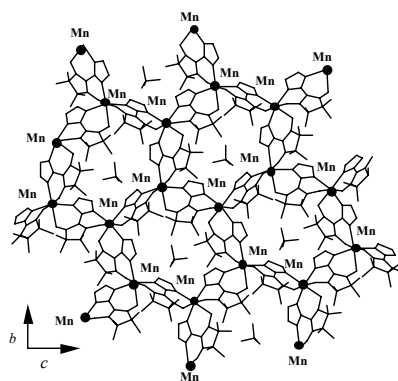


Figure II.13 : Représentation de la structure en nid d'abeille.

II.4.5 Les chaînes-aimants : « Single-Chain Magnet » (SCM)

Nous avons vu que dans le cas des chaînes ferrimagnétiques, les interactions interchaînes étaient prépondérantes à l'établissement d'un ordre tridimensionnel. Dans le cas d'utilisation d'ions métalliques fortement anisotropes (Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{III} ...), l'absence d'interactions interchaînes a au contraire permis l'observation d'un comportement de type aimant pour une chaîne. Ces systèmes unidimensionnels, nommés chaînes-aimants ou « Single-Chain Magnets » (SCMs), présentent une bistabilité qui leur confère un effet mémoire. Cela se traduit par l'observation d'une hystérésis en dessous d'une température dite de blocage⁸⁵. Cette bistabilité, résultant non pas d'un ordre tridimensionnel mais de la présence d'anisotropie, au sein de la chaîne, possède une certaine durée de vie. Ainsi, l'aimantation acquise a tendance à relaxer. La relaxation est d'autant plus lente que la température diminue. Dès lors de nombreux efforts sont réalisés pour diminuer cette relaxation.

L'exemple typique et le premier en date d'une telle chaîne-aimant a été décrit par A. Caneschi. De formule $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$ (avec hfac = hexafluoroacétylacétonate et NITPhOMe = 4'-methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazole-1-oxyl-3-oxyl), l'unité $\text{Co}(\text{hfac})_2$ et le radical NITPhOMe alternent le long d'une chaîne en forme d'hélice⁸⁶. L'arrangement antiferromagnétique des spins de différentes valeurs conduit à une non compensation des moments magnétiques de spin le long de la chaîne. L'anisotropie apportée par l'ion Co^{II} à cette chaîne « ferrimagnétique » se traduit par l'obtention d'une chaîne très

⁸⁵ R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12837.

⁸⁶ A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 1760

anisotrope présentant une bistabilité en dessous de 50 K. Depuis de nombreuses équipes se sont penchées sur ces systèmes afin d'en accroître les potentialités.

II.4.5.1 Les chaînes-aimants homométalliques

II.4.5.1.1 Chaînes à base d'ion Co^{II} et de ponts azides

Il existe très peu d'exemples de chaînes homométalliques. En 2003, S. Gao et son équipe ont décrit une chaîne à base de cobalt(II) et de ponts azides $[\text{Co}(2,2'\text{-bithiazoline})(\text{N}_3)_2]$ qui présente une relaxation lente de l'aimantation⁸⁷. Trois ions cobalt(II) indépendants avec trois environnements octaédriques différents donnent naissance à une chaîne hélicoïdale. Les études du comportement magnétique ont montré que les ions Co^{II} sont en interactions ferromagnétiques.

II.4.5.1.2 Chaînes à base de clusters

G. Christou a décrit récemment deux composés à valence mixte $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$: $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{O}_2\text{Me})_5(\text{H}_2\text{O})]_n$ et $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_9(\text{H}_2\text{O})]_n$. Ces derniers présentent un arrangement supramoléculaire à une dimension et un comportement de chaîne-aimant⁸⁸. Les deux complexes possèdent un unique cœur $[\text{Mn}_7\text{O}_8]^{9+}$ comprenant trois ions Mn^{III} et quatre ions Mn^{IV} pontés par un groupement $[\text{PhSeO}_2]^-$. Ces clusters heptanucléaires s'organisent en chaîne grâce à de fortes interactions interclusters Se...O. Les mesures magnétiques établissent un état fondamental de spin $S = 2$ pour les unités Mn_7 . La relaxation lente de l'aimantation a été confirmée par une courbe d'hystérésis en dessous de 4 K. Des mesures complémentaires ont permis de conclure que les interactions intra et interchaînes sont respectivement de nature ferromagnétique et antiferromagnétique.

D'autre part, R. Clérac a également décrit une famille de doubles chaînes constituées d'unités $[\text{Mn}_4]$ à valence mixte $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ ($[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ avec $\text{Hhmp} = 2\text{-hydroxyméthylpyridine}$) qui sont des SMMs couplés antiferromagnétiquement : pontés par un groupement azide N_3 et forment ainsi des chaînes⁸⁹. Le comportement de chaîne-aimant de ces systèmes provient de la forte anisotropie des

⁸⁷ T. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13976

⁸⁸ N.E. Chakov, W. Wernsdorfer, K.A. Abboub, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, *42*, 5919

⁸⁹ A.M. Ayuk.; V. Mereacre, I.J. Hewitt, R. Clerac, L.Lecren, C.E. Anson, A.K. Powell, *J. Mat. Chem.*, **2006**, *16*, 2579

constituants mais également du fait que les entités $[\text{Mn}_4]$ isolées présentent une relaxation lente de l'aimantation (voir SMMs). Ceci impliquait que des clusters isolés possédant intrinsèquement les propriétés d'aimants pouvaient être associés entre eux pour élaborer de nouvelles SCMs^{90,91}.

II.4.5.2 Les chaînes-aimants hétérométalliques

II.4.5.2.1 Chaîne $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$

L'équipe de H. Miyasaka a obtenu en 2002 les premiers exemples de chaînes à base d'unités anisotropes de manganèse(III) et de nickel(II) couplées de façon ferromagnétique⁹². Ces chaînes sont construites à partir de complexes associant deux ions Mn^{III} et un ligand bidentate comme par exemple : salen (salicylaldéhyde éthylènediimine). Ces complexes sont ensuite connectés entre eux par des ions nickel dont la sphère de coordination est complétée par des molécules de pyridine. L'unité de la chaîne est alors $\text{Mn-ON-Ni-NO-Mn-O}_2$ (Figure II.14). Les chaînes sont magnétiquement isolées les unes des autres, au sein de la structure cristalline, par des contre-anions inorganiques. R. Clérac et W. Wernsdorfer ont étudié les propriétés de cette chaîne originale et ont pu observer que l'unité de base Ni-Mn répétée possédait les propriétés d'une molécule-aimant (ou en anglais Single Molecule Magnet)⁹³.

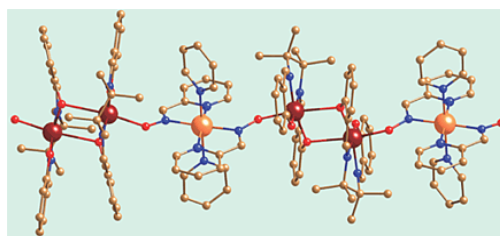


Figure II.14 : SCM à base de l'unité $\text{Mn-ON-Ni-NO-Mn-O}_2$.

II.4.5.2.2 Chaîne ferrimagnétique $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$

En 2004, E. Pardo et son équipe ont rapporté une chaîne aimant bimétallique à base de Co^{II} et Cu^{II} : $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(2,4,6\text{-tmpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $(2,4,6\text{-tmpa} = N\text{-}2,4,6\text{-}$

⁹⁰ O. Roubeau, L. Lecren, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, R. Clérac, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 314

⁹¹ H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 2801

⁹² H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 11, 1592

⁹³ C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 132408.

triméthylphényloxamate)⁹⁴. Ce composé linéaire est formé par un pont oxamate reliant les ions Co^{II} et Cu^{II} . Les unités cuivre(II)-oxamate (Figure II.8) jouent le rôle de ligand bidentate à travers l'oxygène *cis* du groupement carbonyle vers les unités diaquacobalt(II). Depuis ce travail initiateur, seulement deux autres exemples de chaînes avec un arrangement ferrimagnétique ont été décrits dans la littérature toujours à base de deux dérivés du ligand oxamate⁹⁵ (*N*-2,6-diméthylphényloxamate et *N*-2-méthylphényloxamate).

II.4.5.3 Chaîne- aimant à base d'ions de Terres-Rares

Afin d'accroître l'anisotropie des chaînes-aimants et ainsi augmenter la température de blocage, l'équipe de D. Gatteschi a utilisé des Terres-Rares. Ainsi, le premier composé 1D à base de dysprosium et d'un radical nitronyl nitroxyde a été synthétisé [$\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{NITeT}$] (avec hfac = hexafluoroacétylacétate et NITeT = 4'-éthyl-4,4,5,5-tetraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxide)⁹⁶. Ce composé est l'analogue de la première SCM à base de Co^{II} . Ces travaux illustrent qu'un système peut être modulé pour en contrôler de façon très précise les propriétés physiques⁹⁷. La chaîne [$\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{NITeT}$]_n s'organise en alternant unités $\text{Dy}(\text{hfac})_3$ et radicalaires NITeT (Figure II.15). Ce composé montre une transition vers un ordre tridimensionnel aux alentours de 4,3 K induite par des phénomènes de couplage interchaînes. Afin de diminuer ce phénomène, D. Gatteschi a eu l'idée de fonctionnaliser les entités radicalaires à fort encombrement stérique et ainsi isoler les chaînes les unes des autres⁹⁸. Ainsi, il a pu obtenir les premières chaînes-aimants à base de Terres-Rares. Il décrit comment une modification rationnelle du ligand a permis de façonner la première SCM à partir de composés présentant un ordre tridimensionnel.

⁹⁴ E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1597

⁹⁵ E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M.A. Novak, F.S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2054

⁹⁶ L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 5817

⁹⁷ C. Benilli, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 504

⁹⁸ K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7948

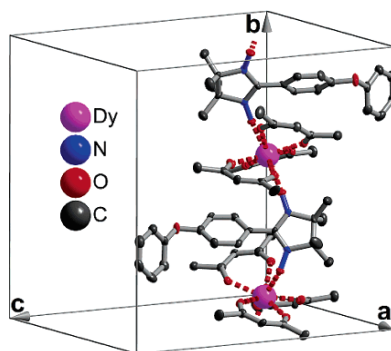


Figure II.15 : Structure moléculaire de la chaîne $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{NitPhOPh}]$.

II.5 Composés finis

Les composés que nous présentons ici sont des systèmes polymétalliques de taille finie possédant un certain nombre de centres magnétiques.

Le plus grand intérêt de ces agrégats moléculaires réside dans la découverte qu'une telle molécule peut adopter le comportement d'un aimant. A la différence des exemples précédents exceptées les SCMs, ce comportement est celui de la molécule isolée et non pas du solide. Ces clusters polymétalliques présentent en effet, une bistabilité magnétique en dessous d'une température appelée température de blocage de l'aimantation. L'aimantation acquise par l'agrégat présente un temps de relaxation caractéristique. Cette bistabilité se traduit par la présence d'une boucle d'hystérésis, reflet des deux orientations préférentielles de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Figure II.16).

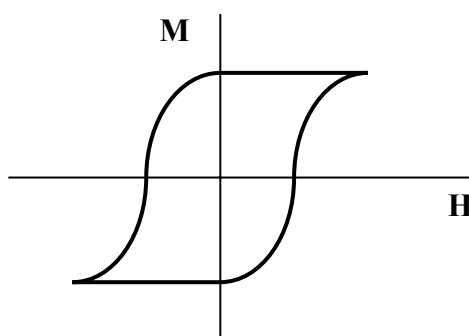


Figure II.16 : Boucle d'hystérésis caractéristique du comportement des SMMs.

En plus de leur faible taille, les molécules-aimants présentent des nombreux autres avantages par rapport aux aimants classiques. Elles sont en effet généralement solubles dans des solvants organiques alors que dans la plupart les particules magnétiques classiques comme les oxydes métalliques ne le sont pas. Ceci permet une malléabilité assez importante

en vue d'une organisation sur des surfaces par exemple. Les ligands entourant les ions métalliques préviennent de potentielles interactions magnétiques entre les différents clusters. De plus, contrairement aux particules magnétiques, les molécules-aimants ont une taille uniforme et présentent également une grande stabilité à l'air. Ces deux caractéristiques laissent envisager un stockage à long terme. Compte tenu des applications potentielles de ces systèmes dans le stockage moléculaire de l'information, de nombreuses études ont permis l'élaboration des nouvelles molécules-aimants à base de manganèse mais aussi de fer, de vanadium, de cobalt et de nickel.

L'objectif des recherches actuelles est d'augmenter la température de blocage et le temps de relaxation. De nombreuses stratégies ont été alors développées principalement axées sur l'augmentation du spin total (S) et de l'anisotropie magnétique (D). En effet, ces deux grandeurs, affectent l'énergie nécessaire au changement d'orientation et donc de la relaxation. Cette énergie de réorientation est proportionnelle à DS^2 , plus elle est grande, moins le basculement de l'aimantation est facile, plus le système est bistable à des températures élevées.

II.5.1 Les molécules-aimants polynucléaires homométalliques

L'étude du « Mn_{12} », nom commun donné au cluster : $[Mn_{12}^{III,IV}O_{12}(MeCO_2)(H_2O)_4]_2MeCO_2H.4H_2O$ (Figure II.17) décrit pour la première fois en 1980, est le point de départ de toutes ces recherches⁹⁹. Ce dernier est un complexe polynucléaire à base de manganèse à valence mixte : le cœur $Mn_{12}O_{12}$, entouré par 16 groupements acétates, comporte huit ions Mn^{III} et quatre Mn^{IV} . En dessous de 4 K, une hystérésis magnétique a été observée. Cette singularité permet de la répertorier dans la littérature comme la première molécule-aimant (« Single Molecule Magnet » ou SMM)^{100,101,102,103,104}.

⁹⁹ R. Sessoli, D Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141

¹⁰⁰ R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804

¹⁰¹ P. D. W. Loyd, Q. Li, J.B. Vincent, K. Folting, H. R. Chang, W. E. Streib, J.C. Huffmann, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8537

¹⁰² A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 587

¹⁰³ J.R. Freidman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3830

¹⁰⁴ A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 101

Ce système possède un état fondamental de spin $S = 10$ et une anisotropie magnétique importante ($DS^2 = 60$ K). Ceci en fait une des meilleures molécules-aimants, même après 15 ans de recherche active. Cet agrégat a permis, en outre, une des premières observations d'effets quantiques à l'échelle nanométrique.

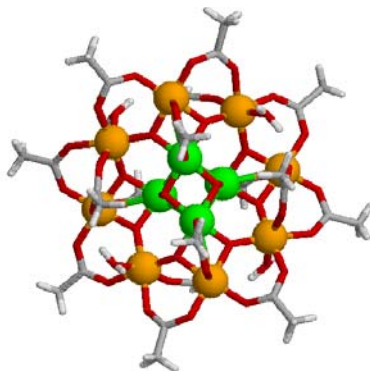


Figure II.17 : Structure moléculaire du cluster « Mn₁₂ ».

II.5.1.1 Les molécules-aimants à base de manganèse

Les SMMs à base d'ions manganèse, à différents degrés d'oxydation, constituent la majorité des SMMs. La nucléarité de ces clusters varie de Mn₄ jusqu'à Mn₈₄, en passant par Mn₆, Mn₇, Mn₈, Mn₉, Mn₁₀, Mn₁₁ incluant un agrégat Mn₁₉ avec un état fondamental record de $S = 83/2$ ¹⁰⁵. Les principales voies de synthèses consistent, soit à mélanger ligands et sels métalliques pour former des clusters, soit à utiliser des clusters préformés et à les associer entre eux. Cette dernière méthode a conduit au cluster Mn₈₄ avec un état fondamental de $S = 6$ en forme de couronne décrite par G. Christou¹⁰⁶. Ce cluster est le plus gros de toutes les molécules-aimants avec son cœur Mn₈₄O₇₂ synthétisé à partir du « Mn₁₂ » avec (n-NBu₄)(MnO₄) dans du méthanol (Figure II.18).

¹⁰⁵ A.M. Ayuk, I.J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, A.K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 4926

¹⁰⁶ A.J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 2217

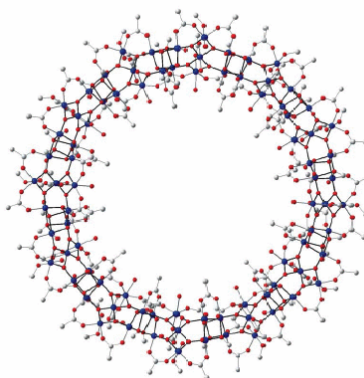


Figure II.18 : Structure moléculaire en couronne du Mn_{84} .

L'anneau géant de 1032 atomes possède un diamètre extérieur de 4,2 nm et 1,2 nm d'épaisseur (un peu plus large que la plus petite particule de cobalt magnétique). La structure de ce complexe rappelle les feuilles de graphite, avec de multiples couches alignées pour former des nanotubes. Cet arrangement caractéristique offre de nombreuses possibilités d'architectures pour de nouveaux matériaux multifonctionnels par exemple : l'insertion de molécules au sein des nanotubes.

De manière générale, ces systèmes présentent tous la même particularité : des ligands pontants oxo ou hydroxo ainsi que des dérivés carboxylates comme ligands terminaux^{107,108,109}. Notons cependant que différentes recherches se sont focalisées sur l'utilisation d'analogues des éthers couronnes inorganiques tels que les métalomacrocycles ou metallacrowns. Ils se révèlent particulièrement attractifs en permettant une haute nucléarité en leur sein. P. Kessissoglou et ses collaborateurs ont mis au point la synthèse du premier SMM à base de métalomacrocycles : le Mn_{26} . Ce cluster possède un cœur $Mn_{16}O_{12}$ entouré d'une série d'ions manganèses et de ligands terminaux¹¹⁰ pour donner naissance à une structure 3D.

II.5.1.2 Les molécules-aimants à base de fer

Parmi les SMMs les plus étudiés, ceux à base de fer(III) sont en bonne place. Alors que le plus important des SMMs à base de fer, de part sa taille et sa nucléarité, est le

¹⁰⁷ D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Comm.*, **2000**, 725

¹⁰⁸ J. Yoo, E.K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J.C. Huffman, Maniero A.L, *Inorg. Chem*, **2000**, 39, 3615

¹⁰⁹ C. Benelli, S. Parsons, A. Solan, R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1825

¹¹⁰ C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, C.M. Zaleski, J.W. Kampf, M.L. Kirk, D. P. Kessissoglou, V.L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 3763

[Fe₁₉(metheidi)₁₀(OH)₄O₆(H₂O)₁₂](NO₃) avec un état fondamental de spin $S = 33/2$ ¹¹¹ (Figure II.19), le plus petit est un Fe₄¹¹² stabilisé par des β -dicétones avec un spin à l'état fondamental tel que $S = 5$ (Figure II.20).

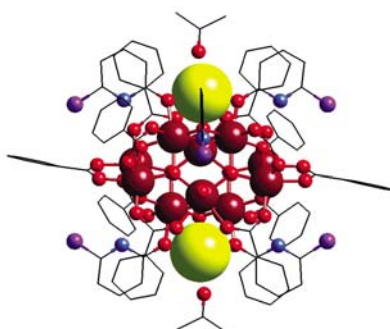


Figure II.19 : Structure moléculaire du cluster Fe₁₉.

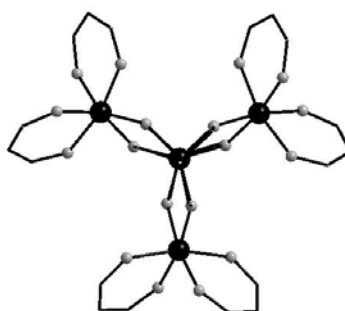


Figure II.20 : Structure moléculaire du SMM Fe₄, les ligands ont été simplifiés pour plus de clarté.

Ce dernier cluster présente la particularité d'agencer ces quatre ions Fe^{III} en étoile dans un plan. L'agencement antiferromagnétique du spin central, avec les trois spins externes, conduit à un état fondamental tel que $S = 5$. De nombreuses études ont été menées pour moduler l'anisotropie axiale de la molécule. Le changement du ligand axial par des triols (R-C(CH₂OH)₃) entraîne une augmentation de cette dernière, qui peut être contrôlée en fonction du substituant situé sur le groupement triol^{113,114}.

¹¹¹ A.K. Powell, S.L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pierallini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2491

¹¹² A.L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5302

¹¹³ A. Cornia, A.C. Fabretti, P. Garrisi, C. Mortalo, D. Bonacchi, D. Gatteschi, S. Accorsi, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 1136

Notons également, le cluster $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]\text{Br}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec un état fondamental¹¹⁵ $S = 10$ (Figure II.21). Cet agrégat a été énormément étudié pour les effets quantiques qu'il présente.

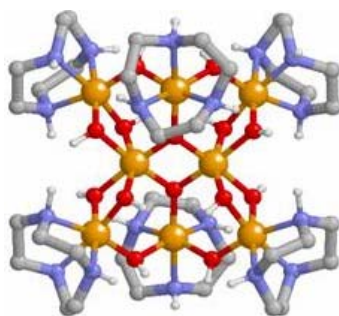


Figure II.21 : Structure moléculaire du cluster $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]\text{Br}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

II.5.1.3 Les molécules-aimants à base d'autres métaux 3d ou 4f

Une grande majorité des SMMs reportés dans la littérature sont à base de manganèse et de fer. Quelques exemples de clusters à base d'autres métaux de transition existent pourtant. Par exemple, le premier SMM à base de nickel $[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$ (avec chp = 6-chloro-2-hydroxypyridine) est une roue (Figure II.22). Les premières études ont révélé la présence d'interactions ferromagnétiques au sein de cette structure et un état fondamental $S = 12$ ¹¹⁶. La très forte anisotropie de cet ion en fait un très bon candidat pour la synthèse de molécule-aimant.

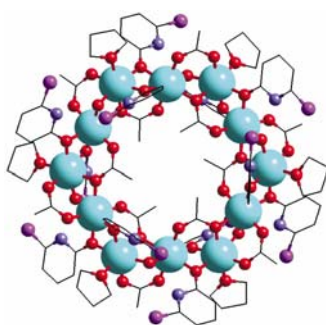


Figure II.22 : Structure moléculaire du SMM Ni_{12} .

¹¹⁴ S. Accorsi, A.L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Mortalo, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, L. Zobbi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4742

¹¹⁵ W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science*, **1999**, 284, 133

¹¹⁶ C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villard, W. Wernsdorfer, R.E Winpenny, *Chem. Commun.*, **2001**, 2666

Le second métal de la première série de transition présentant une très forte anisotropie est l'ion Co^{II} . La chimie du cobalt(II) est très importante dans le cadre du magnétisme moléculaire, mais l'anisotropie magnétique au niveau du cluster reste difficile à contrôler : seuls deux complexes à base de cobalt(II) présentent des propriétés de molécules-aimants. Parmi eux, le cluster $[\text{Co}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$ (où hmp = 2-hydroxyméthylpyridine) avec un état fondamental de spin $S = 6$ a la particularité d'appartenir à la famille des cubanes¹¹⁷.

Les agrégats polymétalliques à base de vanadium(III) octaédrique peuvent être également des SMMs. Cependant, la haute sensibilité à l'air des clusters à base de V^{III} rend leur préparation difficile expliquant ainsi le petit nombre de complexes isolés jusqu'à présent. Un seul SMM à base de vanadium a été isolé : ce cluster ionique $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CET})_7(\text{bpy})_2]^+$ possède une structure en forme de papillon. Son état fondamental de spin est de $S = 3$ ¹¹⁸.

Une remarquable avancée dans le domaine des SMMs est apparue avec la synthèse d'une série de complexes mononucléaires à base de phtalocyanine et de Terres-Rares (Figure II.23)¹¹⁹ $(\text{NBu}_2)[\text{Pc}_2\text{Ln}]$ (avec Ln = dysprosium ou terbium). La relaxation lente de l'aimantation s'effectue à des températures beaucoup plus élevées que celles observées pour des molécules-aimants à base d'ions de métaux de transition « usuels ».

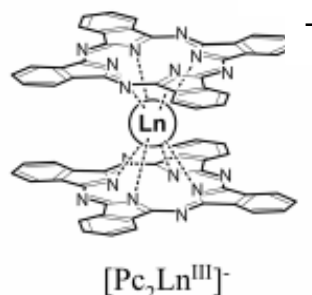


Figure II.23 : Structure moléculaire du complexe $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$ (Ln = Y, Tb ou Dy).

¹¹⁷ E.C. Yang, D.N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, R. Sommer, A.L. Rheingold, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 7382

¹¹⁸ S.L. Castro, Z. Sun, C.M. Grant, J.C. Bollinger, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2365

¹¹⁹ N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 2931

Cependant, très peu de SMMs à base d'ions lanthanides ont été isolés jusqu'à présent. Notons cependant la description d'un cluster trinucéaire de dysprosium¹²⁰ qui malgré son état fondamental de spin proche de zéro présente une relaxation lente de l'aimantation (Figure II.24).

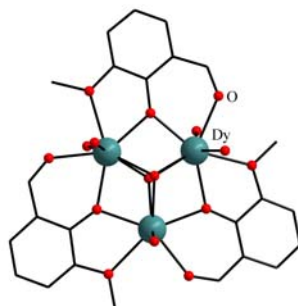


Figure II.24 : Structure moléculaire du complexe trinucéaire de dysprosium(III).

L'utilisation d'ions *f* est extrêmement prometteuse car malgré la complexité apportée par ces ions, leurs spins élevés et leur grande anisotropie en font de très bons candidats pour l'élaboration de SMMs.

II.5.2 Les molécules-aimants polynucléaires hétérométalliques

Bien entendu, les SMMs ne se limitent pas aux systèmes homométalliques. De nombreux autres agrégats relèvent de l'association des différents métaux.

II.5.2.1 Les complexes à base de pont cyano

L'utilisation des ligands cyano CN^- dans le rôle de ligands pontants est une des premières stratégies développées. Cette approche différente offre de nombreux avantages : elle permet un contrôle plus aisé des réactions par rapport à l'auto-assemblage d'oxydes métalliques. Le type d'interactions entre les spins des centres magnétiques est plus facilement prédictible. L'utilisation de ligands bloquants, dans la sphère de coordination des métaux, vient empêcher l'expansion du système dans les trois directions prévenant la formation de complexes du type bleu de Prusse^{121,122,123,124}. Cette démarche a permis l'obtention de deux

¹²⁰ J. Tang, I. Hewitt, N.T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, C. Benilli, R. Sessoli, A.K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, *45*, 1729

¹²¹ M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190*, 1023-47

¹²² G. Rogez, A. Marvilliers, E. Rivière, J.P. Audière, F. Lloret, F. Varret, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 2885

clusters à haut spin. L'état fondamental du premier $[\text{Mn}_9[\text{W}(\text{CN})_8]_6 \cdot 24\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot 12\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est égal à $S = 39/2$ avec une température de blocage inférieure à 2 K ¹²⁵ (Figure II.25). Dans le cas du second à base de Mn^{II} et de Mo^{V} , le spin résultant est égal à $S = 51/2$. Néanmoins, son comportement n'est pas celui d'une molécule-aimant¹²⁶.

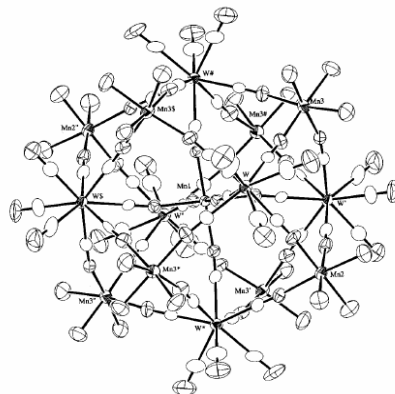


Figure II.25 : Structure moléculaire du cluster Mn_9W_6 .

Toujours dans le cadre de la chimie des cyanures, une autre approche pour obtenir des molécules-aimants se base sur l'utilisation de radicaux libres dans la sphère de coordination de l'ion métallique. Cette approche a permis d'isoler un cluster de spin fondamental final $S = 7$, aucun comportement de SMM n'a été observé¹²⁷. Afin d'améliorer les propriétés physiques de ces molécules à base d'éléments $4f$, certaines équipes de recherche ont alors concentré leurs efforts sur la mise en œuvre de complexes $3d-5d$ et autres $3d-4f$ apportant plus d'anisotropie. L'équipe de K. Dunbar a reporté un complexe Mn_4Re_4 à base de groupements cyano¹²⁸ avec des ligands chlorés complexés par un ion Mn^{II} et des ligands tridentates à base de phosphore sur les ions Re^{II} (Figure II.26).

¹²³ H. Oshio, O. Tamada, H. Onoreda, T. Ito, T. Ikona, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5686

¹²⁴ V. Marvaud, C. Decroix, A. Scuiller, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, F. Gonnet, M. Verdagner, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1677

¹²⁵ Z.J. Zhong, H. Seino, Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2952

¹²⁶ J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H.U. Güdel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1605

¹²⁷ K.E. Vostrikova, D. Luneau, M. Verdagner, W. Wernsdorfer, P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 718

¹²⁸ E. J. Schelter, A.V. Prosvirin, K.R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15004

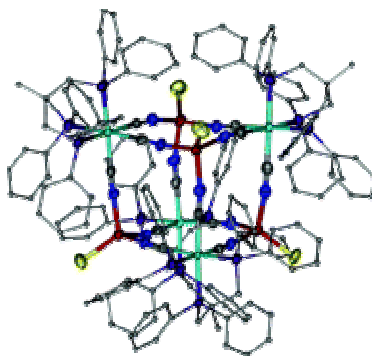


Figure II.26 : Structure moléculaire du SMM Mn_4Re_4 .

Ce complexe remarquable est très important. En effet, dans la famille des SMMs, il est le premier exemple de type cubane comportant un élément de la famille des $5d$. L'anisotropie apportée par les ions Re^{II} est cruciale pour générer des molécules-aimants, mais complique également l'interprétation des données. La faisabilité de cette approche $3d-5f$ laisse présager de nouvelles architectures mixtes.

II.5.2.2 Les complexes à base d'ions $3d-4f$

L'intérêt est actuellement porté sur la partie basse du tableau périodique. Des groupes de recherche travaillent sur des complexes mixtes à base d'ions de métaux de transition et de lanthanides. Les premiers exemples reportés sont les clusters Cu_2Tb_2 et Cu_2Dy_2 synthétisés par N. Matsumoto¹²⁹. Récemment au sein de notre équipe, un SMM avec un coeur Dy_3Cu_6 ¹³⁰ a été synthétisé (Figure II.27).

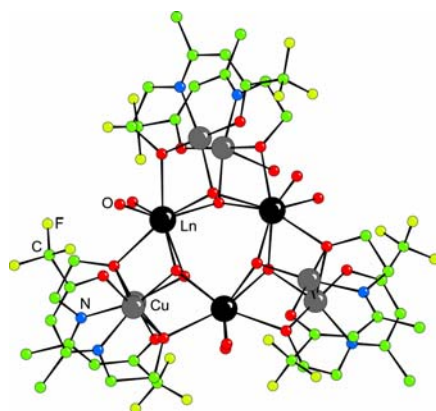


Figure II.27 : Structure moléculaire du SMM Ln_3Cu_6 .

¹²⁹ S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 420

¹³⁰ C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, *4*, 4659

V.L. Pecoraro et son équipe ont utilisé la combinaison d'ions de lanthanides et de métaux de transition pour générer des clusters du type Ln_6Mn_6 : $[\text{Dy}_6\text{Mn}_6(\text{H}_2\text{shi})_4(\text{Hshi})_2(\text{shi})_{10}(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2].9\text{CH}_3\text{OH}.8\text{H}_2\text{O}$ (H_3shi = acide salicylhydroxamique) ¹³¹. Les complexes sont formés par une unité Ln_6 entourée par deux groupements Mn_3 . Le cluster à base de dysprosium a montré le comportement d'un SMM alors que ceux à base de gadolinium et terbium n'ont pas cette caractéristique.

II.5.3 Les molécules-aimants et le photomagnétisme

La modification des propriétés magnétiques, au sein des matériaux par irradiation lumineuse, est l'un des sujets les plus développés actuellement. Au niveau moléculaire, les travaux des scientifiques sont orientés vers la synthèse de clusters à haut spin sous irradiation lumineuse. Un des exemples le plus représentatif : le composé $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{dabp})_4]$ (dabp = α -diazobenzylpyridine) se comporte comme un SMM lorsqu'il est exposé à la lumière ¹³². Après irradiation d'un mélange 1:4 de $\text{Co}(\text{SCN})_2$ et 4-(α -diazobenzyl)pyridine en solution gelée, les propriétés magnétiques ont été étudiées. Un carbène (radical $S = 1/2$) formé par irradiation du composé diazobenzylpyridine se couple ferromagnétiquement avec les ions Co^{II} centraux pour former le composé $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{dabp})_4]$. L'anisotropie apportée par les ions cobalt entraîne un comportement de SMM à 2 K. Il s'agit du premier exemple de SMM monométallique de taille nanométrique.

En terme d'application, des travaux sont mis en œuvre afin de greffer le Mn_{12} sur des surfaces ¹³³. La voie des SMMs possède d'énormes potentialités dans le domaine des matériaux où les scientifiques ont accès à tous les avantages offerts par la chimie moléculaire en solution : la solubilité, la cristallinité et les synthèses à température ambiante. L'aller retour permanent entre la synthèse et l'analyse des propriétés physiques de ces systèmes laissent supposer des aimants de type SMM à des températures élevées ouvrant la voie vers de futures applications.

¹³¹ C.M. Zaleski, E. C. Depperman, J.W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 3912

¹³² S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13676

¹³³ A. Cornia, A.C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zoppi, D. Bonacchi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H.S.J. Van Der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 1645

II.6 Les stratégies développées au cours de ce travail

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer des molécules-aimants à base de complexes polymétalliques et de les caractériser. La première partie concerne la synthèse des agrégats métalliques magnétiques. Celle-ci se décompose en deux temps : la synthèse des ligands organiques puis celle des clusters métalliques eux-mêmes. Ces composés sont des complexes polymétalliques à base d'ions magnétogènes *d* ou *f*. Ils sont synthétisés en solution selon les méthodes utilisées en chimie de coordination. Les clusters sont ensuite obtenus par cristallisation. La synthèse par voie solvothermale est également utilisée au sein de notre équipe. Cette méthode est très utile dans le cas de ligands ayant une très faible solubilité dans les solvants classiques utilisés en chimie de coordination. La seconde partie de ce travail concerne la caractérisation et l'étude des propriétés physiques (magnétiques et optiques) de ces clusters notamment par diffraction de rayons X sur monocristaux.

Dans un premier temps, la parfaite connaissance de la structure cristalline est un élément essentiel pour vérifier l'architecture moléculaire et ainsi mettre en place la stratégie de synthèse idéale. Dans un second temps, grâce à ces informations, les relations magnéto-structurales qui existent au sein de ces clusters sont établies.

Lors de ces travaux de recherche, nous avons exploré plusieurs voies de synthèses issues de la chimie de coordination afin d'obtenir des complexes aux architectures très variées. L'un des facteurs essentiels régissant les interactions magnétiques est l'agencement des centres métalliques les uns par rapport aux autres au sein et entre les édifices moléculaires.

II.6.1 L'approche macrocycliques : les calixarènes

Cette partie du travail s'appuie sur les résultats obtenus par Christophe Aronica au cours de ses travaux de thèse¹³⁴ sur la complexation du ligand calix[4]arène. Il a démontré qu'il est possible d'obtenir grâce à cette approche des agrégats métalliques de taille contrôlée. Nous avons donc poursuivi ce travail en étudiant la réactivité du *p*-tert-butylcalix[8]arène vis-à-vis des centres métalliques. Bien que ces macrocycles soient connus et étudiés depuis longtemps¹³⁵, peu de complexes de métaux de transition ont été reportés à ce jour. Cependant,

¹³⁴ C. Aronica, « Ingénierie de matériaux magnétiques à base moléculaire », Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2006

¹³⁵ C.D. Gutsche, *Calixarenes Revised*, The Royal Society of Chemistry, 1998

il a été possible de caractériser trois complexes associant des ions Co^{II} et Fe^{III} suivant une structure de type « sandwich ». Les modélisations magnétiques ont été effectuées par le professeur Liviu Chibotaru de l'Université catholique de Louvain en Belgique.

II.6.2 L'approche « base de Schiff »

Bien que ce type de ligand ait été très largement étudié, nous avons pu caractériser des complexes trinucéaires à base de Cu^{II} . Des modélisations théoriques menées par Vincent Robert de l'ENS Lyon ont permis de mieux appréhender le comportement magnétique de ces derniers. Enfin des mesures RPE réalisées par l'équipe du professeur Laurent Bonneviot, notamment Belen Albela de l'ENS Lyon ont complété cette étude.

II.6.3 L'approche « β -dicétone »

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'obtention et l'étude de systèmes polynucléaires à base de ligands β -dicétones, le plus connu d'entre eux étant le 2,4-pentanedione (acétylacétone ou acac). Ces nombreux atouts en font un ligand particulièrement utilisé en chimie de coordination et plus spécifiquement en magnétisme moléculaire. Ce ligand et certains de ces dérivés nous ont permis de contrôler la nucléarité d'édifices moléculaires à base d'ions $3d$ et $4f$. Nous verrons, dans une première partie, comment à partir d'une brique moléculaire préformée de type cubane, nous avons pu isoler un complexe heptanucléaire à base de Ni^{II} qui présente les caractéristiques d'une molécule-aimant.

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de l'encombrement stérique du ligand sur la nucléarité des complexes. Nous avons ainsi obtenu trois familles de complexes polynucléaires par auto-assemblage suivant les méthodes de la chimie douce à base d'ions $4f$. Nous avons réalisé des études structurales, magnétiques et une analyse approfondie des caractéristiques spectroscopiques des complexes à base d'euporium(III). Les caractérisations de luminescence ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Christian Reber de l'Université de Montréal.

Partie III

Complexes à base de calixarène

III.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'obtention de SMMs requiert plusieurs conditions : une haute nucléarité pour accroître le spin et une grande anisotropie magnétique. De plus, afin que les propriétés de la molécule-aimant ne soient pas perturbées par son environnement, elle doit être isolée des autres molécules. Pour tenter de répondre à ces trois critères, nous avons choisi d'étudier la complexation de différents ions métalliques par des ligands macrocycliques de type calixarène (Figure III.1). En effet, ce sont des ligands multidentates susceptibles de favoriser l'agrégation des ions métalliques tout en empêchant leur polycondensation par le jeu de l'encombrement stérique¹³⁶.

Les calixarènes sont des macrocycles formés de n unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques situés en position *ortho* des groupes hydroxyles. Le terme calixarène a été introduit par Gutsche afin de simplifier la nomenclature de ces macrocycles. Ce nom provient du grec *calix* signifiant vase ou calice et *arène* qui indique la présence de noyaux aromatiques formant un cycle. Le nombre de motifs phénoliques, constituant la molécule, est indiqué en intercalant le chiffre correspondant entre « calix » et « arène ». La nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques sont précisées avant le terme calix[n]arène.

Bien que les calixarènes soient difficiles à manipuler en solution du fait de leur faible solubilité dans la plupart des solvants. Ils offrent différentes possibilités de modifications chimiques. L'introduction de groupements fonctionnels permet la synthèse d'une grande variété de dérivés plus solubles avec de nouvelles propriétés. Ces derniers permettent le contrôle de la conformation de ces dérivés, l'amélioration des propriétés complexantes et extractantes ainsi que la sélectivité. Les calixarènes peuvent être fonctionnalisés sur quatre positions (Figure III.1) :

¹³⁶ K.S. Hagen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1010

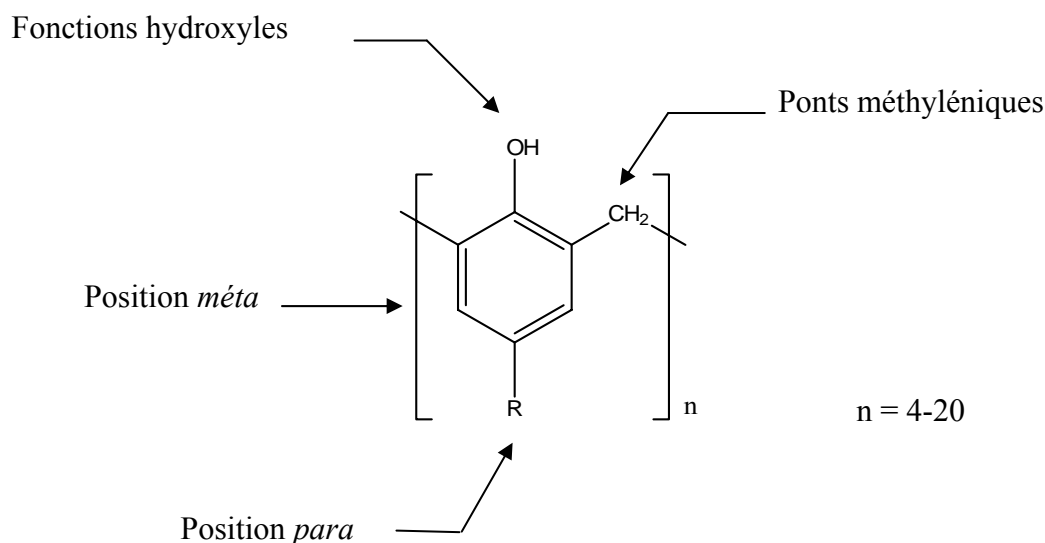


Figure III.1 : Sites susceptibles d'être chimiquement modifiés sur un calixarène.

- Sur les positions *para* des unités phénoliques, après élimination des groupements *tert*-butyle présents, qui avec les positions *méta*, forment le « bord large » ou « bord supérieur » (upper rim) du calixarène.
- Sur les positions *méta* des unités phénoliques du calixarène.
- Au niveau des ponts méthyléniques entre les noyaux phénoliques.
- Au niveau des groupements hydroxyles qui constituent le « bord étroit » ou « bord inférieur » (lower rim) du calixarène.

Les calixarènes permettent alors de jouer sur plusieurs paramètres, à savoir, la taille de la cavité, le greffage de fonctions et leurs propriétés de solubilité, afin de construire la molécule *adéquate* vis-à-vis de l'utilisation désirée.

La chimie des calixarènes a donné lieu à un grand nombre de brevets qui traduit leur potentialité^{137,138,139}. La plupart des applications sont basées sur leurs propriétés complexantes ou extractantes. Ils sont notamment utilisés en tant qu'uranophiles pour l'extraction sélective de UO_2^{2+} à partir de l'eau de mer^{140,141,142}, des électrodes sélectives pour Na^+ à base de

¹³⁷ R. Perrin, S. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5691

¹³⁸ Z. Asfari, V. Böhmer, J.M. Harrowfield, J. Vicens (Eds), *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001** (chapitres 28-30)

¹³⁹ C.D. Gutsche, in *Calixarenes*, ed. J.F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**

¹⁴⁰ K. Kimura, M. Matsuo, *Chem. Lett.*, **1988**, 615

¹⁴¹ D. Diamond, *J. Incl. Phenom.*, **1994**, 14, 149

calix[4]arènes¹⁴³ et sélectives pour Cs^I à base de calix[6]arènes ont été également décrites¹⁴⁴. Le traitement des déchets radioactifs de moyenne activité conduit à des produits finaux riches en nucléides radioactifs et inactifs¹⁴⁵. Parmi ces éléments se trouvent ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr et des actinides de longues durées de vie. Les études d'extraction de Cs^I par des dérivées du calix[4]arène ont montré une remarquable sélectivité Cs^I/Na^I qui peut être utilisée pour la séparation de Cs^I des déchets radioactifs, et ont fait l'objet de brevets européens¹⁴⁶.

Les calixarènes ont été aussi exploités en tant que catalyseurs de réactions chimiques. A titre d'exemple, la présence de *p*-tert-butylcalix[4]arène permet de réduire la quantité de catalyseur utilisé pour activer la réaction d'alkylation énantiosélective des aldéhydes¹⁴⁷.

La chimie de coordination des calixarènes qui nous a intéressée dans le cadre ce travail est celle ne faisant intervenir que les groupements phénols. Les exemples de complexes à base de calixarènes couvrent l'ensemble du tableau périodique^{148,149} avec des métaux de transition $3d^{150,151,152}$, $4d^{153,154}$, $4f^{155,156}$ et $5d^{157,158,159,160}$. Les facteurs pouvant jouer sur la nucléarité des

¹⁴² D. Diamond, *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 15

¹⁴³ Z. Brozok, B. Lammerrink, D.N. Reinhoudt, E. Ghidini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 1037

¹⁴⁴ C. Bocchi, M. Careri, A. Casnati, G. Mori, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4234

¹⁴⁵ L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, **2000**

¹⁴⁶ C. Hill, J.-F. Dozol, V. Lamare, H. Rouquette, S. Eymard, B. Tournois, J. Vincens, Z; Asfari, C; Bressot, R. Ungaro, A. Casnati, *J. Incl. Phenom.*, **1994**, 19, 399

¹⁴⁷ S. Casnolari, P.G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Chem. Commun.*, **1997**, 2123

¹⁴⁸ C. Floriani, R. Floriani-Moro, *Adv. Organomet. Chem.*, **2004**, 47, 167

¹⁴⁹ J. Harrowfield, G. Koutsantonis, *Calixarenes in Nanoworld*, Eds J. Vincens, Springer Netherlands, **2006**

¹⁵⁰ S.G. Bott, A.W. Coman, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 610

¹⁵¹ M.M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8087

¹⁵² A. Bilyk, A.K. Hall, J.M. Harrowfield, M.W. Hosseini, G. Mislin, B.W. Skelton, C. Taylor, A.H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 823

¹⁵³ J.A. Acho, T. Ren, J. W. Yun, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **1995**, 24, 5226

¹⁵⁴ L. Liu, L.N. Zakhrov, A.L. Rheingold, W.H. Watson, T.A. Hanna, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4247

¹⁵⁵ D. Buccella, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16358

¹⁵⁶ P. Mongrain, J. Douville, J. Gramon, M. Drouin, A. Decken, D. Fortin, P.D. Harvey, *Can. J. Chem.*, **2004**, 82, 1452

¹⁵⁷ W. C. Gibson, C. Redshaw, M.R.J. Elsegood, *Chem. Commun.*, **2002**, 1200

¹⁵⁸ J.-C. Bünzli, P. Froidevaux, J. M. Harrowfield, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3306

¹⁵⁹ L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.*, **2006**, 856

clusters sont : la taille du cycle et la capacité des groupes phénolos donneurs à jouer le rôle de pont. Cependant, la chimie de coordination de ces ligands reste assez marginale. La difficulté réside dans la faible solubilité de ces macrocycles dans les solvants usuels utilisés en chimie de coordination permettant la complexation et une bonne cristallisation dans les conditions standard de température et de pression¹⁶¹. Les structures cristallines des composés montrent généralement que les ions métalliques sont pris en sandwich entre deux calixarènes (Figure III.2).

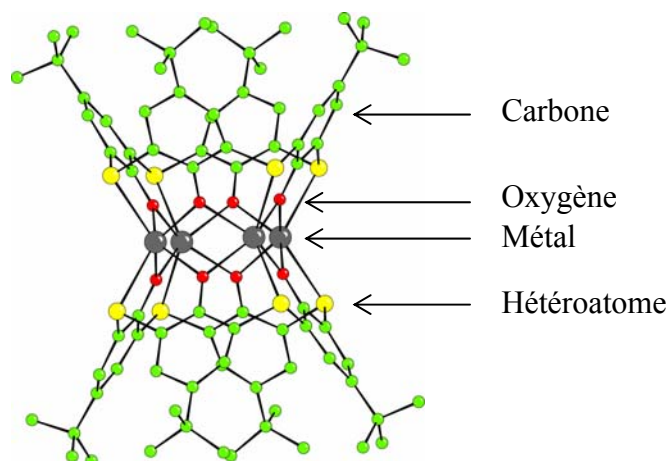


Figure III.2 : Structure moléculaire « type » obtenue avec les calixarènes.

De plus, sur le faible nombre de complexes métalliques à base de macrocycles, peu de systèmes ont été caractérisés pour leurs propriétés magnétiques. Ceux qui l'ont été présentent un couplage antiferromagnétique entre les centres métalliques allant de très faible ($J = -4 \text{ cm}^{-1}$) à modérément fort ($J = -103 \text{ cm}^{-1}$)¹⁶². Notons cependant l'existence d'un complexe décanucléaire de cuivre(II) à base de *p*-*t*-butylhexathiocalixarène aux propriétés ferromagnétiques¹⁶³. Néanmoins, un des grands intérêts de ces macrocycles en tant que ligand est la possibilité de pouvoir maîtriser certains degrés d'oxydation des métaux complexés.

¹⁶⁰ S. Fleming, C.D. Gutsche, J. M. Harrowfield, M.I. Ogden, B.W. Skelton, D.F. Stewart, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 3119

¹⁶¹ M. Piepenbrink, M.U. Triller, N.H.J. Gorman, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 2523

¹⁶² G. Mislin, E. Graf, M.W. Hosseini, A. Bilyk, A.H. Hall, J.M. Harrowfield, B.W. Skelton, A.H. White, *Chem. Commun.*, **1999**, 373

¹⁶³ T. Kajiwara, N. Kon, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11274

Ainsi, des complexes à base de fer(III) sont isolés en utilisant les ligands de type calixarène tandis que l'utilisation de thiacalixarène favorise la formation d'espèce à base de fer(II)^{164,165}.

Depuis sa création en 2003, le groupe de Cristallographie et d'Ingénierie Moléculaire développe, entre autres, la chimie de coordination des macrocycles de type calixarène. Les composés sont préparés par la méthode de synthèse solvothermale qui permet de s'affranchir de la faible solubilité de ces ligands¹⁶⁶. Cette méthode a prouvé son efficacité dans l'obtention de clusters polymétalliques aux nucléarités variables^{167,168,169,170,171}.

Cette voie de synthèse repose sur l'utilisation d'autoclaves chauffés à des températures supérieures à celles de la température d'ébullition du solvant. La température et la pression favorisent la solubilisation du macrocycle pour le faire réagir avec les sels métalliques. La cristallisation, quant à elle peut être modulée en contrôlant la température et la vitesse de refroidissement pour optimiser la qualité des cristaux.

Cette méthode a d'abord été utilisée dans l'équipe pour synthétiser divers clusters à base de thiacalixarènes^{164,165}. Ces derniers présentaient déjà lors de leurs mises en évidence de bonnes aptitudes à la formation de complexes métalliques^{172,173}. Ces aptitudes ont été renforcées grâce à l'utilisation de cette voie de synthèse. La méthode développée dans notre équipe permet d'obtenir des complexes en faisant varier la nature du ligand (dérivés sulfinyl et sulfonyl) mais aussi la nature du métal. Ainsi, des complexes analogues de fer, cobalt, zinc, nickel et même de Terres-Rares ont pu être isolés. Certaines variations des conditions expérimentales telles que la concentration et les quantités stoechiométriques permettent de « contrôler » la nucléarité. Ainsi, des structures comportant jusqu'à dix centres métalliques ont été obtenues au sein de notre équipe. Les différentes études magnétiques menées sur ces

¹⁶⁴ C. Desroches, G. Pilet, P.A. Zilagyí, G. Molnar, S.A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau, *Eur. J. of Inorg. Chem.*, **2006**, 2, 357

¹⁶⁵ C. Desroches, G. Pilet, S.A. Borshch, S. Parola, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9112

¹⁶⁶ R. Rabeneau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 1026

¹⁶⁷ S. Gutsche, D.J. Price, A.K. Powell, P.T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1088

¹⁶⁸ E.J. McInnes, C. Anson, A.K. Powell, A.J. Thompson, S. Poussereau, R. Sessoli, *Chem. Commun.*, **2001**, 89

¹⁶⁹ D.J. Price, S. Tripp, A.K. Powell, P.T. Wood, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 200

¹⁷⁰ Q. Chen, D.P. Gosborn, C.P. Scholes, X.-L. Tan, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4667

¹⁷¹ M. Piepenbrink, M.U. Triller, N.H.J. Gorman, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 2523

¹⁷² N. Iki, N. Morohashi, F. Narumi, S. Miyano, 71, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 1597

¹⁷³ N. Iki, N. Morohashi, T. Suzuki, S. Ogawa, M. Aono, C. Kabuto, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 2587

complexes ont à chaque fois conduit à l'observation d'interactions antiferromagnétiques au sein de l'agrégat métallique^{164,165}.

Ce travail avec les macrocycles thiacalixarènes a ensuite été étendu aux calixarènes. Ainsi dans un travail de thèse précédent, Christophe Aronica a pu isoler, à partir du *p*-tert-butylcalix[4]arène, un polyoxovanadate à valence mixte V^{III}-V^{IV} possédant une structure dite de Lindqvist. Concernant les propriétés magnétiques, une interaction ferromagnétique entre le V^{III} et le V^{IV} a pu être mise en évidence pour la première fois dans ce type de composés¹³⁴. (Figure III.3).

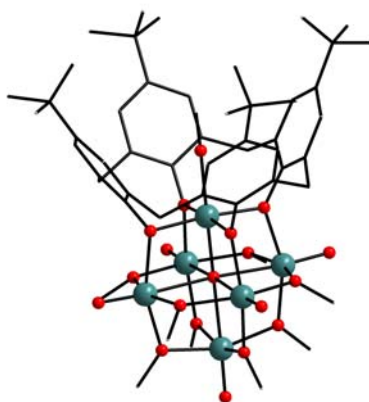


Figure III.3 : Structure moléculaire du complexe de vanadium formé : $[V^{III}V_5^{IV}(\text{calix})O_6(\text{MeO})_8\text{MeOH}]^-$.

Ces premiers travaux menés par l'équipe sur les thiacalixarènes et les calixarènes ont montré que de nombreux clusters polymétalliques étaient accessibles par voie solvothermale. Il nous est apparu très intéressant de poursuivre ces recherches en utilisant des macrocycles de plus grande taille possédant plus de sites de coordination afin d'en étudier l'effet sur la nucléarité. Nous avons ainsi porté une attention toute particulière au *p*-tert-butylcalix[8]arène.

III.2 Complexes dinucléaires

III.2.1 Synthèse du ligand

La synthèse de ce macrocycle est bien connue et se déroule en une seule étape par condensation du *p*-tert-butylphénol avec le paraformaldehyde en présence de soude dans du xylène (Figure III.4). Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 4 heures. Le

p-tert-butylcalix[8]arène précipite lorsque le mélange refroidit^{174,175,176,177}.

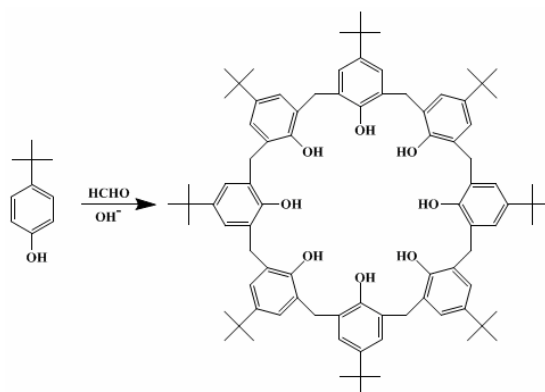


Figure III.4 : Schéma de synthèse du *p*-tert-butylcalix[8]arène.

Le travail de complexation utilisant ce ligand a été entrepris par des méthodes de synthèses douces. Nous avons essayé essentiellement la déprotonation des fonctions phénoliques par une base afin de favoriser la coordination des sels métalliques. Cependant, la synthèse directe par auto-assemblage en plaçant le ligand et le sel métallique en solution en présence de base n'a pas été concluante. Nous observons systématiquement la précipitation du calixarène lui-même ou de son sel. Nous avons pu obtenir au cours de ces essais la structure du sel montrant clairement que seulement deux fonctions phénoliques sont déprotonées sur les huit.

Par la suite, nous avons cherché à isoler le sel à partir d'une base forte, la triéthylamine, afin de l'utiliser ultérieurement pour les réactions de complexation. Le sel du *p*-tert-butylcalix[8]arène est facilement obtenu dans l'acétone en présence de triéthylamine par précipitation avec du DMSO. Un fois ce sel obtenu, de nombreux essais de complexation de différents métaux ont été effectués mais tous se sont soldés par un échec. Ce mode de synthèse a généré des changements de couleurs nous indiquant qu'une complexation se déroulait. Les précipités obtenus n'étant pas cristallins et peu purs, nous n'avons pas pu déterminer leur composition. Dès lors, afin de favoriser la cristallisation, nous avons utilisé la méthode dite de « diffusion lente ». Cette technique permet une réaction très lente par la mise en contact petit à petit des réactifs. Peu de cristaux ont pu être obtenus, excepté un dimère à base de fer(III) que nous décrirons dans la suite de ce chapitre. Malgré tout, cette technique ne

¹⁷⁴ J.H. Munch and C.D. Gutsche, *Organic Syntheses*, **1985**, 8, 80

¹⁷⁵ R.S. Buriks, A.R. Fauke, J. H. Munch, U.S. Patent 4 259 464, 1981; *Chem. Abstr.*, **1981**, 94, 209, 722

¹⁷⁶ C.D Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782

¹⁷⁷ C.D. Gutsche, P.F. Pagoria, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 5795.

permet pas l'obtention d'un produit très pur et en quantité suffisante pour en caractériser les propriétés magnétiques.

A la suite de tous ces essais, la synthèse par voie solvothermale nous est apparue plus judicieuse. Toujours en utilisant des bases fortes telle que la triéthylamine, nous avons pu isoler deux composés dinucléaires à base de cobalt et de fer associés à différents contre ions.

III.2.2 Synthèse de complexes dinucléaires

Les différents composés obtenus présentent tous la même formule : $(cat)_2 [M_2(calix)_2]$ où *cat* est le cation correspondant à la base utilisée lors de la synthèse du complexe, à savoir le triéthylammonium ou le tétraéthylammonium. Ces complexes sont obtenus en faisant réagir le *p*-tert-butylcalix[8]arène avec $M(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (où $M = Co^{II}$ ou Fe^{II}) dans du méthanol par voie solvothermale en présence de triéthylamine ou d'hydroxyde de tétraéthylammonium. Le mélange est porté à 166°C pendant trois jours suivi par un refroidissement très lent pendant une nuit (annexe 1 et 5). Le produit est obtenu sous forme de monocristaux bleus dans le cas du cobalt et rouge foncé dans le cas du fer que nous avons pu caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous avons essayé de nombreux sels métalliques dans le cas du fer et du cobalt, mais seul l'acétate donne des résultats. Notons également que l'utilisation d'autres métaux et d'autres bases comme la pyridine ou la soude s'est révélée infructueuse car elles ne sont probablement pas suffisamment fortes pour permettre la déprotonation complète ou même partielle du ligand calixarène.

III.2.2.1 Complexe dinucléaire de cobalt(II)

III.2.2.1.1 Description de la structure à 293 K

Le complexe $(Et_3NH)_2[Co_2(calix)_2]$ cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ($R = 11\%$) dans le groupe d'espace $P2_1/n$ ($N^\circ 14$). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 6. Les longueurs de liaison, les distances et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe 6.

Tout d'abord, il est à noter que la résolution structurale de ces systèmes s'est heurtée à diverses difficultés :

- Le désordre important des groupements tertio-butyl même à basse température qui génère des facteurs de déplacement atomique élevé.

- La taille du complexe avec un nombre très important d'atomes cristallographiquement indépendants (et donc un grand nombre de paramètres à affiner), ce qui nécessite un grand nombre de réflexions pour résoudre de façon convenable la structure
- Un pouvoir de diffraction faible des cristaux et donc peu de taches de diffraction collectées

Compte tenu de toutes ces difficultés, nous ne discuterons par la suite que de la structure de l'agrégat métallique $(\text{Et}_3\text{NH})_2 [\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$.

La structure cristalline est constituée d'une entité anionique $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]^{2-}$ centrosymétrique formée par deux ions cobalt(II) coordonnés à deux ligands calixarènes positionnés de manière parallèle mais décalés l'un par rapport à l'autre (Figure III.5). Ce type d'arrangement où deux ions métalliques viennent se placer en « sandwich » entre deux unités calixarènes en conformation « chaise » est totalement différent de ceux généralement observés dans la chimie des metallocalixarènes¹³⁹. La neutralité de l'ensemble de la structure est assurée par la présence de deux contre-cations triéthylammonium (ou tétraéthylammonium suivant la base utilisée lors de la synthèse). Ces contre-cations sont localisés de part et d'autre du cluster (Figure III.5). Ils sont très proches des groupements phénoliques non déprotonés et non coordinants.

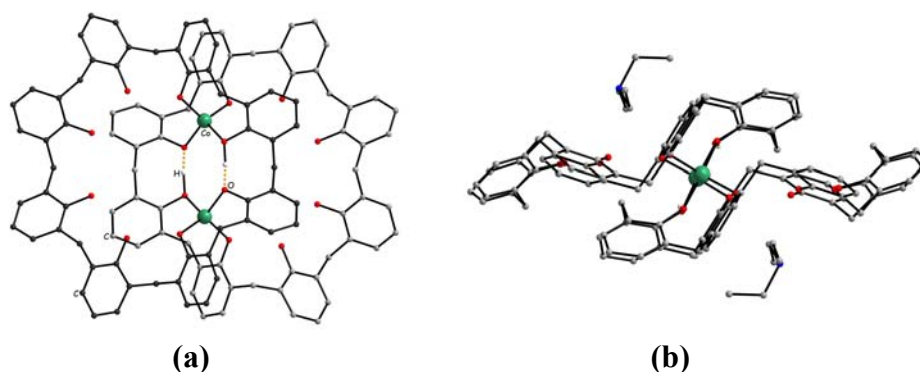


Figure III.5 : (a) Structure moléculaire du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]^{2-}$
 (b) Vue de la structure en sandwich « conformation chaise ».

Chaque ion Co^{II} est coordonné à quatre atomes d'oxygène provenant chacun des deux macrocycles (deux par ligand). Dès lors, la sphère de coordination des deux ions cobalt(II) présente une configuration tétraédrique quasi parfaite (Figure III.6) comme le montre l'examen des longueurs des liaisons Co-O comprises entre 1,927 (6) Å et 2,000 (5) Å avec

des angles de liaisons O-Co-O compris entre 106,1 (2) ° et 116,0 (2) ° (Tableau III.2 et Tableau III.3).

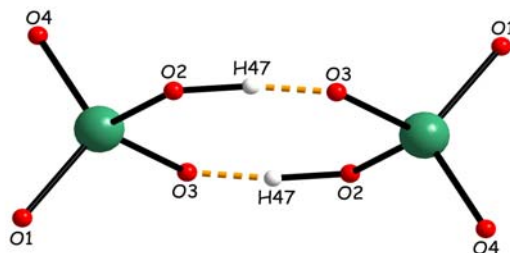


Figure III.6 : Environnement tétraédrique des atomes de cobalt au sein du composé $(Et_3NH)_2 [Co^{II}_2(calix)_2]$.

Cet environnement tétraédrique explique parfaitement la couleur bleue intense des cristaux. Un examen plus minutieux des distances intermoléculaires révèle que deux atomes d'oxygène sont très proches l'un de l'autre ($O \cdots O = 2,405 (2) \text{ \AA}$) mettant en évidence la présence de deux liaisons hydrogène venant se former entre les unités tétraédriques $\{CoO_4\}$ (Figure III.6).

Co-O1	1,928 (6)	Co-O3	2,000 (5)
Co-O2	1,995 (6)	Co-O4	1,929 (6)

Tableau III.1 : Environnement Co^{II} / distances Co^{II} -O au sein du tétraèdre (Å).

O1-Co-O2	106,4 (3)	O2-Co-O3	106,2 (2)
O1-Co-O4	116,0 (2)	O2-Co-O4	110,6 (2)
O1-Co-O3	111,0 (2)	O3-Co-O4	106,1 (2)

Tableau III.2 : angle O-Co^{II}-O (°) au sein du dinucléaire.

Ceci est en accord avec l'électronneutralité du système. En effet, on trouve deux ions Co^{II} et deux contre-cations (Et_3NH^+) . Seulement six groupements phénols sont totalement déprotonés sur un total de seize pour les deux calixarènes et deux paires des groupes phénoxos partagent des protons par les liaisons hydrogènes. Par ailleurs, le degré d'oxydation +II des ions cobalt a été confirmé par un calcul de liaison de valence :

$$DO = \sum_i \exp\left(\frac{R_i - d_i}{b}\right)$$

où DO est le degré d'oxydation du centre métallique considéré, possédant i liaisons. d_i est la distance issue de l'affinement structural entre le métal et l'atome coordonnant (ici les oxygènes environnants), b est une constante universelle égale à 0,37 Å et R_i est un paramètre empirique

caractéristique de la liaison de valence pour le degré d'oxydation considéré^{178,179,180}. La valeur calculée par cette méthode donne une valeur de 1,94 ce qui est proche de la valeur attendue pour un degré d'oxydation +II. Les deux ions Co^{II} sont distants de 4,801 Å.

III.2.2.1.2 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$ ont été explorées. La variation thermique du produit χT du complexe est représentée sur la Figure III.7 :

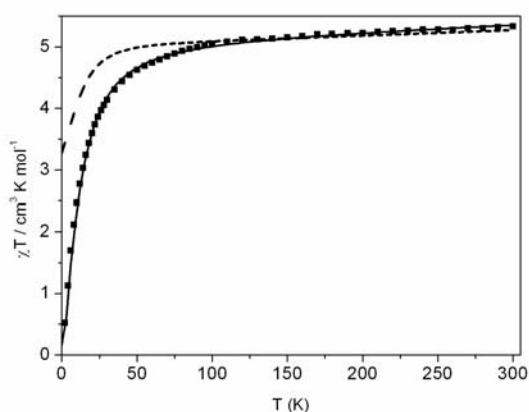


Figure III.7 : Evolution en température du produit χT pour le complexe $(\text{Et}_3\text{NH})_2 [\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$. (■) Les courbes correspondant aux simulations discutées dans le texte Co^{II} isolés (---), Co^{II} couplés (—).

A 300 K, χT a une valeur de $5,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ qui est au dessus de la valeur attendue pour deux ions Co^{II} haut-spin avec un $g = 2$ ($3,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette valeur indique une anisotropie de g ($g \sim 2,38$) qui est habituellement rencontrée dans les géométries tétraédriques¹⁸¹. Cette anisotropie de g est généralement associée à une forte contribution de l'éclatement en champ nul de l'état $^4\text{A}_2$ fondamental. Lorsqu'on abaisse la température, χT décroît jusqu'à un minimum de $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K. Les propriétés magnétiques de ce système résultent donc d'une superposition de ce couplage spin-orbite et de l'interaction d'échange entre les Co^{II} . Nous avons cherché à estimer ces deux contributions par la modélisation de ce système. Ce travail a été réalisé par l'équipe de Liviu Chibotaru à l'Université catholique de Louvain en Belgique. Dans un premier temps, pour clarifier l'effet

¹⁷⁸ N.E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, **1991**, B47, 192-197

¹⁷⁹ I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **1985**, B41, 244-247

¹⁸⁰ H.H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1585-1588

¹⁸¹ R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Verlag **1986**

du couplage spin-orbite sur l'ion Co^{II} , des calculs *ab initio* ont été entrepris pour chaque fragment mononucléaire du complexe¹⁸². Comme les deux ions Co^{II} sont liés par un centre d'inversion, il a suffi de considérer un seul site cobalt pour modéliser cette contribution au comportement magnétique. L'analyse de la structure électronique du fragment mononucléaire a montré que les niveaux des états excités étaient proches de l'état fondamental. Cette configuration favorise le couplage spin orbite qui mélange l'état fondamental avec les états excités provoquant un éclatement de ces niveaux même en l'absence de champ (« zero field splitting » ou zfs). Cet éclatement de l'état fondamental est calculé à 34 cm^{-1} ce qui donne une estimation du paramètre d'anisotropie $D \approx -17 \text{ cm}^{-1}$. La courbe χT simulée à partir des ces valeurs est reportée sur la Figure III.7. Le comportement à haute température est parfaitement reproduit cependant à basse température, une forte déviation à l'expérience est observée.

En effet, comme l'a révélé la structure cristallographique, les deux ions cobalts ne sont pas isolés mais liés par une liaison hydrogène (O---H---O) : une interaction magnétique est dès lors attendue. A cause de la forte valeur du paramètre de zfs, l'interaction d'échange à basse température a lieu entre les doublets de Kramers ($\pm 3/2$) du cobalt. Malgré l'anisotropie de l'échange attendue, nous avons choisi de traiter d'abord le système par une approche utilisant des paramètres isotropes décrits par l'Hamiltonien $H = -JS_i.S_j$. En effet, la résolution de l'anisotropie d'échange nécessite la connaissance des propriétés magnétiques de la molécule en fonction de son orientation par rapport au champ magnétique appliqué, propriétés non accessibles par mesure sur poudre. Dans notre cas, nous avons pris en compte deux paramètres d'échange : J paramètre d'échange intramoléculaire et J' paramètre d'échange intermoléculaire. Les procédures de simulation aboutissent à des interactions antiferromagnétiques avec $J = -1,75 \text{ cm}^{-1}$ et $zJ' = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ (où z est le nombre de voisins le plus proches pour chaque molécule). La courbe simulée est reportée sur la Figure III.7 et reproduit très bien la courbe expérimentale. Notons qu'à ce modèle, un terme correctif $\Delta\chi T = 0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a été introduit pour compenser l'erreur initiale de l'étude des fragments isolés de Co^{II} . Enfin, il est important de signaler que malgré la forte anisotropie magnétique négative des deux ions Co^{II} , il n'a pas été observé d'anisotropie axiale négative de la molécule dans sa globalité, ceci est dû au couplage antiferromagnétique entre les ions.

¹⁸² L.F. Chibotaru, S. Clima, L. Ungur, article en préparation

III.2.2.2 Complexe dinucléaire de fer(III)

III.2.2.2.1 Description de la structure

Le complexe $(Et_3NH)_2[Fe_2(calix)_2]$ cristallise dans le système triclinique. La structure a été résolue puis affinée ($R = 13 \%$) dans le groupe d'espace P-1 ($N^\circ 1$). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 7. Les longueurs, les distances et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe 7.

Comme dans le cas du dimère de cobalt(II), où l'acétate de cobalt(II) a été employé, nous avons réalisé la synthèse de ce complexe à partir de l'acétate de fer(II). Il est intéressant de noter que contrairement au dimère de cobalt(II), l'ion métallique est stabilisé dans ce cas au degré d'oxydation +III. La neutralité de l'ensemble de la structure est assurée par la présence de deux contre-cations $(Et_3NH)^+$. Ces derniers sont localisés de part et d'autre du cluster, très proches des groupements phénols non coordonnés et non déprotonés. Ce dimère peut être décrit par une structure de type sandwich. Alors que dans le cas du complexe $(Et_3NH)_2[Co^{II}_2(calix)_2]$, les ligands étaient « parallèles » entre eux et adoptaient une conformation de type « chaise » ici, les ligands toujours parallèles, mais adoptent une structure ouverte (Figure III.8), de type « bateau ».

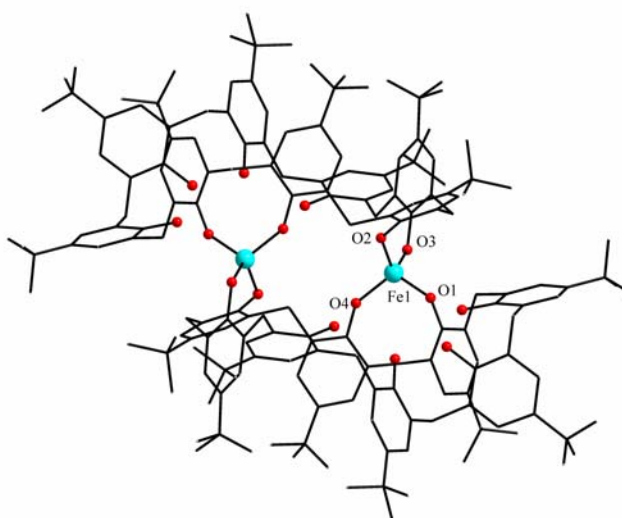


Figure III.8 : Structure moléculaire du complexe $(Et_3NH)_2[Fe^{III}_2(calix)_2]$.

Chaque ion Fe^{III} est coordonné à quatre atomes d'oxygène provenant chacun des deux macrocycles (deux par ligand). Les ions fer(III) sont en configuration tétraédrique quasi parfaite comme le prouve la longueur des liaisons Fe-O comprises entre 1,80 (2) et 1,88 (2) Å (Tableau III.3) ainsi que les angles de liaisons O-Fe-O compris entre 104,8 (6)° et 112,8 (7)° (Tableau III.4). Un examen plus minutieux des distances intermoléculaires révèle que deux atomes d'oxygène sont éloignés l'un de l'autre (O---O = 5,006 (2) Å). Contrairement au dimère de cobalt(II), aucune liaison hydrogène entre deux ions d'unité $\{\text{FeO}_4\}$ n'a pu être mise en évidence.

Fe1-O2	1,87 (2)	Fe1-O1	1,82 (2)
Fe1-O4	1,80 (2)	Fe1-O3	1,88 (2)

Tableau III.3 : Distances Fe-O (Å) au sein du dimère de fer(III).

O2-Fe1-O4	110,5 (7)	O2-Fe1-O3	107,5 (6)
O2-Fe1-O1	112,8 (7)	O4-Fe1-O3	111,3 (7)
O4-Fe1-O1	109,9 (7)	O1-Fe1-O3	104,8 (6)

Tableau III.4 : Angles O-Fe^{III}-O (°) au sein du dimère de fer(III).

Cette absence de liaison hydrogène entre les oxygènes coordinants est certainement à l'origine de la différence de conformation adoptée par les ligands par rapport à celle du cobalt(II). Ceci est en accord parfait avec l'électroneutralité du système : deux ions Fe^{III} et deux contre-cations (Et_3NH^+) et huit groupements phénols totalement déprotonés. Le degré d'oxydation des ions fer(III) est confirmé par un calcul de liaison de valence : la valeur calculée par cette méthode donne 3,18 en accord avec un degré d'oxydation +III. La distance Fe---Fe au sein du complexe 7,003 Å, est quant à elle nettement plus longue que celle entre les deux ions Co^{II} (4,801 Å).

III.2.2.2.2 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{calix})_2]$ sont reportées sur la Figure III.9. A 300K, χT a une valeur de 8,78 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est la valeur attendue pour deux ions fer(III) indépendants ($2 \times 4,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) puis décroît ensuite lentement lorsqu'on refroidit jusqu'à 2 K. La très grande distance séparant les deux ions Fe^{III} laisse présager une très faible interaction d'échange ($< -1 \text{ cm}^{-1}$). La présence d'une faible anisotropie pour l'ion fer(III) peut également contribuer à la décroissance du produit χT à basse température. Cependant la décroissance de χT continue observée entre 300 et 25 K ne

peut être due à ce type d'échange, ni même à l'anisotropie de l'ion. Il s'agit probablement d'une contribution non négligeable du paramagnétisme indépendant de la température (TIP).

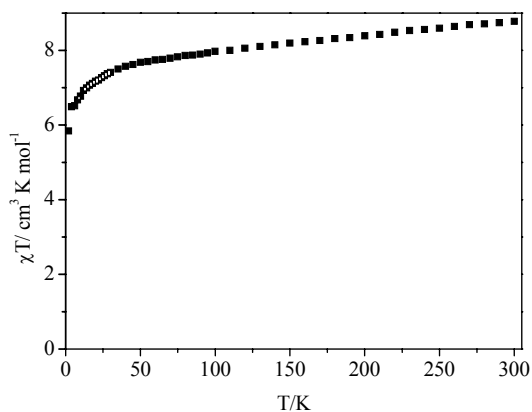


Figure III.9 : Dépendance du produit χT en fonction de la température du complexe $(\text{Et}_3\text{NH})_2 [\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{calix})_2]$

III.3 Complexe hexanucléaire à base de cobalt(II)

III.3.1 Synthèse du complexe hexanucléaire à base de cobalt(II)

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la méthode de synthèse par voie solvothermale a permis d'obtenir deux systèmes dinucléaires de Co^{II} et de Fe^{III} à partir du *p*-tert-butylcalix[8]arène. Nous avons observé qu'un grand nombre de sites phénoliques n'étaient pas exploités et que peu de métaux venaient se coordonner. Nous avons alors cherché à augmenter la nucléarité de ces systèmes. De nombreuses synthèses ont été effectuées en variant les sels métalliques notamment de cobalt(II), ainsi que les conditions expérimentales et les rapports stoechiométriques. Bon nombre de ces essais se sont révélés infructueux : soit le calixarène n'était pas complexé, soit nous avons obtenu des précipités dont nous n'avons pas pu caractériser la composition.

Dans une autre approche, nous avons décidé d'utiliser le dinucléaire à base de cobalt(II) précédent comme brique de départ. Ainsi par voie solvothermale, en utilisant le complexe $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$ en présence d'un fort excès d'acétate de cobalt, nous avons pu isoler de façon reproductible, un complexe hexanucléaire de cobalt(II). Notons que ce composé n'a jamais pu être obtenu par synthèse directe. Son obtention nécessite toujours de partir de la brique intermédiaire $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$.

III.3.2 Description de la structure

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les structures cristallines à partir de macrocycles sont très difficiles à déterminer à cause du très grand nombre d'atomes nécessitant un nombre élevé de réflexions. De plus, le faible pouvoir de diffraction et la qualité médiocre ne permettent pas d'affiner cette structure cristalline avec un facteur R acceptable ($R \sim 23\%$). Cependant, il apparaît évident à la vue de la solution obtenue (avant affinement) que la synthèse a permis d'augmenter de façon significative le nombre de métaux au sein du complexe. Des doutes subsistent néanmoins sur les positions de certains atomes d'oxygène pontants les trimères Co_3 entre eux et sur les seize groupements *tertio-butyl* présentant une très forte agitation thermique. La structure que nous proposons ici n'est donc qu'un modèle (Figure III.10). Comme dans le cas du dinucléaire à base de cobalt, nous observons le même type d'arrangement où six ions métalliques viennent se placer en « sandwich » entre deux unités calixarènes en conformation « chaise ». Ainsi, deux triangles de cuivre(II) sont coordonnés à chacun des deux calixarènes et sont reliés entre eux par deux atomes d'oxygène. Dans ces triangles de cobalt(II), deux ions métalliques semblent toujours en configuration tétraédrique tandis que le troisième ion semble lui être dans un environnement pentacoordiné. La précision de la résolution de la structure ne permet pas de déterminer la présence de liaisons hydrogènes comme dans le dinucléaire de départ.

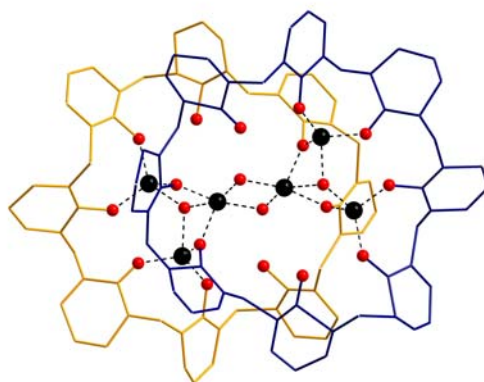


Figure III.10 : Structure moléculaire de l'hexanucléaire à base de cobalt.

Le magnétisme ne sera pas présenté ici car l'utilisation de la brique moléculaire $(\text{Et}_3\text{NH})_2 [\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$ lors de la synthèse entraîne la présence d'impuretés dans le produit final. En effet, tout le complexe de départ n'a pas réagi. Cela est illustré par la coexistence de deux types de cristaux après réaction, de couleurs différentes, facilement identifiables (bleu pour le dimère et vert pour l'hexanucléaire). Dès lors les propriétés magnétiques sont peu fiables.

III.4 Conclusion

Nous avons pu isoler trois nouveaux complexes à base de calixarène sans pouvoir étendre cette méthode aux métaux autres que le Co^{II} et le Fe^{III} malgré tous nos efforts. Cependant, l'obtention de ces systèmes est encourageante et montre l'importance des conditions opératoires. En effet, en utilisant le dimère à base de cobalt, nous sommes parvenus à augmenter la nucléarité des systèmes. L'exemple du complexe hexanucléaire à base de cobalt(II) montre que des complexes à nucléarité supérieure sont accessibles. Nous pensons que les contre-cations créent des interactions et « bloquent l'accès » aux groupements phénols non coordonnés et la coordination d'autres métaux. Notre objectif principal est de former des complexes hétérométalliques alliant des métaux de différentes natures notamment *3d* et *4f* en utilisant les groupements phénols non coordonnés.

Les facteurs contrôlant la nucléarité des systèmes ne sont pas facilement quantifiables. La subtilité de ces influences est parfaitement illustrée par les différences notables de réactivité en fonction de la nature du contre-anion du sel métallique, de la base ou également la nature du solvant. En effet, l'accès à ces complexes dinucléaires semble passer par l'utilisation de l'acétate métallique correspondant.

Partie IV

Complexes trinocléaires à base de cuivre

IV.1 Contexte scientifique

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur de nouveaux ligands résultants de la condensation entre une amine primaire et une cétone. Généralement appelés base de Schiff, ces ligands ont montré d'énormes potentialités en terme de complexation vis-à-vis de centres métalliques. Très attractifs, ces ligands possèdent l'avantage de pouvoir être façonnés à souhait avec une multitude de fonctions chimiques et de groupements donneurs suivant les applications voulues. Cette famille riche de ligands, comme l'acétylacétone, est très utilisée dans le domaine du magnétisme moléculaire.

Au sein du laboratoire, cette stratégie est suivie depuis quelques années avec notamment des β -dicétones classiques (acétylacétone), trifluorés, hexafluorés... Les amines utilisées possèdent quant à elles une seconde fonction amine ou une fonction alcool. Ainsi, un ligand particulier résultant de la condensation entre l'éthanolamine et une β -dicétone trifluorée (Figure IV.1) a ainsi permis, de caractériser une famille de clusters mixtes à base de cuivre(II) et d'ions lanthanides(III) (Figure IV.1), dont l'un d'entre eux présente les caractéristiques d'une molécule aimant¹⁸³.

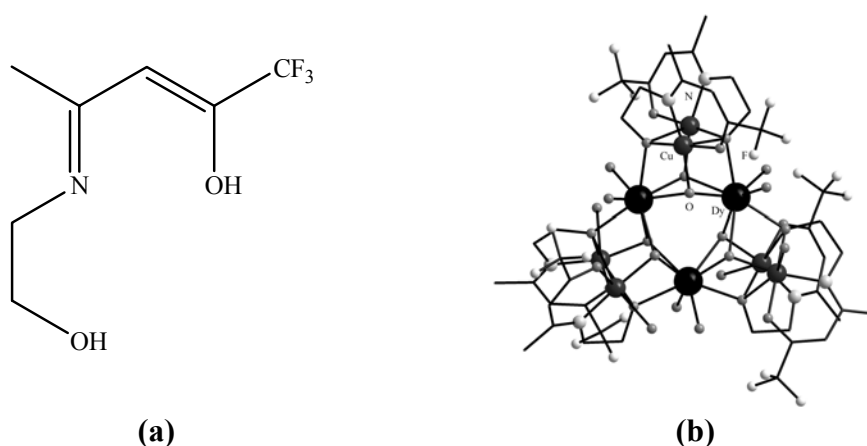


Figure IV.1 : (a) Base de Schiff trifluorée étudiée au laboratoire.
(b) Molécule aimant à base de dysprosium(III) et de cuivre(II).

¹⁸³ C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2006**, 45, 4659

Nous avons décidé de poursuivre ce travail en générant une nouvelle famille de base de Schiff, légèrement différente. L'idée initiale était d'ajouter un site de coordination supplémentaire par rapport au ligand ayant généré la molécule aimant (Figure IV.2). Pour remplir cette condition, nous avons décidé de réaliser la condensation avec deux acides aminés : la glycine et l'alanine. En effet, la présence de la fonction acide carboxylique, connue pour présenter différents modes de coordination pourrait permettre d'étendre la nucléarité des clusters. Les ligands que nous avons obtenus et utilisés lors de cette étude sont les suivants (Figure IV.2) :

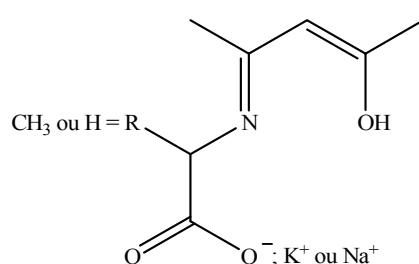


Figure IV.2 : Les bases de Schiff utilisées

(a) R = H ligand à base de glycine : **L₁HK**

(b) R = CH₃ ligand à base d'alanine : **L₂HK**

Ainsi, un premier métal M₁ serait coordonné au sein du site N, O, O' et la fonction acide « libre » (un des deux atomes d'oxygène restant non coordonné) serait mise à contribution pour complexer un second centre métallique M₂ de nature différente. Ceci permettrait au final d'isoler des complexes hétérométalliques (Figure IV.3) et/ou de générer des systèmes étendus (Figure IV.3) :

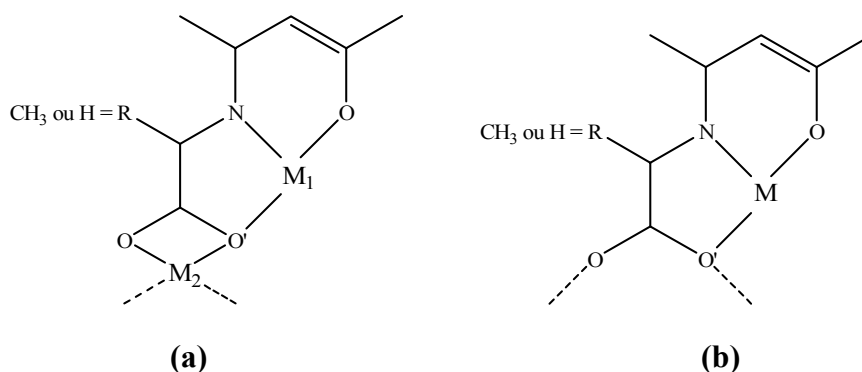


Figure IV.3 : Stratégies envisagées à partir des deux ligands LHK-Gly et LHK-Ala

(a) complexes hétérométalliques

(b) systèmes étendus

La complexation de ces deux ligands avec le cuivre(II) a permis d'isoler et de caractériser deux complexes trinocléaires. L'intérêt porté dans la littérature de ce type de complexes trinocléaires de cuivre(II) réside dans son agencement triangulaire. D'un point de vue biologique, ces trinocléaires sont impliqués dans la réduction de l'oxygène^{184,185}. De nombreux efforts ont été effectués par les chimistes pour élaborer des modèles synthétiques à ces systèmes biologiques. Ces modèles sont principalement axés sur l'obtention d'un pont μ_2 ou μ_3 -OH reliant deux ou trois ions métalliques de la structure. De nombreux ligands ont été utilisés tels que les pyrazalide^{186,187,188,189}, triazalide^{190,191}, oxime^{192,193,194} et cétonate^{195,196,197,198,199}. Les dérivés à base de cétonate sont des ligands à base de Schiff tridentates avec des groupes donneurs N, N, O. Notons que dans la littérature relative aux édifices $[\text{Cu}_3\text{-}\mu_3\text{OH}]$, les ligands N, O, O n'ont pas été rapportés, malgré leur aptitude à générer des complexes de nucléarité variable.

¹⁸⁴ S.-K. Lee, S.D. George, W.E. Antholine, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6180

¹⁸⁵ A.E. Palmer, L. Quintanar, S. Severance, T.-P. Wang, D.J. Kosman, E.I. Solomon, *Biochemistry*, **2002**, 41, 6438

¹⁸⁶ P.A. Angaridis, P. Baran, R.R. Boca, F. Cervantes-Lee, W. Haase, G. Mezei, R.G. Raptis, R. Werner, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2219

¹⁸⁷ X. Liu, M.P. de Miranda, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 59

¹⁸⁸ F.B. Hulsbergen, R.W.M. ten Hoedt, J. Verschoor, J. Reedijk, A.L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 539

¹⁸⁹ M. Angaroni, G.A. Ardizzoia, T. Beringhelli, G. La Monica, D. Gatteschi, N. Masciocchi, M. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3305

¹⁹⁰ S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. García-Granada, M. Liu-González, J.G. Haasnoot, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5821

¹⁹¹ S. Ferrer, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M.B. Cingi, M. Lanfranchi, A.M. Lanfredi, J. Ribas, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1859

¹⁹² R. Beckett, B.F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 291

¹⁹³ R.J. Butcher, C.J. O'Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 537

¹⁹⁴ Y. Agnus, R. Louis, B. Metz, C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3155

¹⁹⁵ J.P. Costes, F. Dahan, J.P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 413

¹⁹⁶ M. Kwiatkowski, E. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, D.M. Ho, E. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 150, 65

¹⁹⁷ H.-D. Bian, J.-Y. Xu, W. Gu, S.-P. Yan, P. Chen, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2927

¹⁹⁸ M.S. Ray, S. Chattopadhyay, M.G.B. Drew, A. Figuerola, J. Ribas, C. Diaz, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4562

¹⁹⁹ B. Sarkar, M.S. Ray, M.G.B. Drew, A. Figuerola, J. Ribas, C. Diaz, A. Ghosh, *Polyhedron*, **2006**, 25, 3084

D'un point de vue propriétés physiques, l'intérêt de ces systèmes triangulaires réside dans la potentielle frustration de spin que cette géométrie peut engendrer^{1,200,201,202}. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dix dernières années : certains états magnétiques inhabituels adoptés restent très mal interprétés. Classiquement, ces systèmes peuvent être décrits par un modèle isotrope où toutes les constantes d'interaction sont égales. Chacun des trois spins peut interagir avec les spins qui lui sont adjacents : deux ions Cu^{II} avec un spin $S = 1/2$ sont couplés pour former deux spins intermédiaires tels que $S' = 1$ et 0 . Ces derniers sont eux même couplés avec un troisième centre Cu^{II} pour donner un spin total tel que $S_{\text{tot}} = 1/2$ et $3/2$ et un troisième état $S = 1/2$. Pour des trimères présentant une symétrie D_3 ou C_3 avec des spins tels que $S_1 = S_2 = S_3$ et J , le quartet et le doublet sont respectivement des états 4A_2 et 2E séparés par une valeur $3|J|$ en énergie (Figure IV.4).

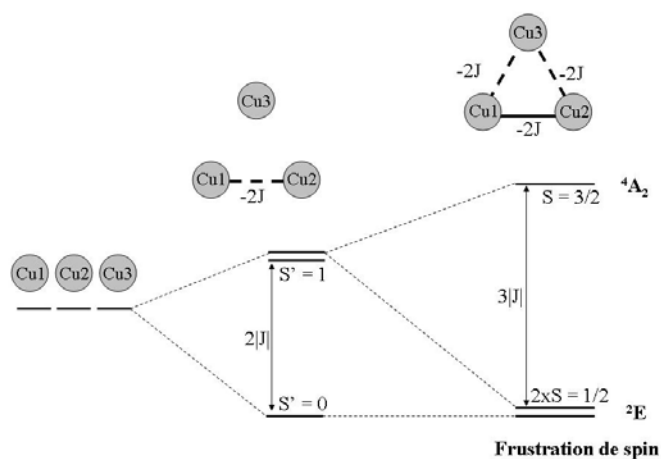


Figure IV.4 : Diagramme d'énergie d'un trimère présentant un couplage antiferromagnétique entre les ions Cu^{II} avec frustration de spin.

Les deux doublets de l'état 2E ne sont pas en interaction, la dégénérescence est « accidentelle ». Par conséquent, un éclatement des deux doublets dégénérés est possible *via* une distorsion de la symétrie D_3/C_3 qui rend les trois constantes de couplage inéquivalentes. Ce phénomène a souvent été expliqué par l'effet Jahn-Teller²⁰³ (statique, dynamique et magnétique). Par exemple, des études de susceptibilité magnétique à basse température de complexes trimériques de cuivre(II) ont montré une décroissance anormale de la valeur du

²⁰⁰ J.E. Greedan, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 37

²⁰¹ J. Yoon, E.I. Solomon, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 379

²⁰² O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 265, 109

²⁰³ R.D. Cannon, R.P. White, *Prog. Inorg. Chem.*, **1988**, 36, 195

produit χT en deçà de la valeur attendue. La dégénérescence de l'état 2E dans un système trinuéculaire est plus connue sous le nom de frustration de spin. Dans un système trimérique triangulaire à base de cuivre(II), trois configurations de spin sont envisageables. Bien que les interactions soient antiferromagnétiques ($J < 0$), chaque cas comprend une paire de spins alignés de manière parallèle ($\uparrow\uparrow$). Le terme de frustration désigne la situation dans laquelle il est impossible pour chacune des paires d'ions métalliques envisageables d'être simultanément en interaction antiferromagnétique (Figure IV.5).

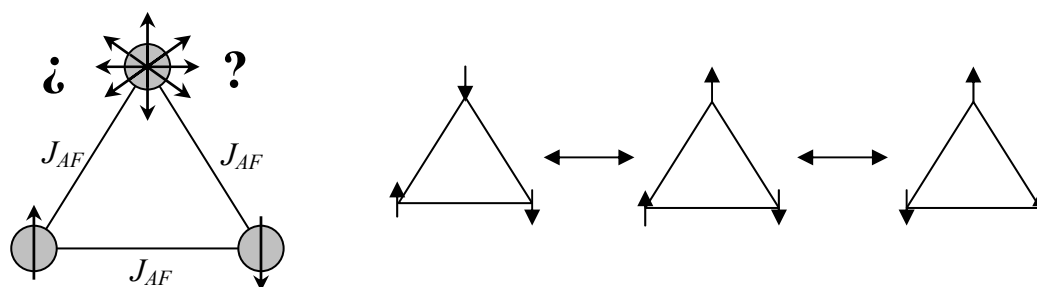


Figure IV.5 : Configurations de spin en compétition au sein d'un trimère avec état fondamental de spin 2E présentant une frustration de spin au sein d'un trimère à base de Cu^{II} .

De nombreuses études magnéto-structurales ont été conduites sur ce type de système. Comme dans le cas simple des complexes dinucléaires de cuivre(II)¹ l'angle Cu-O-Cu' est un paramètre déterminant pour la nature et le signe des interactions entre les ions Cu^{II} ^{198,199}. Le couplage antiferromagnétique est favorisé lorsque l'angle est grand (typiquement supérieur à 98°). De plus, un autre paramètre structural demeure très important dans ce genre de composé : la constante de déplacement hors du plan du groupement hydroxo. Plus le groupement OH s'approche du plan formé par les ions Cu^{II} , plus la situation antiferromagnétique est favorisée.

Nous allons donc présenter la synthèse et l'étude magnéto-structurale des complexes trinuéculaires à base de cuivre(II) que nous avons obtenus.

IV.2 Trinuélaire à base de cuivre

IV.2.1 Synthèse des ligands

Contrairement au mode opératoire généralement mis en œuvre pour la synthèse des bases de Schiff, le simple mélange de l'amine et de la β -dicétone dans le méthanol ne permet pas la condensation des deux réactifs et l'obtention de la base de Schiff correspondante.

Les deux acides aminés (glycine ou analine) sont insolubles dans le méthanol : l'ajout de la β -dicétone ne suffit pas à la solubilisation de l'amine même en milieu fortement dilué au reflux pendant plusieurs heures. Nous avons alors réalisé des tests avec d'autres solvants comme le tétrahydrofurane ou l'acétonitrile, mais aucune réaction n'a été observée.

Il est bien connu que les acides aminés sont très solubles dans l'eau, nous avons donc utilisé un mélange eau/méthanol afin de favoriser la solubilisation de la glycine ou de l'alanine. Cependant, ces derniers ne sont pas suffisamment solubles dans ce mélange, l'utilisation d'une base s'est donc avérée indispensable. Le milieu basique permet de générer la forme anionique de l'acide aminé, soluble, cette fois-ci dans le méthanol. Nous avons donc utilisé deux bases : la potasse ou l'hydrogencarbonate de sodium (annexe 2).

La glycine (ou l'alanine) est mise en solution dans l'eau avec un équivalent de KOH ou de NaHCO_3 . L'agitation est maintenue pendant une demie-heure jusqu'à obtention d'une solution limpide. Une solution équimolaire d'acétylacétonate dans du méthanol est ensuite ajoutée à la solution aqueuse. Le milieu réactionnel devient légèrement jaunâtre avec un léger dégagement de chaleur. L'agitation est maintenue pendant une nuit et les solvants sont alors soigneusement évaporés. Le solide jaune ainsi obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éther de pétrole. Le produit brut est ensuite recristallisé, plusieurs fois selon le cas, dans du méthanol. Le ligand pur est obtenu sous forme de filaments légèrement jaunes.

IV.2.2 Synthèse des complexes trinuélaire à base de cuivre

Le ligand est solubilisé dans du méthanol. A cette solution est ajouté un équivalent de chlorure de cuivre préalablement solubilisé du méthanol : une solution verte est ainsi obtenue. Après dix minutes d'agitation, 3 équivalents de triéthylamine sont additionnés : la solution devient alors bleue très intense. L'évaporation lente de cette dernière conduit à l'obtention de monocristaux de bonne taille et de bonne qualité exploitables en diffraction des rayons X après évaporation lente du solvant.

IV.2.3 Description des structures

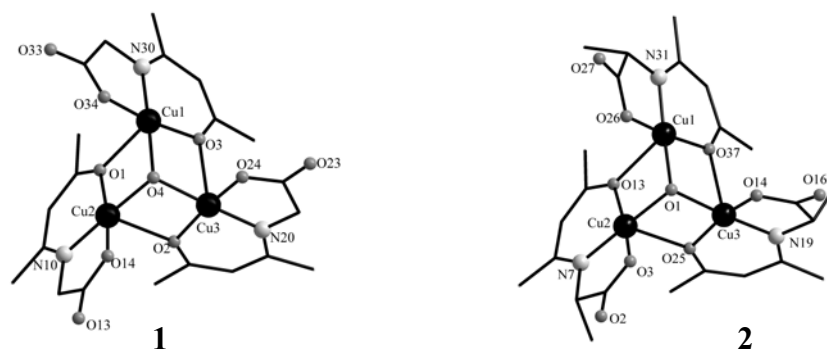


Figure IV.6 : Structure moléculaire des complexes trinucéaires.

(1) à partir du ligand L_1HK .

(2) à partir du ligand L_2HK .

Dans la suite de ce manuscrit, les complexes obtenus à partir du ligand LHK-Gly et LHK-Ala seront respectivement nommés **1** et **2**. Ces deux derniers ne sont pas isostructuraux (Figure IV.6)²⁰⁴.

Les principales données structurales à 293 K des complexes **1** et **2** sont résumées dans le Tableau IV.1 (annexe 8,9 et 10). Ces complexes sont tous deux non-centrosymétriques : cette caractéristique peut intéresser les scientifiques qui travaillent sur l'optique non linéaire. Notons également que l'alanine ajoute un élément de chiralité à l'édifice.

	Complexe (1)	Complexe (2)
Système cristallin	Tétraogonal	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P4_32_12$ (N° 96)	$P2_12_12_1$ (N° 19)
Paramètres de maille	-	-
a (Å)	20,5402 (3)	14,2539 (3)
b (Å)	20,540 (3)	20,8891 (4)
c (Å)	15,566 (6)	23,8542
α, β (deg.)	90	90
γ (deg.)	90	90
V (Å ³)	6694 (3)	7103,6
Z	8	4

Tableau IV.1 : Principaux paramètres structuraux pour les deux complexes **1** et **2** à 293 K.

IV.2.3.1 Description de la structure du complexe 1

Nous avons réalisé des caractérisations structurales à haute et basse température. Pour

²⁰⁴ Contrairement à **1**, aucun enregistrement à basse température n'a été réalisé pour **2**, ce travail étant en cours

ce faire, nous avons utilisé deux diffractomètres différents à l'Université de Rennes : un de type Kappa CCD et un second de type APEX II beaucoup plus sensible.

Dans un premier temps, l'enregistrement des pics de diffraction a été effectué à l'aide d'un diffractomètre de type Kappa CCD à l'Université de Rennes 1. La structure a été résolue dans le système tétragonal. Observant un désordre statistique important pour les groupements CF₃ du complexe (ou une agitation thermique très forte), nous avons décidé de réaliser un second enregistrement des pics de diffraction à 100 K toujours sur le même appareil. Le but était alors de s'affranchir de tous les problèmes d'agitation thermique des groupements fluorés et ainsi améliorer grandement les résultats de l'affinement.

Cependant, à 100 K, des pics de diffraction de très faible intensité sont apparus révélateurs d'une élévation de symétrie du système. En effet, nous passons, pour cette structure, d'un système tétragonal à un système trigonal. Ces pics additionnels étant de faible (voire très faible) intensité, nous avons décidé d'effectuer un enregistrement de l'ensemble des taches de diffraction à l'aide d'un diffractomètre de type APEX II équipé d'une caméra CCD de meilleure résolution que celle dont nous disposions sur le diffractomètre Kappa CCD. Une fois l'enregistrement réalisé et la structure résolue, (avec de bons résultats et les problèmes de distribution statistique éliminés $R = 0,041$), notre observation initiale s'est confirmée puisque le système tétragonal à 293 K se symétrise pour devenir trigonal à 100 K. La structure affinée à 293 K n'est donc pas la même qu'à 100 K. Bien que les différences interviennent au niveau des longueurs de liaisons, l'architecture reste identique. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le Tableau IV.2.

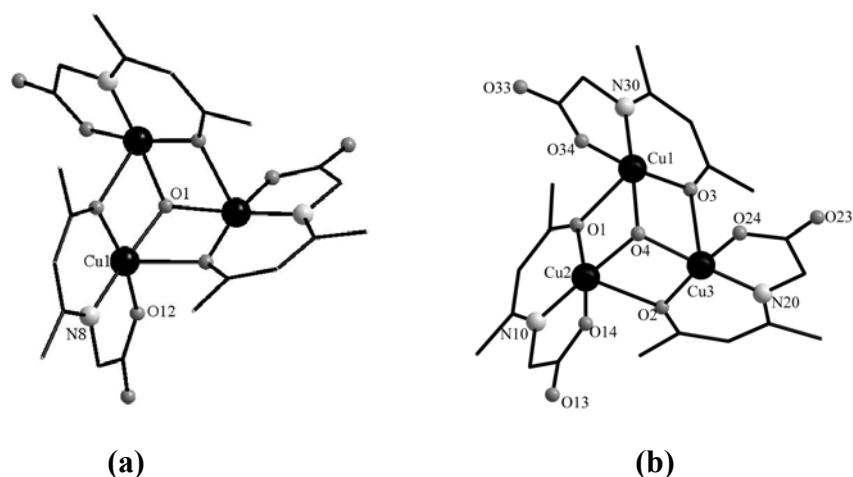


Figure IV.7 : (a) Structure moléculaire du complexe **1** à 100 K
 (b) Structure moléculaire du complexe **1** à 293 K

	Kappa CCD 293 K	APEX 100 K
Système cristallin	Tétragonal	Trigonal
Groupe d'espace	P4 ₃ 2 ₁ 2 (N° 96)	R-3 (N° 148)
Paramètres de maille	-	-
a (Å)	20,540 (3)	14,817 (1)
c (Å)	15,566 (6)	25,567 (2)
α, β (deg.)	90	90
γ (deg)	90	120
V (Å³)	6694 (3)	4861,0 (7)
Z	8	8

Tableau IV.2: Différences structurales observées suivant la température et l'appareil utilisé lors des différents enregistrements.

- à 293 K (**Kappa CCD**)

Le complexe cristallise dans le système tétragonal. La structure a été résolue puis affinée ($R = 3,7\%$) dans le groupe d'espace P4₃2₁2 (N° 96). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 9. Les longueurs, les distances et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 9.

- à 100 K (**APEX**)

Des taches de diffractions supplémentaires de faible intensité apparaissent. Le complexe cristallise alors dans le système trigonal. La structure a été résolue puis affinée ($R = 3,9\%$) dans le groupe d'espace R-3 (N° 148). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 8. Les longueurs, les distances et angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe 8.

Dans les deux cas, les méthodes directes et les cartes de Fourier Difference ont permis de localiser l'unité asymétrique.

- à 293 K (**Kappa CCD**)

Cette dernière correspond au cluster métallique final et se compose comme suit : trois atomes de cuivre(II) indépendants, un groupement μ_3 -OH et trois ligands, deux molécules d'eau non coordonnées et un ion potassium K⁺.

- à 100 K (**APEX**)

L'unité asymétrique correspond à un ion cuivre(II), un ligand, au groupement μ_3 -OH central, une molécule d'eau et un ion potassium. Nous observons bien la symétrisation de la molécule, puisque à cette température, le complexe peut être décrit seulement par $1/3$ de la structure finale grâce à un axe de rotation $\bar{3}$. Les facteurs de déplacement atomique de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotropique hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs facteurs de déplacement atomique isotropes.

Dans les deux cas, la formule affinée du complexe est $K[Cu_3(L_1K-Gly)_3(\mu_3-OH)]2(H_2O)$. Les clusters sont des anions de formule $[Cu_3(L_1K-Gly)_3(\mu_3-OH)]^-$ et l'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par la présence d'un contre-cation M^+ (K^+ ou Na^+ suivant le ligand utilisé). Le complexe peut être vu comme un cubane auquel il manque un sommet.

Le cluster métallique quant à lui peut être décrit comme un triangle Cu_3 dans lequel chaque ion cuivre(II) est coordonné à un ligand qui coordine deux métaux à la fois. Les trois ions Cu^{II} sont reliés entre eux, en outre, par un groupement μ_3 -OH central par lequel passe l'axe $\bar{3}$ à 100 K. Les trois ions cuivre(II) et le groupe hydroxo forment une pyramide trigonale aplatie, l'atome d'oxygène central se situant 0,8 Å au dessus du plan défini par les trois ions cuivre(II) (Figure IV.8) :

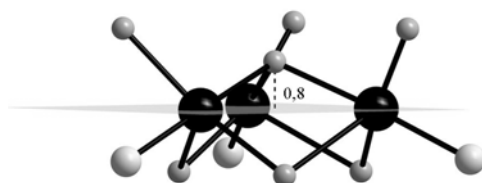


Figure IV.8 : Distance (Å) entre le plan formé par les trois ions métalliques et l'atome μ_3 -O1.

A 100 K, les ions cuivre(II) sont au sommet d'un triangle parfaitement équilatéral. A 293 K, les ions métalliques sont au sommet d'un triangle pratiquement isocèle puisque deux distances sont très proches (3,194 (9) Å et 3,217 (9) Å), et une autre légèrement plus courte (3,115 (8) Å) (Tableau IV.3).

APEX		Kappa CCD		
100 K		110 K	293 K	
Cu1 --- Cu1	3,155 (8)	Cu1 --- Cu2	3,112 (1)	3,194 (9)
		Cu1 --- Cu3	3,150 (1)	3,217 (9)
		Cu2 --- Cu3	3,118 (9)	3,115 (8)
Cu1 - O2	2,369 (3)	Cu1 - O1	2,337 (4)	2,350 (4)
Cu1 - O1	1,993 (2)	Cu1 - O3	1,922 (4)	1,903 (4)
Cu1 - O2	1,914 (3)	Cu1 - O4	1,986 (4)	2,062 (3)
Cu1 - O12	1,962 (3)	Cu2 - O1	1,904 (4)	1,972 (4)
		Cu2 - O2	2,388 (4)	2,398 (4)
		Cu2 - O4	1,973 (4)	1,968 (3)
		Cu3 - O2	1,916 (4)	1,906 (4)
		Cu3 - O3	2,390 (4)	2,520 (4)
		Cu3 - O4	1,974 (4)	1,976 (3)

Tableau IV.3 : Principales distances interatomiques en Å au sein du complexe **1** à 293 K et à 100 K sur les appareils Kappa CCD et APEX.

Les ions cuivre(II) sont tous pentacoordinés (N, O, O, O et O). Les distorsions du polyèdre de coordination entre la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale ont été calculées à l'aide du paramètre d'Addison τ comme indicateur du degré de trigonalité²⁰⁵. La valeur de τ est définie comme la différence entre les deux plus grands angles entre les atomes donneur-métal-donneur divisés par 60. Une valeur égale à 0 correspond à une pyramide à base carrée et lorsque cette valeur est égale à 1 cela correspond à une bipyramide trigonale. La valeur de τ a été déterminée pour chaque centre métallique du trimère à 100 et 293 K (Tableau IV.4).

	100 K	293 K
Cu1	0,18	0,13
Cu2		0,13
Cu3		0,15

Tableau IV.4 : Valeur du paramètre d'Addison τ pour chaque centre métallique du complexe **1** à 100 et 293 K.

²⁰⁵ A. W. Addison, T. Rao. Nageswara; J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1984**, 1349

A 293 K, $\tau = 0,14$ en moyenne, chaque ion métallique est donc dans une géométrie de pyramide à base carrée très légèrement déformée. L'atome métallique est situé au centre de la base de la pyramide (Figure IV.9) :

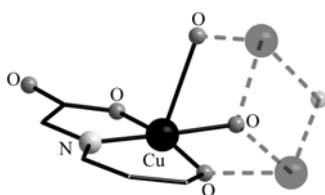


Figure IV.9 : Environnement pyramidal à base carrée des ions cuivre(II).

Les quatre atomes coordinants de la base sont un atome d'oxygène du groupement OH déprotonné d'un ligand, un atome d'azote de la fonction imine et un atome d'oxygène de la fonction acide et l'atome d'oxygène du groupement hydroxo central. Le sommet de la pyramide est un atome d'oxygène du groupement OH d'un ligand voisin appartenant à une base d'une autre pyramide à base carrée voisine. La liaison Cu-O axiale (2,423 (4) Å en moyenne à 293 K et 2,369 (4) Å à 100 K) est plus longue que les liaisons formant la base de la pyramide dû à l'effet Jahn-Teller. Dès lors, les séquences Cu-O-Cu, primordiales dans le relais des interactions magnétiques, sont caractérisées par l'alternance d'une liaison Cu-O longue ($\sim 2,3$ Å) et d'une courte (~ 2 Å).

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction de cette partie chapitre, un autre facteur prépondérant dans l'établissement d'une interaction d'échange Cu---Cu est l'angle de valence Cu-O-Cu. Alors que les angles Cu-O-Cu impliquant un oxygène des ligands sont proche de l'orthogonalité (environ $93,0^\circ$ à 293 K et $94,3^\circ$ à 100 K) ceux impliquant l'oxygène du groupement hydroxo central en sont assez loin (environ 105° à 293 K et 100 K) (Tableau IV.5)

	APEX		Kappa CCD	
	100 K		293 K	110 K
Cu1 ⁱ - O1 - Cu1	104,64 (13)	Cu1 - O1 - Cu2	94,9 (2)	93,8 (2)
Cu1 ⁱ - O1 - Cu1 ⁱⁱ	104,65 (13)	Cu2 - O2 - Cu3	92,0 (1)	92,2 (2)
Cu1 - O1 - Cu1 ⁱⁱ	104,65 (13)	Cu3 - O3 - Cu1	92,2 (2)	93,2 (2)
Cu1 ⁱⁱ - O2 - Cu1	94,30 (11)	Cu1 - O4 - Cu3	105,6 (2)	105,4 (2)
		Cu1 - O4 - Cu2	104,8 (1)	103,6 (2)
		Cu3 - O4 - Cu2	104,4 (1)	104,4 (2)

Tableau IV.5 : Principaux angles ($^\circ$) au sein du complexe **1**²⁰⁶.

²⁰⁶ (i) $2/3+x, -2/3+y, 1/3+z$, (ii) $1+y, -x+y, 1-z$

	APEX		Kappa CCD		
	100 K		110 K	293 K	
Cu1 - O2	2,369 (3)	Cu1 - O1	2,337 (4)	2,350 (4)	
Cu1 - O1	1,993 (2)	Cu1 - O3	1,922 (4)	1,903 (4)	
Cu1 - O2	1,914 (3)	Cu1 - O4	1,986 (4)	2,062 (3)	
Cu1 - O12	1,962 (3)	Cu2 - O1	1,904 (4)	1,972 (4)	
		Cu2 - O2	2,388 (4)	2,398 (4)	
		Cu2 - O4	1,973 (4)	1,968(3)	
		Cu3 - O2	1,916 (4)	1,906 (4)	
		Cu3 - O3	2,390 (4)	2,520 (4)	
		Cu3 - O4	1,974 (4)	1,976 (3)	

Tableau IV.6 : Principales distances interatomiques en Å au sein du complexe **1** à 293 K et à 100 K sur les appareils Kappa CCD et APEX.

Enfin nous avons vu que, le trimère étant anionique, l'électroneutralité de l'édifice structural est assurée par la présence d'un contre-cation K^+ provenant du ligand utilisé lors de la synthèse. Ce cation permet d'assurer la cohésion structurale de l'ensemble de l'édifice puisque de nombreuses interactions de type anionique existent entre les atomes d'oxygène non complexés des fonctions acides des ligands et cet atome de potassium (Figure IV.10). Nous observons que l'unité asymétrique $K[Cu_3(L_1K-Gly)_3(\mu_3-OH)].2(H_2O)$ se répète et forme des chaînes infinies suivant l'axe c (Figure IV.10). De plus, la présence des liaisons hydrogène vient renforcer l'empilement cristallin suivant les trois directions a, b et c (Figure IV.11) donnant lieu à un empilement dense.

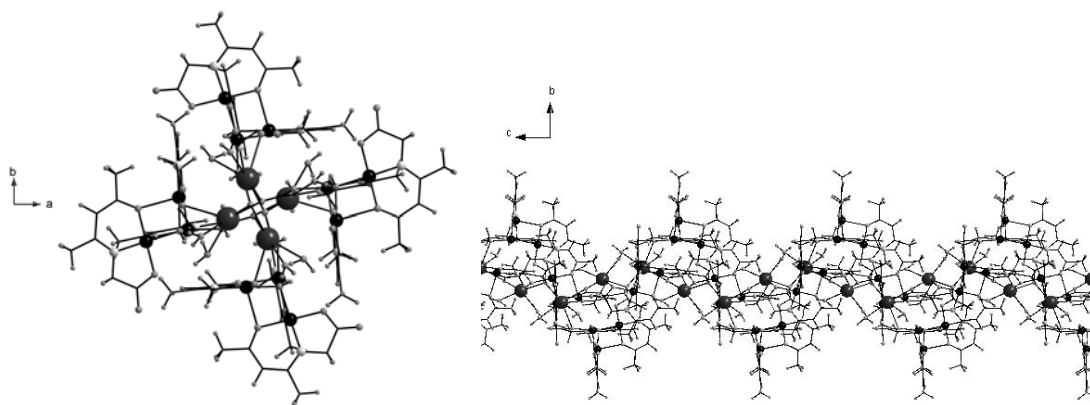


Figure IV.10 : Chaînes infinies suivant l'axe c au sein du complexe trinuéaire **1**.

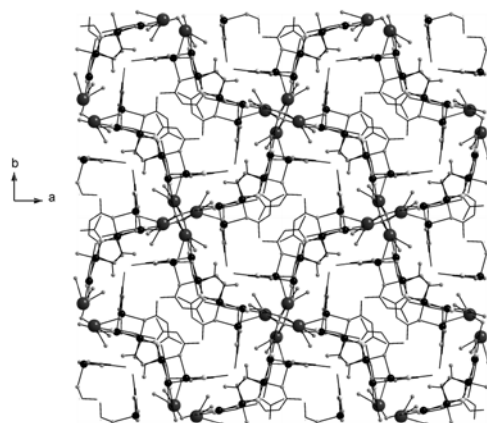


Figure IV.11 : Packing du complexe trinuéculaire **1** suivant l'axe *c*.

IV.2.3.2 Description de la structure du complexe **2**

Nous avons réalisé les caractérisations structurales de ce complexe à 293 K, l'étude cristallographique à basse température étant toujours en cours. Le complexe cristallise dans le système orthorhombique. La structure a été résolue puis affinée ($R = 6,1\%$) dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ (N°19). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 10. Les longueurs de liaisons, les distances et les angles interatomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe 10.

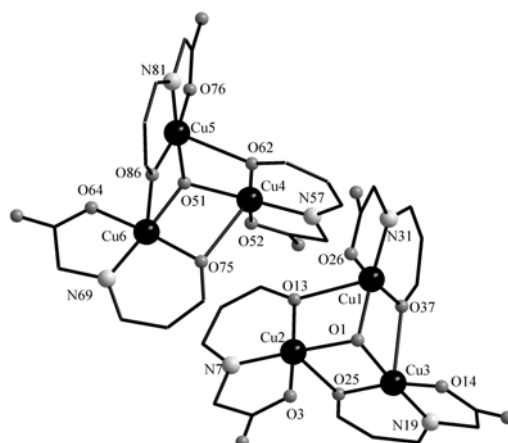


Figure IV.12 : Structure moléculaire du complexe **2** à 293 K.

Les méthodes directes et les cartes de Fourier différence ont permis de localiser l'unité asymétrique. Cette dernière correspond aux deux clusters métalliques finaux et se décompose comme suit : six atomes de cuivre(II) cristallographiquement indépendants, deux groupements μ_3 -OH centraux, six ligands, quatre molécules d'eau libres et deux ions

potassium. Les facteurs de déplacement atomiques de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotropique hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs agitations thermiques.

La formule du complexe est identique à celle du complexe précédent au ligand près $K[Cu_3(L_2K)_3(\mu_3-OH)] \cdot (H_2O)_2$. Les clusters sont des anions et l'électroneutralité de l'édifice est assurée par un contre-cation K^+ . Le système est une unité triangulaire Cu_3 dans laquelle chaque ion cuivre(II) est coordonné à un ligand. Les trois ions métalliques sont reliés entre eux par un groupement μ_3-OH central. Les trois ions cuivre(II) et le groupe hydroxo forment une pyramide trigonale aplatie. L'atome d'oxygène central se situe en moyenne 0,73 Å au dessus du plan défini par les trois ions cuivre(II) 0,72 Å pour le triangle (Cu1,Cu2,Cu3) et 0,74 Å pour le triangle (Cu4,Cu5,Cu6).

A 293 K, les ions cuivre(II) sont au sommet de deux triangles dont l'un d'entre eux est isocèle (Cu4, Cu5, Cu6).

Triangle (Cu1, Cu2, Cu3)		Triangle (Cu4, Cu5, Cu6)	
Cu1 - Cu2	3,161 (2)	Cu4 - Cu5	3,138 (2)
Cu1 - Cu3	3,187 (2)	Cu4 - Cu6	3,228 (2)
Cu2 - Cu3	3,142 (2)	Cu5 - Cu6	3,138 (2)

Tableau IV.7 : Distances intermétalliques (Å) au sein du complexe **2** à 293 K.

Comme dans le cas du complexe **1**, l'environnement des ions cuivre(II) est identique. Ils sont tous pentacoordinés (N, O, O, O et O) avec une géométrie de pyramide à base carrée très légèrement déformée ($\tau = 0,14$ en moyenne) (Tableau IV.8).

Atome	τ	Atome	τ
Cu1	0,08	Cu4	0,18
Cu2	0,14	Cu5	0,11
Cu3	0,20	Cu6	0,11

Tableau IV.8 : Valeur du paramètre d'Addison τ pour chaque centre métallique du complexe **2** à 293 K.

L'atome métallique est situé au centre de la base carrée de la pyramide. La liaison axiale Cu-O est plus longue que les liaisons formant la base de la pyramide en moyenne 2,492 (7) Å (Tableau IV.9). Les quatre atomes coordonnants de la base sont un atome d'oxygène du

groupement OH, un atome d'azote de la fonction imine et un atome d'oxygène de la fonction acide et l'atome d'oxygène du groupement μ_3 -OH central. Le sommet de la pyramide est l'atome d'oxygène de la fonction OH d'un ligand voisin appartenant à une autre base d'une pyramide à base carrée. Les principales distance métal-oxygène sont repertoriées dans le Tableau IV.9 Les variations des distances suivent le même schéma que dans le cas du complexe 1.

Triangle (Cu1, Cu2, Cu3)		Triangle (Cu4, Cu5, Cu6)	
Cu1-O1	1,964 (6)	Cu4-O51	1,982 (6)
Cu1-O13	2,482 (7)	Cu4-O62	1,939 (8)
Cu1-O37	1,911 (8)	Cu4-O75	2,568 (7)
Cu2-O1	1,963 (7)	Cu5-O51	1,972 (7)
Cu2-O13	1,879 (6)	Cu5-O62	2,424 (8)
Cu2-O25	2,458 (7)	Cu5-O86	1,912 (7)
Cu3-O1	1,966 (6)	Cu6-O51	1,968 (6)
Cu3-O25	1,903 (7)	Cu6-O75	1,896 (8)
Cu3-O37	2,527 (7)	Cu6-O86	2,495 (10)

Tableau IV.9 : distances interatomiques (Å) au sein du complexe trinuéculaire 2.

Alors que les angles Cu-O-Cu impliquant un oxygène des ligands sont proche de l'orthogonalité pour quatre d'entre eux ($90,7^\circ$ en moyenne à 293 K) ceux impliquant l'oxygène du groupement hydroxo central en sont assez loin ($107,1^\circ$ en moyenne à 293 K) (Tableau IV.10).

Triangle (Cu1, Cu2, Cu3)		Triangle (Cu4, Cu5, Cu6)	
Cu3-O1-Cu1	108,4 (3)	Cu4-O51-Cu5	105,1 (3)
Cu3-O1-Cu2	106,2 (3)	Cu4-O51-Cu6	109,6 (3)
Cu1-O1-Cu2	107,2 (3)	Cu5-O51-Cu6	105,6 (3)
Cu3-O37-Cu1	90,7 (3)	Cu6-O86-Cu5	89,8 (4)
Cu1-O1-Cu2	107,2 (3)	Cu5-O51-Cu6	105,6 (3)
Cu2-O25-Cu3	91,2 (3)	Cu4-O75-Cu6	91,3 (3)

Tableau IV.10: Principaux angles ($^\circ$) au sein du complexe 2 à 293 K.

Comme dans le cas du complexe 1, l'électroneutralité est assurée par la présence d'un contre cation M^+ provenant du ligand utilisé lors de la synthèse et entraîne également de nombreuses interactions. Ici aussi, la présence de liaisons hydrogène et de nombreuses interactions viennent renforcer la cohésion de l'empilement cristallin suivant les trois directions de l'espace.

IV.2.4 Propriétés magnétiques des complexes 1 et 2

L'étude des propriétés magnétiques a été menée pour chacun des deux composés. La variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT de ces deux complexes est représentée sur la Figure IV.13 :

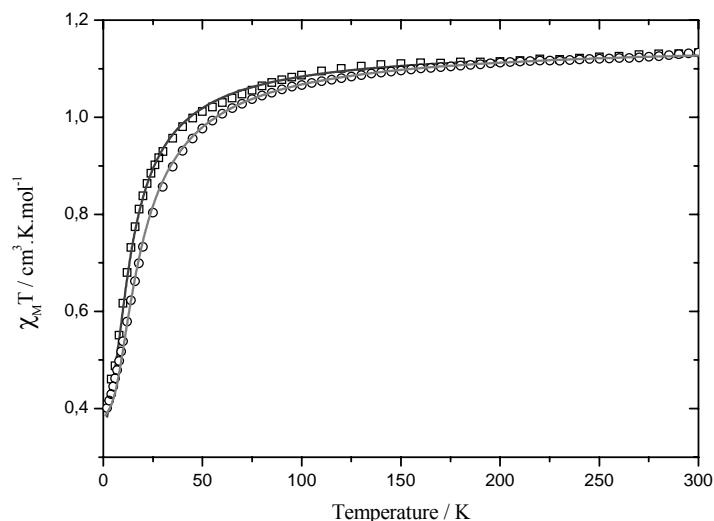


Figure IV.13 : Evolution en température du produit χT pour complexe **1** (□) et pour le complexe **2** (○). Les courbes correspondant aux simulations discutées dans le texte avec une constante de couplage.

Pour les deux complexes, à 300 K, χT a une valeur de $1,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui correspond à la valeur attendue pour trois ions cuivre(II) ($S=1/2$) magnétiquement indépendants ($3 \times 0,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Lorsqu'on abaisse la température, χT décroît de façon continue jusqu'à un minimum de $0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K. Ce comportement est le signe d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Cu^{II} pour les deux trimères (Figure IV.13).

Dans un premier temps, nous avons considéré que la géométrie des trois ions métalliques formait un triangle parfaitement équilatéral de manière à décrire les interactions à l'aide d'une seule constante d'échange J . Dès lors l'Hamiltonien de spin s'écrit :

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3)$$

L'affinement des paramètres conduit à un très bon accord avec le produit χT expérimental pour une constante de couplage $J = -4 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,03$ pour le composé **1** et $J = -5,5 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,03$ pour le composé **2** (Figure IV.13). La bonne reproduction des données expérimentales par un modèle ne comprenant qu'une seule interaction d'échange semble indiquer la présence de frustration de spin au sein de ces complexes trinuéaires. Cependant, compte tenu des structures cristallines des composés **1** et **2**, il apparaît clairement

que les triangles de cuivre(II) ne sont pas équilatéraux. Or la présence de frustration de spin est très sensible aux variations structurales⁵⁷ et certains exemples prouvent l'importance d'avoir les structures dans les bonnes conditions de température²⁰⁷. Malheureusement, le traitement des comportements magnétiques des complexes **1** et **2** avec deux constantes d'échange différentes ne permet ni d'améliorer la simulation ni de déterminer de manière fiable la deuxième constante.

Afin de clarifier cette situation et d'éclaircir le diagramme d'énergie de ces systèmes, nous avons entamé une collaboration avec Vincent Robert et Boris Le Guennic de l'ENS Lyon pour effectuer des calculs *ab initio*. Cette étude a été menée à partir de la structure cristallographique de composé **1** à 293 K. Ce choix a été motivé par deux raisons :

- Le composé **2** présente une complexité trop grande du fait de la présence de deux triangles différents.
- Historiquement, la structure du composé **1** n'avait été alors résolue uniquement à 293 K. Il est probable que l'utilisation de la structure à 100 K aurait permis une résolution plus pertinente de la structure électronique compte tenu de la faible valeur des constantes d'échange. Cependant, nous n'avons pas encore effectué ces mesures lorsque les calculs ont débuté et qu'il est fréquent d'utiliser les données haute température pour traiter ce type de système (voir partie III).

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, à 293 K, les trois ions cuivre(II) sont au sommet d'un triangle. Pour rappel, la distance Cu1-Cu3 est de 3,217 (9) Å, alors que les deux autres sont respectivement égales à 3,194 (9) Å et 3,115 (8) Å pour Cu1-Cu2 et Cu2-Cu3.

- La première approche, généralement utilisée, consiste à « découper » le système en dimères, chacun mettant en jeu une constante de couplage (Figure IV.14). Le modèle peut donc se résumer ainsi :

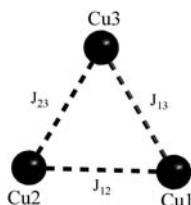


Figure IV.14 : Modélisation avec trois constantes de couplage différentes.

²⁰⁷ O.B. Borobia, P. Guionneau, H. Heise, F.H. Köhler, L. Ducasse, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, S. Golhen, L.Ouahab, J.-P. Sutter, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 128

Les calculs menés conduisent à l'estimation des différences énergétiques entre les deux doublets et le quartet, $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$ avec $\Delta E_1 = E(D_1) - E(Q)$ et $\Delta E_2 = E(D_2) - E(Q)$. Ces écarts donnent accès aux constantes d'interaction : $J_{13} = -3 \text{ cm}^{-1}$, $J_{23} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$ et $J_{12} = 3 \text{ cm}^{-1}$.

Dans ce cas, l'introduction de ces paramètres dans un Hamiltonien de spin reproduit un caractère antiferromagnétique, mais n'est pas du tout en accord avec les données expérimentales (Figure IV.15). Clairement cette description n'est pas satisfaisante. Ceci apparaît nettement dans les valeurs de J obtenues : J_{13} et J_{12} sont de signes opposés alors que cristallographiquement se sont des liaisons similaires (Cu---Cu pratiquement identiques). Le découpage de ce système en dimère ne semble donc pas judicieux. Ceci peut probablement provenir du rôle majeur joué par le groupement hydroxo central qui relie les trois ions centraux entre eux.

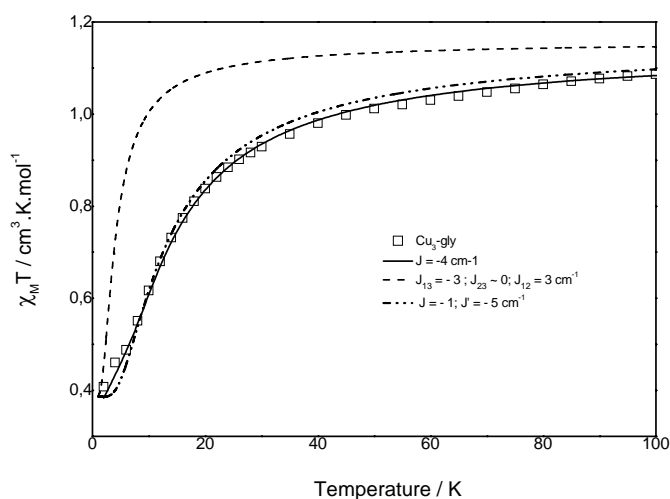


Figure IV.15 : Evolution en température de produit χT pour le complexe **1** et les courbes correspondant aux simulations discutées dans le texte : une constante de couplage (-), trois constantes de couplage (---) et deux constantes de couplage (···).

- Par conséquent une seconde approche a été mise en œuvre, cette fois-ci en tenant compte du trimère dans son ensemble et des deux types de distances. Ainsi deux constantes J et J' , correspondant aux deux types de liaison interviennent (Figure IV.16) :

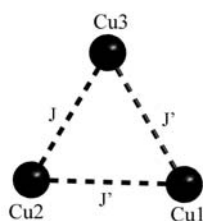


Figure IV.16 : Modélisation avec deux constantes de couplage différentes.

Les calculs ont été conduits en prenant en compte l'unité Cu_3 dans son intégralité à partir des données structurales obtenues à 293 K. Les orbitales utilisées ont été relocalisées sur chaque atome de cuivre : il s'agit principalement de la composante $d_{x^2-y^2}$ de l'orbitale de l'ion Cu(II) perpendiculaire à la plus longue distance Cu-O .

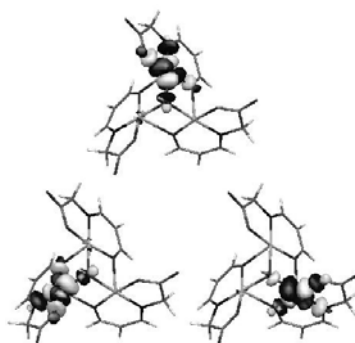


Figure IV.17 : Orbitales magnétiques relocalisées.

Les orbitales magnétiques ne sont pas parfaitement orthogonales (déviation d'environ 10°) et donc des interactions antiferromagnétiques sont susceptibles d'intervenir. Les calculs conduits ont mené à une différence d'énergie entre les deux doublets D_1 et D_2 , telle que $\Delta E_2 - \Delta E_1 \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ qui suggère l'absence de frustration de spin (Figure IV.18).

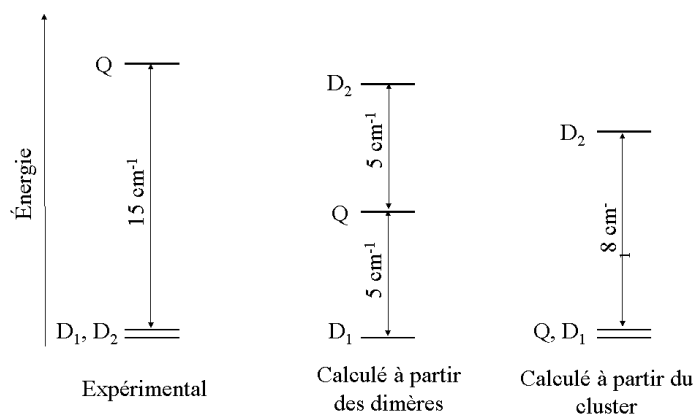


Figure IV.18 : Spectres d'énergie suivant les différentes stratégies utilisées dans le texte.

Ces résultats montrent la quasi dégénérescence de Q et D1, stabilisés de 8 cm^{-1} par rapport à D2. Cette différence d'énergie étant égale à $(J-J')/2$, nous avons pu extraire les valeurs des deux constantes d'échange. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour : $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ et $J' = -5 \text{ cm}^{-1}$ (Figure IV.15).

Cette étude théorique a montré que les deux doublets ne sont pas dégénérés (la différence énergétique étant d'environ 8 cm^{-1}) au sein de ce système à trois spins $1/2$ avec un doublet et un quartet quasiment dégénérés. Ces observations traduisent le caractère non frustré du système trinuéaire qui peut être considéré comme un ménage à trois spins $1/2$. Nous poursuivons actuellement cette étude afin de prendre en compte les changements structuraux observés à basse température. En effet, il apparaît malgré tout délicat de simuler des comportements expérimentaux intervenant à basse température avec des données mesurées à haute température révélant des énergies assez faibles.

IV.2.5 Etude RPE

Nous avons effectué des séries de mesures RPE en fonction de la température afin de corréler nos calculs théoriques aux observations expérimentales. Nous avons différents objectifs lors de cette étude spectroscopique. Le premier d'entre eux était de déterminer des valeurs de g (observer son évolution en fonction de la température). Le second visait la détermination des constantes de couplage entre les différents ions métalliques à basse température. Il nous semblait également intéressant d'éventuellement visualiser les modifications structurales observées par diffraction des rayons X.

IV.2.5.1 Etude à température ambiante

Les mesures RPE ont été effectuées en solution gelée (mélange méthanol-éthanol 50:50) sur une gamme de température 100-270 K en collaboration avec l'équipe de Professeur Laurent Bonneviot de l'ENS Lyon. Nous présenterons ici uniquement les résultats obtenus sur le complexe à base du ligand **L₁HK**, les études pour le second complexe étant toujours en cours.

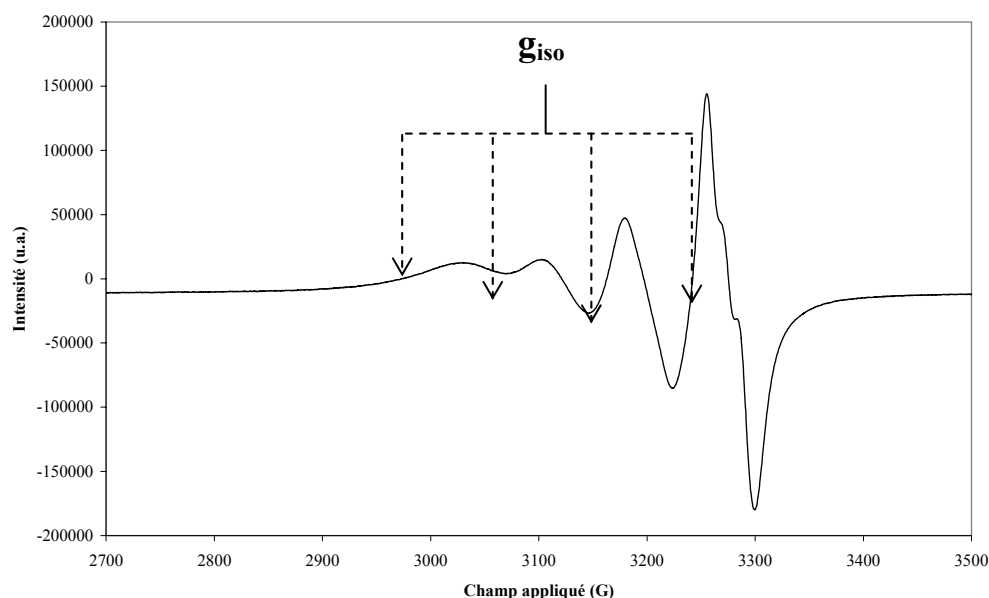


Figure IV.19 : Spectre RPE du complexe trinuéculaire **1** enregistré à 270 K.

Les spectres RPE enregistrés à 270 K montrent clairement le signal isotropique déquadruplé pour former 4 vagues successives en raison du couplage hyperfin entre les électrons et le noyau du cuivre.

Dans la dernière vague, le couplage superhyperfin avec l'azote détripple le dernier signal. Nous avons pu déterminer une valeur de $g_{\text{iso}} = 2,1$.

IV.2.5.2 Etude en fonction de la température

Les mesures RPE ont été effectuées toujours dans les mêmes conditions en solution gelée (mélange méthanol-éthanol 50:50). Les spectres RPE enregistrés à 100 K montrent clairement que l'électron détecté présente un environnement anisotrope puisque les trois composantes du tenseur \vec{g} sont visibles.

Tout d'abord, la première composante g_1 ($g_1 = 2,261$) se subdivise en un quadruplet dont la dernière composante se trouve masquée par le reste du spectre. Ce quadruplet est dû à un couplage hyperfin entre l'électron célibataire et le spin du nucléaire cuivre ($I = 3/2$) autour duquel il se situe. Cette caractéristique nous permet de tirer une première conclusion : un seul cuivre est visible dans ce spectre, ce qui prouve que l'électron n'est pas délocalisé sur l'ensemble du triangle formé par les trois ions Cu(II).

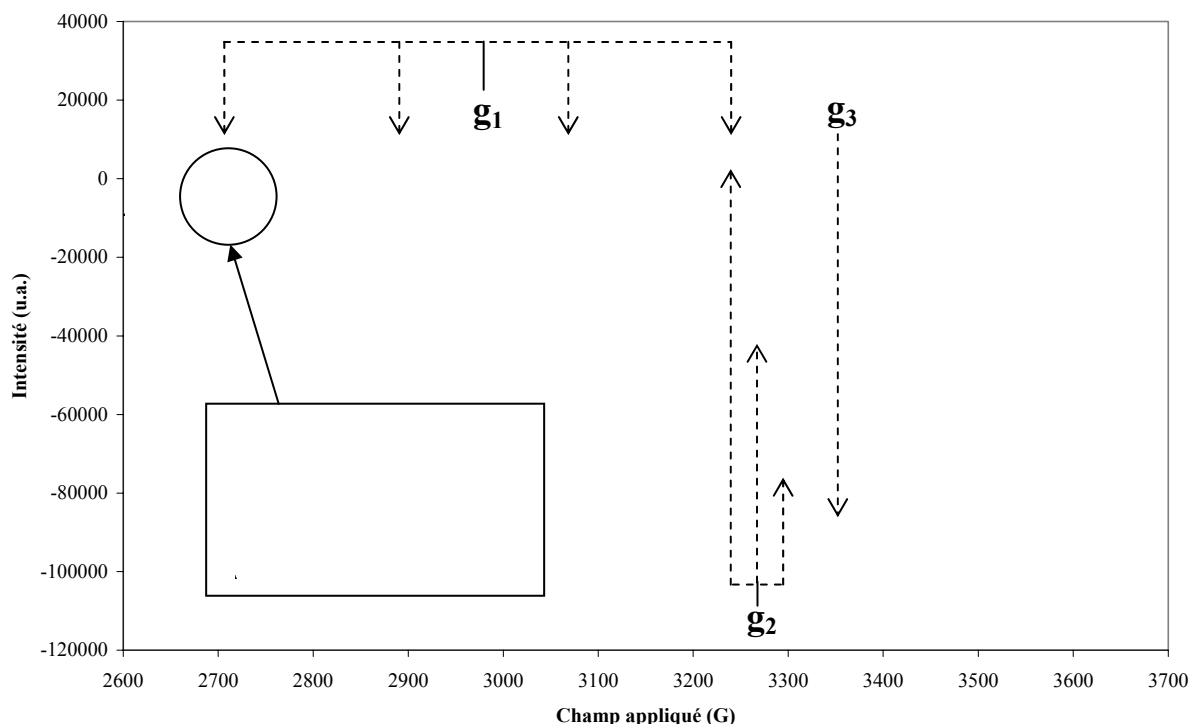


Figure IV.20 : Spectre RPE du complexe trinucéaire **1** enregistré à 100 K.

Au milieu du spectre se situe le facteur g_2 , qui est subdivisé en trois signaux d'intensités relatives 1 : 1 : 1. Cette structure est une structure superhyperfine due à l'azote voisin du cuivre porteur de l'électron responsable du signal RPE. Nous constatons à nouveau que le couplage ne s'effectue que pour un azote (l'azote 14, majoritaire, ayant un spin nucléaire égal à 1), interdisant l'hypothèse d'une délocalisation électronique sur l'ensemble du trimère. De la position et de l'espacement entre le milieu des structures, nous déduisons la position du facteur g_2 ($g_2 = 2,059$) correspondant au couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire de l'azote. Enfin le pic caractéristique du facteur g_3 ($g_3 = 2,013$) est visible, lui-même subdivisé en trois pics (dont nous pouvons distinguer les épaulements) dû également à un couplage superhyperfín avec l'azote.

Attachons nous maintenant au premier massif, situé aux alentours de 2700 G : la structure du massif est un quadruplet de valeurs relatives 1 : 3 : 3 : 2. Une des propriétés du cuivre explique ces intensités. Le cuivre est en réalité un mélange de deux isotopes : ^{63}Cu et ^{65}Cu rencontrés dans des proportions respectives 69/31 (abondances naturelles de ces deux isotopes). Bien que ces deux isotopes présentent un même tenseur \vec{g} (celui-ci ne dépendant pas de la différence isotopique), leurs tenseurs de couplage sont différents en raison de leur différence de masse. Pour les deux pics extrêmes correspondant au facteur g_1 , les deux signaux s'additionnent pour donner une structure en pics fins.

Nous observons également que les valeurs des constantes de couplage sont différentes des valeurs observées à 270 K. En effet, les valeurs relevées à cette température sont des valeurs moyennées par effet de solvant, et on mesure en lieu et place des tenseurs de couplage anisotropes des valeurs isotropes pour le cuivre comme pour l'azote. Un changement assez brutal des valeurs de \bar{g} à partir de 160 K est également observé (annexe 27), ce qui correspond probablement à la fusion du mélange éthanol-méthanol, ce qui implique une augmentation brusque de l'effet de solvant à partir de cette température.

IV.3 Conclusion

Nous avons réalisé une étude cristallographique et théorique ainsi que des mesures de susceptibilité magnétique et sur deux complexes trinuélaire à base de cuivre. De tels complexes sont actuellement intensivement étudiés car ils présentent un intérêt dans les processus biologiques et dans la conception de matériaux inorganiques²⁰⁸. Des complexes similaires présentent par exemple une activité fongicide.

L'un de nos objectifs était la synthèse de complexes hétérométalliques. Nous avons réalisé des essais de synthèses en utilisant le trimère comme brique de départ, mais nos essais ont été vains. Une explication possible est la présence du contre-cation qui bloquerait « l'accès » aux oxygènes libres de la fonction acide interdisant ainsi toute coordination supplémentaire d'un centre métallique.

L'objectif des mesures RPE était de vérifier la validité des hypothèses émises lors des simulations théoriques. Cependant, les enregistrements de ces spectres ont été effectués en solution gelée alors que les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur un échantillon monocristallin. Les comparaisons sont donc très délicates à mettre en place : des mesures RPE sur poudre à basse température et à haut-champ sont donc indispensables. Il semblerait que les cuivres ne soient pas équivalents vis-à-vis d'une délocalisation électronique : un seul cuivre est visible lors de l'analyse des spectres obtenus.

IV.4 Perspectives et travaux futurs

Cette étude doit être complétée par des analyses complémentaires. Tout d'abord, une étude vérifiant que la structure de trimère est bien conservée en solution doit être effectuée. Pour ce faire, une étude par spectrométrie de masse sera menée sur une solution du trimère

préparée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les mesures RPE (éthanol/méthanol 50 : 50). Cette étude sera également complétée par une mesure de susceptibilité magnétique en solution.

Une étude à très basse température, notamment à 4 K, au moyen de l'hélium liquide, pourrait donner plus d'informations sur les états fondamentaux conjecturés par l'étude théorique de ces composés, en raison des différences de population des états électroniques à une température aussi basse. Les états fondamentaux du composé sont facilement accessibles, les états supérieurs en énergie étant dépeuplés à de telles températures.

Les données expérimentales indiquent une compression à basse température du trimère, générant une symétrisation de l'ensemble. Des études par diffraction des rayons X sous haute pression sont envisagées, pour déterminer si la symétrisation provient effectivement de la compression du système, ou si le phénomène est issu de la baisse de température.

Partie V

Complexes à base de β -dicétones

Durant les dernières années, les clusters nanométriques de haute nucléarité obtenus par auto-assemblage (c'est-à-dire par simple mise en contact du ligand avec le sel métallique en solution) ont fait l'objet d'un intérêt croissant car ces « supermolécules » présentent de remarquables caractéristiques structurales avec aussi bien des applications dans le domaine de la biologie ou des matériaux^{208,209,210}. L'une des stratégies couramment employée pour la synthèse de clusters à haute nucléarité demeure le contrôle de l'hydrolyse d'ions métalliques en présence d'un ligand chélatant approprié. Certaines classes de ligands sont tout particulièrement bien adaptées à ce rôle comme les polycétones, les polyamines, les polyols, les carboxylates et les alkoxydes²¹¹. Les groupes hydrophiles, tels que les groupements oxo et hydroxo, pontent les métaux pour générer le cœur métallique du cluster. Les groupements hydrophobes, quant à eux, prennent position à la périphérie, prévenant d'une éventuelle agrégation des clusters et permettant la formation d'un complexe polynucléaire de taille finie.

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'obtention et l'étude de systèmes polynucléaires à base de polycétones et plus particulièrement les ligands β -dicétones (Figure V.1), le plus connu d'entre eux étant le 2,4-pentanedione (acétylacétone ou acac).

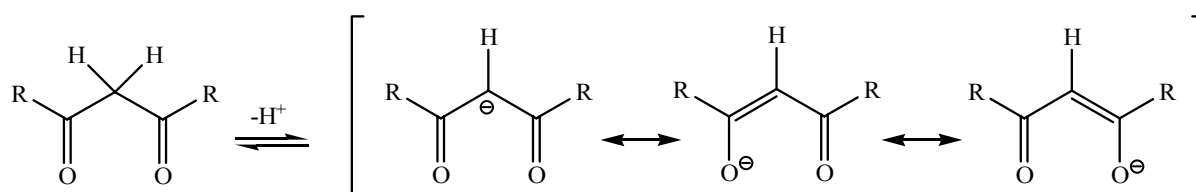


Figure V.1 : Les ligands β -dicétones et ses formes de résonance.

Ce ligand est utilisé dans des conditions basiques afin de le déprotonner et de favoriser sa complexation. Son attractivité réside dans plusieurs points :

²⁰⁸ N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature*, **1999**, 398, 794

²⁰⁹ B. Olenyuk, J.A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P.J. Stang, *Nature*, **1999**, 398, 796

²¹⁰ M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 417

²¹¹ K.G. Caulton, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 969

- Ses différents modes de coordination possibles²¹². Il peut complexer en effet un ou deux métaux et servir à la fois de ligand terminal et de ligand pontant (Figure V.2).

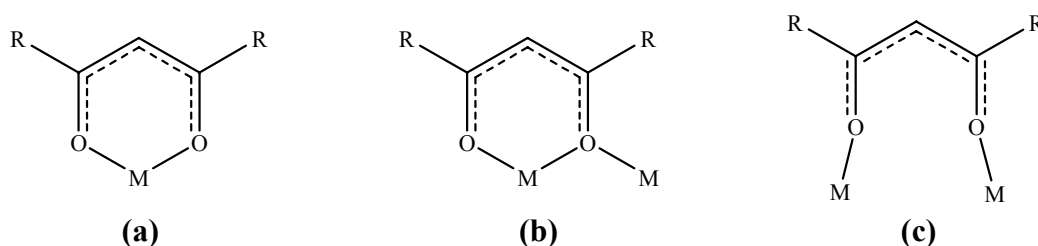


Figure V.2 : Les trois modes de coordination rencontrés pour le ligand acac et ses dérivés.

- Son groupement R qui peut être facilement modifié permet de contrôler les effets électroniques et stériques. Il a par exemple été montré que la présence de groupements très électroattracteurs (CF_3) favorisait l'incorporation de ligand supplémentaire²¹³ sur le métal par rapport au dérivé simple acac. Ces deux aspects seront d'ailleurs utilisés dans les chapitres 1 et 2 de cette partie.
- Sa tendance naturelle à former des édifices neutres et de nucléarité variable, avec la majeure partie des ions métalliques du tableau périodique. Ce type de ligand a montré un énorme potentiel en terme de synthèse de complexes polymétalliques²¹⁴ par simple auto-assemblage.

Tous ces atouts en font un ligand particulièrement utilisé en chimie de coordination et plus spécifiquement dans le domaine du magnétisme moléculaire. Nous avons utilisé ce ligand et certains de ces dérivés afin de contrôler la nucléarité d'édifices moléculaires à base d'ions $3d$ et $4f$. Ceci constitue les deux principaux chapitres de cette partie.

²¹² V. Baskar, P.W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2782

²¹³ L.L. Funck, T.R. Ortholano, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 567

²¹⁴ D.J. Bray, J.K. Clegg, L.F. Lindoy, D. Schilter, *Adv. Inorg. Chem.*, **2007**, 59, 1

Chapitre 1 : Complexes à base de métaux 3d

V.1.1 Contexte scientifique

Dans ce chapitre, nous décrirons différents complexes à base de ligand de type β -dicétones que nous avons pu isoler avec des métaux 3d. Comme nous l'avons décrit dans la première partie de ce manuscrit, une des stratégies pour synthétiser des agrégats moléculaires est de passer par l'assemblage de briques préformées. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons cherché à élaborer des systèmes polynucléaires magnétiques à partir de briques moléculaires tétraédriques telles que les composés tétranucléaires de type cubane (Figure V.3):

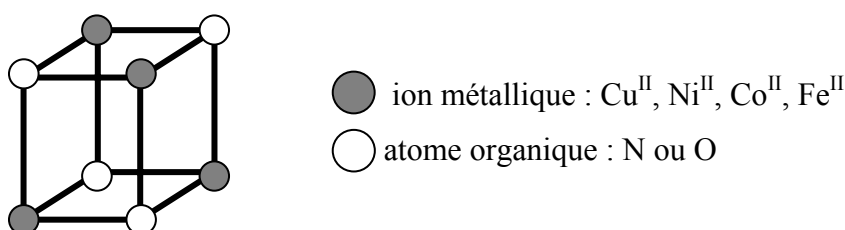


Figure V.3 : Exemple de structure de type cubane.

De nombreux complexes de ce type ont été décrits dans la littérature avec différents ligands et métaux^{215,216,217}. Les plus nombreux sont ceux à base de Cu^{II}. Dans la plupart des cas, ces complexes présentent des interactions ferromagnétiques dominantes. Le comportement ferromagnétique de ce genre de complexe est dicté par l'orthogonalité des orbitales magnétiques des différents ions métalliques au travers des ponts M-O-M dont l'angle proche d'une valeur de 90° dans chacun des cas est imposé par la géométrie de type cubane^{218,219}. Ces systèmes ont également été obtenus avec du fer(II) et du manganèse(II)^{220,221,222,223}. Les cubanes de fer à base de ligands souffrés constituent une

²¹⁵ U. Turpeinen, R. Hämäläinen, I. Mutikainen, , *Acta Cryst.*, **C55**, **1999**, 50

²¹⁶ Y. Xie, W. Bu, X. Xu, H. Jiang, Q. Liu, Y. Xue, Y. Fan, *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, **4**, 558

²¹⁷ A. Mukherjee, R. Raghunathan, M. K. Saha, M. Nethaji, S. Raimasesha, A. R. Chakravarty, *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**, 3087

²¹⁸ J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, **1963**

²¹⁹ H. Oshio, M. Nakano, *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**, 5178

²²⁰ H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**, 8805

²²¹ H. Oshio, N. Oshino, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 12602

²²² M. Nihei, N. Hosino, T. Ito, H. Oshio, *Polyhedron*, **2003**, **22**, 2359

thématique importante dans la modélisation de systèmes biologiques. L'utilisation d'ions anisotropes comme le nickel(II) et le cobalt(II) a permis l'observation de molécules-aimants^{224,225}.

Notre intérêt s'est donc porté sur un type de cubane à base de nickel et de cobalt dont la synthèse a été décrite pour la première fois par l'équipe de Sherwood²²⁶. Le ligand utilisé pour la synthèse de ces composés est le pentane-2,4-dione ou acétylacétonate (ou acac) (Figure V.4).

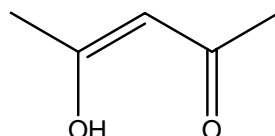


Figure V.4 : le ligand pentane-2,4-dione ou acac.

L'étude du comportement magnétique de ces complexes menée par l'équipe de Sherwood a mis en évidence des interactions ferromagnétiques au sein de la structure de ces composés (Figure V.5).

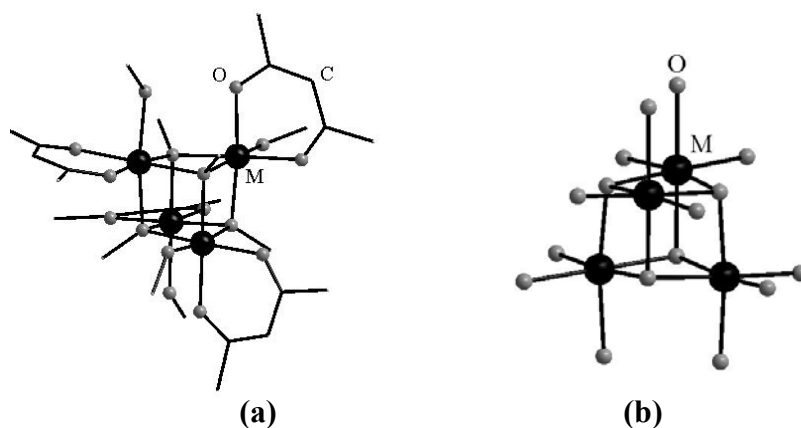


Figure V.5 : (a) Exemple de structure cubane existante à base de nickel(II) et de cobalt(II) .
(b) Structure du cubane simplifiée.

²²³ T. Shiga, H. Oshio, *Science and Techno. Adv. Mat.*, **2005**, 6, 565

²²⁴ J. M. Clemente-Juan, B. Chansou, B. Donnadieu, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5515

²²⁵ E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1717

²²⁶ A Bertrand, A.P Ginsberg, R.I Kaplan, C.E Kirkwood, R.L Martin, R.C Sherwood, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 240

Notre choix pour ces systèmes a été motivé par différents facteurs :

- Leur relative simplicité de synthèse qui ne nécessite que deux étapes.
- Les propriétés magnétiques intéressantes pour la synthèse de molécules-aimants puisque la présence d'interactions ferromagnétiques induit un état de spin fondamental non nul pour ces architectures. L'utilisation de tels édifices comme brique de départ pour l'élaboration d'agrégats de plus haute nucléarité permettrait d'obtenir des molécules de spin résultant élevé.
- La présence, dans la sphère de coordination des ions métalliques, de molécules de méthanol labiles qui pourraient être *a priori* substituées par différents ligands, ces derniers pouvant venir connecter les briques entre elles (radicaux, azides...) pour former des systèmes étendus en essayant de conserver les propriétés magnétiques de départ (Figure V.6).

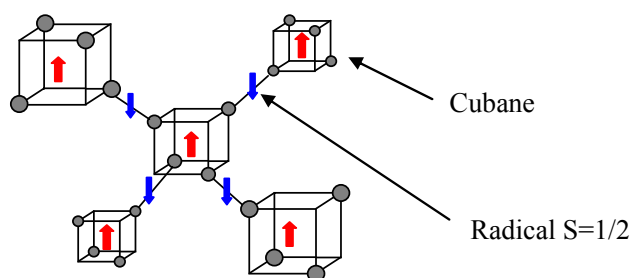


Figure V.6 : Structure tridimensionnelle alliant les cubanes et les radicaux nitronyl-nitroxyde.

Cependant, les deux sels métalliques à base d'acétylacétonate de nickel(II) et de cobalt(II) utilisés au départ, ainsi que les cubanes eux-mêmes, sont très peu solubles dans la plupart des solvants usuels. Nous avons cherché à accroître la solubilité de ces systèmes. Nous avons utilisé pour cela l'analogue fluoré de l'acétylacétonone, l'hexafluorocétylacétonone (Figure V.7) qui favorise généralement la solubilité des complexes formés²²⁷. La première étape de ce travail de recherche a consisté à synthétiser ces précurseurs fluorés.

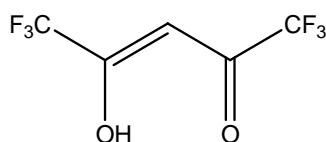


Figure V.7 : Le ligand hfac.

²²⁷ C. Lescop, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, « Chimie de coordination de radicaux nitroxyde bisidentes et chiraux : Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques » 2000

V.1.2 Les cubanes hexafluorés

V.1.2.1 Synthèses des cubanes

Le ligand 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione ou hfac avec ces deux groupements CF_3 , nous est apparu un candidat idéal. Les cubanes à base de nickel et de cobalt sont obtenus en dissolvant les sels d'hexafluoroacétylacétonate de cobalt(II) ou de nickel(II) dans du méthanol. Cette solution est portée au reflux, puis une solution équimolaire d'hydroxyde de sodium est ajoutée au goutte à goutte lentement pendant une heure. La soude est utilisée pour déprotonner à la fois le ligand et le méthanol. Après deux heures de reflux les solutions sont filtrées à chaud. On obtient une solution verte et rouge respectivement dans le cas du nickel et du cobalt. Après évaporation lente, ceci conduit à la formation de monocristaux.

V.1.2.2 Description des structures

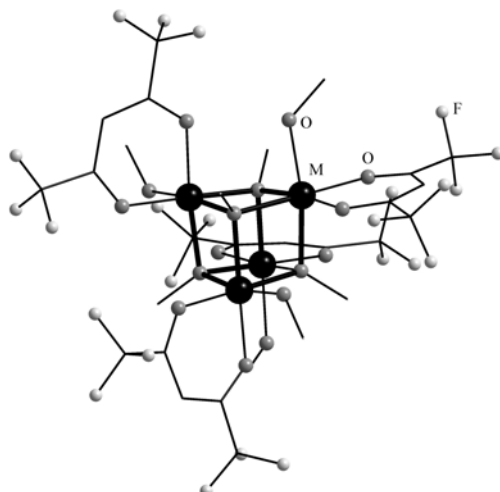


Figure V.8 : Structure moléculaire des cubanes $[\text{M}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ (avec $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ ou Co^{II}).

La structure cristallographique de ces entités a été obtenue par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les deux complexes se sont révélés être isostructuraux. Ils cristallisent dans le système monoclinique. Les structures ont été résolues puis affinées ($R \sim 5\%$) dans le groupe d'espace $C2/c$ (N°15). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans les tableaux 1 des annexes 11 et 12. Les longueurs de liaisons, les distances et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 2 et 3 de annexes 11 et 12.

L'unité asymétrique correspond à quatre atomes métalliques indépendants ($\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \text{M}_4$) placés au sommet d'un tétraèdre et liés entre eux par des méthanol déprotonnés

μ_3 -OCH₃ pour former l'unité de type cubane : {M₄O₄}. L'unité asymétrique est complétée par quatre ligands hfac et quatre molécules de méthanol. Les clusters ainsi générés ont la formule suivante : [M₄(OCH₃)₄(hfac)₄(CH₃OH)₄] (avec M = Ni^{II} ou Co^{II}) (Figure V.8). Les clusters sont électroniquement neutres et isolés les uns des autres.

Chaque ion métallique est hexacoordiné et se trouve au centre d'une bipyramide à base carrée formée par deux atomes d'oxygène du ligand hfac, trois méthanolates et une molécule de méthanol (Figure V.9) :

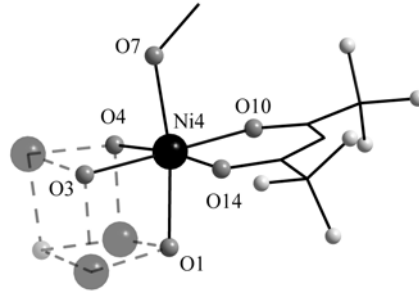


Figure V.9 : Environnement d'un ion métallique au sein du cubane.

Globalement les deux cubanes Ni₄ et Co₄ sont légèrement distordus. Cela se caractérise par les aspects suivants :

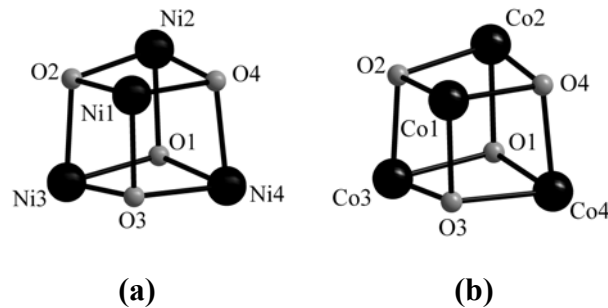


Figure V.10 : (a) Cœur {Ni₄O₄} du cubane de nickel(II).
(b) Cœur {Co₄O₄} du cubane de cobalt(II).

- Les distances métal---métal sont relativement similaires : 3,057 Å et 3,137 Å pour {Ni₄O₄} (Tableau V.1) et 3,083 Å et 3,101 Å pour {Co₄O₄} (Tableau V.2).

Ni1---Ni2	3,049	Ni2---Ni3	3,056
Ni1---Ni3	3,094	Ni2---Ni4	3,107
Ni1---Ni4	3,064	Ni3---Ni4	3,060

Tableau V.1 : Distances métal-métal (Å) au sein du cœur {Ni₄O₄}.

Co1---Co2	3,083	Co2---Co3	3,072
Co1---Co3	3,139	Co2---Co4	3,129
Co1---Co4	3,083	Co3---Co4	3,073

Tableau V.2 : Distances métal-métal (Å) au sein du cœur {Co₄O₄}.

- Les distances métal---oxygène du cœur {M₄O₄} varient également peu autour de la moyenne 2,053 (3) Å pour Ni₄ (Tableau V.3) et 2,070 (3) Å pour Co₄ (Tableau V.4).

Ni1-O2	2,045 (3)	Ni2-O1	2,047 (3)
Ni1-O3	2,049 (3)	Ni2-O2	2,052 (3)
Ni1-O4	2,061 (3)	Ni2-O4	2,055 (3)
Ni3-O1	2,064 (3)	Ni4-O1	2,056 (3)
Ni3-O2	2,055 (3)	Ni4-O3	2,056 (3)
Ni3-O3	2,041 (3)	Ni4-O4	2,054 (3)

Tableau V.3 : Distances métal-oxygène (Å) au sein du cœur {Ni₄O₄}.

Co2-O2	2,082 (3)	Co1-O2	2,060 (3)
Co2-O1	2,056 (3)	Co1-O3	2,096 (3)
Co2-O4	2,085 (3)	Co1-O4	2,071 (3)
Co3-O2	2,103 (3)	Co4-O1	2,086 (3)
Co3-O1	2,065 (3)	Co4-O3	2,085 (3)
Co3-O3	2,054 (3)	Co4-O4	2,059 (3)

Tableau V.4 : Distances métal-oxygène (Å) au sein du cœur {Co₄O₄}.

- Les angles M-O-M sont en moyenne de 96,86 (14) ° pour Ni₄ (Tableau V.5) et de 96,54 (12) ° pour Co₄ (Tableau V.6). Notons également que les distances Co-O(H)Me sont plus courtes dans les analogues fluorés : 2,125 Å au lieu de 2,175 Å pour Co₄ en moyenne. Les valeurs des distances Ni-O(H)Me pour le cubane de nickel non fluorés ne sont pas spécifiées dans la bibliographie.

Ni3-O2-Ni2	96,20 (1)	Ni4-O3-Ni1	96,57 (1)
Ni3-O2-Ni1	98,00 (1)	Ni4-O3-Ni3	96,63 (1)
Ni2-O2-Ni1	96,17 (1)	Ni1-O3-Ni3	98,32 (1)
Ni3-O1-Ni4	95,89 (1)	Ni1-O4-Ni2	95,58 (1)
Ni3-O1-Ni2	96,04 (1)	Ni1-O4-Ni4	96,26 (1)
Ni4-O1-Ni2	98,43 (1)	Ni2-O4-Ni4	98,25 (1)

Tableau V.5 : Angles métal-oxygène-métal au sein du cœur {Ni₄O₄}.

Co1-O3-Co4	95,01 (1)	Co1-O4-Co4	96,57 (1)
Co1-O3-Co3	98,32 (1)	Co2-O4-Co4	98,03 (1)
Co4-O3-Co3	95,88 (1)	Co2-O4-Co1	95,76 (1)
Co4-O1-Co3	95,52 (1)	Co3-O2-Co2	94,47 (1)
Co4-O1-Co2	98,11 (1)	Co3-O2-Co1	97,91 (1)
Co3-O1-Co2	96,39 (1)	Co2-O2-Co1	96,20 (1)

Tableau V.6 : Angles métal-oxygène-métal au sein du cœur $\{Co_4O_4\}$.

V.1.2.3 Propriétés magnétiques

V.1.2.3.1 *Le cubane de nickel*

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des deux complexes. La dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du complexe Ni_4 est reportée sur la Figure V.11:

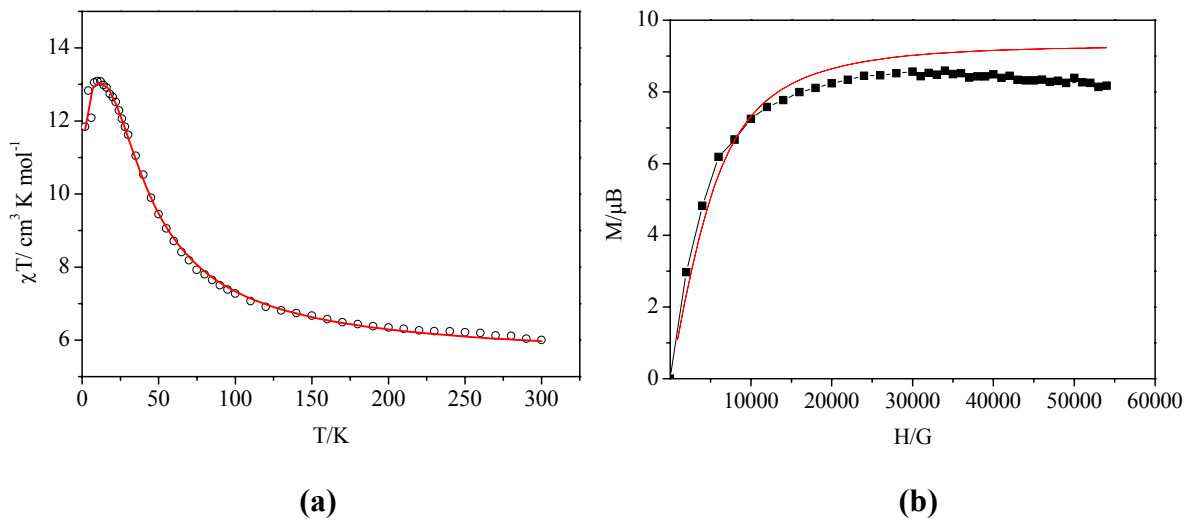


Figure V.11 : (a) Evolution en température du produit χT pour le cubane de nickel. En trait plein, la meilleure simulation obtenue avec les paramètres détaillés dans le texte.

(b) Courbe d'aimantation pour le cubane de nickel.

A 300 K, la valeur de χT de $6 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$, supérieure à la valeur attendue pour quatre nickel(II) ($S=1$) magnétiquement indépendants ($4 \times 1 = 4 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$), indique une anisotropie notable de g ($g \sim 2,3$). χT croît lorsqu'on abaisse la température pour atteindre un maximum de $13,09 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ à 5 K et décroît à plus basse température. Ce comportement est caractéristique d'interactions ferromagnétiques dominantes au sein du cubane. La valeur maximum de χT correspond à un spin $S = 4$. Ceci est confirmé par la valeur de l'aimantation à saturation, mesurée à 2 K qui tend vers 8 μ_B qui correspond bien à quatre Ni^{II} (d^8) et qui

peut être simulée par une courbe de Brillouin ($S = 4$, $g = 2,3$). Les propriétés magnétiques du cubane analogue non fluoré sont donc conservées.

Nous avons cherché à modéliser le comportement magnétique de ce système afin d'extraire les constantes de couplage Ni---Ni. Nous avons vu que la structure cristalline révèle la présence de deux distances métal-métal plus longues que les autres : deux distances égales à 3,107 et 3,094 Å et quatre autres comprises entre 3,049 et 3,054 Å (Figure V.12.a) :

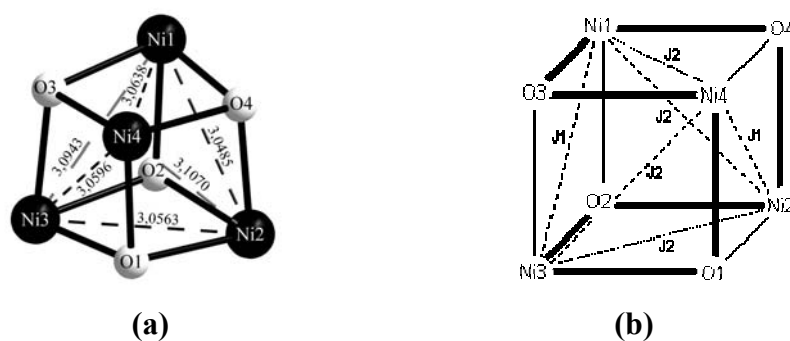


Figure V.12 : Représentation des interactions magnétiques au sein du cubane de nickel.

Les interactions magnétiques ont donc été décrites à l'aide de deux constantes d'échange J_1 (distance la plus longue) et J_2 (distance la plus courte) (Figure V.12.b). Dès lors l'Hamiltonien de spin s'écrit :

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4) - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_4)$$

En posant $S_A = S_1 + S_3$ et $S_B = S_2 + S_4$ et $S_T = S_A + S_B$, les niveaux d'énergie s'écrivent alors :

$$E_T = -J_1 \{S_T(S_T + 1)\} - (J_2 - J_1) \{(S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1))\}$$

A ce modèle, nous avons ajouté un paramètre d'interaction intermoléculaire θ . L'affinement des paramètres conduit à un très bon accord avec le produit χT expérimental pour $J_1 = 5,585 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = 5,586 \text{ cm}^{-1}$; $\theta = -0,28 \text{ K}$; et $g = 2,31$. Ce résultat montre que la différence des distances ne génère pas une très grande différence des constantes de couplage : le système peut donc être décrit par une seule constante de couplage Ni---Ni. Parmi les différents cubanes de nickel existants certains présentent un comportement de molécule-aimant. Des mesures μ -SQUID ont donc été effectuées sur notre composé afin d'en établir le comportement à très basse température. Les mesures reportées sur la Figure V.13 montrent l'absence d'hystérèse même à 0,04 K. De même, des effets de vitesse de mesure à 0,04 K

n'ont pas mis en évidence la moindre boucle d'hystérésis. Ce résultat indique une relaxation trop rapide de l'aimantation pour être détectée et donc notre agrégat ne possède pas les caractéristiques d'une molécule-aimant.

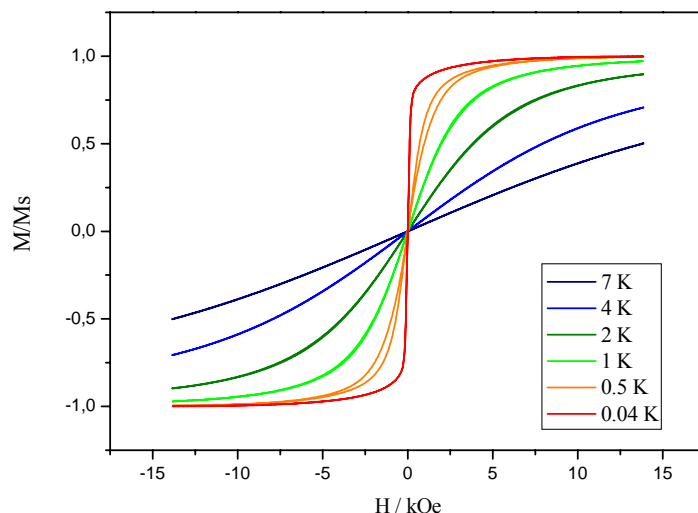


Figure V.13 : Courbes d'aimantation du complexe Ni_4 (μ -SQUID) à différentes températures.

Des études RPE à haut-champ sont menées par Anne-Laure Barra au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses au CNRS à Grenoble afin de déterminer les facteurs d'anisotropie du système. Ceci a pour but d'une part de caractériser l'anisotropie axiale du système qui est un facteur clef des SMMs, mais aussi le facteur E qui, lorsqu'il est trop fort, accélère la relaxation de l'aimantation et donc empêche de voir une hystérésis^{228,229}.

V.1.2.3.2 *Le cubane de cobalt*

Comme dans le cas précédent, nous avons voulu déterminer si le cubane de cobalt fluoré conservait les mêmes propriétés magnétiques que son analogue non fluoré. La dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique par la température du complexe Co_4 est reportée sur la Figure V.14 :

²²⁸ E-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1727

²²⁹ D. Gatteschi, R. Sessoli, *Agew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2003**, *42*, 268

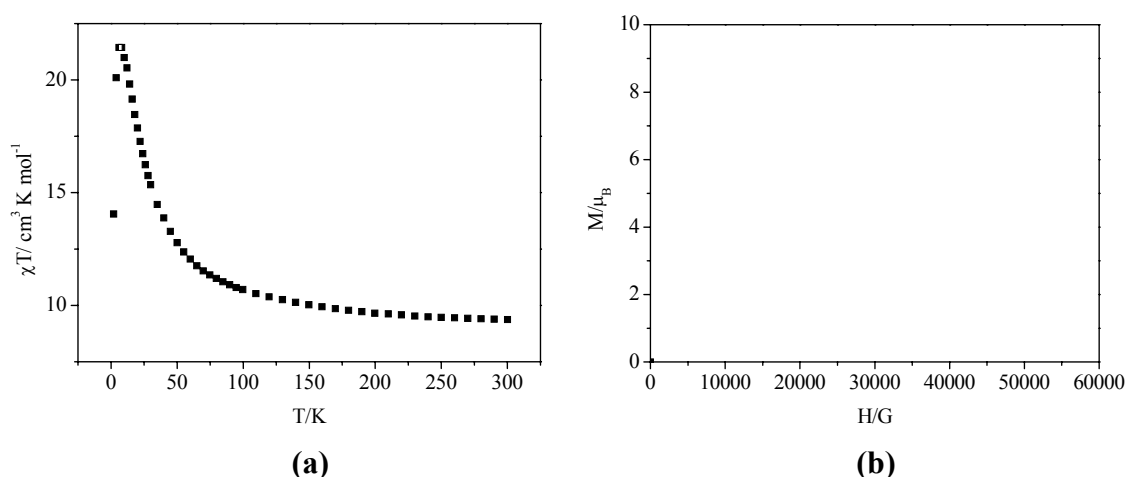


Figure V.14 : (a) évolution en température du produit χT pour le cubane de cobalt(II).
(b) courbe d'aimantation pour le cubane de cobalt(II).

A 300 K, la valeur de χT de $9,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est supérieure à la valeur attendue pour quatre cobalt(II) ($S = 3/2$) magnétiquement indépendants ($4 \times 1,875 = 7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour $g = 2$. χT croît lorsqu'on abaisse la température pour atteindre un maximum de $21,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 5 K et décroît à plus basse température. Ce comportement là encore est caractéristique d'interactions ferromagnétiques. La valeur maximale de χT correspond bien à un spin $S = 6$ attendue pour quatre ions Co^{II} couplés ferromagnétiquement. La valeur de l'aimantation à saturation mesurée à 2 K tend en revanche vers $8 \mu_{\text{B}}$ au lieu de $12 \mu_{\text{B}}$ attendu dans le cas d'un spin $S = 6$. Cette différence provient de la forte anisotropie de l'ion Co^{II} qui implique que la valeur de χT à basse température dépend du champ H appliqué lors de la mesure. La modélisation de ce système est donc rendue délicate par la présence de cette anisotropie. Les études μ -SQUID sont actuellement en cours afin de déterminer si ce complexe présente les caractéristiques d'une molécule aimant. Il apparaît cependant que le comportement ferromagnétique du cubane non fluoré est conservé, ce qui rend cette brique intéressante pour l'élaboration de clusters à plus haute nucléarité.

V.1.3 Complexe heptanucléaire à base de nickel(II)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, une des idées de départ était de substituer la molécule de méthanol coordonné à un ion métallique par des ligands pontants pour former des systèmes étendus en essayant de conserver les propriétés magnétiques de départ. Les deux cubanes présentés précédemment sont solubles dans des solvants comme l'éther

diéthylique ou le tétrahydrofurane. Nous avons entrepris, dans un premier temps des essais de substitution du méthanol par des radicaux nitronyl nitroxyde.

Une fois mis en solution dans du THF ou de l'éther diéthylique, le cubane a été mis en présence de radicaux nitronyl-nitroxydes pour façonner des systèmes tridimensionnels comme ceux récemment décrits à base de pont dicyano²³⁰. Au regard des observations expérimentales (pas de changement de couleur et pas de précipitation) aucune réaction n'a lieu. Chacune des tentatives, y compris celles consistant à placer le cubane de départ sous vide en présence de radical, a conduit à la recristallisation de la brique moléculaire initiale.

Par ailleurs, une analyse ATG a montré que les molécules de méthanol présentes sur les centres métalliques étaient difficiles à déplacer. Nous avons donc orienté nos travaux vers des ligands pontant différents des radicaux nitonyl-nitroxydes de type azotés.

Dans un premier temps, pour tester cette idée, nous avons utilisé la pyridine. En effet, cette base étant relativement forte, elle devrait favoriser le départ des molécules de méthanol. De façon inattendue, cette approche nous a permis l'élaboration d'un cluster heptanucléaire à base de nickel.

V.1.3.1 Synthèse du complexe Ni₇

Nous avons donc choisi dans un premier temps d'utiliser la pyridine. Cette base, relativement forte, favoriserait le départ de la molécule de méthanol. Le cubane Ni₄ est placé en Schlenck sous forme cristalline. Une fois le milieu réactionnel placé sous vide, celui-ci est très légèrement chauffé au bain marie. Cependant, il est nécessaire de contrôler la température pour éviter toute dégradation du produit (confirmée par la mesure ATG et caractérisée par une couleur brune du complexe). Le vide est maintenu pendant une journée, puis le solide est solubilisé dans de l'éther diéthylique. L'agitation est maintenue pendant une nuit. Le milieu réactionnel est placé sous atmosphère inerte d'azote et une solution de pyridine dans de l'éther diéthylique est ajoutée au goutte à goutte. L'agitation est ensuite maintenue pendant une journée. L'évaporation lente s'effectue dans un pilulier fermé par un bouchon percé d'un seul trou. Le produit final est obtenu sous forme de monocristaux exploitables en diffraction des rayons X.

²³⁰ Z. Lin, Z. Li, H. Zhanf, *Crystal Growth & Design*, **2007**, 7, 589

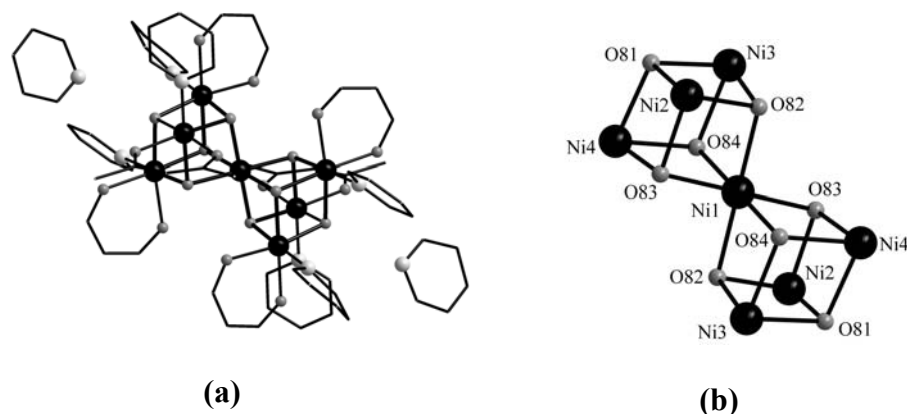
V.1.3.2 Description de la structure cristalline de Ni₇

Figure V.15 : (a) structure moléculaire de l'heptanucléaire de nickel.
 (b) vue simplifiée de l'entité métallique.

Ce complexe cristallise dans le système monoclinique (Figure V.15). La structure a été résolue puis affinée ($R = 8\%$) dans le groupe d'espace $P2_1/n$ (N°14). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 13. Les distances, les longueurs et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 2 et 3 de l'annexe 13.

L'unité asymétrique qui correspond à la moitié du cluster métallique final et se compose ainsi : quatre atomes métalliques Ni^{II} cristallographiquement indépendants dont un se situe en position spéciale 2a (Ni₁, les trois autres étant localisés sur une position générale de Wyckoff 4e) ; trois atomes d'oxygène, trois ligands hfac, trois molécules de pyridine coordonnées à des ions métalliques et deux molécules de pyridine libres. Les facteurs de déplacements atomiques de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotrope hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs agitations thermiques isotropiques.

Via les éléments de symétrie de ce groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de générer un cluster heptanucléaire électroniquement neutre dont la formule affinée est la suivante : $[Ni_7(\mu_3-OH)_8(hfac)_6(py)_6].2(py)$ (avec $py = \text{pyridine}$). Un cluster est localisé à chaque sommet de la maille ainsi qu'au centre de cette dernière (Figure V.16).

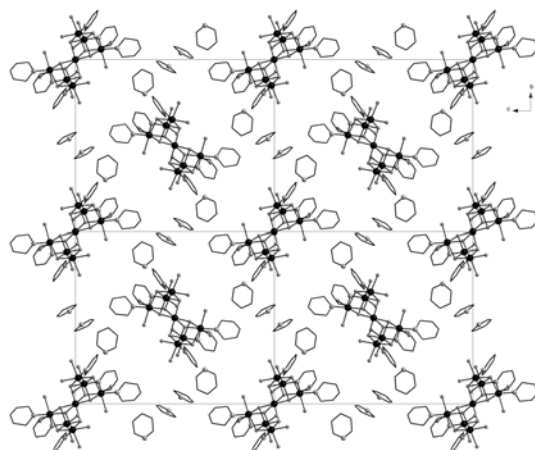


Figure V.16 : Arrangement des clusters heptanucléaires au sein de la maille.

Le complexe Ni_7 peut être décrit comme la condensation de deux cubes $\{Ni_4O_4\}$ (analogues aux précurseurs), avec la mise en commun d'un sommet métallique. Les bases triangulaires des tétraèdres M_4 du cluster Ni_7 se trouvent alors sont décalées d'environ 180° l'une par rapport à l'autre. Les sommets des cubes sont occupés par quatre ions Ni^{II} et quatre fonctions μ_3-OH . Comme dans le cas du cubane de nickel, chaque ion nickel périphérique est hexacoordiné. Leur environnement est constitué de deux fonctions μ_3-OH , un ligand hfac et une pyridine. L'ion métallique central est, quant à lui, lié à d'autres aux ions des bases métalliques triangulaires périphériques *via* des liaisons μ_3-OH . Les distances Ni-O varient entre 2,040 (7) Å et 2,091 (7) Å (Tableau V.8). La distance Ni-N est égale quant à elle à 2,100 (1) Å en moyenne.

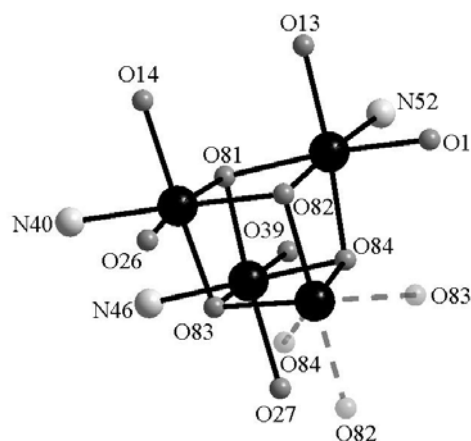


Figure V.17 : Vue simplifiée de la structure moléculaire de l'heptanucléaire de nickel.

Globalement, les deux cubes constituant le complexe Ni_7 , sont légèrement distordus. Cela se traduit par différents points :

• Les distances métal---métal au sein du cœur $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ se divisent en deux groupes : trois distances longues : 3,107 Å et trois distances courtes 3,043 Å en moyenne (Tableau V.7).

Ni1---Ni2	3,057	Ni2---Ni3	3,120
Ni1---Ni3	3,039	Ni2---Ni4	3,097
Ni1---Ni4	3,034	Ni3---Ni4	3,104

Tableau V.7 : Distances métal-métal (Å) au sein du cluster Ni_7 .

• Les distances métal-oxygène du cœur $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ varient également peu autour de la moyenne 2,046 (7) Å (Tableau V.9).

Ni1-O82	2,050 (7)	Ni3-O81	2,091 (7)
Ni1-O84	2,047 (7)	Ni3-O82	2,017 (8)
Ni1-O83	2,040 (7)	Ni3-O84	2,030 (8)
Ni2-O81	2,069 (8)	Ni4-O81	2,052 (7)
Ni2-O82	2,042 (7)	Ni4-O83	2,030 (7)
Ni2-O83	2,043 (7)	Ni4-O84	2,040 (7)

Tableau V.8 : Distances métal-oxygène (Å) au sein du cluster Ni_7 .

• Les angles métal-oxygène-métal sont en moyenne de 97,4 (3) ° et varient peu autour de cette dernière (Tableau V.9).

Ni3-O81-Ni2	97,2 (3)	Ni1-O82-Ni2	96,7 (3)
Ni3-O81-Ni4	97,0 (3)	Ni1-O82-Ni3	96,7 (3)
Ni2-O81-Ni4	97,5 (3)	Ni2-O82-Ni3	100,4 (3)
Ni2-O83-Ni1	96,9 (3)	Ni1-O84-Ni4	95,9 (3)
Ni2-O83-Ni4	99,0 (3)	Ni1-O84-Ni3	96,4 (3)
Ni1-O83-Ni4	96,4 (3)	Ni4-O84-Ni3	99,4 (3)

Tableau V.9 : Angles métal-oxygène-métal au sein du cluster Ni_7 .

L'architecture de ce cluster heptanucléaire est tout à fait originale et, à notre connaissance, il existe très peu de structures comportant sept ions nickel(II) mais aucune présentant une structure de ce type n'a été décrite dans la littérature²³¹. Il est difficile de donner un schéma de réaction. En effet, comme nous l'avons vu précédemment les ions nickel dans le cubane de départ sont pontés par des méthanolates ce qui n'est plus le cas ici car les ions métalliques sont pontés par des groupements μ_3 -OH. Il semble donc que le cubane se détruise complètement en solution dans l'éther diéthylique. La pyridine jouerait dans un premier temps le rôle de base et déprotonerait l'eau présente dans l'éther diéthylique. Le

²³¹ M. S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3723

complexe se formerait ensuite par auto-assemblage : le synthèse est parfaitement reproductible. Nous n'avons pas pu isoler ce complexe par méthode directe en faisant réagir simplement dans de l'éther diéthylique le sel hexafluoré de nickel et la pyridine. Cette méthode de synthèse conduit inévitablement au complexe $\text{Ni}(\text{pyridine})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le passage par l'intermédiaire Ni_4 s'avère être indispensable pour des raisons qui demeurent encore inexpliquées à ce jour.

V.1.3.3 Propriétés magnétiques du complexe heptanucléaire Ni_7

Compte tenu de sa géométrie de type « double-cubane », nous avons voulu voir si ce composé conservait les mêmes propriétés ferromagnétiques du précurseur Ni_4 de départ. La dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique du composé Ni_7 par la température du complexe est reportée sur la Figure V.18 :

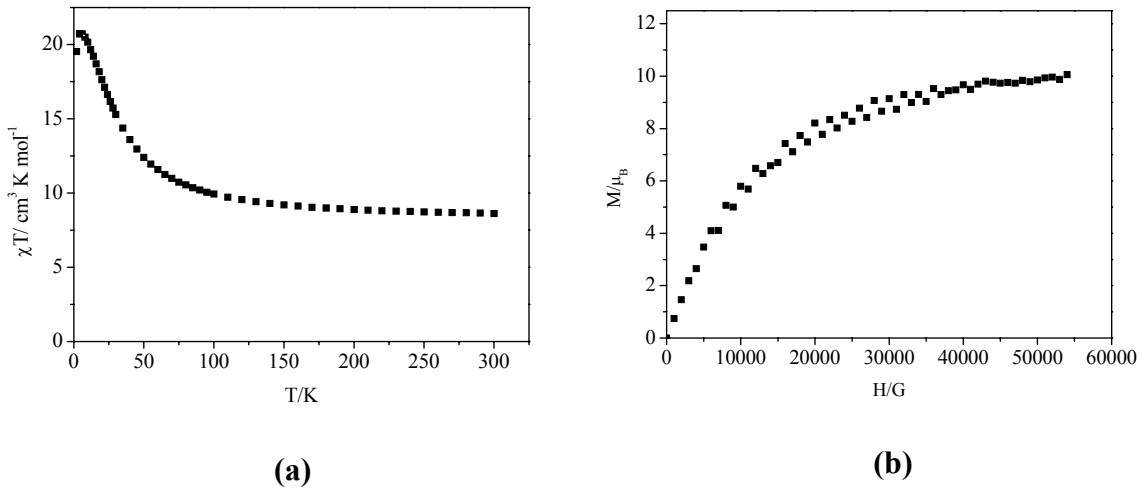


Figure V.18 : (a) Evolution en température du produit χT pour l'heptanucléaire de nickel. (b) Courbe d'aimantation pour l'heptanucléaire de nickel.

A 300 K, χT a une valeur de $8,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est supérieure à la valeur attendue pour sept nickel(II) ($S=1$) magnétiquement indépendants ($7 \times 1 = 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) indiquant une anisotropie notable de g ($g \sim 2,36$). χT croît lorsqu'on abaisse la température pour atteindre un maximum de $20,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 5 K et décroît à plus basse température. Ce comportement est aussi caractéristique d'interactions ferromagnétiques prédominantes au sein du cluster. La valeur maximale de χT ($\chi T = 21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) est proche de celle attendue pour un spin $S = 5$ ($g = 2,36$). Cette valeur est confirmée par la valeur de l'aimantation à saturation mesurée à 2 K qui tend vers $10,7 \mu_B$ ($S = 5$). Elle peut résulter d'un couplage ferromagnétique entre les trois ions Ni^{II} périphériques couplés antiferromagnétiquement entre

eux par l'ion métallique central (Figure V.19). Les modélisations que nous avons effectuées sur la base de ce modèle ne permettent pas de reproduire le comportement à basse température. Une des hypothèses avancées pour expliquer cette impossibilité est la présence d'anisotropie magnétique au sein du système.

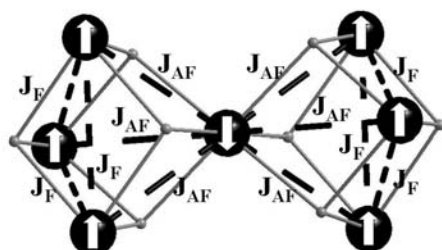


Figure V.19 : Schéma des interactions magnétiques au sein du cluster heptanucléaire de nickel(II).

Une étude plus approfondie a été réalisée sur un seul cristal grâce à la technique du micro-SQUID dans la gamme de température de 0,04 et 1,1 K par Wolfgang Wernsdorfer à l'Institut Néel de Grenoble. Nous avons pu ainsi comparer les comportements magnétiques du tétranucléaire à base de nickel et avec celui du complexe heptanucléaire. Les courbes d'aimantation réalisées sur un cristal (μ -SQUID) sont reportées sur la Figure V.20. Alors que le cubane de nickel ne présente pas d'hystérèse même à très basse température, en dessous de 0,5 K la naissance d'une hystérèse est observée pour l'heptanucléaire de nickel avec un faible champ coercitif de 200 Oe. Ce comportement est caractéristique d'une molécule-aimant isolée avec une constante de relaxation à champ nul lente.

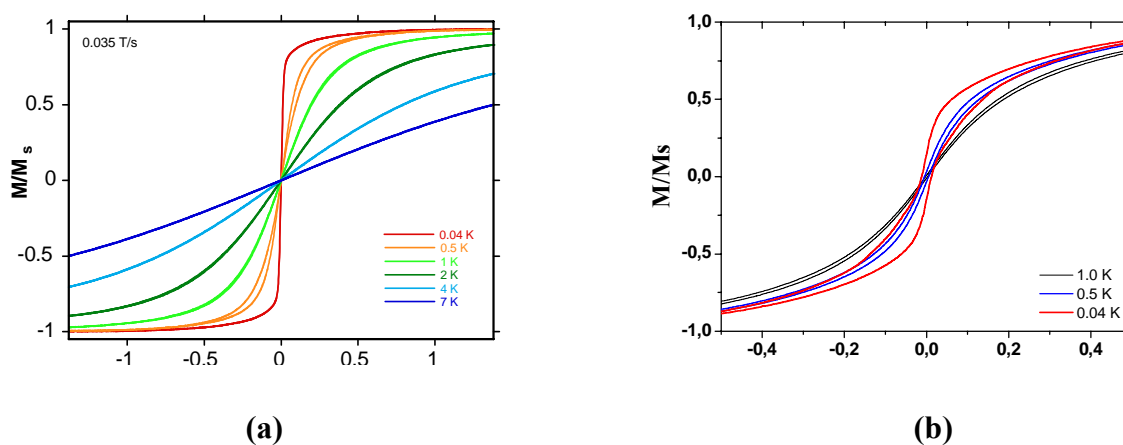


Figure V.20 : (a) courbes d'aimantation pour le cubane de nickel Ni_4 .
(b) courbes d'aimantation pour l'heptanucléaire de nickel Ni_7 .

Ce résultat démontre que notre démarche est très pertinente car à partir d'un système présentant des propriétés ferromagnétiques nous avons pu synthétiser un second complexe présentant des propriétés de molécule-aimant. En effet, un seul système Ni₇ a été décrit dans la littérature par D. Gatteschi, il ne présente pas du tout la même structure et le même comportement magnétique que notre complexe : il possède des propriétés antiferromagnétiques. Actuellement, nous effectuons des tests pour transposer cette synthèse au cobalt. Des études complémentaires sont actuellement menées sur ces deux complexes notamment des études de RPE à haut-champ afin de déterminer les anisotropies axiale et transverse et permettre de les comparer au cubane de nickel(II).

Chapitre 2 : Complexes à base de β -dicétones

V.2.1 Choix des ligands et des ions métalliques

Alors que dans le chapitre précédent, nous avons joué sur les propriétés électroniques du groupement CF_3 du ligand hfac pour accroître la taille des clusters moléculaires, nous allons maintenant étudier l'effet de l'encombrement stérique sur la nucléarité des clusters. Les différents groupements que nous avons choisis sont reportés sur la Figure V.21 :

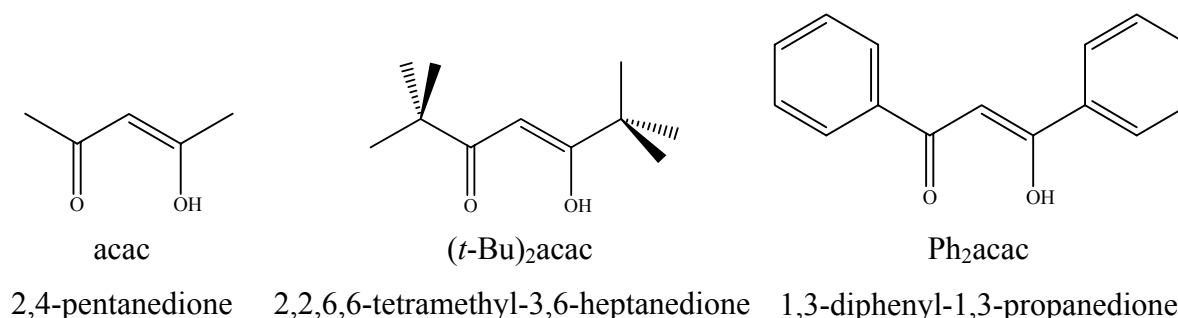


Figure V.21 : le ligand acac et ses dérivés utilisés.

Nos efforts se sont principalement portés sur les ions lanthanides. En effet, des travaux précédents ont montré que l'association d'ions Y^{III} et du ligand acac donne lieu à un système nonanucléaire²³² tandis qu'avec le ligand Ph₂acac des édifices pentanucléaires²³³ étaient obtenus. Contrairement à la chimie de coordination des métaux de transition $3d$, les connaissances de la réactivité des lanthanides restent actuellement assez limitées. Les synthèses de ces clusters polymétalliques sont difficilement contrôlables et sont généralement réalisées par un auto-assemblage « fortuit »²³⁴. Nous avons ainsi obtenu trois familles de complexes polynucléaires par auto-assemblage suivant les méthodes de la chimie douce. Nous avons réalisé des études structurales, magnétiques et une analyse approfondie des caractéristiques spectroscopiques pour les complexes à base d'euporium. Les caractérisations de luminescence ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Christian Reber de l'Université de Montréal.

Afin d'interpréter au mieux les propriétés magnétiques et optiques de nos systèmes, quelques rappels concernant les Terres-Rares sont nécessaires.

²³² L.G. Hubert-Pfalzgraf, N. Miele-Pajot, R. Papiernik, J. Vaisermann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4127

²³³ P. W. Roesky, G. Canseo-Melchor, A. Zulys, *Chem. Commun.*, **2004**, 738

²³⁴ R. Anwender, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 599

V.2.2 Quelques rappels concernant les ions lanthanides

La configuration électronique des atomes varie de $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$ à $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$, conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche $4f$. Au cours de cette série, nous observons une diminution monotone du rayon ionique lorsque le numéro atomique augmente allant de 1,061 Å pour le La^{III} à 0,848 Å pour le Lu^{III} . Cette diminution n'affecte que très faiblement les propriétés physico-chimiques des lanthanides le long de la série. Lorsque cette série est complétée par le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$), on appelle cette famille les Terres-Rares. Les lanthanides sont des éléments fortement électropositifs. Ils possèdent la capacité à stabiliser l'état d'oxydation +III.

Les ions lanthanides sont des acides de Lewis durs pouvant interagir de manière spécifique avec certaines substances biologiques, grâce à leur forte affinité pour les atomes donateurs, en particulier l'oxygène ($\text{O} > \text{N} > \text{S}$). De manière plus générale, ils vont se lier très facilement à des ligands (acides aminés, sucres, nucléotides, nucléosides) présentant des groupements oxygénés chargés négativement (carboxylates, phosphates) ou neutres (carbonyle, hydroxyles). Les complexes de lanthanides présentent des nombres de coordination compris entre 6 et 12 à l'état solide et en solution, des valeurs de 8 ou 9 étant les plus communes.

Concernant les propriétés physico-chimiques des composés à base de lanthanides étudiés, elles sont principalement axées sur le magnétisme et l'optique. Les propriétés magnétiques sont déterminées par les électrons $4f$. Leur faible implication dans les liaisons chimiques associée aux grands nombres de coordination possibles rend les interactions d'échanges magnétiques faibles. Le nombre d'électrons célibataires peut s'élever à 7 (Gd^{III}), le spin électronique de $7/2$ associé étant est le plus élevé. Cette propriété est intensivement utilisée pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)^{235,236}, l'ion Gd^{III} étant incorporé dans les édifices servant d'agents de contraste. De plus, la forte contribution du couplage spin-orbite ainsi que l'effet du champ de ligand induisent une forte anisotropie magnétique de ces ions. Les ions Terres-Rares sont dès lors extrêmement intéressants pour l'élaboration d'édifices moléculaires tels que les SMMs et les SCMs (Cf partie II).

²³⁵ P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer, *Chem. Rev.*, **1999**, 121, 2293

²³⁶ W.H. Li, S.E. Fraser, T.J. Meade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1413

Concernant les propriétés optiques, celle qui est principalement étudiée est la luminescence. En effet, malgré l'interdiction par les règles de sélection des transitions $f-f$, le fort couplage spin-orbite (CSO) permet de lever cette interdiction. En outre, les niveaux d'énergie sont fortement éclatés (sous l'effet du CSO) et bien séparés en énergie. Cette séparation énergétique entre l'état fondamental et les premiers états excités est primordiale pour l'observation de la luminescence. Certains ions lanthanides émettent dans le visible : Eu^{III} dans le rouge et Tb^{III} dans le vert. D'autres émettent dans le proche infrarouge : Nd^{III} , Er^{III} et Yb^{III} . Leur intensité d'émission est, de manière qualitative, inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre le niveau excité de l'ion Ln^{III} le plus bas et son état fondamental (Figure V.22). Les ions les plus intéressants pour des applications seraient donc les ions Eu^{III} et Tb^{III} avec des différences d'énergie entre leurs niveaux excités le plus bas et fondamental, respectivement, de 12150 cm^{-1} , et 14800 cm^{-1} , l'ion Gd^{III} émettant dans l'UV.

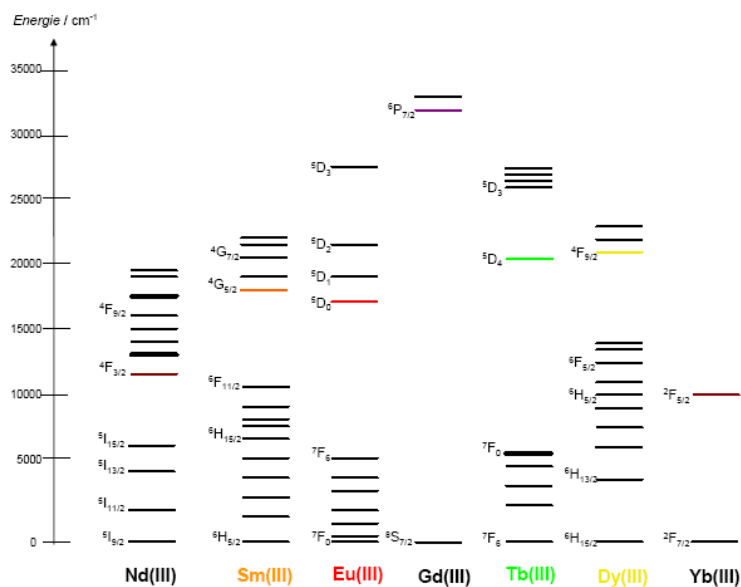


Figure V.22 : Diagrammes d'énergie partiels d'ions Ln^{III} .

Les transitions apparaissent comme des bandes fines et faibles en intensité. Ainsi chaque ion Ln^{III} a des bandes d'émission qui lui sont propres, aisément reconnaissables en spectroscopie.

Dans ce chapitre, nous nous sommes principalement intéressés aux propriétés optiques des complexes à base d'euporium(III). Sa configuration électronique $4f$ donne naissance à différents termes dont les énergies sont déterminées par la combinaison de la répulsion inter-électronique, du couplage spin-orbite et du champ du ligand dans le cas d'un complexe

(Figure V.23). La répulsion inter-électronique fournit des termes séparés d'environ 10000 cm^{-1} . Le couplage spin-orbite subdivise ensuite ces termes en différents niveaux J avec un écart typique de 1000 cm^{-1} . Enfin dans le cas d'un complexe, la dégénérescence des niveaux de l'ion libre est partiellement ou totalement levée par le champ du ligand (écart de l'ordre de 100 cm^{-1}). Il est à noter que les amplitudes relatives du couplage spin-orbite et du champ du ligand sont inversées par rapport aux complexes métalliques du bloc *d*.

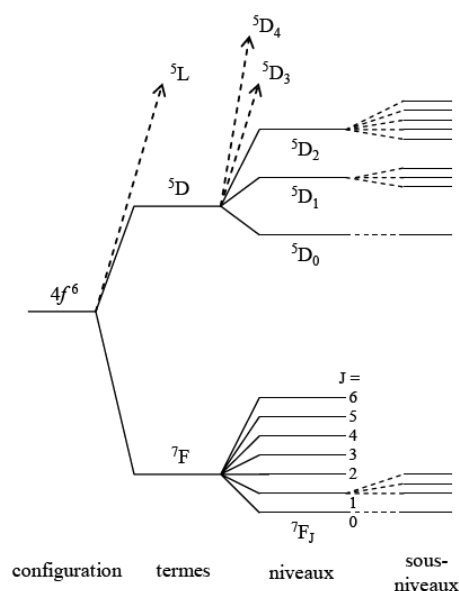


Figure V.23 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Eu^{III} résultant de la répulsion inter-électronique, du couplage spin-orbite (niveaux) et du champ du ligand (sous-niveaux).

L'ion Eu^{III} présente une particularité spectroscopique qui en fait l'élément le plus intéressant pour l'analyse structurale de complexes luminescents. L'analyse détaillée de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ fournit des informations sur la coordination de l'ion Eu^{III} , tels que l'environnement chimique et le nombre de coordination^{237,238}. Il a ainsi été montré que l'énergie de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est en corrélation avec l'effet induit par le ligand²³⁹. En effet, après complexation, cette transition ne se situe plus à la même énergie que pour l'ion libre. La variation de la différence d'énergie observée est fonction de la nature des atomes coordinants du ligand et de l'environnement qu'il crée autour de l'ion Eu^{III} , c'est-à-dire que la complexation a pour conséquence une déformation du nuage électronique situé autour de l'ion métallique. Pour un environnement donné, défini par la coordination imposée par le ligand, la

²³⁷ J.C. Bünzli, B. Klein, G. Chapuis, K.J. Schenk, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 808

²³⁸ R.C. Holz, L.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5251

²³⁹ S.T. Frey, W.D.W Horrocks Jr, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 229, 383

transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se situe à une énergie donnée, ainsi, la présence de plusieurs maxima sur le spectre d'excitation de cette transition sera la preuve de l'existence de plusieurs sites, ou environnements chimiques pour l'ion Eu^{III} . Le nombre de composantes de chaque transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ainsi que leur intensité relative, permettent de déterminer précisément la symétrie du site dans lequel l'ion se trouve.

V.2.3 Complexes pentanucléaires Ln_5

La complexation d'éléments $4f$ avec le ligand Ph_2acac a permis d'isoler, comme attendu, une famille de clusters pentanucléaires (pour $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Eu}$).

V.2.3.1 Synthèse

Deux modes de synthèse ont été utilisés pour isoler ces complexes pentanucléaires. Le sel métallique et le ligand sont solubilisés dans le minimum de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide de la triéthylamine est ajoutée en excès. Un précipité jaune plus ou moins intense se forme immédiatement. L'agitation est maintenue pendant la nuit. Le précipité formé est ensuite récupéré et dissout dans le minimum de dichlorométhane. Des cristaux jaunes se forment par diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane.

La seconde méthode est proche de celle-ci mais évite la formation du précipité. Les réactifs sont utilisés dans les mêmes proportions stoechiométriques que précédemment. Cette fois, le sel métallique est dissout dans le minimum de méthanol. Le ligand est solubilisé à part dans du dichlorométhane et la base est ensuite ajoutée. Lorsque la solution contenant le sel métallique est parfaitement limpide, la solution contenant le ligand et la base est additionnée. Le milieu réactionnel est bouché et l'agitation peut être maintenue suivant le complexe de 30 minutes à une nuit. La solution ainsi obtenue est laissée au réfrigérateur (4°C) pendant quelques heures à plusieurs jours : des cristaux de grosse taille (quelques millimètres) peuvent être ainsi obtenus.

V.2.3.2 Description de la structure $[\text{Ln}_5(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_4(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$.

Nous avons obtenu des monocristaux pour les différents ions $4f$, cependant ces derniers sont relativement peu stables et perdent leur cristallinité lorsqu'ils ne sont plus dans la solution mère. La faible stabilité de ces composés n'a pas nécessité de faire des enregistrements en capillaire. Nous avons cependant pu déterminer la structure des composés notés : Eu_5 et Tb_5 .

Les complexes à base des différents métaux $4f$ ($M = Tb, Eu$) sont isostructuraux. Ils cristallisent dans le système monoclinique. Les structures ont été résolues puis affinées ($R \sim 5\%$) dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (N°14). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 14. Les longueurs de liaison, les distances et angles inter-atomiques pertinants sont donnés dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 15 pour Eu_5 et de l'annexe 16 pour Tb_5 .

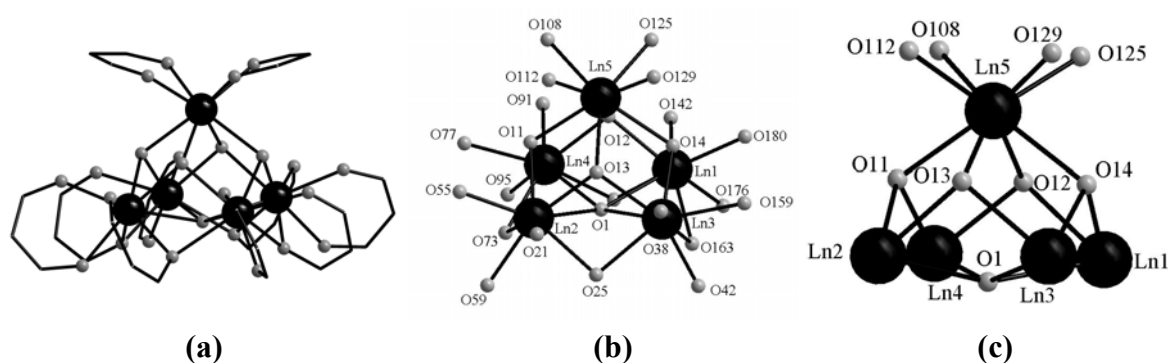


Figure V.24 : (a) Structure moléculaire d'un complexe pentanucléaire, les ligands ont été simplifiés pour plus de clarté.

(b) et (c) vue simplifiée des complexes Ln_5 .

Les méthodes directes et les cartes de Fourier Difference ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond au cluster métallique final et l'unité asymétrique se décompose comme suit : cinq atomes métalliques cristallographiquement indépendants décrivant une pyramide à base carrée ; cinq atomes d'oxygène dont un μ_4 -OH (O1) et quatre μ_3 -OH (O11, O12, O13 et O14) ainsi que dix ligands Ph_2acac . Les facteurs de déplacements atomiques de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotropique hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leur position et leur agitation thermique isotropique.

La formule affinée du complexe est la suivante : $[Ln_5(\mu_4-OH)(\mu_3-OH)_4(Ph_2(acac))_{10}]$.

Chaque face triangulaire de la pyramide à base carrée est capée par un groupement μ_3 -OH. Dans la face carrée, les quatre ions lanthanides sont liés entre eux par un groupement μ_4 -OH. Chaque ion Ln_1, Ln_2, Ln_3, Ln_4 reliant l'atome supérieur Ln_5 aux quatre atomes est coordonné à huit atomes d'oxygène décrivant un arrangement carré antiprismatique. Ils sont coordonnés à un ligand chélatant (O91, O95), à deux ligands chélatants pontants (O73, O77, O146), un oxygène μ_4 -OH (O1) et deux oxygènes μ_3 -OH (O11, O12). L'ion métallique Ln_5

en position apical est coordonné à quatre atomes d'oxygène, des deux ligands Ph_2acac chélatants (O11, O12, O13, O14) et quatre atomes d'oxygène $\mu_3\text{-OH}$ (O108, O112, O125, O129). Les clusters sont électroniquement neutres et isolés les uns des autres et aucune liaison hydrogène n'a été mise en évidence (Figure V.25).

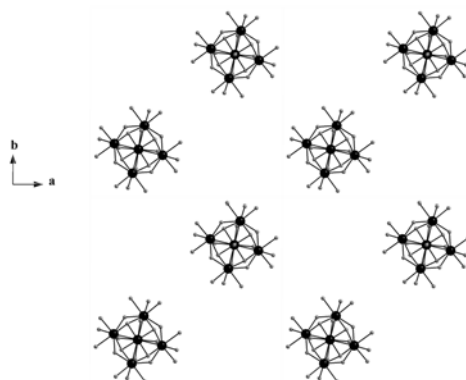


Figure V.25 : Packing d'un cluster Ln_5 , les ligands ont été simplifiés pour plus de clarté.

V.2.3.3 Spectroscopie Raman

Parallèlement, nous avons pour chacun des complexes fait des études par spectroscopie Raman en collaboration avec François Baril Robert doctorant Canadien de l'équipe du Professeur Christian Reber de l'Université de Montréal. Tous les spectres Raman ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Renishaw couplé à un microscope et en utilisant un laser Argon ajusté à 514,5 nm. L'objectif de cette étude était d'identifier les vibrations de certaines liaisons de ces complexes et de déterminer l'isostructuralité des systèmes dont nous n'avons pas pu obtenir la structure par diffraction de rayons X (Dy_5 et Y_5) à ceux dont nous avons la structure cristalline (Eu_5 et Tb_5). En effet, même la diffraction des rayons X sur poudre n'a pas permis d'obtenir de résultats satisfaisants du fait de la perte de la cristallinité des complexes hors de la solution mère.

Les spectres Raman, pour l'ensemble des complexes, montrent une très grande similitude d'un lanthanide à l'autre (Figure V.26). À des déplacements Raman supérieur à 2100 cm^{-1} , la lecture des spectres des complexes contenant des ions europium(III) est rendue plus délicate par la présence de pics de la luminescence qui viennent s'ajouter aux pics de la région Raman. Les complexes de terbium(III) montrent aussi des pics de luminescence dans la région Raman, mais ceux-ci sont très faibles et n'interfèrent pas complètement avec le spectre.

Nous avons réalisé l'étude des complexes à base d'euprimum(III), de terbium(III) de dysprosium(III) et de gadolinium(III). Nous avons vu que seules les structures des composés Tb₅ et Eu₅ ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur monocristaux. Cette étude par spectroscopie Raman tend à prouver que les complexes sont isostructuraux.

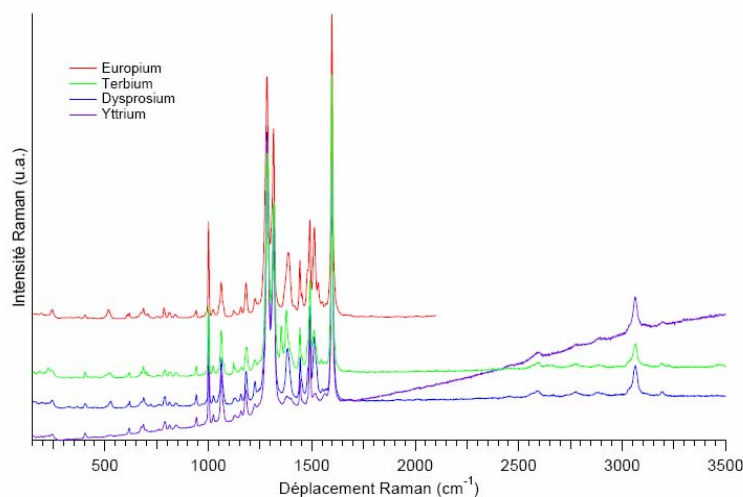


Figure V.26 : Spectres Raman des complexes $[\text{Ln}_5(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_4(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$.

La complexité de la structure cristalline de ces complexes rend l'assignation complète de chacun des pics très délicate. Il a cependant été possible d'assigner certains pics à partir d'autres études qui ont été effectuées sur des complexes similaires à base d'acétylacétone^{240,241,242,243}. Les pics sont analysés un à un et ensuite assignés par comparaison avec les exemples décrits dans la littérature. De plus, l'identification des bandes Raman correspondant aux vibrations métal-oxygène est beaucoup plus complexe puisqu'au sein de la structure différents types de liaison coexistent (métal-oxo $\mu_4\text{-O}$, métal-hydroxo $\mu_3\text{-OH}$ et métal-acac μ_2 et μ_1), nous pouvons les attribuer à la forêt de pics se situant aux alentours de 400 cm^{-1} . Ainsi, les bandes de vibration situées aux environs de 3064 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons CH.

Certaines fréquences de vibration, centrées sur le métal, permettent d'évaluer la force des liaisons entre le métal et le ligand. Une d'entre elles, est la liaison C=O qui est un indicateur de la force de l'interaction entre le métal et le ligand. Dans notre cas, la bande vibration de celle-ci se situe vers 1600 cm^{-1} . Elle est supérieure à celle observée dans des

²⁴⁰ J.P. Dismukes, L.H. Jones, J.C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 65, 792

²⁴¹ K. Nakamoto, P.J. McCarthy, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1272

²⁴² K. Nakamoto, P.J. McCarthy, A. Ruby, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1066

²⁴³ D. Wexler, J.I. Zink, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4064

complexes de métaux de transition similaires. Nous observons également une bande de vibration aux alentours de 3000 cm^{-1} caractéristique de la fonction OH.

	Eu₅	Tb₅	Dy₅	Y₅
C-H_{et}	-	3064	3064	3064
C=O_{et}	1597	1598	1597	1597
CH_{def plan}	1226	1225	1226	1224
CH_{def h-plan}	785	789	789	790

Tableau V.10 : Assignment des pics Raman des complexes Ln₅.

La grande similitude des spectres des complexes Tb₅ et Eu₅, dont nous avons la structure cristalline avec ceux de Dy₅ et Y₅, nous permet d'avancer que ces derniers possèdent la même structure moléculaire.

V.2.3.4 Magnétisme

L'étude des propriétés magnétiques a été menée pour chacun des complexes. Nous ne présentons ici que le comportement magnétique du composé Gd₅. La variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT de ce complexe est représentée sur la Figure V.27 :

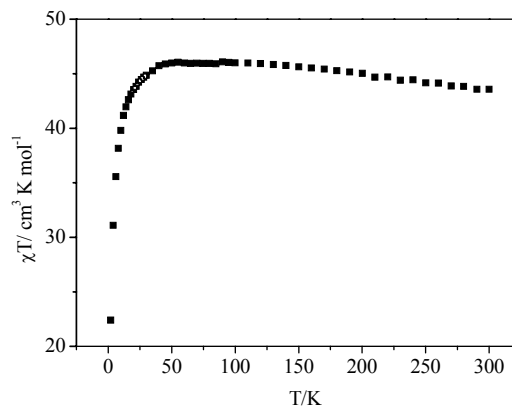


Figure V.27 : Evolution en température du produit χT pour le complexe Gd₅.

A 300 K, χT a une valeur de $43,58\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ ce qui est en dessous de la valeur attendue pour cinq ions Gd^{III} avec un $g = 2$ ($5 \times 7.875\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ soit $39,375\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$). χT croît ensuite lorsqu'on abaisse la température. La variation est très légère entre 55 et 300 K ($\chi T = 46,00\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ à 100 K). En deçà de 55 K, χT décroît jusqu'à un minimum de $22,40\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ à 2 K.

Ce type de comportement est le signe de la présence d'interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques très faibles entre les ions Gd^{III} . En effet, compte tenu de la structure, de nombreux chemins d'interactions sont envisageables au sein de la pyramide à base carrée formée par les ions Ln^{III} : *via* les cotés et les diagonales de la base carrée et une entre le sommet de la pyramide et la base. Nous pouvons donc supposer que les deux types d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques coexistent. Cependant, il apparaît délicat de vouloir les quantifier. Peu d'études ont été menées sur des complexes (dimères ou trimères à base de gadolinium(III) et dans la plupart des cas, les interactions entre les ions gadolinium(III)) sont de nature antiferromagnétiques et très faibles comprises entre -0,04 et -0,21 cm^{-1} ^{244, 245, 246, 247}. Si des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques existent, elles demeurent donc très faibles dans notre composé. Notons que l'étude effectuée sur les autres composés de cette famille révèle une décroissance de χT lorsque la température diminue. Cependant, il est impossible d'attribuer cela à un comportement antiferromagnétique car la présence d'un fort couplage spin-orbite implique le même type de comportement.

V.2.3.5 Luminescence

Nous avons étudié les phénomènes de luminescence pour les complexes à base d'euporium(III) et de terbium(III). Dans cette partie, nous nous consacrons uniquement au complexe à base d'euporium(III), les caractérisations de son analogue à base de terbium(III) étant toujours en cours. Comme nous l'avons rappelé dans la première partie de ce chapitre, la luminescence des complexes d' Eu^{III} provient de la transition du premier état excité 5D vers l'état fondamental 7F (environ 17000 cm^{-1}). Leur dégénérescence est levée par le couplage spin-orbite en différents groupes nommés 5D_n (où $n = 0$ à 4) et 7F_n (où $n = 0$ à 6) respectivement (environ 5000 cm^{-1}). La Figure V.28 montre les différentes transitions observables dans les complexes à base d'euporium(III) après excitation au laser vert soit 514,2 nm. De plus, chaque état voit une levée de dégénérescence due au champ cristallin (environ 300 cm^{-1}).

²⁴⁴ J.P. Costes, F. Dahan, F. Nicodème, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5285

²⁴⁵ R. Hedinger, M. Ghisletta, K. Hegetschweiler, E. Toth, A.E. Merbach, R. Sessoli, D. Gatteschi, V. Gramlinc, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6698

²⁴⁶ S. Liu, L. Gelmini, S.J. Retting, R.C. Thompson, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6081

²⁴⁷ J.P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave, J.P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 153

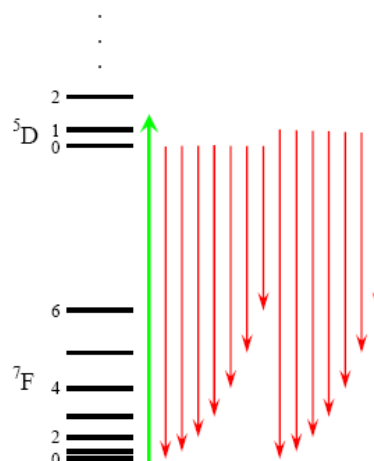


Figure V.28 : Schéma des états énergétiques dans les complexes à base d'euporium(III).

Ainsi, nous avons pu réaliser une étude en température des propriétés de luminescence du complexe Eu_5 . La Figure V.29 présente un spectre d'émission de ce complexe. Cette étude nous a ainsi permis de remonter aux différentes transitions, elle donne également des informations structurales en particulier le nombre de sites émissifs Eu^{III} différents au sein de l'édifice. Ces mesures de luminescence ont été réalisées sur des échantillons monocristallins et indiquent une très forte luminescence rouge qui a lieu pour les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0$ à 4), caractéristique typique^{248,249} de l'ion Eu^{III} .

La transition la plus intense, comme attendue, a lieu pour ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Bien que les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ soient également présentes, elles demeurent beaucoup moins intenses. La première transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ aux environs de 579 nm se présente sous la forme d'un doublet : nous pouvons remarquer la naissance d'un épaulement (Figure V.30).

²⁴⁸ G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 353

²⁴⁹ J.J. Lessmann, W.D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3114

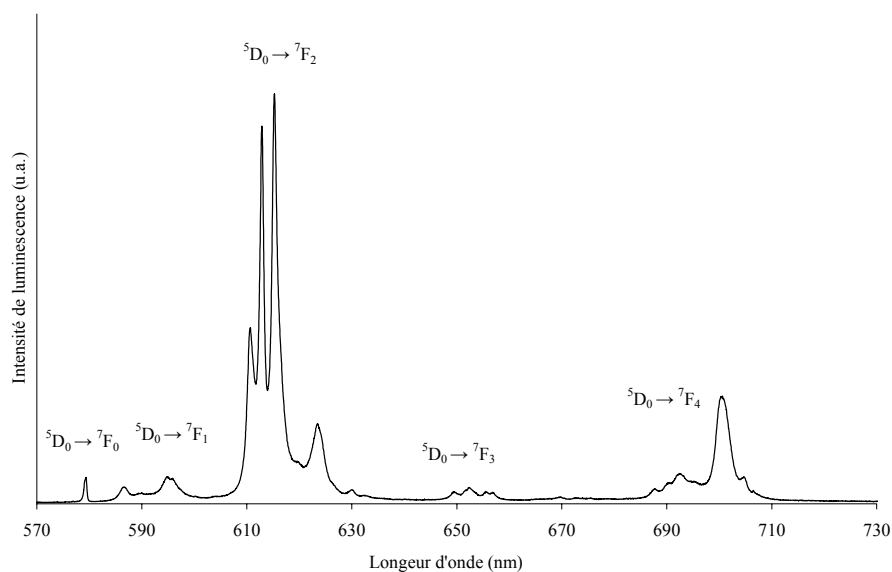


Figure V.29 : Spectre de luminescence du complexe Eu_5 à température ambiante.

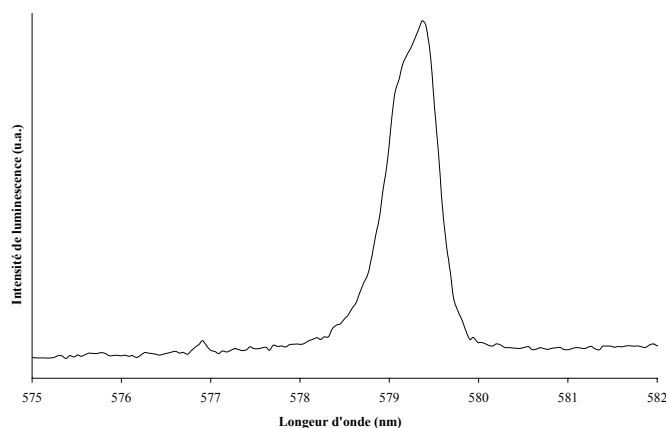


Figure V.30 : Spectre de luminescence du complexe Eu_5 : zoom sur la première transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_0$.

L'existence d'un doublet correspondant à cette transition indique la présence de deux sites europium émissifs. En effet, nous avons indiqué que la sensibilité de l'énergie d'émission au champ cristallin informait sur l'environnement de l'ion. Comme nous l'avons vu dans la description structurale, nous avons deux types d'ions métalliques (les quatre atomes décrivant la base de la pyramide et l'atome au sommet de la pyramide) avec des environnements différents. Cette caractéristique pourrait expliquer ce phénomène. La faible intensité de l'un des pics pour la première transition de luminescence indique la présence d'un site beaucoup plus actif en luminescence pouvant correspondre aux quatre atomes de la base de la pyramide. En effet, l'atome situé au sommet de la pyramide voit sa luminescence masquée par les autres ions métalliques qui sont « quatre fois plus nombreux » donc beaucoup plus actifs.

V.2.4 Complexes octanucléaires Ln₈

Par la suite, nous avons légèrement augmenté l'encombrement stérique du ligand afin d'en étudier l'effet sur la nucléarité de nos systèmes. Ainsi, nous avons isolé une nouvelle famille de complexes polymétalliques comportant cette fois-ci huit ions métalliques, avec une structure totalement originale.

V.2.4.1 Synthèse

Les sels métalliques et le ligand sont solubilisés dans du méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide de la triéthylamine est ajoutée en excès. L'agitation est maintenue pendant la nuit. Le précipité formé est ensuite récupéré et dissout dans le minimum de dichlorométhane. Des cristaux incolores se forment par diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane.

V.2.4.2 Description de la structure [Y₈(μ₄-O)(μ₃-OH)₁₂((t-Bu)₂acac)₁₀]

Nous avons pu isoler sous forme monocristalline que le composé à base d'yttrium(III), les composés à base des autres ions métalliques 4f (Gd, Tb, Dy, Eu) ont été obtenus sous forme de poudre. Cependant, les résultats partiels tendent à montrer que tous les complexes cristallisent dans une maille identique laissant entendre qu'ils sont tous isostructuraux. Malheureusement, cette dernière n'était pas assez cristalline pour mener une analyse poussée par diffraction des rayons X sur poudre.

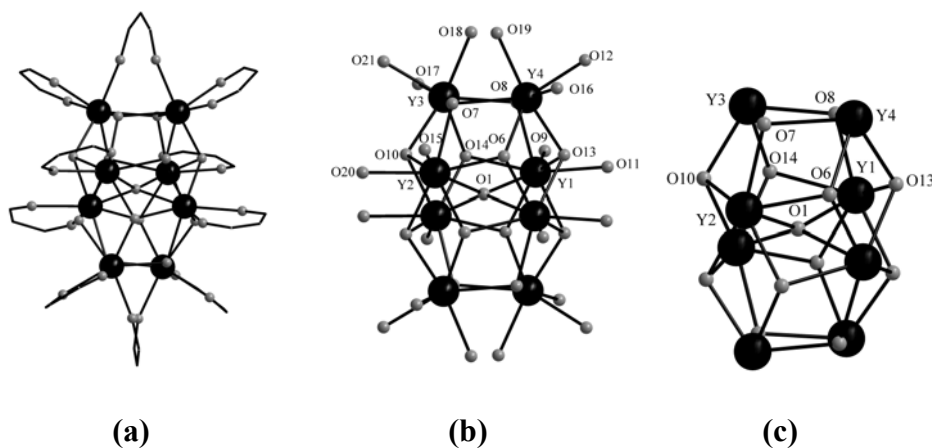


Figure V.31 : (a) Structure moléculaire du complexe Y₈, les ligands ont été simplifiés pour plus de clarté.

(b) et (c) vues simplifiées du cluster.

Le complexe à base d'Y^{III} cristallise dans le système orthorhombique. La structure cristalline a été résolue et affinée (R ~7,5 %) dans le groupe d'espace *Pcnb*. Les données

cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 17. Les longueurs de liaison, les distances et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 17.

Les méthodes directes et les cartes de Fourier Difference ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à la moitié du cluster métallique final et se compose comme suit : quatre atomes métalliques Y^{III} indépendants, six atomes d'oxygène μ_3 -OH et un atome d'oxygène μ_4 -O (O1) et dix ligands $(t-Bu)_2acac$. Les facteurs de déplacement atomique de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotropique hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leur position et leur agitation thermique isotropique.

Via les éléments de symétrie de ce groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de générer un cluster octanucléaire dont la formule affinée est la suivante : $[Y_8(\mu_4-O)(\mu_3-OH)_{12}((t-Bu)_2acac)_{10}]$. Les clusters sont électroniquement neutres et isolés les uns des autres.

Les quatre atomes (Y1, Y2) métalliques centraux sont liés entre eux par un groupement μ_4 -O, et se situent en coordinance huit. Ces ions métalliques sont coordonnés à un ligand chélatant, un groupement μ_4 -O et cinq groupements μ_3 -OH. Les quatre autres atomes métalliques générés par les positions cristallographiquement indépendantes (Y3, Y4) à la périphérie du cluster sont en coordinance sept moins courante pour des ions lanthanides(III). Ils sont entourés par un ligand pontant chélatant et un ligand chélatant, et par quatre groupements μ_3 -OH.

Les ligands peuvent être classés selon deux modes de coordination. Au sein de ce cluster, deux ligands présentent un mode de coordination peu rencontré dans ce genre d'édifice (Figure V.2.c). En effet, généralement, lorsque deux métaux sont coordonnés par un ligand acac, la configuration implique un groupement μ_2 -O et un second μ_1 -O (Figure V.2.b). Ici, la configuration est deux groupements μ_1 -O (Figure V.2.c), le ligand concerné pontait directement deux ions métalliques. Cette structure se révèle être tout à fait originale et différente de celles habituellement décrites dans la littérature. Les clusters sont électroniquement neutres et isolés les uns des autres et aucune liaison hydrogène n'a été mise en évidence (Figure V.32).

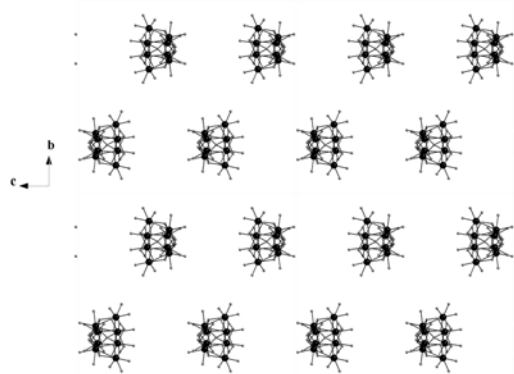


Figure V.32 : Packing d'un cluster Ln_8 , les ligands ont été simplifiés.

V.2.4.3 Spectroscopie Raman

Comme nous n'avons pas pu isoler tous les complexes sous forme monocristalline utilisables en diffraction des Rayons X sur monocristaux et les produits obtenus n'étant pas assez cristallins pour obtenir des diffractogrammes de poudre exploitables, la spectroscopie Raman donne des informations structurales essentielles.

Les spectres Raman des différents complexes sont très similaires (Figure V.33). Comme dans le cas précédent des complexes Ln_5 , une assignation complète des pics Raman dans ce cas semble également très complexe vu la grande diversité des modes vibrationnels présents dans ces complexes.

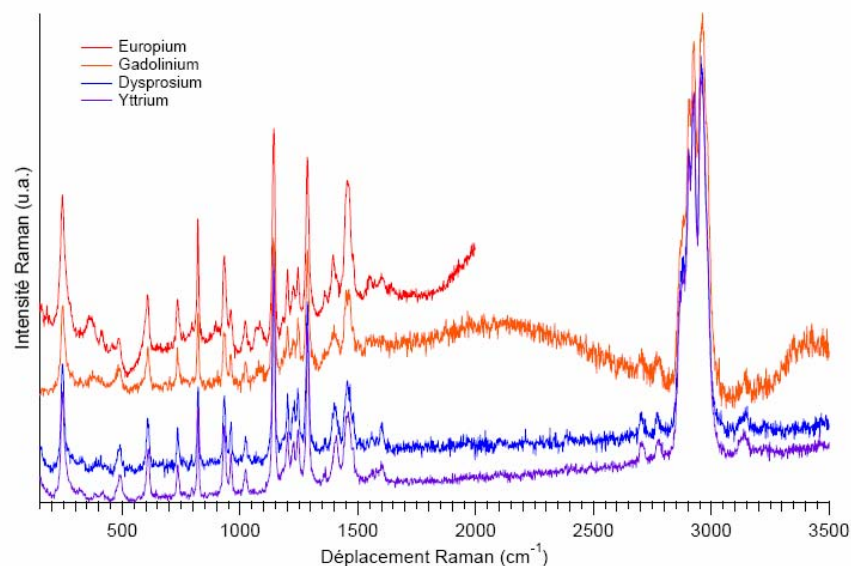


Figure V.33 : Spectres Raman des complexes $[\text{Ln}_8(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_{12}((t\text{-Bu})_2\text{acac})_{10}]$.

Une comparaison avec l'étude des spectres Raman faite pour la série des complexes Ln_5 et ceux de la littérature nous a permis de retrouver certains pics Raman (Tableau V.11).

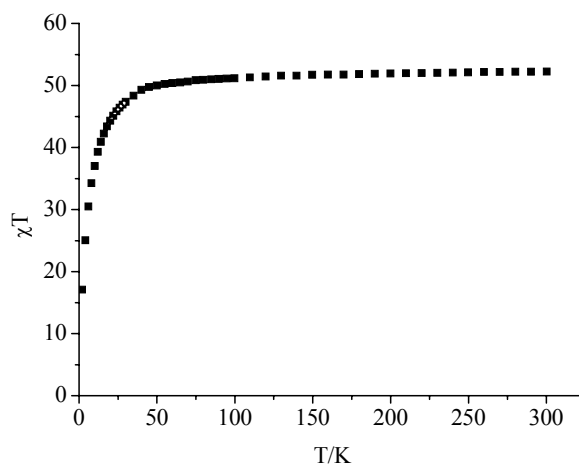
	Eu₈	Gd₈	Dy₈	Y₈
OH_{et}	-	3141	3140	3137
CH_{3et}	-	2926	2926	2926
C=O_{et}	1601	-	1603	1601
CH_{def plan}	1247	1247	1246	1245
CH_{def h-plan}	734	734	735	736

Tableau V.11 : Assignation des pics Raman des complexes Ln₈.

En comparant le spectre Raman du complexe à base d'yttrium avec ceux des complexes à base d'euprium, de gadolinium et de dysprosium, leur grande similitude laisse à penser que les complexes sont bien isostructuraux et que nous avons obtenu les analogues du complexe Y₈.

V.2.4.4 Magnétisme

L'étude des propriétés magnétiques a été menée pour chacun des complexes. Nous ne présentons ici que le comportement magnétique du composé Gd₈. La variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT de ce complexe est représentée sur la Figure V.34:

**Figure V.34** : Evolution en température du produit χT pour le complexe Gd₈.

A 300 K, χT a une valeur de 52,23 cm³.K.mol⁻¹ ce qui est en dessous de la valeur attendue pour neuf ions Gd^{III} avec un $g = 2$ ($8 \times 7,88$ cm³.K.mol⁻¹ soit 63,04 cm³.K.mol⁻¹). χT décroît ensuite lorsqu'on abaisse la température. La variation est très légère entre 300 et 50 K ($\chi T = 50,73$ cm³.K.mol⁻¹ à 50 K). En deçà de 50 K, χT décroît jusqu'à un minimum de

$17,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K. Ce comportement est le signe d'interactions antiferromagnétiques dominantes entre les ions Gd^{III} .

De nouveau, il apparaît difficile, compte tenu de la géométrie du cluster de quantifier les différentes interactions magnétiques. Notons qu'un comportement similaire a été observé pour les autres complexes de cette famille. Comme nous l'avons déjà souligné dans le cas des complexes Ln_5 , il est difficile d'extraire les interactions d'échange pour les lanthanides autre que le Gd^{III} compte tenu du fort couplage spin-orbite qui induit une diminution de χT .

V.2.4.5 Luminescence

Comme dans le cas des complexes pentanucléaires, nous avons caractérisé les propriétés de luminescence du complexe à base d'euprium(III) (Figure V.35). Ainsi, nous avons pu retrouver les différentes transitions entre le niveau fondamental ^5D et le premier niveau excité ^7F . Comme dans le cas précédent, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est la plus intense. Une attention toute particulière a également été portée à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Contrairement au complexe Eu_5 , cette dernière se présente sous la forme d'un singulet (Figure V.36). Cependant, sa largeur à mi-hauteur plus grande que celle observée pour le complexe Eu_5 , ainsi que l'asymétrie de cette bande laissent à penser que plusieurs émissions se superposent.

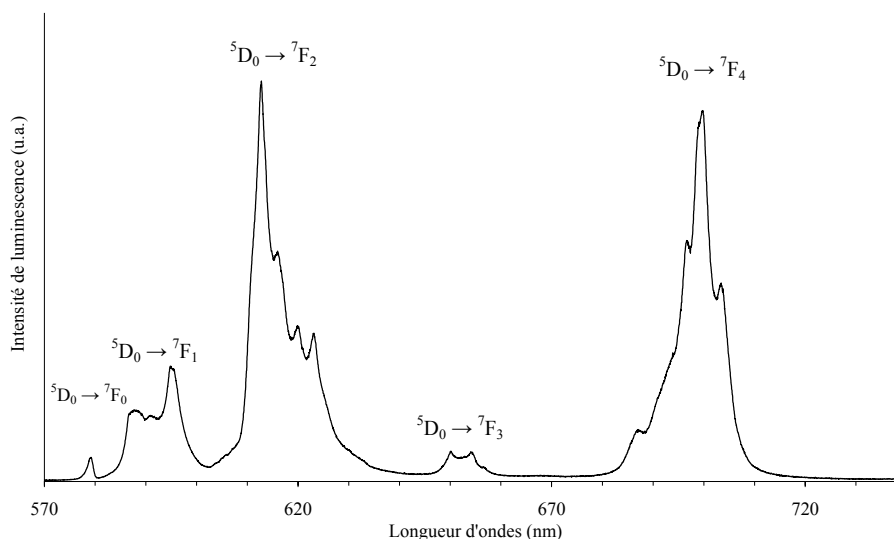


Figure V.35 : Spectre de luminescence du complexe Eu_8 .

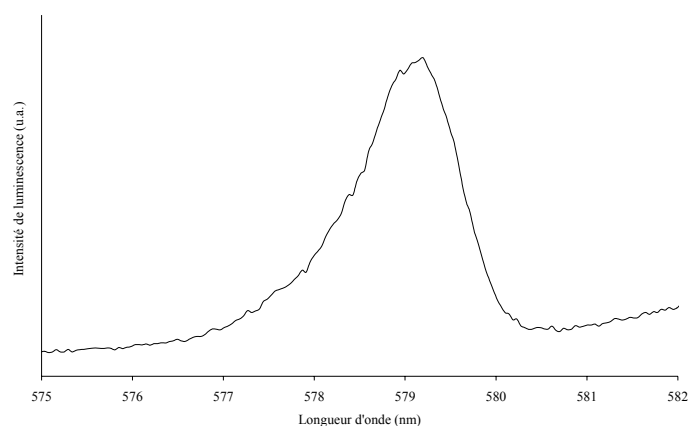


Figure V.36 : Spectre de luminescence du complexe Eu_8 : zoom sur la première transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

V.2.5 Complexes nonanucléaires

La complexation d'éléments $4f$ avec le ligand acac a permis d'isoler, comme attendu, une famille de clusters nonanucléaires (pour $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Yb}$).

V.2.5.1 Synthèse

Dans ce cas, les sels métalliques sont solubilisés dans le minimum de méthanol, on ajoute ensuite 2 équivalents d'acac et 2,5 équivalents de triéthylamine. La solution incolore ainsi obtenue est laissée sous agitation pendant 30 minutes puis placée au réfrigérateur (environ 4°C). Au bout de quelques heures, des cristaux incolores et d'excellente qualité sont obtenus.

V.2.5.2 Description structurale : $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})]$

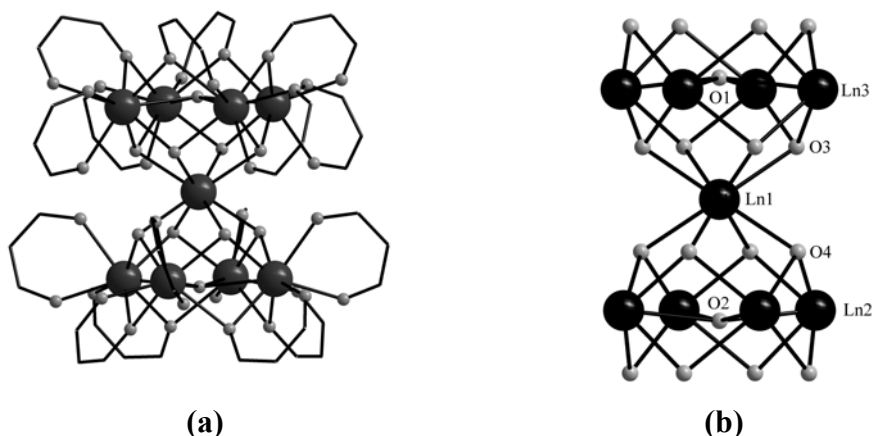


Figure V.37 : (a) Structure moléculaire du complexe nonanucléaire, les ligands ont été simplifiés pour plus de clarté.

(b) Vue simplifiée du cluster

Les complexes obtenus à partir des différents métaux 4f (Ln = Y, Gd, Dy, Tb et Eu) sont tous isostructuraux (Figure V.37). Ils cristallisent dans le système tétragonal. Les structures ont été résolues puis affinées ($R \sim 5\%$ en moyenne) dans le groupe d'espace $P4/n$ (N°85). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 1 de l'annexe 18. Les longueurs, les distances et les angles inter-atomiques pertinents sont donnés dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 19 pour Eu_9 , de l'annexe 20 pour Y_9 , de l'annexe 21 pour Tb_9 , de l'annexe 22 pour Dy_9 et de l'annexe 23 pour Gd_9 .

Les méthodes directes et les différentes cartes de Fourier Difference réalisées pour tous les affinements structuraux ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à un quart du cluster métallique final et se décompose comme suit : trois atomes Ln (Ln1, Ln2 et Ln3) indépendants dont un se situe en position spéciale de Wyckoff $2c$ (Ln1), les deux autres étant localisés sur une position générale de Wyckoff $8g$ (Ln2 et Ln3), quatre atomes d'oxygène ($\mu_4\text{-O1}$, $\mu_4\text{-O2}$ et $\mu_3\text{-O3}$, $\mu_3\text{-O4}$) en position particulière $2c$ pour les deux premiers et position générale de Wyckoff pour les deux derniers; quatre ligands acac et une molécule d'eau non coordonnée (O40). Les facteurs de déplacements atomiques de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotrope hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leur position et leur agitation thermique isotropique.

Via les éléments de symétrie de ce groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de générer un cluster nonanucléaire dont la formule affinée est la suivante : $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Y, Tb, Dy, Gd, Eu, x variant de 0 à 1). De façon surprenante, un groupement $\mu_4\text{-OH}$ pontre les quatre atomes d'une des bases carrées. Cette caractéristique est très peu commune au sein des complexes à base de Terres-Rares²⁵⁰. Comme les atomes d'hydrogène dans les groupements $\mu_4\text{-OH}$ et $\mu_3\text{-OH}$ sont très difficiles à localiser par Fourier Difference, le groupement OH a été assigné afin d'assurer l'électroneutralité de l'édifice. Notons que nous retrouvons cette particularité structurale au sein des complexes Ln_5 . Cette structure peut être vue comme la condensation de deux complexes Ln_5 par le sommet de la pyramide. Les clusters sont électroniquement neutres et isolés les uns des autres (la distance minimum entre le centre de deux clusters voisins est de

²⁵⁰ O. Poncelet, J.S. William, L.G. Hubert-Pfalzgraf, K. Fotling, K.G. Cautton, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 263.

17,58 Å) et aucune liaison hydrogène n'a été mise en évidence. Chaque maille comprend deux complexes Ln_9 et deux molécules d'eau (Figure V.38).

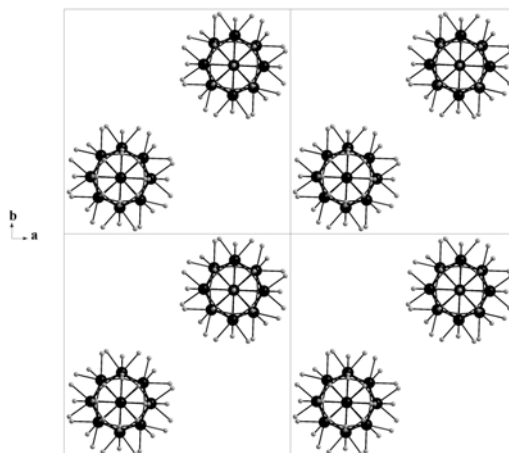


Figure V.38 : Packing d'un cluster Ln_9 , les molécules d'eau ont été omises.

Le complexe Ln_9 comporte donc un cœur : $\{\text{Ln}_9(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})\}$ et 16 ligands acac périphériques. Il peut être alors décrit comme deux pyramides à base carrée décalées l'une de l'autre d'environ 45° mettant en commun un sommet : l'ion métallique $\text{Ln}1$ (Figure V.39).

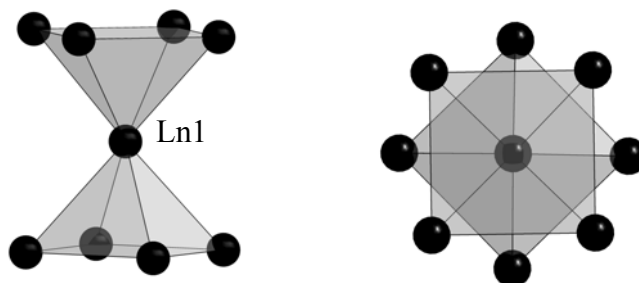


Figure V.39 : Représentation schématique de deux pyramides à base carrée.

Chaque face triangulaire des pyramides est capée par un groupe $\mu_3\text{-OH}$ reliant le métal central $\text{Ln}1$ à deux ions de la base carrée. L'ion métallique central $\text{Ln}1$ est ainsi entouré par huit groupements $\mu_3\text{-OH}$ localisés au centre d'une entité décrivant une géométrie anti-prismatique à base carrée. La distance entre les faces triangulaires et le groupement $\mu_3\text{-OH}$ est d'environ 1 Å pour chacun des complexes. Quatre métaux $\text{Ln}2$, décrivant la base de la pyramide (ou $\text{Ln}3$ respectivement pour la seconde base), sont dans un plan liés par un groupement $\mu_4\text{-OH}$. La distance entre le plan décrit par les quatre ions métalliques et l'atome d'oxygène $\mu_4\text{-O}$ est d'environ 0,25 Å pour chacun des clusters. Les deux plans décrits par $\text{Ln}2$ et $\text{Ln}3$ sont distants d'environ 5,75 Å.

L'unité Ln₉ est entourée de seize ligands acac qui peuvent être classés selon deux groupes suivant leur mode de coordination : 8 ligands terminaux chélatants et 8 ligands chélatants pontants (Figure V.2.).

Chaque ion métallique Ln₂ (ou Ln₃) de la base carrée est en coordinance huit constituée d'un ligand acac chélatant (O17, O21), de deux groupements μ_3 -OH (O4i, O4ii), un groupement μ_4 -O (O2) et enfin deux ligands acac chélatants pontants (O14i, O10i et O10ii) qui lient l'ion métallique à deux autres ions métalliques de la base carrée (Figure V.40). Les atomes Ln₂ et Ln₃ décrivent donc une géométrie prismatique trigonale bicapée.

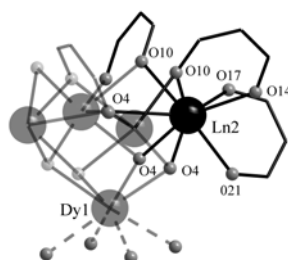


Figure V.40 : Configuration des centres métalliques décrivant les bases carrées.

Il est intéressant de noter l'évolution des distances Ln-Ln et Ln-O en fonction du rayon ionique du métal. Comme généralement observé dans ce type de complexe polymétallique, les distances Ln-O diminuent graduellement lorsque Ln varie de l'euprium à l'yttrium en accord avec la diminution du rayon ionique des ions métalliques.

Liaison (Å)	Eu ₉	Gd ₉	Tb ₉	Dy ₉	Y ₉
Ln2-O(acac)	2,387 (12)	2,368 (6)	2,349 (7)	2,338 (6)	2,321 (3)
Ln2-O(acac)	2,318 (14)	2,304 (6)	2,281 (8)	2,284 (6)	2,267 (3)
Ln2-O4	2,345 (10)	2,322 (5)	2,306 (6)	2,295 (5)	2,283 (3)
Ln2-O10	2,477 (10)	2,435 (6)	2,407 (7)	2,407 (6)	2,402 (3)
Ln2-O2	2,608 (3)	2,5003 (12)	2,5694 (14)	2,5537 (11)	2,5410 (7)
Ln1-O4	2,479 (10)	2,452 (6)	2,433 (6)	2,428 (5)	2,410 (3)

Tableau V.12 : Longueurs de liaison (Å) représentatives au sein des complexes Ln₉.

Pour le complexe Eu₉, les distances Eu-O sont comprises entre 2,318 (2) et 2,608 (3) Å ce qui est comparable aux valeurs rencontrées au sein d'autres complexes nonanucléaires décrits dans la littérature²³² comprises entre 2,333 (4) et 2,969 (7) Å (Tableau V.12).

Les distances métal-métal au sein de la base varient entre à 3,702 Å et 3,773 Å. Les distances séparant les atomes de la base carrée de l'atome central Ln sont de 3,783 Å et de 3,703 Å pour les deux pyramides.

V.2.5.3 Spectroscopie Raman

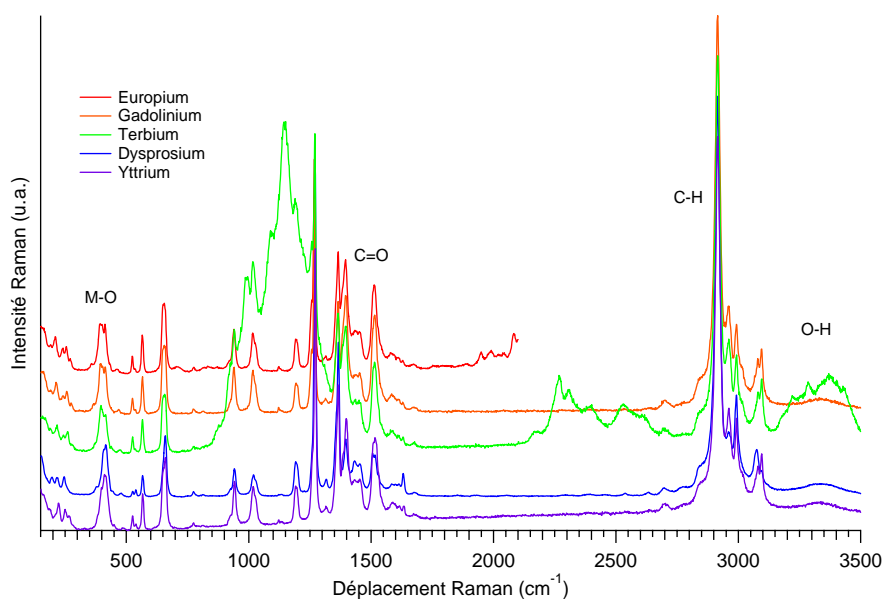


Figure V.41 : Spectres Raman des complexes $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_4\text{-O})].x\text{H}_2\text{O}$. De bas en haut, en ordre croissant de rayon ionique : Y^{III} , Dy^{III} , Tb^{III} , Gd^{III} , Eu^{III} .

La complexité de la structure cristalline de ces complexes rend l'assignation complète de chacun des pics très délicate. Comme précédemment par comparaison avec de études sur des complexes similaires à base d'acétylacétoe décrites dans la littérature, il a été possible d'assigner certains pics à partir d'autres études qui ont été effectuée^{240,241,242,243}. De plus, l'identification des bandes Raman correspondant aux vibrations métal-oxygène est beaucoup plus complexe puisqu'au sein de la structure différents types de liaison coexistent (métal-oxo $\mu_4\text{-O}$, métal-hydroxo $\mu_3\text{-OH}$ et métal-acac μ_2 et μ_1). Nous pouvons les attribués à la forêt de pics se situant aux alentours de 400 cm^{-1} . Ainsi, les bandes de vibration situées entre 3081 et 3097 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons CH, et les bandes situées entre 2916 et 2994 cm^{-1} aux liaisons CH_3 .

Certaines fréquences de vibration, centrées sur le métal, permettent d'évaluer la force des liaisons entre le métal et le ligand notamment celle de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Dans notre cas, la bande vibration de celle-ci se situe vers 1630 cm^{-1} . Elle est supérieure à celle observée dans des complexes de métaux de transition similaires. Une analyse plus détaillée de ces spectres permet d'observer l'influence du rayon ionique du lanthanide, mais les modes vibrationnels sont très peu affectés dans chaque cas. Nous pouvons observer que le mode vibrationnel $\text{C}=\text{O}$ se trouve en effet décalé vers de plus hautes énergies lorsque le rayon ionique du métal

diminue (1630 cm^{-1} pour Eu_9 contre 1635 cm^{-1} pour Y_9). Nous observons également aux alentours de 3340 cm^{-1} la bande caractéristique de la fonction OH.

	Eu_9	Gd_9	Tb_9	Dy_9	Y_9
r. ionique	1,066 Å	1,053 Å	1,040 Å	1,027 Å	1,019 Å
OH_{et}	-	3340	-	3340	3340
CH_{et}	-	3081, 3095	3083, 3097	3077, 3097	3081, 3095
CH_{3et}	-	2916, 2994	2916, 2994	2916, 2994	2916, 2992
C=O_{et}	1630	1632	1631	1632	1635
CH_{def plan}	1258, 1268	1258, 1269	1259, 1270	1259, 1271	1261, 1272
CH_{def h-plan}	776	775	776	775	775
M-O_{et}	393, 413	395, 415	398, 416	409, 416	399, 418

Tableau V.13 : Assignment des pics Raman des complexes $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_4\text{-O})].x\text{H}_2\text{O}$. Les indices « et » et « def » signifient étirement et déformation, h-plan désigne hors du plan.

V.2.5.4 Magnétisme

L'étude des propriétés magnétiques a été menée pour chacun des complexes en suivant l'évolution du produit χT en fonction de la température entre 2 et 300 K.

Pour $\text{Ln} = \text{Gd}$, la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT de ce complexe est représentée sur la Figure V.42 :

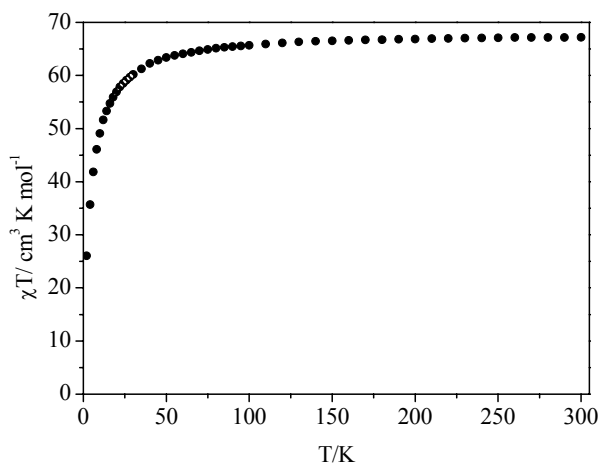


Figure V.42 : Evolution en température du produit χT pour le complexe Gd_9 .

A 300 K, χT a une valeur de $67,66\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ ce qui est en dessous de la valeur attendue par neuf ions Gd^{III} avec un $g = 2$ ($9 \times 7,88\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ soit $70,92\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$). χT décroît ensuite jusqu'à un minimum de $26,01\text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ à 2 K. Ce comportement est le signe d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Gd^{III} .

La diminution de χT à partir de 50 K est principalement attribuée à de faibles interactions intra- et intermoléculaires antiferromagnétiques^{251,252,253} entre les ions Gd^{III} . Nous ne présentons ici que le comportement magnétique du composé Gd_9 , car comme nous l'avons déjà noté pour les systèmes Ln_5 et Ln_8 , la présence du fort couplage spin-orbite pour les ions Ln^{III} autre que l'ion Gd^{III} nous empêche d'identifier clairement la nature des interactions.

V.2.5.5 Luminescence

Dans un premier temps, nous avons réalisé des études de luminescence en fonction de la température (Figure V.43 et Figure V.44). A basse température les états excités étant moins peuplés, les bandes de luminescence sont beaucoup mieux résolues et ont été attribuées aux différentes transitions.

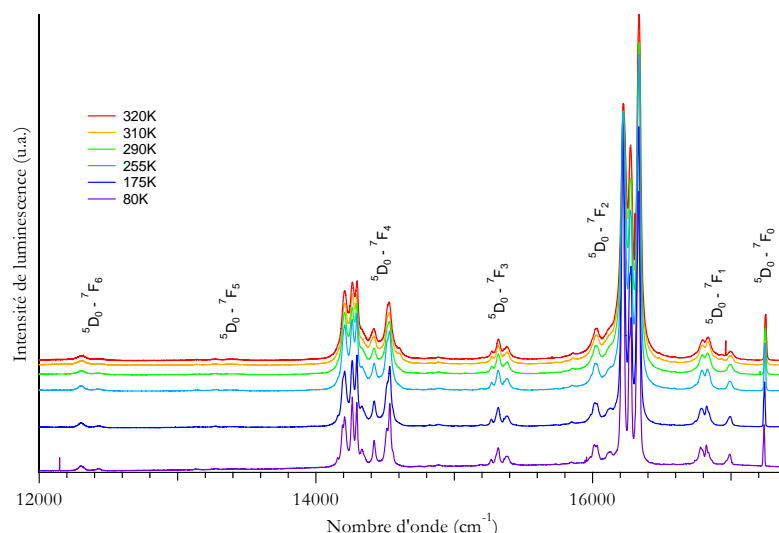


Figure V.43 : Spectre de luminescence du complexe Eu_9 entre 80 et 320 K.

Comme attendu, la transition de plus forte intensité a lieu pour ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et se présente sous la forme d'un triplet avec une très forte intensité. Bien que les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ soient également présentes, elles sont respectivement 7 et 15 fois moins intenses, en accord avec ce qui a été observé pour le complexe $Eu(btfa)_3.bipy$ ²⁵⁴ ($bfta = 4,4,4$ -trifluoro-1-phenyl-2,4-butanedione, $bipy = 2,2'$ -dipyridyl)

²⁵¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**

²⁵² A. Panagiotopoulos, T.F. Zafropoulos, S.P. Perlepes, E. Bakalbassis, I. Massonramde, O. Kahn, A. Terzis, C.P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4918

²⁵³ J.P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave, J.P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 153

²⁵⁴ H.J. Batista, A.V.M. De Andrade, R.L. Longo, A.M. de Sá, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3542

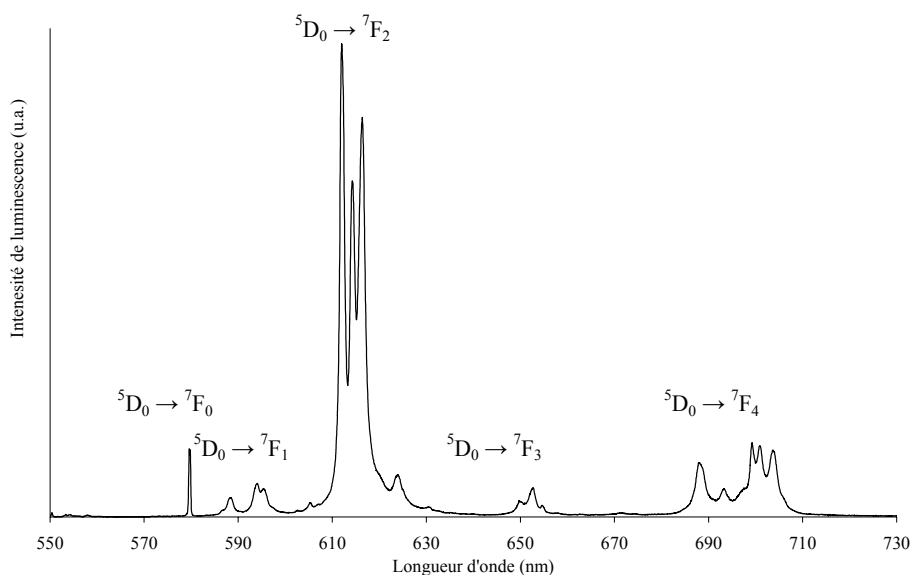


Figure V.44 : Spectre d'émission du complexe Eu_9 à température ambiante avec les principales transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ à 4).

Généralement, la transition la plus caractéristique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, aux alentours de 578 nm (soit 17250 cm^{-1}), se présente sous la forme d'un singulet. Cependant, à basse température, nous observons clairement un dédoublement de cette raie (Figure V.45). Nous avons déjà évoqué que cette transition était particulièrement indicatrice de l'environnement structural du site émissif. Elle correspond à la transition entre l'état excité et l'état le plus bas en énergie de l'état fondamental. Ce dernier par sa configuration ne subit pas l'effet du champ de ligand, cette transition ne devrait pas donner lieu à l'observation d'un doublet. Ainsi sa présence semble indiquer l'existence de deux sites émissifs distincts au sein de la structure avec deux environnements différents.

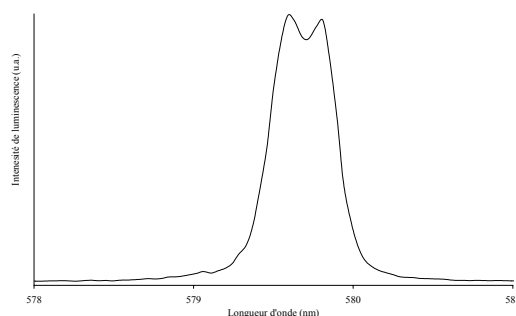


Figure V.45 : Zoom sur la raie d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_0$ pour le complexe Eu_9 .

Nous avons émis une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène. Si la géométrie de l'ion métallique diffère, le couplage spin-orbite et le champ de ligand doivent changer. Donc les transitions ne devraient plus être avoir lieu aux mêmes énergies. Cependant, nous avons vu

dans la partie cristallographique que bien que trois atomes d'euporium soient cristallographiquement indépendants, les deux ions formants les bases carrées (Ln2 et Ln3) présentent des environnements plus ou moins équivalents totalement différents de celui de l'ion central (Ln1). Cette caractéristique structurale expliquerait la présence du doublet pour la première transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (Ln1, Ln2 et Ln3). Afin d'étudier notre hypothèse, nous avons mené des études de dopage. Nous avons réalisé une analyse cristallographique et spectroscopique de complexes à base d'yttrium dopés en euporium afin de déterminer si l'un des sites cristallographiques, notamment le central, est privilégié.

V.2.6 Dopage d'un cluster nonanucléaire Y_9 par de l'euporium(III)

Un des objectifs de ce travail était entre autres d'insérer de l'euporium Eu^{III} au sein d'un cluster nonanucléaire Y_9 afin d'observer l'incidence de ce dopage sur les propriétés de luminescence de ces clusters. Le but de ces recherches étaient aussi de pouvoir corréler structure cristalline et études spectroscopiques pour assigner chaque raie (ou variation d'intensité de raies) de luminescence à une variation d'occupation statistique Eu/Y des positions cristallographiques de la structure.

Les synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les clusters Ln_9 ($Ln = Eu, Y, Gd, Dy, \dots$). L' Eu^{III} et l' Y^{III} sont introduits dans la solution de ligand lors de la synthèse suivant le ratio de dopage désiré (annexe 4) et les complexes formés sont de formule générale : $[Y_{9-x}Eu_x(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)_1(\mu_4-OH)_1]_y \cdot y H_2O$ avec x variant de 0 à 9 et y étant égal à 0 ou 1.

V.2.6.1 Etude par diffraction des rayons X

Les premières caractérisations par diffraction des rayons X laissent apparaître des résultats tout à fait originaux. Ces expériences de dopage montrent que l'introduction d'euporium, au sein du cluster Y_9 , ne se fait pas de façon uniforme sur toutes les positions métalliques. Comme précédemment décrit pour la famille des clusters Ln_9 ($Ln = Eu, Y, Gd, \dots$), la structure est construite à partir de trois positions métalliques cristallographiquement indépendantes (Figure V.46) : Ln1, position métallique centrale se situant sur une position de Wyckoff spéciale $2c$; Ln2a et Ln2b, les positions métalliques qui décrivent les bases carrées des deux pyramides cristallographiquement indépendantes au sein des clusters Ln_9 et sont localisées sur des positions générales $8g$ (annexe 24, 25 et 26).

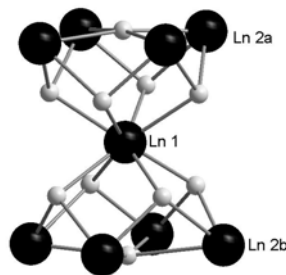
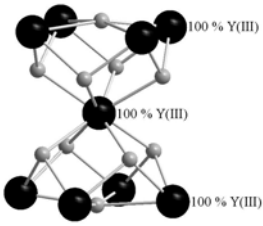
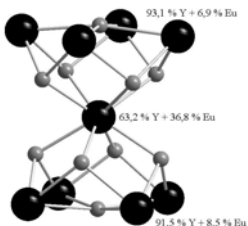
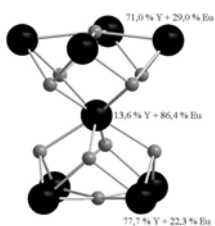


Figure V.46 : Illustration des trois positions métalliques cristallographiquement indépendantes, Ln1, Ln2a et Ln2b.

Des dopages partiels ont été réalisés en introduisant de façon progressive des quantités variées d'atomes d'euporium : tout d'abord 10% puis 20%, 30%, ... jusqu'à introduire 90% d'Eu(III) (les deux extrêmes de cette « solution solide » étant les clusters Y₉ (0% de dopage) et Eu₉ (« 100% » de dopage)). Pour chacune de ces synthèses, des monocristaux de qualité suffisante ont été obtenus, et nous avons mené une étude cristallographique systématique qui nous a permis d'affiner le taux d'occupation en Eu/Y de chacune des positions métalliques cristallographiquement indépendantes.

Comme illustré dans le Tableau V.14, le dopage obtenu correspond aux incertitudes près de mesure et d'affinement au dopage tenté. Les pourcentages en europium(III) représentent le dopage local réalisé sur la position considérée et non le taux d'euporium(III) sur la position par rapport au dopage global en europium. A la vue de nos résultats, le dopage a avant tout lieu sur la position centrale (Ln1) pour les faibles teneurs en Eu (faible dopage). Cette position (Ln1), au fur et à mesure de la progression du taux d'euporium introduit au sein du cluster Ln₉, « se remplit » plus rapidement que les positions extérieures Ln2a et Ln2b.

Comme l'illustre le graphique présenté ci-dessous (Figure V.47), le remplissage a lieu de façon progressive pour la position Ln1 de l'échantillon de 0 % à 50% d'Eu introduit. A partir de cette valeur, la position centrale Ln1 est alors exclusivement occupée par de l'euporium alors que les positions extérieures Ln2a et Ln2b sont occupées en majorité par de l'yttrium.

Dopage tenté	0 % Eu	11 % Eu	40 %
Formule simplifiée	Y_9	$Eu_{1,0}Y_{8,0}$	$Eu_{2,9}Y_{6,1}$
			
Dopage obtenu	0 % Eu	10,9 % Eu	32,4 % Eu
Dopage position Ln1	0 % Eu	36,8 % Eu	86,4 % Eu
Dopage position Ln2a	0 % Eu	6,9 % Eu	29,0 % Eu
Dopage position Ln2b	0 % Eu	8,5 % Eu	22,3 % Eu

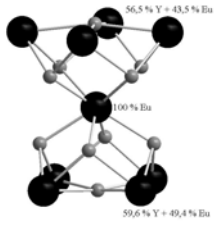
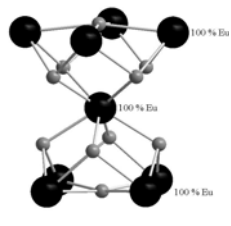
Dopage tenté	50 % Eu	70% Eu	100 % Eu
Formule simplifiée	$Eu_{4,4}Y_{4,6}$		Eu_9
		<i>Affinement en cours</i>	
Dopage obtenu	48,4 % Eu		100 % Eu
Dopage position Ln1	100 % Eu		100 % Eu
Dopage position Ln2a	43,5 % Eu		100 % Eu
Dopage position Ln2b	40,4 % Eu		100 % Eu

Tableau V.14 : Illustration de la progression de dopage en Eu^{3+} des différentes positions cristallographiques métalliques.

D'après les courbes de tendance tracées ci-dessous, la position centrale Ln1 est totalement occupée par de l'euporium à partir d'un dopage du cluster à 80 % en europium de 50 % (soit une formule $Y_{4,5}Eu_{4,5}$) alors que les positions extérieures Ln2a et Ln2b, à ce même taux de dopage, ne sont occupées qu'à environ 44,3 % et 41,2 % en europium respectivement (Figure V.47).

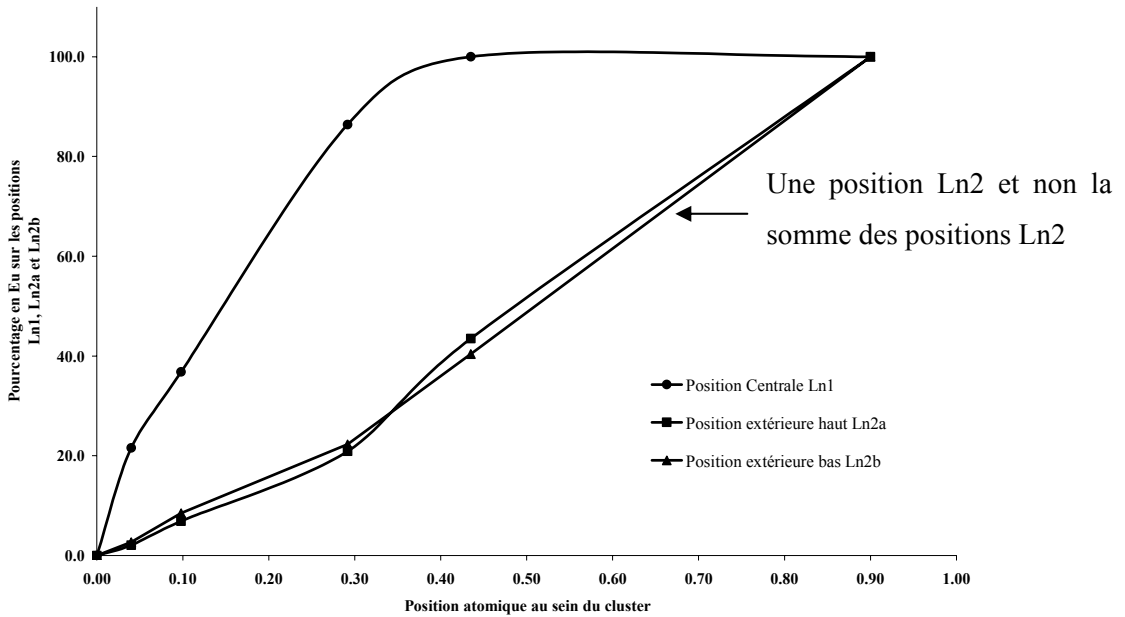


Figure V.47: Pourcentage d'occupation en Eu^{III} sur chaque position cristallographique (Ln1, Ln2a et Ln2b) de la structure Ln_9 en fonction du taux de dopage en Eu^{III} du cluster.

La position centrale Ln1 est donc « dopée deux fois plus rapidement en Eu^{III} » que les positions périphériques Ln2a et Ln2b. Plusieurs explications peuvent être avancées :

- Lorsqu'on étudie les volumes des polyèdres autour des ions Eu^{III} et Y^{III} , on observe que la position centrale occupe en moyenne $2,5 \text{ \AA}^3$ (Tableau V.15) en plus que les positions externes de la base carrée.
- L'ion Eu^{III} ($r_{\text{ion}} = 1,07 \text{ \AA}$) étant légèrement plus volumineux que Y^{III} ($r_{\text{ion}} = 1,02 \text{ \AA}$), on peut supposer qu'il va préférentiellement occuper le site le plus volumineux, soit le site central.
- L'occupation préférentielle du site central induit une configuration où l'ion paramagnétique situé au centre est « pris en sandwich » par deux entités diamagnétiques. D'un point de vue électrostatique, cette configuration est semble-t-il la plus stable.
- L'obtention d'une configuration la plus symétrique possible peut être également un argument, d'une part pour le cluster dans son ensemble mais également par le site lui-même, la symétrie D_{4d} centrale étant supérieure à celle des positions externes.

Position	Volume du polyèdre
Ln1	24,5 Å ³
Y₉ Ln2a	22,6 Å ³
Ln2b	22,7 Å ³
Ln1	26,4 Å ³
Eu₉ Ln2a	23,9 Å ³
Ln2b	24,2 Å ³

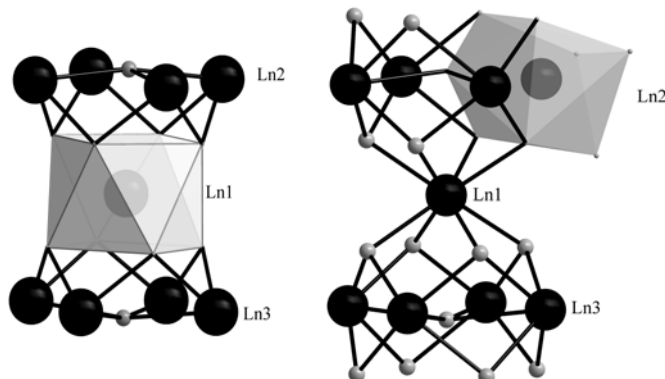


Tableau V.15 : Volume du polyèdre englobant les ions Ln1, Ln2a, Ln2b pour les complexes Eu₉ et Y.

Notre objectif était d'étudier le dopage en europium de complexe à base d'yttrium. Nous avons pu déterminer que la position centrale « est dopée » beaucoup plus vite que les positions latérales. Nous avons pu déterminer de façon très précise quel était le taux de dopage pour chaque position atomique. A notre connaissance, il n'existe pas d'autre exemple de dopage de ce type qui en fait un exemple très rare. Cette évolution particulière du dopage sur les positions métalliques du cluster, va permettre alors d'assigner les pics observés lors des études spectroscopiques de luminescence, à une position métallique spécifique du complexe Ln₉, en fonction de leur variation en intensité.

V.2.6.2 Etude par microscopie électronique

Alors qu'il semble que le dopage tenté lors de la synthèse corresponde, aux approximations près, au dopage obtenu, il est nécessaire de connaître l'homogénéité du dopage sur l'ensemble de l'échantillon. Pour cela des analyses de microscopie électronique à balayage réalisées à l'Université de Rennes 1 (sur un point et une surface) où il a été possible de doser, sur plusieurs monocristaux d'une même synthèse, le rapport Eu/Y et de le comparer à celui escompté (Tableau V.16). En effet, la diffraction des rayons X sur poudre n'aurait montré que de trop faibles écarts en intensité de raies (leur position étant toutes identiques quelque soit le dopage puisque chacune des phases présente les mêmes paramètres de maille). Cependant, il n'a pas été possible de tester l'ensemble des cristaux d'une même synthèse par des analyses de microscopie électronique à balayage.

Dopage tenté (valeurs théoriques)	Eu 30 % - Y 70 %	Eu 60 % - Y 40 %	Eu 80 % - Y 20 %
Moyenne observée sur une surface	Eu 27(2) % - Y 73(2)%	Eu 56(2) % - Y 44(2) %	Eu 73(3) % - Y 27(3) %
Moyenne observée sur un point	Eu 25(3) % - Y 75(3)%	Eu 55(3) % - Y 45(3) %	Eu 72(5) % - Y 28(5) %

Tableau V.16 : Comparaison par microscopie électronique à balayage entre les dopages tentés et les dopages obtenus (*pour chaque dopage, plus de 6 monocristaux différents ont été analysés*).

Deux types de mesure ont été effectués sur six monocristaux différents. D'une part, plusieurs points (5-6) sont étudiés pour chaque cristal et d'autre part plusieurs surfaces de mesures (2-3) ont été prises pour ces mêmes cristaux. La proximité des valeurs obtenues par des mesures sur points et sur surface indique l'homogénéité des cristaux, à l'incertitude de la mesure près. Notons que le pourcentage d'yttrium(III) a été estimé à partir de celui mesure d'euporium(III). En effet, nous avons un échantillon de référence pour doser l'euporium mais pas pour l'yttrium. Les valeurs des pourcentages d'yttrium(III) ont été probablement légèrement surestimées.

Les valeurs reportées dans le Tableau V.16 indiquent une bonne homogénéité des échantillons, quels que soient les taux de dopage. De plus l'incertitude sur ces valeurs n'excède pas 10 %.

Ces analyses laissent à penser que pour une même synthèse le dopage est uniforme pour tous les cristaux obtenus, et que nous n'avons pas obtenu d'un côté x pourcents de Y_9 et de l'autre $(1-x)$ pourcents de Eu_9 .

V.2.6.3 Etude de luminescence

Compte tenu de cette bonne uniformité des échantillons des dopages, nous pouvons étudier les propriétés de luminescence de ces systèmes.

V.2.6.3.1 Influence du dopage sur la luminescence

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence d'un dopage sur les propriétés de luminescence d'un complexe à base d'yttrium. Pour cela, nous avons comparé un spectre de luminescence d'un complexe dopé à 10 % en euporium avec ceux de complexes purs en yttrium et en euporium. La Figure V.48 présente les spectres de luminescence des complexes Y_9 , Eu_9 et de trois cristaux de Y_8Eu . Alors que le complexe Y_9 ne luminesce pas, les spectres

des complexes dopés sont très similaires à ceux des complexes purs à base d'euporium(III). Cependant, certains pics très précis ont une intensité relative différente.

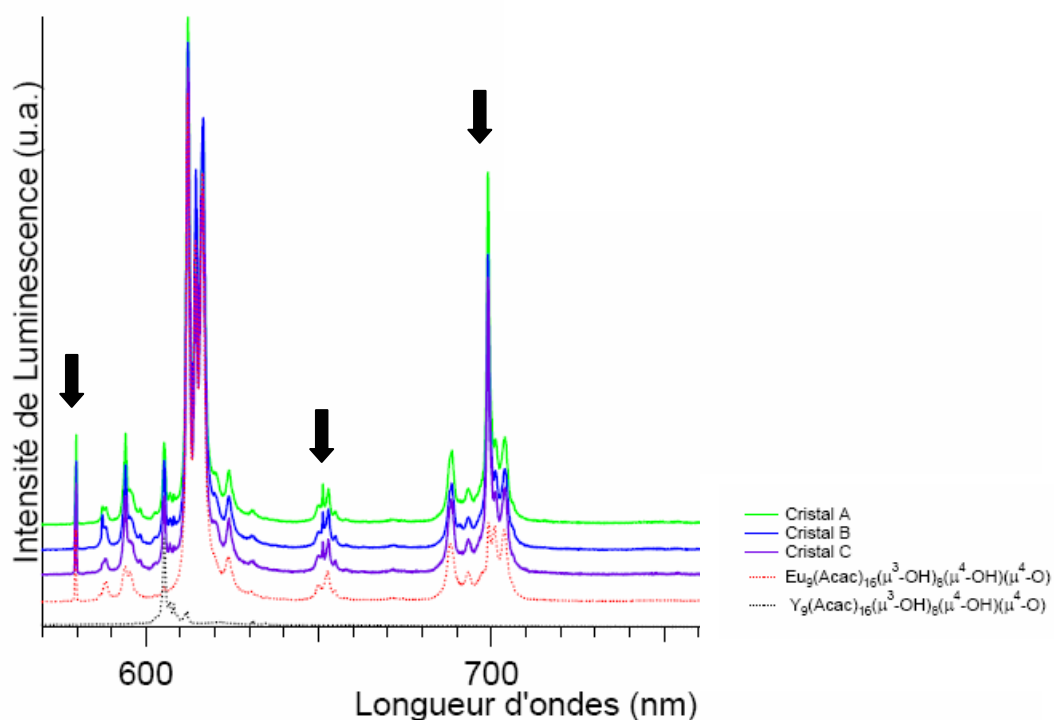


Figure V.48 : Spectres de luminescence des complexes $[Y_8Eu(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-OH)(\mu_4-O)]$.

De plus, la raie à haute énergie ne se présente plus sous forme de doublet mais d'un singulet avec un très léger épaulement (Figure V.49).

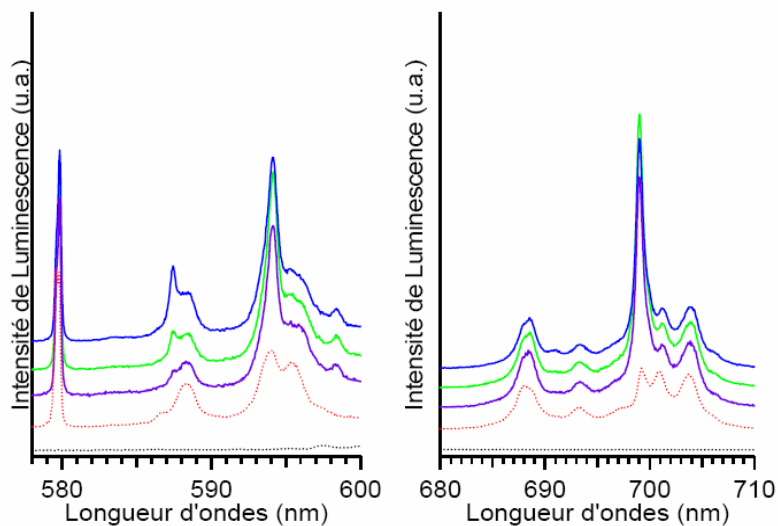


Figure V.49 : Zoom sur les spectres de luminescence des complexes $[Y_8Eu(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-OH)(\mu_4-O)]$.

V.2.6.3.2 Etude suivant le pourcentage de dopage en europium

Nous avons étudié les propriétés de luminescence d'une gamme de complexes dopés avec plusieurs pourcentages. Nous ne discuterons ici que de trois dopages différents : l'un dopé à 30% en europium, le second à 50% et le troisième à 80%.

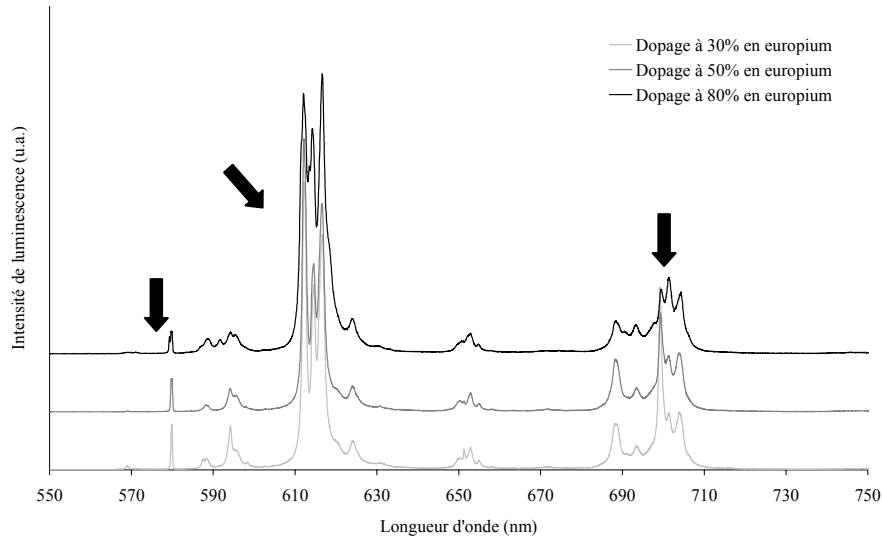


Figure V.50 : Spectre de luminescence du complexe $Y_{9-x}Eu_x$ en fonction du taux de dopage en europium à 83 K.

Comme nous pouvons le voir sur les spectres (Figure V.50), le pourcentage de dopage en europium influe grandement sur l'intensité relative de pics d'émission. Il est intéressant d'observer la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, ses caractéristiques donnent des indications sur le site luminescent (Figure V.51).

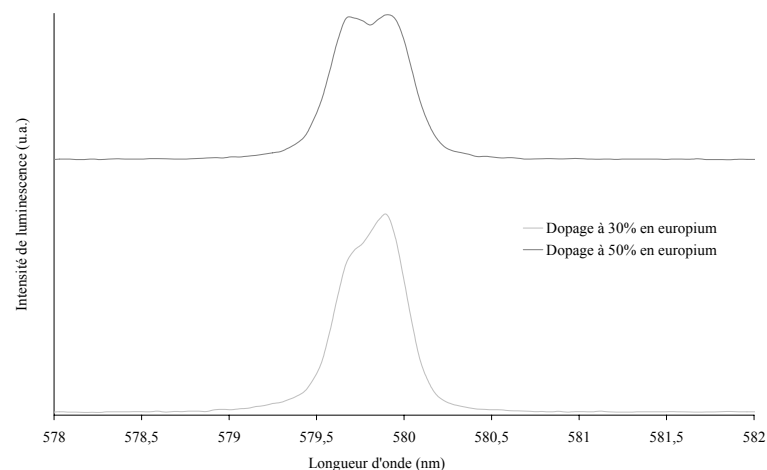


Figure V.51 : Zoom sur la première raie d'émission des spectres de luminescence du complexe $Y_{9-x}Eu_x$ en fonction du taux de dopage en europium à 83 K.

L'intensité relative de ce premier pic par rapport aux pics principaux d'un même spectre diminue lorsque le pourcentage d'euporium augmente. Or, nous savons grâce à l'étude cristallographique que le site central est « dopé » en premier. Pour un dopage à 30 %, il est raisonnable de penser que les pics principaux correspondent à ce site. Au fur et à mesure que le pourcentage de dopage augmente, tous les sites cristallographiques sont dopés en euporium et luminescent. Le site central est donc « masqué » par les deux sites cristallographiques externes.

Cependant, il apparaît délicat de suivre précisément l'intensité des pics en fonction du dopage en euporium(III). En effet, des mesures réalisées en différents points de l'échantillon montrent des différences notables des intensités relatives des pics (Figure V.52). Ceci peut avoir plusieurs origines :

- Nous avons vu que les dopages étaient homogènes sur l'échantillon étudié avec une incertitude inférieure à 10 %. Or la luminescence est une technique très sensible et de telles variations peuvent facilement être observées.
- De plus, même pour les faibles dopages, tous les sites des complexes sont occupés. Là encore, la sensibilité de la technique implique que, malgré l'occupation préférentielle du site central, on observe la luminescence des trois sites cristallographiquement indépendants.
- Les dopages étant toujours trop élevés, même à 30%, les molécules comportent 2, 3, 4 ions euporium(III) et un transfert d'énergie peut se produire entre les différents sites, la luminescence pouvant être mélangée.

Pour réellement attribuer chaque pic à un site, il aurait fallu avoir des complexes à très faible dopage en euporium à 2 ou 3 %. Nous aurions eu beaucoup de molécules comportant un seul euporium, et nous aurions pu voir la luminescence de l'euporium central car il se dope en premier. Par contre, pour des dopages très faibles, inférieurs à 10 %, l'analyse par diffraction des rayons X est rendue plus délicate car la différence de densité électronique est très faible et ne permet donc pas de différencier les deux types de centres métalliques.

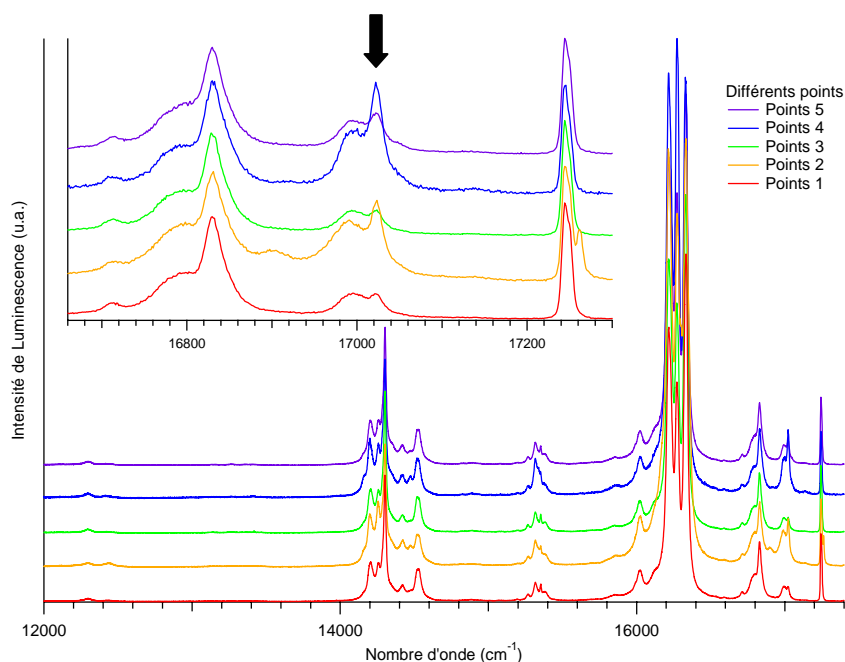


Figure V.52 : Spectres de luminescence en différents points de complexes d'yttrium(III) dopés à 30 % en europium(III).

Les différents dopages nous ont permis de caractériser des matériaux où le rapport ion central/ions périphériques n'était pas toujours 1/8 mais pouvait dans certains cas être plus proche de 1/1 (ou même proche de 1/0 dans les très faibles dopages). Nous avons observé que le ratio des deux pics de la première transition changeait plus ou moins en même temps que le ratio ions central/périphériques. Donc le ratio des pics devrait suivre le ratio des dopages : il serait donc possible d'attribuer le pic au site émissif.

V.2.7 Conclusion et perspectives

Nous avons synthétisé des complexes à base d'ions lanthanides et de nucléarité contrôlée. Pour cela, nous avons utilisé le ligand acac et certains de ses dérivés présentant des substituants avec un encombrement stérique différent. D'autre part, nous avons été capable de compléter la famille de Ln₅ car d'après la bibliographie seul les complexes à base d'yttrium et d'europium avaient pu être isolés. En effet, ses clusters sont très sensibles à l'air et leur caractérisation est très délicate.

Concernant les caractérisations, les propriétés magnétiques des composés à base de gadolinium(III) ont été menées afin d'appréhender la nature des interactions magnétiques au sein des complexes. Celles-ci se sont avérées antiferromagnétiques.

Les études de luminescence menées ont révélées un spectre très riche en information et délicat à interpréter. D'autre part, la caractéristique de dédoublement de la raie correspondant à la première transition est très intéressante. Nous pensons que ce

dédoublé provenait de la présence de deux sites de coordination différents pour l'euprémium au sein de la structure Eu_9 . L'obtention aisée et rapide de cristaux dopés $\text{Y}_{9-x}\text{Eu}_x$ a permis d'établir que l'euprémium occupait principalement un des deux sites. Ce travail constitue une étude préliminaire, des caractérisations supplémentaires permettraient de mieux appréhender l'ensemble de ces résultats mais semble toute fois très délicate à mener.

Conclusions générales et perspectives

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie de matériaux magnétiques moléculaires à base de complexes d'ions métalliques avec différentes « types » de ligands suivant différentes stratégies. Chacune des voies explorées se sont révélées plus ou moins fructueuses en terme de propriétés magnétiques mais ont conduit à des résultats pour le moins intéressants et porteurs de perspectives variées.

Un des objectifs principaux de ce travail était de moduler la nucléarité des clusters moléculaires afin d'en affecter les propriétés magnétiques et optiques. Nous avons développé pour cela différentes approches.

La chimie de coordination des macrocycles calixarènes par voie solvothermale demeure mitigée et délicate à exploiter. Nous sommes parvenus à isoler trois complexes à base de cobalt(II) et fer(III), mais nous avons été dans l'impossibilité de transposer cette synthèse à d'autres métaux de transition. Une compréhension plus précise des phénomènes intervenant lors de la synthèse mais également lors du refroidissement du milieu réactionnel permettrait d'optimiser les conditions opératoires. Le contrôle de paramètres comme la nature du sel métallique, les quantités stoechiométriques, la température et le choix d'une base sont les facteurs qui permettront certainement d'élargir la gamme des complexes obtenus. Néanmoins, les complexes isolés à base du ligand *p*-tert-butylcalix[8]arène constituent un nouveau point de départ dans la synthèse de clusters à base de macrocycles. Si ces complexes ne présentent pas de couplage ferromagnétique, ils pourraient se révéler intéressants pour la synthèse de complexes mixtes à base de métaux $3d/4f$ par exploitation des fonctions phénols non complexées.

L'utilisation des ligands tridentates de type base de Schiff a permis la synthèse de complexes trinuécléaires à base de cuivre. L'examen des propriétés magnétiques de l'un de ces composés a révélé l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions métalliques. Ce système nous a permis une étude théorique couplée à des mesures RPE s'inscrivant tout à fait dans la démarche actuelle de compréhension de phénomènes jusqu'ici partiellement ou non compris. Ces travaux sont à ce jour inachevés, nous devons compléter ces résultats par des analyses RPE sur poudre et à haut champ.

Ainsi, la troisième approche que nous avons suivie était basée sur l'utilisation de ligands bidentes de type dicétones. Nous avons étudié une famille de composés de type cubane à base de nickel et de cobalt qui laissent entrevoir d'énormes potentialités. Ces composés aux propriétés ferromagnétiques constituent des briques de départ intéressantes pour élaborer des clusters de plus haute nucléarité et aux propriétés magnétiques originales. Même si la synthèse de réseaux tridimensionnels associant ces briques tétranucléaires à des radicaux de type nitronyl-nitroxyde s'est révélée infructueuse, celle-ci reste une très bonne piste sur laquelle nous travaillons toujours. D'ailleurs c'est dans le cadre de recherches pour la synthèse de systèmes étendus que nous avons pu isoler un complexe heptanucléaire à base de nickel. Ce dernier présente la caractéristique d'une molécule-aimant mais sa température de blocage demeure très basse pour d'éventuelles applications. Nous cherchons actuellement à comprendre le mécanisme réactionnel et à transposer la synthèse au cobalt.

Par la suite, nous avons modifié l'encombrement stérique des β -dicétones toujours dans le but de modifier la nucléarité des clusters. La chimie développée autour de divers ligands de type β -dicétone a conduit à trois séries des complexes à base de Terres-Rares tout à fait singulières. Comme attendu, l'encombrement stérique du ligand influence grandement la nucléarité de ces systèmes. Ces composés, *a priori* peu intéressants pour leurs propriétés magnétiques, nous ont permis de mener une étude spectroscopique et cristallographique de complexe à base d'euprium. Un travail de corrélation optico-structurale a été mené afin d'assigner les différents pics de luminescence aux différents sites structuraux des systèmes dopés $Y_{9-x}Eu_x$. Ainsi, nous avons pu assigner certains pics de luminescence à un site cristallographique particulier : le site « central » du complexe Eu_9 . A ce jour, ce travail n'est pas terminé : nous devons affiner le travail sur le complexe Eu_9 , réaliser les études spectroscopiques des complexes Eu_5 et Eu_8 et de leurs analogues à base de terbium.

Ce travail a, de manière générale, contribué à mettre en œuvre de nouvelles pistes pour l'élaboration de nouveaux matériaux magnétiques à base moléculaire. Pour certains d'entre eux, aux études de comportements magnétiques sont venues s'ajouter des études spectroscopiques ou théoriques. Cette démarche montre bien que la synthèse de composés offrant de multiples propriétés physiques est actuellement l'une des priorités de nombreux travaux de recherche. Les perspectives de développement qui sont ouvertes pour cette catégorie de matériaux demeurent vastes, notamment la mise en forme dans des matériaux utilisés quotidiennement.

Partie expérimentale

La plus part des synthèses décrites dans ce manuscrit ont été réalisées sans précaution particulière. Lorsqu'il a été nécessaire de travailler dans des conditions bien précises (atmosphère de gaz inerte, solvants anhydres...) cela est précisé dans le mode opératoire. Dans le cas contraire, les réactions ont été effectuées à l'air libre à température ambiante avec des solvants et réactifs commerciaux sans traitement particulier.

Solvants : tous les solvants ont été utilisés sans traitement préalable

Appareillage :

Résonance magnétique nucléaire : *Bruker AC 200*

Détermination structurale : *Diffractionmètre Nonius κ -CCD* du Centre de Diffractionmètre Henri Longchambon à l'Université Claude Bernard de Lyon et sur un diffractomètre *APEXII AXS-Brücker* au centre de Centre de DIFfractométrie X de l'Université de Rennes 1

Mesures magnétiques : *magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS R2 et S.H.E. 900.*

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service de microanalyse du C.N.R.S. de Lyon.

Mesures RPE : appareil Brücker ELEXSYS 500 à l'ENS Lyon.

ANNEXE 1

- **Synthèse du *p*-tert-butylcalix[8]arène**

100 g (0,67 mol) de *p*-tert-butylphenol, 35 g (1,1 mol) de paraformaldehyde et 2,0 mL (0,02 mol) d'une solution de soude à 10 N sont dissout dans 600 mL de xylène dans un ballon bicol de 2 L muni d'un Dean Stark qui permet d'éliminer l'eau qui se forme au cours de la réaction. Le milieu réactionnel est ensuite placé sous argon. Le milieu réactionnel est placé au reflux à 180°C sous un flux d'azote continu. Au bout d'une demi-heure une solution jaune limpide est obtenue. Après une heure un précipité blanc commence à se former. Après 4 heures de chauffage au reflux et retour à la température ambiante pendant la nuit le précipité blanc est filtré. Le produit brut est lavé successivement par des portions de 400 mL de toluène, d'éther, d'acétone et d'eau. Après une nuit au dessiccateur, le produit brut est recristallisé dans du chloroforme. On récupère 67 g (rendement : 62 %) de poudre blanche cristalline.

¹HRMN (pyridine-*d*₅), δ(ppm) : 9,86 (1H, s, ArOH), 7,14 (2H, s, ArH), 4,3 (1H, m, CH₂), 3,4 (1H, m, CH₂), 1.24 (9H, s, C(CH₃)₃).

- **Synthèse du complexe dinucléaire à base de cobalt(II) : [Co₂(calix)₂].2Et₃NH**

100 mg (0,77 mmol) de *p*-tert-butylcalix[8]arène sont placés en bombe avec 19,4 mg (0,77 mmol) de Co(CH₃COO)₂.4H₂O dans 23 mL de méthanol et 1 mL de triéthylamine est ajouté au milieu réactionnel. Le mélange est placé à 165°C pendant trois jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux bleus violet sont collectés et lavés au méthanol. Les rendements sont de 61% et 45% respectivement dans le cas de la triéthylamine et de l'hydroxyde de tétraéthylammonium.

Analyse élémentaire pour Co₂C₁₈₈H₂₅₀N₂O₁₆

Th :	C = 77,5 %	H = 8,65 %	N = 0,96 %	Co = 4,04 %
Exp :	C = 75,2 %	H = 8,54 %	N = 0,79 %	Co = 3,92 %

- **Synthèse du complexe dinucléaire à base de fer(III) : $[\text{Fe}_2(\text{calix})_2] \cdot 2\text{Et}_3\text{NH}$.**

100 mg (0,77 mmol) de *p*-tert-butylcalix[8]arène sont placés en bombe avec 13,5 mg (0,77 mmol) de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dans 23 mL de méthanol et 1 mL de triéthylamine est ajouté. Le mélange est placé à 165°C pendant trois jours et suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. 78 mg (rendement 58 %) de cristaux marron bordeaux sont directement isolés par filtration et lavage au méthanol.

Analyse élémentaire pour $\text{Fe}_2\text{C}_{188}\text{H}_{248}\text{N}_2\text{O}_{16}$

Th :	C = 77,7 %	H = 8,61%	N = 0,96 %	Fe = 3,84 %
Exp :	C = 76,3 %	H = 8,49 %	N = 0,83 %	Fe = 3,56 %

ANNEXE 2

- **Synthèse du ligand L₁HNa ou L₁HK**

Une solution aqueuse chaude de NaHCO₃ (5 mL, 1,67g, 20 mmol) est ajoutée à une solution aqueuse chaude contenant de la glycine (ou alaline) (10 mL, 1,51 g, 20 mmol). L'agitation est maintenue trente minutes puis une solution d'acétylacétone (10 mL, 2 g, 20 mmol) dans du méthanol est ajoutée goutte à goutte. Après une nuit d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés avec précaution sous vide. Le résidu solide est lavé avec plusieurs fractions d'éther de pétrole. Le produit brut est recristallisé dans du méthanol. On obtient alors 2,33 g d'un solide jaune pâle (rendement 65 %).

IR(KBr, cm⁻¹) : 1670 $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$, 1613 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1409 $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$.

Analyse élémentaire pour C₇H₁₀NNaO₃ (LHNa-Gly)

Th :	C = 46,91 %	H = 5,63 %	N = 7,92 %
Exp :	C = 46,95 %	H = 5,62 %	N = 7,92 %

- **Synthèse du ligand L₂HK ou L₂HNa**

Une solution aqueuse froide de KOH (10 mL, 1,4g, 25 mmol) est ajoutée à une solution aqueuse froide contenant de la glycine (ou alanine) (10 mL, 1,88 g, 25 mmol). L'agitation est maintenue trente minutes à température ambiante puis l'acétylacétone (10 mL, 2,5 g, 25 mmol) dans du méthanol est ajouté goutte à goutte. Après une nuit d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés avec précaution sous vide. Le résidu solide est lavé avec plusieurs fractions d'éther de pétrole, solubilisé dans du méthanol puis filtré. Le méthanol est alors évaporé sous vide pour obtenir le produit brut. Celui-ci est recristallisé dans du méthanol. On obtient alors 2,73 g d'un solide blanc (rendement 70 %).

IR(KBr, cm⁻¹) : 1697 $\nu(\text{OCO})_{\text{asym}}$, 1609 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1399 $\nu(\text{OCO})_{\text{sym}}$.

Analyse élémentaire pour C₇H₁₀NKO₃ (LHK-Gly)

Th :	C = 43,07 %	H = 5,17 %	N = 7,18 %
Exp :	C = 43,05 %	H = 5,12 %	N = 7,12 %

- **Synthèse des complexes trinuécléaires à base de cuivre(II) 1 et 2.**

Le ligand **L₁HK (L₂HK)** ou **L₁HNa (L₂HNa)**, respectivement 195 mg ou 180 mg, (1 mmol) est solubilisé dans 10 mL de méthanol auquel sont ajoutés successivement 170 mg (1 mmol) CuCl₂.H₂O dissous dans 10 mL de méthanol et 0,6 mL de triéthylamine. Un léger précipité (KCl ou NaCl) est ensuite éliminé par filtration. La solution bleu foncé résultante est laissée en évaporation lente. On obtient 0,36 g (rendement 49 %) pour **1** et 0,25 g (rendement 35 %) pour **2** de monocristaux de bonne taille après trois jours à une semaine.

Analyse élémentaire pour Cu₃C₂₁H₃₂K₁N₃O₁₂ **1**

Th :	C = 33,7 %	H = 4,31 %	Cu = 25,5 %	K = 4,04 %	N = 5,62 %
Exp :	C = 33,2 %	H = 3,92 %	Cu = 24,8 %	K = 3,92 %	N = 4,98 %

Analyse élémentaire pour Cu₃C₂₄H₃₆KN₃O₁₁ **2**

Th :	C = 37,3 %	H = 4,70 %	Cu = 24,7 %	K = 5,06 %	N = 4,44 %
Exp :	C = 36,2 %	H = 4,35 %	Cu = 23,9 %	K = 3,92 %	N = 3,98 %

ANNEXE 3

Les cubanes de nickel et de cobalt sont obtenus en suivant le même mode opératoire.

- **Synthèse du cubane de nickel(II) hexafluoré : Ni₄**

A une solution de Ni(hfac)₂.2H₂O (518 mg, 1 mmol) dans 10 mL de méthanol portée au reflux, on ajoute pendant une heure une solution de soude (56 mg, 1 mmol) dans 20 mL de méthanol. Le reflux est maintenu ensuite pendant deux heures supplémentaires. La solution verte résultante est laissée en évaporation lente. Des cristaux verts (986 mg) en forme de losange sont récupérés par filtration et soigneusement lavés avec une solution de méthanol.

Analyse élémentaire pour C₂₈H₃₂F₂₄Ni₄O₁₆

Th :	C = 25,5 %	H = 2,45 %	F = 34,7 %	Ni = 17,8 %
Exp :	C = 24,6 %	H = 2,67 %	F = 33,9 %	Ni = 17,2 %

- **Synthèse du cubane de cobalt(II) hexafluoré : Co₄**

A une solution de Co(hfac)₂.2H₂O (519 mg, 1 mmol) dans 10 mL de méthanol portée au reflux, on ajoute pendant une heure une solution de soude (56 mg, 1 mmol) dans 20 mL de méthanol. Le reflux est maintenu ensuite pendant deux heures supplémentaires. La solution orangée résultante est laissée en évaporation lente. Des cristaux oranges (987 mg) en forme de losange sont récupérés par filtration et lavés soigneusement avec une solution de méthanol.

Analyse élémentaire pour C₂₈H₃₂F₂₄Co₄O₁₆

Th :	C = 25,5 %	H = 2,45 %	F = 34,6 %	Ni = 17,9 %
Exp :	C = 24,6 %	H = 2,33 %	F = 33,9 %	Ni = 17,2 %

Trois jours à une semaine sont nécessaires pour l'obtention de monocristaux de bonne taille et d'excellente qualité. Chacune de ces synthèses présentent un rendement d'environ 75 %.

- **Synthèse du complexe heptanucléaire Ni₇ à base de nickel(II)**

Le cubane Ni₄ hexafluoré (657 mg, 0,5 mmol) est placé en Schlenck sous forme cristalline. Le milieu réactionnel est placé sous vide pendant une journée, puis très légèrement chauffé (40-50°C) pendant une heure au bain marie. Une décoloration du produit est facilement observable et de la poudre est ainsi obtenue. Le milieu réactionnel est placé sous atmosphère inerte d'azote et le solide est ensuite solubilisé dans de l'éther diéthylique (5 mL). L'agitation est maintenue pendant une nuit puis une solution de pyridine (4 mmol) dans 5 mL d'éther diéthylique est ajoutée au goutte à goutte, l'agitation est ensuite maintenue pendant une journée. L'évaporation lente s'effectue dans un pilulier fermé à l'aide d'un bouchon percé d'un seul trou. Le produit final est obtenu sous forme de monocristaux exploitables en diffraction des rayons X avec un rendement d'environ 30 %.

Analyse élémentaire pour C₈₀H₆₄F₃₆N₁₀Ni₇O₂₀

Th :	C = 37,2 %	H = 2,5 %	F = 30,5 %	Ni = 15,9 %	N = 5,43 %
Exp :	C = 36,8 %	H = 2,1 %	F = 33,9 %	Ni = 14,2 %	N = 4,81 %

ANNEXE 4

- **Synthèse de $[\text{Ln}_5(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_4]$.**

0,66 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) ainsi que 263 ml (1,17 mmol) de dibenzoylméthane (Ph_2acac) sont solubilisés dans 10 ml de méthanol. Une fois la solution parfaitement limpide, 0,35ml (2,5 mmol) de triéthylamine sont est ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite bouché puis l'agitation est maintenue pendant la nuit. Le précipité jaune ainsi formé est récupéré puis ensuite lavé avec 5 mL d'hexane. Le précipité formé est récupéré et dissout dans un minimum de dichlorométhane. Des cristaux de couleur jaune (210 mg en moyenne) très intense se forment lors de la diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane avec un rendement d'environ 35 %.

Analyse élémentaire pour $\text{Ln}_5\text{C}_{150}\text{O}_{25}\text{H}_{111}$

Th :	C = 58,62 %	H = 3,6 %	Eu = 24,72 %
Exp :	C = 57,6 %	H = 2,7 %	Eu = 29,7 %
Th :	C = 57,97 %	H = 3,6 %	Tb = 23,57 %
Exp :	C = 57,20 %	H = 3,2 %	Tb = 22,7 %

- **Synthèse de $[\text{Y}_8((t\text{-Bu})_2\text{acac})_{10}(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_{12}]$.**

Dans une bouteille en verre, 0,66 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) ainsi que 0,25 ml (1,2 mmol) de 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione ($(t\text{-Bu})_2\text{acac}$) sont solubilisés dans 10 ml de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide, 0,35 ml (2,5 mmol) de triéthylamine y sont ajoutés. La bouteille est alors bouchée et la solution est laissée sous agitation pendant 18 heures. Le précipité formé est récupéré et dissout dans un minimum de dichlorométhane. La solution résultante est filtrée pour éliminer toute impureté insoluble. Des cristaux incolores ou faiblement colorés (selon le métal utilisé) se forment lors de la diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane avec un rendement d'environ 30 % pour l'ensemble des composés.

Analyse élémentaire pour $\text{Y}_8\text{C}_{110}\text{H}_{195}\text{O}_{33}$

Th :	C = 47,92 %	H = 7,13 %	Y = 25,80 %
Exp :	C = 46,8 %	H = 6,52 %	Y = 25,3 %

- **Synthèse de $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}]$**

1 mmol de $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ou Dy) est solubilisée dans 5 ml de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide, 0,2 ml (2 mmol) de 2,4-pentanedione (acac) ainsi que 0,4 mL (2,9 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. La solution est laissée sous agitation pendant 5 minutes avant d'être transférée dans pilulier fermé et mise au frigo. Des cristaux incolores ou légèrement colorés (selon le lanthanide utilisé) se forment après 3 jours avec un rendement moyen de 85%.

Analyses élémentaires pour $\text{Ln}_9\text{C}_{80}\text{H}_{123}\text{O}_{43}$

Th :	C = 30,6 %	H = 3,95%	Eu = 43,5 %
Exp :	C = 30,4 %	H = 3,2 %	Eu = 42,9 %
Th :	C = 37,35 %	H = 4,82%	Y = 26,7 %
Exp :	C = 36,8 %	H = 4,24 %	Y = 26,9 %
Th :	C = 30,14 %	H = 3,89%	Gd = 44,39 %
Exp :	C = 30,02 %	H = 3,75 %	Gd = 44,12 %
Th :	C = 29,70 %	H = 3,83%	Dy = 45,2 %
Exp :	C = 29,40 %	H = 2,93 %	Dy = 45,0 %
Th :	C = 30,60 %	H = 3,87%	Tb = 45,2 %
Exp :	C = 30,28 %	H = 3,42 %	Tb = 44,3 %

- **Synthèse de $[\text{Y}_{9-x}\text{Eu}_x(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})_1(\mu_4\text{-OH})_1\cdot y\text{H}_2\text{O}]$ (avec x variant de 0 à 9 et y étant égal à 0 ou 1).**

Les complexes dopés sont synthétisés suivant le même mode opératoire que leurs analogues Ln_9 purs. Les quantités respectives des deux sels métalliques sont calculées suivant le pourcentage voulu x mmol de $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ainsi que 1-x mmol de $\text{Ln}'\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}/\text{Ln}' = \text{Y}/\text{Eu}$) sont solubilisés dans 5 ml de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide, 0,2 mL (2mmol) de 2,4-pentanedione (acac) ainsi que 0,4 mL (2,9 mmol) de triéthylamine y sont successivement ajoutés. La solution est laissée sous agitation pendant 5 minutes avant d'être transférée dans flacon étanche et mise au frigo. Des cristaux cubiques incolores ou faiblement colorés (selon le lanthanide utilisé) se forment après 3 jours.

Analyses élémentaires : Les autres analyses élémentaires sont actuellement en cours

Tableaux récapitulatifs

Complexe à Ln ₉							
Sel métallique	Masse molaire (g/mol)	métal mmol	métal mg	ligand mmol	ligand mL	base mmol	base mL
EuCl ₃ .6H ₂ O	366,41	1	366,41	2	0,2	3	0,4
DyCl ₃ .6H ₂ O	376,95	1	376,95	2	0,2	3	0,4
GdCl ₃ .6H ₂ O	371,7	1	371,7	2	0,2	3	0,4
TbCl ₃ .6H ₂ O	373,38	1	373,38	2	0,2	3	0,4
YCl ₃ .6H ₂ O	303,36	1	303,36	2	0,2	3	0,4

Complexe à Ln ₈							
Sel métallique	Masse molaire (g/mol)	métal mmol	métal mg	ligand mmol	ligand mL	base mmol	base mL
EuCl ₃ .6H ₂ O	366,41	1,00	366,41	1,77	0,38	3,71	0,53
DyCl ₃ .6H ₂ O	376,95	1,00	376,95	1,77	0,38	3,71	0,53
GdCl ₃ .6H ₂ O	371,70	1,00	371,70	1,77	0,38	3,71	0,53
TbCl ₃ .6H ₂ O	373,38	1,00	373,38	1,77	0,38	3,71	0,53
YCl ₃ .6H ₂ O	303,36	1,00	303,36	1,77	0,38	3,71	0,53

Complexe à Ln ₅							
Sel métallique	Masse molaire (g/mol)	métal mmol	métal mg	ligand mmol	ligand mg	base mmol	base mL
EuCl ₃ .6H ₂ O	366,41	1,00	366,41	1,77	396,20	3,71	0,53
DyCl ₃ .6H ₂ O	376,95	1,00	376,95	1,77	396,20	3,71	0,53
GdCl ₃ .6H ₂ O	371,70	1,00	371,70	1,77	396,20	3,71	0,53
TbCl ₃ .6H ₂ O	373,38	1,00	373,38	1,77	396,20	3,71	0,53
YCl ₃ .6H ₂ O	303,36	1,00	303,36	1,77	396,20	3,71	0,53

ANNEXE 5

La synthèse solvothermale

Cette synthèse passe par l'utilisation de bombe de minéralisation constituée d'une enceinte en téflon dans un corps métallique, suivant le Schéma 1.1:

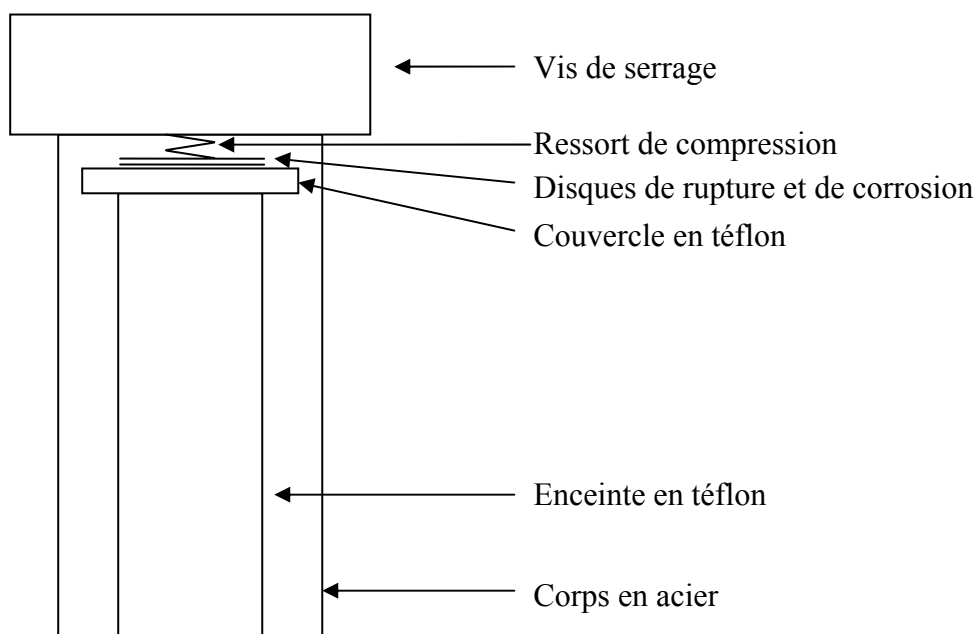


Schéma 1.1 : Bombe de minéralisation pour la synthèse solvothermale

La partie interne en téflon présente un volume de 43 mL et sert de réacteur contenant le mélange des réactifs ainsi que le solvant. La quantité des réactifs ne doit dépasser 350 mg et la quantité de solvant ne doit pas excéder 25 mL. Une fois la bombe remplie, nous la plaçons de 2 jours à une semaine dans une étuve dont la température a été fixée au préalable entre 100 et 250 °C. Les bombes dont nous disposons sont conçues pour des températures inférieures à 300 °C. Nous procédons ensuite à un refroidissement lent du système sur une nuit en coupant le thermostat de l'étuve ou bien en effectuant une trempe de la bombe dans un bain de glace.

La complexation ainsi que la cristallisation se font directement dans le milieu réactionnel. Il est finalement possible de collecter des monocristaux de bonnes tailles avec des rendements satisfaisants.

ANNEXE 6

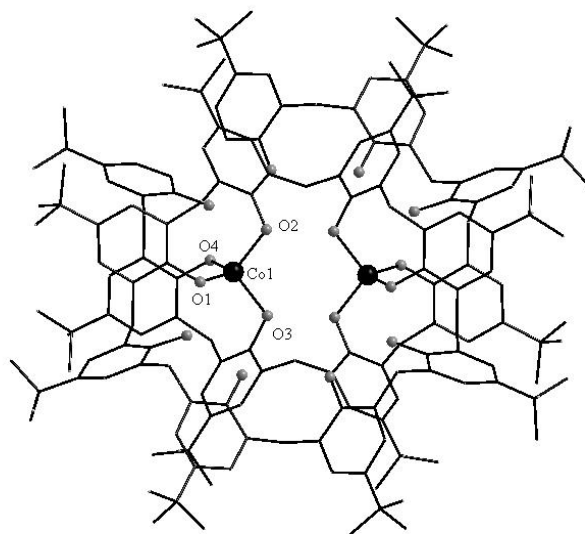


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe $(Et_3NH)_2[Co_2(calix)_2]$.

Formule brute	$C_{188}H_{250}Co_2N_2O_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	2911,92
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	14,89 (1)
b (Å)	20,90 (2)
c (Å)	30,87 (4)
α (°)	90
β (°)	102,57 (7)
γ (°)	90
V (Å³)	9376 (16)
Couleur	bleu
Forme	cubique
Z	2
T (K)	293
R_{int}	0,126
Densité (g.cm⁻³)	1,031
μ (mm⁻¹)	0,23
R/Rw (I>3σ(I))	0,117/0,113
S (g.o.f)	1,10
Nombre de réflexions utilisées	6293
Nombre de paramètres affinés	934
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $(Et_3NH)_2[Co_2(calix)_2]$.

Co1-O3i	2,000 (5)	Co1-O1	1,927 (6)
Co1-O4i	1,929 (6)	Co1-O2	1,995 (6)

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe $(Et_3NH)_2[Co_2(calix)_2]$.

O3i-Co1-O4i	106,2 (2)	O3i-Co1-O2	106,3 (2)
O3i-Co1-O1	111,0 (2)	O4i-Co1-O2	110,6 (2)
O4i-Co1-O1	116,0 (2)	O1-Co1-O2	106,4 (3)

Code de symétrie : (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Tableau 4: liaisons hydrogènes possibles au sein du complexe $(Et_3NH)_2[Co_2(calix)_2]$.

	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
O6-H73...O5	1,04	1,78	2,751 (2)	155
O8-H36...O1	1,19	1,51	2,655 (2)	159
O2-H47...O3	1,14	1,29	2,405 (2)	165
O5-H52...O4	1,17	1,51	2,659 (2)	165
O7-H64...O8	1,03	1,75	2,763 (2)	168

ANNEXE 7

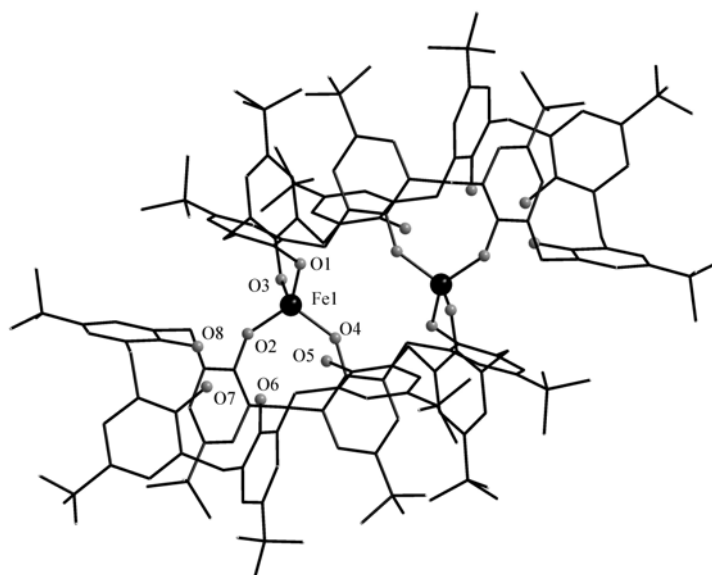


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Fe}_2(\text{calix})_2]$.

Formule brute	$\text{C}_{188}\text{H}_{248}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	2903,67
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	18,30 (5)
b (Å)	18,00 (5)
c (Å)	30,87 (5)
α (°)	73,66 (5)
β (°)	83,12 (5)
γ (°)	62,72 (5)
V (Å³)	10518 (4)
Couleur	bordeaux
Forme	cubique
Z	2
T (K)	293
R_{int}	0,151
Densité (g.cm⁻³)	0,912
μ (mm⁻¹)	0,23
R/Rw (I>3σ(I))	0,138/0,130
S (g.o.f)	1,09
Nombre de réflexions utilisées	7175
Nombre de paramètres affinés	937
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) dans le complexe $(Et_3NH)_2[Fe_2(calix)_2]$.

Fe1-O4i	1,864 (7)	Fe1-O1	1,828 (8)
Fe1-O2i	1,812 (8)	Fe1-O3	1,872 (7)

Tableau 3 : angles (°) dans le complexe $(Et_3NH)_2[Fe_2(calix)_2]$.

O4i-Fe1-O2i	110,9 (3)	O4i-Fe1-O3	108,3 (3)
O4i-Fe1-O1	112,0 (3)	O2i-Fe1-O3	110,9 (4)
O2i-Fe1-O1	110,2 (4)	O1-Fe1-O3	104,4 (3)

Code de symétrie (i) -x, 1-y, 1-z.

ANNEXE 8

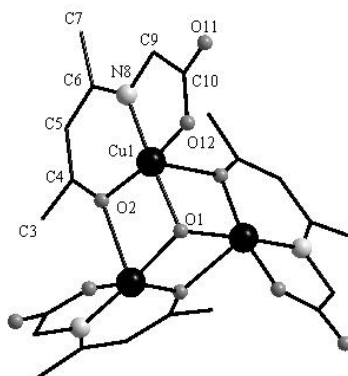


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe **1** à 100 K.

Formule brute	$C_{21}H_{40}Cu_3KN_3O_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	820,3
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	R-3
a (Å)	14,8170 (13)
b (Å)	14,8170 (2)
c (Å)	25,567 (2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	4861,0 (7)
Couleur	bleu
Forme	cubique
Z	6
T (K)	100
R_{int}	0,044
Densité (g.cm⁻³)	1,681
μ (mm⁻¹)	2,15
R/Rw (I>3σ(I))	0,039/0,041
S (g.o.f)	1,11
Nombre de réflexions utilisées	1646
Nombre de paramètres affinés	134
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) dans le complexe **1** à 100 K.

Cu1-O2i	2,369 (3)	C5-C6	1,434 (6)
Cu1-O1	1,9929 (18)	C6-C7	1,498 (6)
Cu1-O2	1,914 (3)	C6-N8	1,302 (5)
Cu1-N8	1,925 (3)	N8-C9	1,462 (5)
Cu1-O12	1,962 (3)	C9-C10	1,515 (6)
O2-C4	1,299 (4)	C10-O11	1,238 (5)
C3-C4	1,505 (6)	C10-O12	1,286 (5)
C4-C5	1,368 (6)		

Tableau 3 : angles (°) dans le complexe **1** à 100 K

O2i-Cu1-O1	74,58 (10)	O2-Cu1-O12	165,08 (12)
O2i-Cu1-O2	95,02 (15)	N8-Cu1-O12	84,66 (13)
O1-Cu1-O2	85,78 (11)	Cu1i-O1-Cu1	104,64 (13)
O2i-Cu1-N8	101,15 (11)	Cu1i-O1-Cu1ii	104,65 (13)
O1-Cu1-N8	175,73 (12)	Cu1-O1-Cu1ii	104,65 (13)
O2-Cu1-N8	94,84 (13)	Cu1ii-O2-Cu1	94,30 (11)
O2i-Cu1-O12	99,71 (11)	Cu1ii-O2-C4	140,7 (2)
O1-Cu1-O12	95,83 (12)	Cu1-O2-C4	124,0 (2)

Tableau 4: liaisons hydrogènes possibles au sein du complexe **1** à 100 K.

D-H	H...A	D...A	D-H...A
O20-H3...O21i	0,88	2,03	2,871 (2)
O20-H2...O11ii	1,01	1,80	2,802 (2)
O21-H211...O11iii	1,00	2,18	2,821 (2)
O21-H212...O12iv	1,01	1,96	2,844 (2)
O22v-H221...O21	1,46	1,79	2,976 (2)
O21-H222...O12iv	1,36	1,72	2,844 (2)
O22-H222...O12iv	0,99	1,72	2,644 (2)

Codes de symétrie: (i) $2/3+x, -2/3+y, 1/3+z$; (ii) $1+y, -x+y, 1-z$; (iii) $1/3-x, 2/3-y, 2/3-z$; (iv) $-1/3+x, 1/3+y, -2/3+z$; (v) $-x, 1-y, -z$.

ANNEXE 9

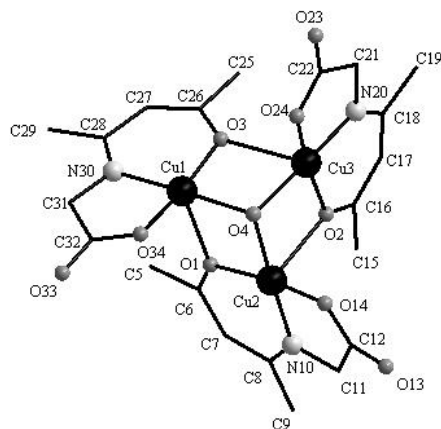


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe **1** à 293 K.

Formule brute	$C_{24}H_{36}Cu_3KN_3O_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	748,23
Système cristallin	tétraogonal
Groupe d'espace	$P4_32_12$
a (Å)	20,540 (3)
b (Å)	20,540 (3)
c (Å)	15,866 (6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	6694 (3)
Couleur	bleu
Forme	cubique
Z	8
T (K)	290
R_{int}	0,022
Densité (g.cm⁻³)	1,485
μ (mm⁻¹)	2,07
R/Rw ($I > 3\sigma(I)$)	0,037/0,042
S (g.o.f)	1,02
Nombre de réflexions utilisées	4018
Nombre de paramètres affinés	362
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe **1** à 293 K.

Cu1-O1	2,350 (4)	Cu3-O2	1,906 (4)
Cu1-O3	1,903 (4)	Cu3-O4	1,976 (3)
Cu1-O4	2,062 (3)	Cu3-N20	1,909 (4)
Cu1-N30	2,000 (4)	Cu3-O24	1,933 (4)
Cu1-O34	1,942 (4)	Cu3-O3	2,520 (4)
Cu2-O1	1,972 (4)		
Cu2-O2	2,398 (4)		
Cu2-O4	1,968 (3)		
Cu2-N10	1,915 (5)		
Cu2-O14	2,030 (4)		

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe **1** à 293 K.

O1-Cu1-O3	96,65 (16)	O1-Cu2-O2	93,44 (17)
O1-Cu1-O4	74,21 (13)	O1-Cu2-O4	85,37 (14)
O3-Cu1-O4	87,57 (15)	O2-Cu2-O4	74,97 (13)
O1-Cu1-N30	103,61 (17)	O1-Cu2-N10	96,9 (2)
O3-Cu1-N30	93,09 (18)	O2-Cu2-N10	104,03 (16)
O4-Cu1-N30	177,79 (16)	O4-Cu2-N10	177,56 (19)
O1-Cu1-O34	93,19 (15)	O1-Cu2-O14	169,59 (16)
O3-Cu1-O34	170,00 (17)	O2-Cu2-O14	96,51 (17)
O4-Cu1-O34	93,44 (15)	O4-Cu2-O14	94,25 (15)
N30-Cu1-O34	86,28 (18)	N10-Cu2-O14	83,6 (2)
O1-Cu2-O2	93,44 (17)	O2-Cu3-O3	94,26 (18)
O1-Cu2-O4	85,37 (14)	O2-Cu3-O4	87,28 (14)
O2-Cu2-O4	74,97 (13)	O3-Cu3-O4	74,19 (13)
O1-Cu2-N10	96,9 (2)	O2-Cu3-N20	94,10 (18)
O2-Cu2-N10	104,03 (16)	O3-Cu3-N20	104,35 (18)
O4-Cu2-N10	177,56 (19)	O4-Cu3-N20	178,08 (18)
O1-Cu2-O14	169,59 (16)	O2-Cu3-O24	169,0 (2)
O2-Cu2-O14	96,51 (17)	O3-Cu3-O24	96,54 (16)
O4-Cu2-O14	94,25 (15)	O4-Cu3-O24	93,40 (15)
N10-Cu2-O14	83,6 (2)	N20-Cu3-O24	85,50 (18)
O2-Cu3-O3	94,26 (18)	Cu1-O1-Cu2	94,88 (15)
O2-Cu3-O4	87,28 (14)	Cu1-O1-C6	140,0 (4)
O3-Cu3-O4	74,19 (13)	Cu2-O1-C6	124,9 (4)
O2-Cu3-N20	94,10 (18)	Cu2-O2-Cu3	92,03 (14)
O3-Cu3-N20	104,35 (18)	Cu2-O2-C16	142,7 (4)
O4-Cu3-N20	178,08 (18)	Cu3-O2-C16	124,5 (4)
O2-Cu3-O24	169,0 (2)	Cu3-O3-Cu1	92,23 (15)
O3-Cu3-O24	96,54 (16)	Cu3-O3-C26	143,3 (4)
O4-Cu3-O24	93,40 (15)	Cu1-O3-C26	124,4 (4)
N20-Cu3-O24	85,50 (18)	Cu1-O4-Cu3	105,61 (15)

ANNEXE 10

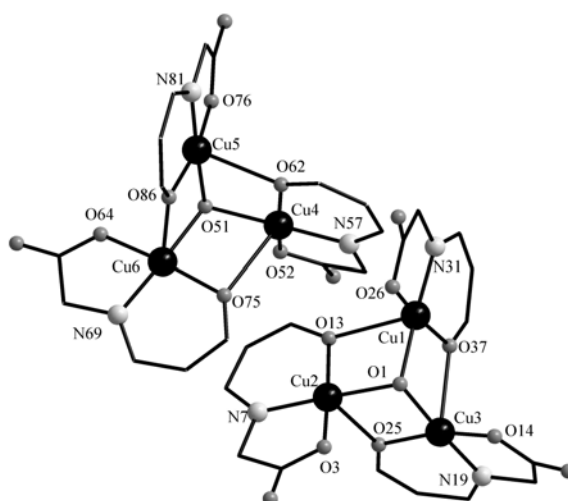


Tableau 1 : résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe 2.

Formule brute	$C_{25}H_{39}Cu_3KN_3O_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	852,97
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a (Å)	14,2539 (3)
b (Å)	20,8891 (4)
c (Å)	23,8542 (5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	7102,6 (3)
Couleur	bleu
Forme	cubique
Z	4
T (K)	290
R_{int}	0,089
Densité (g.cm⁻³)	1,452
μ (mm⁻¹)	1,95
R/Rw (I>3σ(I))	0,061/0,063
S (g.o.f)	1,08
Nombre de réflexions utilisées	6435
Nombre de paramètres affinés	775
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaison (Å) au sein du complexe **2**.

Cu1-O1	1,964 (6)	Cu4-O51	1,982 (6)
Cu1-O13	2,482 (7)	Cu4-O52	1,921 (8)
Cu1-O26	1,928 (7)	Cu4-N57	1,905 (8)
Cu1-N31	1,937 (8)	Cu4-O62	1,939 (8)
Cu1-O37	1,911 (8)	Cu4-O75	2,568 (7)
Cu2-O1	1,963 (7)	Cu5-O51	1,972 (7)
Cu2-O3	1,911 (7)	Cu5-O62	2,424 (8)
Cu2-N7	1,889 (8)	Cu5-O76	1,942 (7)
Cu2-O13	1,879 (6)	Cu5-N81	1,909 (8)
Cu2-O25	2,458 (7)	Cu5-O86	1,912 (7)
Cu3-O1	1,966 (6)	Cu6-O51	1,968 (6)
Cu3-O14	1,951 (7)	Cu6-O64	1,953 (8)
Cu3-N19	1,902 (9)	Cu6-N69	1,908 (9)
Cu3-O25	1,903 (7)	Cu6-O75	1,896 (8)
Cu3-O37	2,527 (7)	Cu6-O86	2,495 (10)

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe **2**.

O1-Cu1-O13	72,2 (2)	O51-Cu4-O52	93,5 (3)
O1-Cu1-O26	91,4 (3)	O51-Cu4-N57	178,3 (3)
O13-Cu1-O26	95,9 (3)	O52-Cu4-N57	84,8 (4)
O1-Cu1-N31	174,9 (3)	O51-Cu4-O62	86,6 (3)
O13-Cu1-N31	112,4 (3)	O52-Cu4-O62	167,1 (4)
O26-Cu1-N31	86,0 (4)	N57-Cu4-O62	95,0 (4)
O1-Cu1-O37	87,5 (3)	O51-Cu4-O75	70,9 (3)
O13-Cu1-O37	93,3 (3)	O52-Cu4-O75	98,4 (3)
O26-Cu1-O37	169,9 (4)	N57-Cu4-O75	109,6 (3)
N31-Cu1-O37	94,3 (3)	O62-Cu4-O75	93,8 (3)
O1-Cu2-O3	91,0 (3)	O51-Cu5-O62	74,7 (3)
O1-Cu2-N7	175,8 (3)	O51-Cu5-O76	91,0 (3)
O3-Cu2-N7	85,0 (4)	O62-Cu5-O76	102,1 (3)
O1-Cu2-O13	87,2 (3)	O51-Cu5-N81	175,5 (3)
O3-Cu2-O13	167,4 (4)	O62-Cu5-N81	105,3 (3)
N7-Cu2-O13	96,4 (3)	O76-Cu5-N81	84,6 (3)
O1-Cu2-O25	73,2 (2)	O51-Cu5-O86	88,2 (3)
O3-Cu2-O25	99,0 (3)	O62-Cu5-O86	88,6 (3)
N7-Cu2-O25	108,6 (3)	O76-Cu5-O86	168,6 (4)
O13-Cu2-O25	92,4 (3)	N81-Cu5-O86	96,3 (4)
O1-Cu3-O14	92,9 (3)	O51-Cu6-O64	92,1 (3)
O1-Cu3-N19	176,6 (3)	O51-Cu6-N69	175,7 (4)
O14-Cu3-N19	85,2 (4)	O64-Cu6-N69	84,0 (4)
O1-Cu3-O25	87,1 (3)	O51-Cu6-O75	87,9 (3)
O14-Cu3-O25	162,4 (3)	O64-Cu6-O75	168,9 (5)

N19-Cu3-O25	95,6 (3)	N69-Cu6-O75	95,6 (4)
O1-Cu3-O37	72,0 (2)	O51-Cu6-O86	73,5 (3)
O14-Cu3-O37	105,1 (3)	O64-Cu6-O86	96,4 (4)
N19-Cu3-O37	105,9 (3)	N69-Cu6-O86	108,7 (4)
O25-Cu3-O37	91,6 (3)	O75-Cu6-O86	94,2 (3)
Cu3-O1-Cu1	108,4 (3)	Cu4-O51-Cu5	105,1 (3)
Cu3-O1-Cu2	106,2 (3)	Cu4-O51-Cu6	109,6 (3)
Cu1-O1-Cu2	107,2 (3)	Cu5-O51-Cu6	105,6 (3)

ANNEXE 11

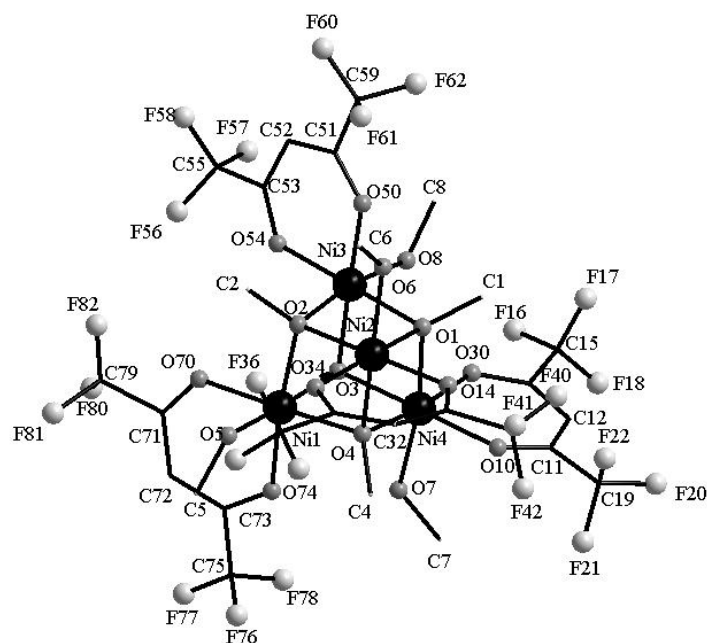


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe $\text{Ni}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$.

Formule brute	$\text{Ni}_4\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{F}_{24}\text{O}_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	1315,34
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	35,49 (3)
b (Å)	12,995 (4)
c (Å)	23,98 (1)
α (°)	90
β (°)	121,66
γ (°)	90
V (Å³)	9414 (9)
Couleur	vert
Forme	cubique
Z	8
T (K)	100
R_{int}	0,04
Densité (g.cm⁻³)	1,681
μ (mm⁻¹)	1,73
R/Rw (I>3σ(I))	0,052/0,061
S (g.o.f)	1,08
Nombre de réflexions utilisées	6602
Nombre de paramètres affinés	641
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe Ni₄(OCH₃)₄(hfac)₄(CH₃OH)₄

Ni1-O2	2,045 (3)	Ni2-O1	2,047 (3)
Ni1-O3	2,049 (3)	Ni2-O2	2,052 (4)
Ni1-O4	2,061 (3)	Ni2-O4	2,055 (3)
Ni1-O5	2,094 (3)	Ni2-O6	2,100 (4)
Ni1-O70	2,042 (4)	Ni2-O30	2,047 (4)
Ni1-O74	2,046 (3)	Ni2-O34	2,056 (3)
Ni3-O1	2,064 (4)	Ni4-O1	2,056 (3)
Ni3-O2	2,055 (3)	Ni4-O3	2,056 (4)
Ni3-O3	2,041 (3)	Ni4-O4	2,054 (3)
Ni3-O8	2,093 (3)	Ni4-O7	2,082 (4)
Ni3-O50	2,055 (3)	Ni4-O10	2,042 (4)
Ni3-O54	2,051 (4)	Ni4-O14	2,072 (4)

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe Ni₄(OCH₃)₄(hfac)₄(CH₃OH)₄

O2-Ni1-O3	81,65 (12)	O1-Ni3-O2	83,05 (13)
O2-Ni1-O4	83,52 (13)	O1-Ni3-O3	83,15 (13)
O3-Ni1-O4	82,99 (13)	O2-Ni3-O3	81,60 (13)
O2-Ni1-O5	89,97 (14)	O1-Ni3-O8	91,90 (15)
O3-Ni1-O5	170,73 (13)	O2-Ni3-O8	169,99 (13)
O4-Ni1-O5	92,19 (14)	O3-Ni3-O8	89,24 (14)
O2-Ni1-O70	95,15 (14)	O1-Ni3-O50	92,02 (14)
O3-Ni1-O70	96,08 (14)	O2-Ni3-O50	93,02 (14)
O4-Ni1-O70	178,47 (13)	O3-Ni3-O50	173,15 (13)
O5-Ni1-O70	88,57 (15)	O8-Ni3-O50	95,80 (14)
O2-Ni1-O74	173,90 (13)	O1-Ni3-O54	178,78 (13)
O3-Ni1-O74	93,70 (14)	O2-Ni3-O54	97,62 (14)
O4-Ni1-O74	92,02 (14)	O3-Ni3-O54	95,93 (14)
O5-Ni1-O74	94,37 (13)	O8-Ni3-O54	87,28 (16)
O70-Ni1-O74	89,24 (14)	O50-Ni3-O54	88,96 (15)
O1-Ni2-O2	83,56 (13)	O1-Ni4-O3	83,01 (13)
O1-Ni2-O4	81,58 (12)	O1-Ni4-O4	81,40 (13)
O2-Ni2-O4	83,51 (13)	O3-Ni4-O4	82,99 (13)
O1-Ni2-O6	90,92 (14)	O1-Ni4-O7	170,12 (13)
O2-Ni2-O6	91,31 (14)	O3-Ni4-O7	88,67 (14)
O4-Ni2-O6	171,30 (13)	O4-Ni4-O7	92,34 (14)
O1-Ni2-O30	94,63 (14)	O1-Ni4-O10	96,94 (14)
O2-Ni2-O30	178,06 (13)	O3-Ni4-O10	178,43 (13)
O4-Ni2-O30	95,56 (14)	O4-Ni4-O10	95,44 (14)
O6-Ni2-O30	89,41 (15)	O7-Ni4-O10	91,23 (16)
O1-Ni2-O34	173,77 (13)	O1-Ni4-O14	92,95 (14)
O2-Ni2-O34	92,41 (14)	O3-Ni4-O14	92,78 (14)
O4-Ni2-O34	93,27 (14)	O4-Ni4-O14	173,29 (13)
O6-Ni2-O34	93,93 (14)	O7-Ni4-O14	92,76 (14)
O30-Ni2-O34	89,34 (15)	O10-Ni4-O14	88,80 (15)

Ni3-O2-Ni2	96,20 (14)	Ni4-O3-Ni1	96,57 (14)
Ni3-O2-Ni1	98,00 (14)	Ni4-O3-Ni3	96,63 (14)
Ni2-O2-Ni1	96,17 (14)	Ni1-O3-Ni3	98,32 (14)
Ni3-O1-Ni4	95,89 (13)	Ni1-O4-Ni2	95,58 (14)
Ni3-O1-Ni2	96,04 (14)	Ni1-O4-Ni4	96,26 (14)
Ni4-O1-Ni2	98,43 (14)	Ni2-O4-Ni4	98,25 (14)

Tableau 4: liaisons hydrogènes possibles au sein du complexe $\text{Ni}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$.

D-H	H...A	D...A	D-H...A
O7-H70...O74	0,839	2,151	2,833
O5-H50...O34	0,904	1,981	2,833
O6-H60...O50	0,863	2,009	2,840
O8-H80...O14	0,906	2,114	2,805

ANNEXE 12

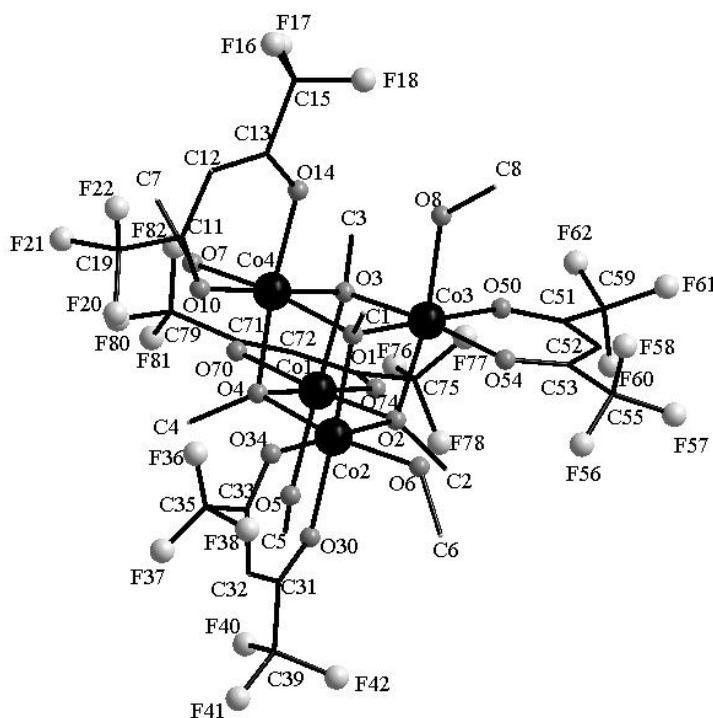


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe $\text{Co}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$.

Formule brute	$\text{Co}_4\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_{24}\text{O}_{16}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	1315,34
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	35,34 (2)
b (Å)	12,992 (3)
c (Å)	24,000 (5)
α (°)	90
β (°)	120,89
γ (°)	90
V (Å³)	9458 (6)
Couleur	orange
Forme	prismatique
Z	8
T (K)	150
R_{int}	0,043
Densité (g.cm⁻³)	1,843
μ (mm⁻¹)	1,534
R/Rw (I>3σ(I))	0,049/0,054
S (g.o.f)	1,11
Nombre de réflexions utilisées	6366
Nombre de paramètres affinés	649
Correction d'absorption	aucune

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $\text{Co}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$

Co1-O5	2,124 (3)	Co3-O2	2,103 (3)
Co1-O2	2,060 (3)	Co3-O8	2,136 (3)
Co1-O70	2,094 (3)	Co3-O54	2,082 (3)
Co1-O74	2,063 (3)	Co3-O1	2,065 (3)
Co1-O3	2,096 (3)	Co3-O50	2,069 (3)
Co1-O4	2,071 (3)	Co3-O3	2,054 (3)
Co2-O6	2,120 (3)	Co4-O7	2,119 (3)
Co2-O2	2,082 (3)	Co4-O1	2,086 (3)
Co2-O30	2,078 (3)	Co4-O10	2,075 (3)
Co2-O34	2,064 (3)	Co4-O14	2,088 (3)
Co2-O1	2,056 (3)	Co4-O3	2,085 (3)
Co2-O4	2,085 (3)	Co4-O4	2,059 (3)

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe $\text{Co}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$

O6-Co2-O2	91,68 (12)	O7-Co4-O1	169,61 (12)
O6-Co2-O30	94,23 (12)	O7-Co4-O10	88,30 (14)
O2-Co2-O30	92,61 (12)	O1-Co4-O10	97,41 (12)
O6-Co2-O34	88,63 (13)	O7-Co4-O14	95,87 (13)
O2-Co2-O34	179,67 (12)	O1-Co4-O14	93,13 (12)
O6-Co2-O1	90,39 (12)	O10-Co4-O14	86,80 (13)
O2-Co2-O1	84,34 (11)	O7-Co4-O3	91,36 (13)
O30-Co2-O1	174,54 (12)	O1-Co4-O3	83,07 (11)
O34-Co2-O1	95,80 (12)	O10-Co4-O3	179,01 (12)
O6-Co2-O4	170,95 (12)	O14-Co4-O3	92,32 (12)
O2-Co2-O4	83,04 (11)	O7-Co4-O4	88,99 (12)
O30-Co2-O4	93,35 (12)	O1-Co4-O4	81,71 (11)
O34-Co2-O4	96,68 (13)	O10-Co4-O4	97,07 (12)
O1-Co2-O4	81,81 (11)	O14-Co4-O4	173,90 (12)
O2-Co3-O8	170,94 (12)	O5-Co1-O2	91,21 (13)
O2-Co3-O54	92,70 (12)	O5-Co1-O70	94,03 (13)
O8-Co3-O54	94,59 (13)	O2-Co1-O70	173,75 (12)
O2-Co3-O1	83,61 (11)	O5-Co1-O74	90,67 (14)
O8-Co3-O1	90,68 (13)	O2-Co1-O74	96,83 (12)
O54-Co3-O1	92,67 (12)	O70-Co1-O74	86,54 (13)
O2-Co3-O50	95,62 (13)	O5-Co1-O3	169,89 (12)
O8-Co3-O50	90,14 (14)	O2-Co1-O3	81,79 (11)
O54-Co3-O50	86,98 (13)	O70-Co1-O3	92,57 (12)
O1-Co3-O50	179,13 (12)	O74-Co1-O3	97,38 (13)
O2-Co3-O3	81,77 (11)	O5-Co1-O4	88,71 (13)
O8-Co3-O3	90,71 (13)	O2-Co1-O4	83,94 (11)
O54-Co3-O3	173,97 (12)	O70-Co1-O4	92,76 (12)
O1-Co3-O3	84,37 (12)	O74-Co1-O4	179,03 (12)
O50-Co3-O3	95,91 (13)	O3-Co1-O4	83,32 (11)

Données cristallographiques

O1-Co3-O50	179,13 (12)	O74-Co1-O3	97,38 (13)
Co4-O1-Co3	95,52 (12)	Co1-O3-Co4	95,01 (12)
Co4-O1-Co2	98,11 (12)	Co1-O3-Co3	98,32 (12)
Co3-O1-Co2	96,39 (12)	Co4-O3-Co3	95,88 (12)
Co3-O2-Co2	94,47 (11)	Co2-O4-Co1	95,76 (11)
Co3-O2-Co1	97,91 (12)	Co2-O4-Co4	98,03 (12)
Co2-O2-Co1	96,20 (12)	Co1-O4-Co4	96,57 (12)

ANNEXE 13

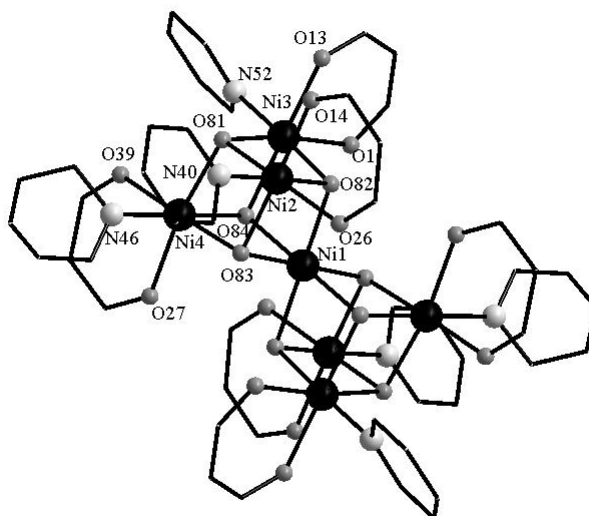


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe $[\text{Ni}_7(\mu_3\text{-OH})_8(\text{hfac})_6(\text{py})_6].2\text{py}$.

Formule brute	$\text{Ni}_7\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{F}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_{20}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	2580,34
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{n}$
a (Å)	12,705 (3)
b (Å)	18,746 (16)
c (Å)	21,701 (7)
α (°)	90
β (°)	91,703 (13)
γ (°)	90
V (Å³)	5166 (5)
Couleur	vert
Forme	prismatique
Z	2
T (K)	293
R_{int}	0,04
Densité (g.cm⁻³)	1,659
μ (mm⁻¹)	1,38
R/Rw (I>3σ(I))	0,083/0,091
S (g.o.f)	1,15
Nombre de réflexions utilisées	3862
Nombre de paramètres affinés	583
Correction d'absorption	none

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[\text{Ni}_7(\mu_3\text{-OH})_8(\text{hfac})_6(\text{py})_6]\cdot 2\text{py}$

Ni1-O82i	2,050 (7)	Ni3-O81	2,091 (7)
Ni1-O84i	2,047 (7)	Ni3-O82	2,017 (8)
Ni1-O83i	2,040 (7)	Ni3-O84	2,030 (8)
Ni1-O82	2,050 (7)	Ni3-O1	2,090 (8)
Ni1-O83	2,040 (7)	Ni3-O13	2,067 (8)
Ni1-O84	2,047 (7)	Ni3-N52	2,097 (10)
Ni2-O81	2,069 (8)	Ni4-O81	2,052 (7)
Ni2-O82	2,042 (7)	Ni4-O83	2,030 (7)
Ni2-O83	2,043 (7)	Ni4-O84	2,040 (7)
Ni2-O14	2,080 (9)	Ni4-O27	2,069 (9)
Ni2-O26	2,091 (9)	Ni4-O39	2,075 (9)
Ni2-N40	2,105 (10)	Ni4-N46	2,089 (11)

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe $[\text{Ni}_7(\mu_3\text{-OH})_8(\text{hfac})_6(\text{py})_6]\cdot 2\text{py}$

O82i-Ni1-O84i	82,2 (3)	O81-Ni2-O82	80,7 (3)
O82i-Ni1-O83i	82,5 (3)	O81-Ni2-O83	81,0 (3)
O84i-Ni1-O83i	83,1 (3)	O82-Ni2-O83	82,6 (3)
O82i-Ni1-O82	179,994	O81-Ni2-O14	95,9 (3)
O84i-Ni1-O82	97,8 (3)	O82-Ni2-O14	96,9 (3)
O83i-Ni1-O82	97,5 (3)	O83-Ni2-O14	176,9 (4)
O82i-Ni1-O83	97,5 (3)	O81-Ni2-O26	170,5 (3)
O84i-Ni1-O83	96,9 (3)	O82-Ni2-O26	90,4 (3)
O83i-Ni1-O83	179,994	O83-Ni2-O26	94,8 (3)
O82-Ni1-O83	82,5 (3)	O14-Ni2-O26	88,3 (4)
O82i-Ni1-O84	97,8 (3)	O81-Ni2-N40	98,1 (3)
O84i-Ni1-O84	179,994	O82-Ni2-N40	177,4 (3)
O83i-Ni1-O84	96,9 (3)	O83-Ni2-N40	94,9 (4)
O82-Ni1-O84	82,2 (3)	O14-Ni2-N40	85,5 (4)
O83-Ni1-O84	83,1 (3)	O26-Ni2-N40	90,7 (4)
O81-Ni4-O83	81,7 (3)	O81-Ni3-O82	80,8 (3)
O81-Ni4-O84	81,8 (3)	O81-Ni3-O84	81,1 (3)
O83-Ni4-O84	83,5 (3)	O82-Ni3-O84	83,4 (3)
O81-Ni4-O27	170,7 (3)	O81-Ni3-O1	170,9 (3)
O83-Ni4-O27	91,7 (3)	O82-Ni3-O1	90,8 (3)
O84-Ni4-O27	91,0 (3)	O84-Ni3-O1	94,8 (3)
O81-Ni4-O39	97,2 (4)	O81-Ni3-O13	95,0 (3)
O83-Ni4-O39	176,9 (3)	O82-Ni3-O13	92,4 (3)
O84-Ni4-O39	93,5 (4)	O84-Ni3-O13	174,7 (3)
O27-Ni4-O39	89,1 (4)	O1-Ni3-O13	88,5 (3)
O81-Ni4-N46	98,4 (4)	O81-Ni3-N52	100,6 (4)
O83-Ni4-N46	96,2 (4)	O82-Ni3-N52	176,6 (4)
O84-Ni4-N46	179,6 (5)	O84-Ni3-N52	93,7 (4)

O27-Ni4-N46	88,7 (4)	O1-Ni3-N52	87,6 (4)
O39-Ni4-N46	86,8 (4)	O13-Ni3-N52	90,6 (4)
Ni3-O81-Ni2	97,2 (3)	Ni1-O82-Ni2	96,7 (3)
Ni3-O81-Ni4	97,0 (3)	Ni1-O82-Ni3	96,7 (3)
Ni2-O81-Ni4	97,5 (3)	Ni2-O82-Ni3	100,4 (3)
Ni2-O83-Ni1	96,9 (3)	Ni1-O84-Ni4	95,9 (3)
Ni2-O83-Ni4	99,0 (3)	Ni1-O84-Ni3	96,4 (3)
Ni1-O83-Ni4	96,4 (3)	Ni4-O84-Ni3	99,4 (3)

Code de symétrie : (i) 2-x, -y, 2-z,

ANNEXE 14

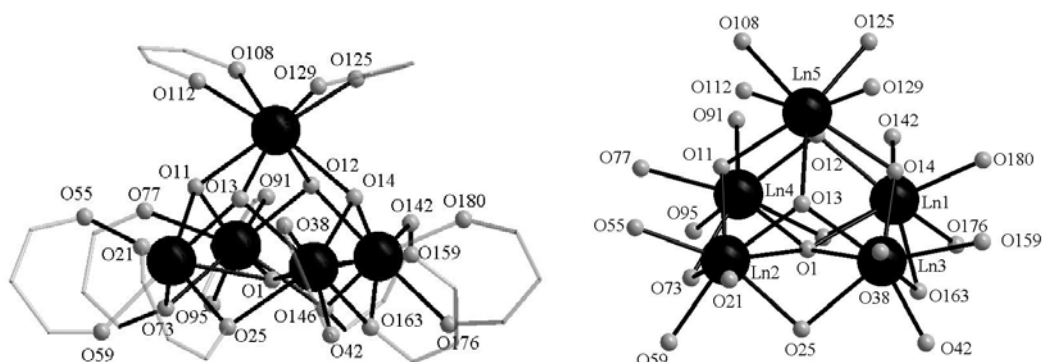


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour les complexes $[Ln_5(Ph_2acac)_{10}(\mu_4-OH)(\mu_3-OH)_4]$.

	Eu ₅	Tb ₅
Formule brute	Eu ₅ C ₁₅₀ O ₂₅ H ₁₁₁	Tb ₅ C ₁₅₀ O ₂₅ H ₁₁₁
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	2961,44	3108,07
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	22,0525 (7)	22,2773 (6)
b (Å)	17,3293 (7)	17,4038 (6)
c (Å)	35,4127 (13)	35,7676 (9)
α (°)	90	90
β (°)	101,51 (2)	100,387
γ (°)	90	90
V (Å³)	13274,8 (8)	13640,2 (7)
Couleur	jaune	jaune
Forme	prismatique	prismatique
Z	8	8
T (K)	293	293
R_{int}	0,051	0,059
Densité (g.cm⁻³)	1,482	1,513
μ (mm⁻¹)	2,40	2,63
R/Rw (I>3σ(I))	0,060/0,065	0,039/0,044
S (g.o.f)	1,00	0,18
Nombre de réflexions utilisées	10336	6401
Nombre de paramètres affinés	1621	1621
Correction d'absorption	none	none

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe [Eu₅(Ph₂acac)₁₀(μ₄-OH)(μ₃-OH)₄]

Eu1-O1	2,586 (8)	Eu2-O1	2,581 (8)
Eu1-O12	2,386 (8)	Eu2-O11	2,358 (9)
Eu1-O14	2,359 (9)	Eu2-O13	2,397 (9)
Eu1-O142	2,364 (10)	Eu2-O21	2,380 (10)
Eu1-O146	2,411 (9)	Eu2-O25	2,393 (9)
Eu1-O163	2,477 (10)	Eu2-O55	2,294 (9)
Eu1-O176	2,338 (9)	Eu2-O59	2,364 (9)
Eu1-O180	2,296 (9)	Eu2-O73	2,472 (8)
Eu3-O1	2,781 (8)	Eu4-O1	2,536 (8)
Eu3-O13	2,343 (9)	Eu4-O11	2,399 (9)
Eu3-O14	2,351 (9)	Eu4-O12	2,342 (8)
Eu3-O25	2,453 (9)	Eu4-O73	2,427 (9)
Eu3-O38	2,340 (10)	Eu4-O77	2,350 (9)
Eu3-O42	2,321 (10)	Eu4-O91	2,328 (10)
Eu3-O159	2,394 (9)	Eu4-O95	2,322 (9)
Eu3-O163	2,378 (9)	Eu4-O146	2,509 (9)
Eu5-O11	2,453 (8)		
Eu5-O12	2,464 (8)		
Eu5-O13	2,425 (9)		
Eu5-O14	2,479 (8)		
Eu5-O108	2,387 (9)		
Eu5-O112	2,338 (9)		
Eu5-O125	2,344 (9)		
Eu5-O129	2,391 (9)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe [Eu₅(Ph₂acac)₁₀(μ₄-OH)(μ₃-OH)₄].

O1-Eu1-O12	68,0 (3)	O1-Eu2-O11	68,7 (3)
O1-Eu1-O14	71,4 (3)	O1-Eu2-O13	69,9 (3)
O12-Eu1-O14	73,4 (3)	O11-Eu2-O13	70,6 (3)
O1-Eu1-O142	129,3 (3)	O1-Eu2-O21	130,3 (3)
O12-Eu1-O142	72,0 (3)	O11-Eu2-O21	124,3 (3)
O14-Eu1-O142	124,2 (3)	O13-Eu2-O21	71,5 (3)
O1-Eu1-O146	68,9 (3)	O1-Eu2-O25	69,1 (3)
O12-Eu1-O146	76,8 (3)	O11-Eu2-O25	132,9 (3)
O14-Eu1-O146	136,9 (3)	O13-Eu2-O25	76,0 (3)
O142-Eu1-O146	72,8 (3)	O21-Eu2-O25	72,0 (3)
O1-Eu1-O163	64,9 (3)	O1-Eu2-O55	143,7 (3)
O12-Eu1-O163	129,6 (3)	O11-Eu2-O55	79,0 (3)
O14-Eu1-O163	75,7 (3)	O13-Eu2-O55	114,7 (3)
O142-Eu1-O163	156,7 (3)	O21-Eu2-O55	81,6 (3)
O146-Eu1-O163	101,5 (3)	O25-Eu2-O55	146,7 (3)
O1-Eu1-O176	124,8 (3)	O1-Eu2-O59	124,8 (3)
O12-Eu1-O176	145,4 (3)	O11-Eu2-O59	143,2 (3)

Données cristallographiques

O14-Eu1-O176	139,4 (3)	O13-Eu2-O59	144,2 (3)
O142-Eu1-O176	77,3 (3)	O21-Eu2-O59	76,0 (3)
O146-Eu1-O176	79,3 (3)	O25-Eu2-O59	80,0 (3)
O1-Eu1-O180	143,7 (3)	O1-Eu2-O73	69,4 (3)
O12-Eu1-O180	116,9 (3)	O11-Eu2-O73	76,0 (3)
O14-Eu1-O180	75,9 (3)	O13-Eu2-O73	134,3 (3)
O142-Eu1-O180	82,6 (3)	O21-Eu2-O73	154,0 (3)
O146-Eu1-O180	146,6 (3)	O25-Eu2-O73	107,4 (3)
O163-Eu1-O176	79,5 (3)	O55-Eu2-O59	74,1 (3)
O163-Eu1-O180	92,2 (3)	O55-Eu2-O73	87,6 (3)
O176-Eu1-O180	73,5 (3)	O59-Eu2-O73	78,3 (3)
O1-Eu3-O13	67,2 (3)	O1-Eu4-O11	68,8 (3)
O1-Eu3-O14	68,0 (3)	O1-Eu4-O12	69,5 (3)
O13-Eu3-O14	73,6 (3)	O11-Eu4-O12	73,2 (3)
O1-Eu3-O25	65,0 (3)	O1-Eu4-O73	70,8 (3)
O13-Eu3-O25	75,9 (3)	O11-Eu4-O73	76,1 (3)
O14-Eu3-O25	130,9 (3)	O12-Eu4-O73	136,3 (3)
O1-Eu3-O38	138,3 (3)	O1-Eu4-O77	130,4 (3)
O13-Eu3-O38	72,9 (3)	O11-Eu4-O77	70,1 (3)
O14-Eu3-O38	111,9 (3)	O12-Eu4-O77	122,3 (3)
O25-Eu3-O38	94,4 (3)	O73-Eu4-O77	73,3 (3)
O1-Eu3-O42	132,0 (3)	O1-Eu4-O91	141,3 (3)
O13-Eu3-O42	134,9 (3)	O11-Eu4-O91	117,8 (3)
O14-Eu3-O42	147,0 (3)	O12-Eu4-O91	76,2 (3)
O25-Eu3-O42	79,4 (3)	O73-Eu4-O91	146,9 (3)
O38-Eu3-O42	72,1 (3)	O77-Eu4-O91	83,3 (3)
O1-Eu3-O159	124,4 (3)	O1-Eu4-O95	126,2 (3)
O13-Eu3-O159	133,2 (3)	O11-Eu4-O95	143,4 (3)
O14-Eu3-O159	71,9 (3)	O12-Eu4-O95	141,1 (3)
O25-Eu3-O159	150,6 (3)	O73-Eu4-O95	79,0 (3)
O38-Eu3-O159	91,8 (3)	O77-Eu4-O95	77,4 (3)
O1-Eu3-O163	63,1 (3)	O1-Eu4-O146	68,2 (3)
O13-Eu3-O163	128,9 (3)	O11-Eu4-O146	133,5 (3)
O14-Eu3-O163	77,8 (3)	O12-Eu4-O146	75,7 (3)
O25-Eu3-O163	93,1 (3)	O73-Eu4-O146	105,5 (3)
O38-Eu3-O163	158,2 (3)	O77-Eu4-O146	156,1 (3)
O42-Eu3-O159	75,3 (3)	O91-Eu4-O95	73,2 (3)
O42-Eu3-O163	89,2 (3)	O91-Eu4-O146	86,6 (3)
O159-Eu3-O163	72,1 (3)	O95-Eu4-O146	78,9 (3)
O11-Eu5-O12	70,2 (3)	Eu3-O1-Eu1	85,7 (2)
O11-Eu5-O13	68,6 (3)	Eu3-O1-Eu2	86,0 (3)
O12-Eu5-O13	107,4 (3)	Eu1-O1-Eu2	159,0 (4)
O11-Eu5-O14	108,2 (3)		
O12-Eu5-O14	70,0 (3)	Eu5-O12-Eu1	107,8 (3)
O13-Eu5-O14	70,0 (3)	Eu5-O12-Eu4	108,8 (3)
O11-Eu5-O108	76,7 (3)	Eu1-O12-Eu4	99,9 (3)
O12-Eu5-O108	81,3 (3)		

O13-Eu5-O108	137,9 (3)	Eu5-O14-Eu1	108,2 (3)
O14-Eu5-O108	146,3 (3)	Eu5-O14-Eu3	107,1 (3)
O11-Eu5-O112	80,5 (3)	Eu1-O14-Eu3	101,7 (3)
O12-Eu5-O112	144,8 (3)		
O13-Eu5-O112	78,1 (3)	Eu1-O163-Eu3	97,6 (3)
O14-Eu5-O112	140,1 (3)	Eu3-O25-Eu2	98,1 (3)
O108-Eu5-O112	73,2 (3)		
O11-Eu5-O125	137,3 (3)	Eu3-O1-Eu4	155,7 (3)
O12-Eu5-O125	73,9 (3)	Eu1-O1-Eu4	89,9 (3)
O13-Eu5-O125	146,3 (3)	Eu2-O1-Eu4	89,7 (2)
O14-Eu5-O125	79,6 (3)		
O108-Eu5-O125	75,7 (3)	Eu5-O11-Eu4	107,3 (3)
O11-Eu5-O129	150,3 (3)	Eu5-O11-Eu2	110,1 (3)
O12-Eu5-O129	134,1 (3)	Eu4-O11-Eu2	98,7 (3)
O13-Eu5-O129	85,4 (3)		
O14-Eu5-O129	74,0 (3)	Eu5-O13-Eu2	109,7 (4)
O108-Eu5-O129	118,5 (3)	Eu5-O13-Eu3	109,2 (4)
O112-Eu5-O125	120,9 (3)	Eu2-O13-Eu3	101,0 (3)
O112-Eu5-O129	80,3 (3)		
O125-Eu5-O129	72,3 (3)	Eu4-O146-Eu1	94,7 (3)
		Eu2-O73-Eu4	94,9 (3)

ANNEXE 15

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe [Tb₅(Ph₂acac)₁₀(μ₄-OH)(μ₃-OH)₄]

Tb1-O1	2,593 (11)	Tb2-O1	2,511 (12)
Tb1-O12	2,325 (11)	Tb2-O11	2,327 (11)
Tb1-O14	2,331 (12)	Tb2-O13	2,355 (10)
Tb1-O142	2,322 (13)	Tb2-O21	2,356 (13)
Tb1-O146	2,359 (13)	Tb2-O25	2,358 (12)
Tb1-O163	2,451 (13)	Tb2-O55	2,242 (14)
Tb1-O176	2,287 (13)	Tb2-O59	2,272 (12)
Tb1-O180	2,235 (13)	Tb2-O73	2,425 (14)
Tb3-Tb5	3,8207 (14)	Tb4-O1	2,532 (11)
Tb3-O1	2,667 (11)	Tb4-O11	2,339 (12)
Tb3-O13	2,310 (11)	Tb4-O12	2,316 (10)
Tb3-O14	2,311 (11)	Tb4-O73	2,373 (12)
Tb3-O25	2,387 (11)	Tb4-O77	2,313 (14)
Tb3-O38	2,264 (13)	Tb4-O91	2,274 (13)
Tb3-O42	2,264 (14)	Tb4-O95	2,273 (14)
Tb3-O159	2,323 (14)	Tb4-O146	2,464 (13)
Tb5-O11	2,421 (12)		
Tb5-O12	2,403 (11)		
Tb5-O13	2,398 (11)		
Tb5-O14	2,438 (12)		
Tb5-O108	2,329 (13)		
Tb5-O112	2,291 (14)		
Tb5-O125	2,286 (12)		
Tb5-O129	2,315 (14)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe [Tb₅(Ph₂acac)₁₀(μ₄-OH)(μ₃-OH)₄].

O1-Tb1-O12	67,9 (4)	O1-Tb2-O11	69,9 (4)
O1-Tb1-O14	70,1 (4)	O1-Tb2-O13	70,8 (4)
O12-Tb1-O14	72,2 (4)	O11-Tb2-O13	73,5 (4)
O1-Tb1-O142	129,0 (5)	O1-Tb2-O21	129,8 (4)
O12-Tb1-O142	73,0 (4)	O11-Tb2-O21	126,3 (4)
O14-Tb1-O142	126,1 (4)	O13-Tb2-O21	70,9 (4)
O1-Tb1-O146	68,3 (4)	O1-Tb2-O25	67,1 (4)
O12-Tb1-O146	78,1 (4)	O11-Tb2-O25	133,3 (4)
O14-Tb1-O146	135,5 (4)	O13-Tb2-O25	76,0 (4)
O142-Tb1-O146	72,8 (5)	O21-Tb2-O25	73,2 (4)
O1-Tb1-O163	64,6 (4)	O1-Tb2-O55	143,8 (5)
O12-Tb1-O163	129,3 (4)	O11-Tb2-O55	77,0 (5)
O14-Tb1-O163	76,1 (4)	O13-Tb2-O55	113,6 (4)
O142-Tb1-O163	155,3 (5)	O21-Tb2-O55	82,0 (5)
O1-Tb1-O176	126,4 (4)	O25-Tb2-O55	148,7 (5)

Données cristallographiques

O12-Tb1-O176	147,1 (4)	O1-Tb2-O59	124,9 (4)
O14-Tb1-O176	138,2 (4)	O11-Tb2-O59	140,0 (5)
O142-Tb1-O176	76,6 (5)	O13-Tb2-O59	144,1 (5)
Tb5-Tb1-O180	98,4 (4)	O21-Tb2-O59	76,0 (5)
O1-Tb1-O180	141,6 (5)	O25-Tb2-O59	81,7 (5)
O12-Tb1-O180	114,1 (4)	O1-Tb2-O73	68,7 (4)
O14-Tb1-O180	74,3 (5)	O11-Tb2-O73	74,9 (4)
O142-Tb1-O180	84,1 (5)	O13-Tb2-O73	135,0 (4)
O146-Tb1-O163	99,4 (4)	O21-Tb2-O73	153,6 (4)
O146-Tb1-O176	81,3 (4)	O25-Tb2-O73	104,8 (4)
O163-Tb1-O176	79,1 (4)	O55-Tb2-O59	74,0 (5)
O146-Tb1-O180	149,7 (5)	O55-Tb2-O73	89,1 (5)
O163-Tb1-O180	93,4 (5)	O59-Tb2-O73	77,7 (5)
O176-Tb1-O180	74,3 (5)	O1-Tb2-O11	69,9 (4)
O1-Tb3-O14	69,1 (4)	O1-Tb4-O11	69,4 (4)
O13-Tb3-O14	73,9 (4)	O1-Tb4-O12	69,1 (4)
O13-Tb3-O25	76,3 (4)	O11-Tb4-O12	73,3 (4)
O14-Tb3-O25	131,0 (4)	O1-Tb4-O73	69,2 (4)
O1-Tb3-O38	137,9 (4)	O11-Tb4-O73	75,6 (4)
O13-Tb3-O38	71,5 (4)	O12-Tb4-O73	134,4 (4)
O14-Tb3-O38	111,8 (5)	O1-Tb4-O77	130,1 (4)
O25-Tb3-O38	94,1 (4)	O11-Tb4-O77	70,1 (4)
O1-Tb3-O42	130,6 (4)	O12-Tb4-O77	123,6 (4)
O13-Tb3-O42	135,4 (5)	O73-Tb4-O77	73,6 (5)
O14-Tb3-O42	146,1 (5)	O1-Tb4-O91	141,9 (4)
O25-Tb3-O42	79,8 (4)	O11-Tb4-O91	116,0 (5)
O1-Tb3-O159	126,9 (4)	O12-Tb4-O91	76,5 (5)
O13-Tb3-O159	131,8 (4)	O73-Tb4-O91	148,3 (5)
O14-Tb3-O159	72,7 (4)	O77-Tb4-O91	82,7 (5)
O1-Tb3-O163	64,7 (4)	O1-Tb4-O95	126,9 (4)
O13-Tb3-O163	131,7 (4)	O11-Tb4-O95	143,0 (5)
O14-Tb3-O163	78,6 (4)	O12-Tb4-O95	141,1 (4)
O25-Tb3-O163	93,8 (4)	O73-Tb4-O95	80,6 (5)
O38-Tb3-O42	73,3 (5)	O77-Tb4-O95	76,2 (5)
O38-Tb3-O159	90,1 (5)	O1-Tb4-O146	67,7 (4)
O42-Tb3-O159	73,9 (5)	O11-Tb4-O146	133,8 (4)
O38-Tb3-O163	156,8 (5)	O12-Tb4-O146	76,1 (4)
O42-Tb3-O163	86,6 (5)	O73-Tb4-O146	103,9 (4)
O159-Tb3-O163	72,8 (5)	O77-Tb4-O146	155,4 (5)
O11-Tb5-O12	70,4 (4)	O91-Tb4-O95	73,3 (5)
O12-Tb5-O13	108,4 (3)	O91-Tb4-O146	88,9 (4)
O11-Tb5-O13	71,1 (4)	O95-Tb4-O146	79,2 (5)
O11-Tb5-O14	109,1 (4)	Tb1-O1-Tb3	85,9 (3)
O12-Tb5-O14	69,1 (4)	Tb1-O1-Tb4	88,0 (4)
O13-Tb5-O14	70,1 (4)	Tb3-O1-Tb4	156,0 (5)
O11-Tb5-O108	74,7 (4)	Tb1-O1-Tb2	158,1 (5)
O12-Tb5-O108	82,1 (4)	Tb3-O1-Tb2	87,4 (4)

O13-Tb5-O108	137,7 (4)	Tb4-O1-Tb2	89,7 (4)
O11-Tb5-O112	80,5 (5)		
O12-Tb5-O112	146,0 (5)	Tb5-O11-Tb4	107,2 (4)
O13-Tb5-O112	77,0 (4)	Tb5-O11-Tb2	107,3 (5)
O12-Tb5-O125	74,9 (4)	Tb4-O11-Tb2	99,3 (4)
O13-Tb5-O125	144,9 (4)		
O11-Tb5-O129	149,4 (4)	Tb5-O12-Tb1	109,7 (4)
O12-Tb5-O129	135,2 (4)	Tb5-O12-Tb4	108,6 (4)
O13-Tb5-O129	82,7 (4)	Tb1-O12-Tb4	100,2 (4)
O14-Tb5-O108	146,6 (4)		
O14-Tb5-O112	139,7 (5)	Tb5-O13-Tb2	107,1 (4)
O108-Tb5-O112	73,4 (5)	Tb5-O13-Tb3	108,5 (4)
O14-Tb5-O125	79,3 (4)	Tb2-O13-Tb3	100,2 (4)
O108-Tb5-O125	77,2 (4)		
O112-Tb5-O125	120,4 (4)	Tb5-O14-Tb1	108,3 (5)
O14-Tb5-O129	75,1 (5)	Tb5-O14-Tb3	107,1 (5)
O108-Tb5-O129	119,1 (4)	Tb1-O14-Tb3	101,1 (4)
O112-Tb5-O129	78,2 (5)		
O125-Tb5-O129	72,8 (4)	Tb1-O163-Tb3	96,7 (4)
		Tb2-O73-Tb4	95,7 (5)
		Tb3-O25-Tb2	97,9 (4)
		Tb4-O146-Tb1	95,1 (5)

ANNEXE 16

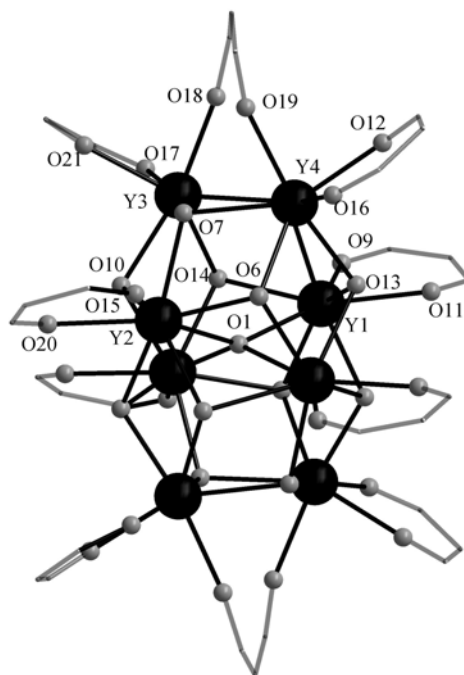


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe $[Y_8((t\text{-Bu})_2\text{acac})_{10}(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_{12}]$.

Formule brute	$Y_8C_{110}H_{195}O_{33}$
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	2756,98
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pcnb</i>
a (Å)	18,2366 (10)
b (Å)	27,6109 (10)
c (Å)	31,2719 (17)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	15746,3 (13)
Couleur	incolor
Forme	prismatique
Z	5
T (K)	293
R_{int}	0,103
Densité (g.cm⁻³)	1,170
2,97	2,97
R/Rw (I>3σ(I))	0,075/0,087
S (g.o.f)	1,09
Nombre de réflexions utilisées	2875
Nombre de paramètres affinés	981
Correction d'absorption	none

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[Y_8((t-Bu)_2acac)_{10}(\mu_4-O)(\mu_3-OH)_{12}]$.

Y1-O14i	2,465 (13)	Y2-O10i	2,375 (13)
Y1-O13i	2,393 (13)	Y2-O14i	2,286 (12)
Y1-O6	2,301 (13)	Y2-O6	2,430 (14)
Y1-O8	2,380 (14)	Y2-O7	2,358 (12)
Y1-O9	2,316 (15)	Y2-O10	2,423 (11)
Y1-O11	2,321 (14)	Y2-O15	2,274 (16)
Y1-O13	2,353 (13)	Y2-O20	2,338 (17)
Y1-O1	2,371 (18)	Y2-O1	2,289 (17)
Y3-O8i	2,346 (14)	Y4-O8i	2,353 (12)
Y3-O7	2,299 (12)	Y4-O6	2,319 (11)
Y3-O10	2,287 (13)	Y4-O7	2,383 (14)
Y3-O14	2,316 (13)	Y4-O12	2,234 (16)
Y3-O17	2,270 (15)	Y4-O13	2,293 (14)
Y3-O18	2,236 (17)	Y4-O16	2,282 (13)
Y3-O21	2,250 (17)	Y4-O19	2,278 (16)

Tableau 3 : angles (°) au sein du complexe $[Y_8((t-Bu)_2acac)_{10}(\mu_4-O)(\mu_3-OH)_{12}]$.

O14i-Y1-O13i	129,0 (4)	O10i-Y2-O14i	69,5 (4)
O14i-Y1-O6	69,1 (5)	O10i-Y2-O6	133,0 (4)
O13i-Y1-O6	135,1 (4)	O14i-Y2-O6	70,0 (4)
O14i-Y1-O8	71,0 (4)	O10i-Y2-O7	138,6 (4)
O13i-Y1-O8	69,9 (4)	O14i-Y2-O7	140,9 (5)
O6-Y1-O8	139,6 (5)	O6-Y2-O7	71,7 (4)
O14i-Y1-O9	72,2 (5)	O10i-Y2-O10	71,2 (5)
O13i-Y1-O9	137,3 (5)	O14i-Y2-O10	135,3 (4)
O6-Y1-O9	84,7 (5)	O6-Y2-O10	129,0 (4)
O8-Y1-O9	89,2 (5)	O7-Y2-O10	68,3 (4)
O14i-Y1-O11	142,9 (5)	O10i-Y2-O15	127,1 (5)
O13i-Y1-O11	77,4 (5)	O14i-Y2-O15	87,0 (5)
O6-Y1-O11	113,1 (5)	O6-Y2-O15	72,7 (5)
O8-Y1-O11	102,5 (5)	O7-Y2-O15	88,7 (5)
O9-Y1-O11	71,3 (5)	O10-Y2-O15	134,8 (5)
O14i-Y1-O13	132,8 (4)	O10i-Y2-O20	72,4 (5)
O13i-Y1-O13	70,4 (6)	O14i-Y2-O20	109,0 (5)
O6-Y1-O13	70,4 (4)	O6-Y2-O20	144,5 (6)
O8-Y1-O13	139,5 (4)	O7-Y2-O20	106,4 (5)
O9-Y1-O13	126,4 (5)	O10-Y2-O20	78,0 (6)
O14i-Y1-O1	71,4 (5)	O10i-Y2-O1	74,1 (5)
O13i-Y1-O1	74,9 (5)	O14i-Y2-O1	76,2 (3)
O6-Y1-O1	74,9 (3)	O6-Y2-O1	74,0 (6)
O8-Y1-O1	86,7 (3)	O7-Y2-O1	86,4 (3)
O9-Y1-O1	142,7 (6)	O10-Y2-O1	73,2 (5)
O11-Y1-O13	76,2 (5)	O15-Y2-O20	71,9 (6)

O11-Y1-O1	145,6 (6)	O15-Y2-O1	146,2 (6)
O13-Y1-O1	75,7 (5)	O20-Y2-O1	141,3 (7)
O8i-Y3-O7	74,1 (4)	O8i-Y4-O6	113,4 (5)
O8i-Y3-O10	114,4 (4)	O8i-Y4-O7	72,5 (4)
O7-Y3-O10	71,7 (4)	O6-Y4-O7	73,2 (4)
O8i-Y3-O14	74,2 (5)	O8i-Y4-O12	88,4 (5)
O7-Y3-O14	113,1 (4)	O6-Y4-O12	141,3 (6)
O10-Y3-O14	70,5 (5)	O7-Y4-O12	145,5 (5)
O8i-Y3-O17	119,9 (5)	O8i-Y4-O13	72,1 (5)
O7-Y3-O17	165,0 (6)	O6-Y4-O13	71,1 (5)
O10-Y3-O17	104,4 (5)	O7-Y4-O13	112,5 (5)
O14-Y3-O17	78,0 (5)	O12-Y4-O13	87,2 (6)
O8i-Y3-O18	71,6 (5)	O8i-Y4-O16	162,4 (6)
O7-Y3-O18	91,0 (5)	O6-Y4-O16	78,0 (5)
O10-Y3-O18	158,0 (5)	O7-Y4-O16	124,8 (5)
O14-Y3-O18	130,3 (6)	O12-Y4-O16	75,0 (6)
O17-Y3-O18	88,9 (6)	O13-Y4-O16	100,9 (5)
O8i-Y3-O21	148,2 (6)	O8i-Y4-O19	94,3 (5)
O7-Y3-O21	90,2 (5)	O6-Y4-O19	124,6 (5)
O10-Y3-O21	85,2 (5)	O7-Y4-O19	71,0 (5)
O14-Y3-O21	137,5 (6)	O12-Y4-O19	82,4 (6)
O17-Y3-O21	74,9 (6)	O13-Y4-O19	163,2 (5)
O18-Y3-O21	81,4 (6)	O16-Y4-O19	89,3 (5)
Y2-O6-Y4	105,2 (5)	Y4-O7-Y2	105,5 (5)
Y2-O6-Y1	93,2 (5)	Y4-O7-Y3	106,3 (5)
Y4-O6-Y1	109,3 (5)	Y2-O7-Y3	108,0 (5)
Y1-O8-Y4i	105,4 (4)	Y2-O10-Y2i	91,4 (4)
Y1-O8-Y3i	105,8 (6)	Y2-O10-Y3	106,2 (5)
Y4i-O8-Y3i	105,8 (5)	Y2i-O10-Y3	108,3 (5)
Y1i-O13-Y4	106,9 (5)	Y1i-O14-Y3	104,0 (5)
Y1-O13-Y4	108,4 (5)	Y1i-O14-Y2i	92,6 (4)
Y1i-O1-Y1	92,4 (9)	Y3-O14-Y2i	110,5 (5)
Y1i-O1-Y2	145,87 (10)		
Y1-O1-Y2	95,05 (8)		
Y1i-O1-Y2i	95,05 (8)		
Y1-O1-Y2i	145,87 (10)		
Y2-O1-Y2i	97,2 (10)		

Code de symétrie : (i) 1-x, 1/2-y, z,

ANNEXE 17

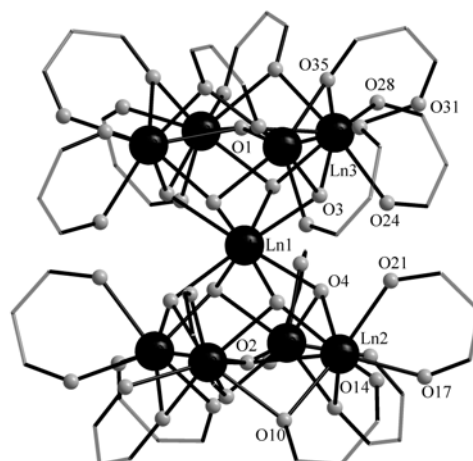


Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour les complexes $[Ln_9(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$

	Y ₉	Gd ₉	Dy ₉	Tb ₉	Eu ₉
Formule brute	C ₈₀ H ₁₂₃ O ₄₃ Y ₉	C ₈₀ H ₁₂₃ O ₄₃ Gd ₉	C ₈₀ H ₁₂₃ O ₄₃ Dy ₉	C ₈₀ H ₁₂₃ O ₄₃ Tb ₉	C ₈₀ H ₁₂₃ O ₄₃ Eu ₉
Masse moléculaire	2573,0	3188,07	3235,31	3203,16	3140,49
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Tétragonal	Tétragonal	Tétragonal
Groupe d'espace	P4/n	P4/n	P4/n	P4/n	P4/n
a (Å)	19,151 (2)	19,158 (4)	19,166 (4)	19,099 (7)	19,171 (7)
c (Å)	15,525 (2)	15,535 (3)	15,524 (4)	15,521 (6)	15,556 (4)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90
V (Å³)	5694 (1)	5702,1 (2)	5702,2 (2)	5661,4 (4)	5721,2 (4)
Couleur	jaune	incolore	incolore	incolore	incolore
Forme	prismatique	prismatique	prismatique	prismatique	prismatique
Z	2	2	2	2	2
T (K)	293	293	293	293	293
R_{int}	0,04	0,026	0,088	0,036	0,046
Densité (g.cm⁻³)	1,501	1,856	1,884	1,879	1,501
μ (mm⁻¹)	4,605	5,229	5,892	5,617	4,605
R/Rw (I>3σ(I))	0,035/0,036	0,065/0,067	0,041/0,049	0,036/0,044	0,052/0,057
S (g.o.f)	1,10	1,03	1,08	1,07	1,10
Nombre de réflexions	3232	4828	4040	3372	2514
Nombre de paramètres	300	300	300	300	300
Correction d'absorption	none	none	analytique	none	none

ANNEXE 18

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[\text{Eu}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH}).x\text{H}_2\text{O}]$.

Eu1-O3i	2,486 (10)	Eu2-O10i	2,477 (10)
Eu1-O3ii	2,486 (10)	Eu2-O4i	2,363 (11)
Eu1-O3iii	2,486 (10)	Eu2-O2	2,608 (3)
Eu1-O4i	2,479 (10)	Eu2-O4	2,345 (10)
Eu1-O4ii	2,479 (10)	Eu2-O10	2,412 (11)
Eu1-O4iii	2,479 (10)	Eu2-O14	2,384 (13)
Eu1-O3	2,486 (10)	Eu2-O17	2,318 (14)
Eu1-O4	2,479 (10)	Eu2-O21	2,387 (12)
Eu3-O35i	2,461 (11)		
Eu3-O3i	2,362 (10)		
Eu3-O1	2,638 (3)		
Eu3-O3	2,352 (10)		
Eu3-O24	2,364 (12)		
Eu3-O28	2,338 (12)		
Eu3-O31	2,366 (13)		
Eu3-O35	2,477 (11)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe $[\text{Eu}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH}).x\text{H}_2\text{O}]$

O3i-Eu1-O3ii	74,5 (2)	O10i-Eu2-O4i	75,8 (4)
O3i-Eu1-O3iii	117,7 (5)	O10i-Eu2-O2	64,5 (4)
O3ii-Eu1-O3iii	74,5 (2)	O4i-Eu2-O2	66,2 (4)
O3i-Eu1-O4i	75,1 (3)	O10i-Eu2-O4	130,4 (4)
O3ii-Eu1-O4i	76,8 (3)	O4i-Eu2-O4	78,6 (5)
O3iii-Eu1-O4i	143,2 (3)	O2-Eu2-O4	66,4 (4)
O3i-Eu1-O4ii	140,6 (3)	O10i-Eu2-O10	88,7 (5)
O3ii-Eu1-O4ii	75,1 (3)	O4i-Eu2-O10	131,1 (4)
O3iii-Eu1-O4ii	76,8 (3)	O2-Eu2-O10	65,3 (4)
O4i-Eu1-O4ii	73,9 (2)	O4-Eu2-O10	77,4 (4)
O3i-Eu1-O4iii	143,2 (3)	O10i-Eu2-O14	126,5 (5)
O3ii-Eu1-O4iii	140,6 (3)	O4i-Eu2-O14	153,6 (4)
O3iii-Eu1-O4iii	75,1 (3)	O2-Eu2-O14	132,9 (4)
O4i-Eu1-O4iii	116,5 (5)	O4-Eu2-O14	92,6 (4)
O4ii-Eu1-O4iii	73,9 (2)	O10-Eu2-O14	69,2 (4)
O3i-Eu1-O3	74,5 (2)	O10i-Eu2-O17	74,6 (4)
O3ii-Eu1-O3	117,7 (5)	O4i-Eu2-O17	100,9 (4)
O3iii-Eu1-O3	74,5 (2)	O2-Eu2-O17	138,9 (4)
O4i-Eu1-O3	140,6 (3)	O4-Eu2-O17	152,6 (4)
O4ii-Eu1-O3	143,2 (3)	O10-Eu2-O17	119,3 (4)
O3i-Eu1-O4	76,8 (3)	O10-Eu2-O21	139,5 (4)

Données cristallographiques

O3ii-Eu1-O4	143,2 (3)	O14-Eu2-O17	75,6 (5)
O3iii-Eu1-O4	140,6 (3)	O14-Eu2-O21	79,3 (5)
O4i-Eu1-O4	73,9 (2)	O17-Eu2-O21	74,2 (5)
O4ii-Eu1-O4	116,5 (5)		
O4iii-Eu1-O3	76,8 (3)	O10i-Eu2-O21	131,3 (4)
O4iii-Eu1-O4	73,9 (2)	O4i-Eu2-O21	74,6 (4)
O3-Eu1-O4	75,1 (3)	O2-Eu2-O21	131,6 (6)
O35i-Eu3-O3i	76,2 (4)	O3-Eu3-O28	151,5 (4)
O35i-Eu3-O1	64,1 (4)	O24-Eu3-O28	73,6 (4)
O3i-Eu3-O1	66,7 (4)	O35i-Eu3-O31	117,1 (4)
O35i-Eu3-O3	130,6 (4)	O3i-Eu3-O31	158,6 (4)
O3i-Eu3-O3	79,3 (4)	O1-Eu3-O31	133,3 (4)
O1-Eu3-O3	66,8 (4)	O3-Eu3-O31	100,7 (4)
O35i-Eu3-O24	135,4 (4)	O24-Eu3-O31	81,3 (4)
O3i-Eu3-O24	77,8 (4)	O35i-Eu3-O35	88,1 (5)
O1-Eu3-O24	133,4 (5)	O3i-Eu3-O35	130,2 (3)
O3-Eu3-O24	78,0 (4)	O1-Eu3-O35	63,9 (4)
O35i-Eu3-O28	74,4 (4)	O3-Eu3-O35	76,0 (4)
O3i-Eu3-O28	97,1 (4)	O24-Eu3-O35	135,9 (4)
O1-Eu3-O28	137,8 (4)	O28-Eu3-O31	72,4 (4)
Eu3-O1-Eu3i	89,14 (11)	Eu2-O2-Eu2ii	168,1 (10)
Eu3-O1-Eu3ii	165,9 (9)	Eu2i-O2-Eu2ii	89,38 (10)
Eu3i-O1-Eu3ii	89,14 (11)	Eu2-O2-Eu2iii	89,38 (10)
Eu3-O1-Eu3iii	89,14 (11)	Eu2i-O2-Eu2iii	168,1 (10)
Eu3i-O1-Eu3iii	165,9 (9)	Eu2ii-O2-Eu2iii	89,38 (10)
Eu3ii-O1-Eu3iii	89,14 (11)	Eu2iii-O4-Eu2	102,4 (4)
Eu3iii-O3-Eu3	103,5 (4)	Eu2iii-O10-Eu2	97,2 (3)
Eu3-O35-Eu3iii	97,1 (4)	Eu2-O2-Eu2i	89,38 (10)
Eu1-O4-Eu2iii	102,7 (4)		
Eu1-O4-Eu2	103,3 (4)		
Eu1-O3-Eu3iii	102,2 (4)		

Codes de symétrie : (i) $1/2-x, 1/2-y, z$; (ii) $y, 1/2-x, z$; (iii) $1/2-y, x, z$,

ANNEXE 19

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[Y_9(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$.

Y1-O3i	2,424 (3)	Y2-O10i	2,430 (3)
Y1-O3ii	2,424 (3)	Y2-O4i	2,323 (3)
Y1-O3iii	2,424 (3)	Y2-O2	2,5410 (7)
Y1-O4i	2,410 (3)	Y2-O4	2,283 (3)
Y1-O4ii	2,410 (3)	Y2-O10	2,402 (3)
Y1-O4iii	2,410 (3)	Y2-O14	2,325 (4)
Y1-O3	2,424 (3)	Y2-O17	2,267 (3)
Y1-O4	2,410 (3)	Y2-O21	2,321 (3)
Y3-O35i	2,416 (3)		
Y3-O3i	2,307 (3)		
Y3-O1	2,5673 (8)		
Y3-O3	2,293 (3)		
Y3-O24	2,316 (3)		
Y3-O28	2,300 (3)		
Y3-O31	2,315 (3)		
Y3-O35	2,441 (3)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe $[Y_9(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$

O3i-Y1-O3ii	73,81 (6)	O10i-Y2-O4i	77,37 (10)
O3i-Y1-O3iii	116,25 (13)	O10i-Y2-O2	64,73 (11)
O3ii-Y1-O3iii	73,81 (6)	O4i-Y2-O2	65,79 (11)
O3i-Y1-O4i	76,13 (9)	O10i-Y2-O4	130,69 (11)
O3ii-Y1-O4i	77,33 (10)	O4i-Y2-O4	77,75 (13)
O3iii-Y1-O4i	143,05 (10)	O2-Y2-O4	66,33 (12)
O3i-Y1-O4ii	141,14 (10)	O10i-Y2-O10	86,37 (15)
O3ii-Y1-O4ii	76,13 (9)	O4i-Y2-O10	130,67 (11)
O3iii-Y1-O4ii	77,33 (10)	O2-Y2-O10	65,13 (11)
O4i-Y1-O4ii	73,70 (6)	O4-Y2-O10	78,72 (10)
O3i-Y1-O4iii	143,05 (10)	O10i-Y2-O14	126,11 (12)
O3ii-Y1-O4iii	141,14 (10)	O4i-Y2-O14	152,57 (12)
O3iii-Y1-O4iii	76,13 (9)	O2-Y2-O14	133,57 (11)
O4i-Y1-O4iii	116,03 (13)	O4-Y2-O14	92,55 (12)
O4ii-Y1-O4iii	73,71 (6)	O10-Y2-O14	70,55 (13)
O3i-Y1-O3	73,81 (6)	O10i-Y2-O17	73,79 (12)
O3ii-Y1-O3	116,25 (13)	O4i-Y2-O17	101,85 (13)
O3iii-Y1-O3	73,81 (6)	O2-Y2-O17	138,29 (12)
O4i-Y1-O3	141,14 (10)	O4-Y2-O17	153,36 (12)
O4ii-Y1-O3	143,05 (10)	O10-Y2-O17	117,82 (13)
O3i-Y1-O4	77,33 (10)	O10i-Y2-O21	132,46 (12)
O3ii-Y1-O4	143,05 (10)	O4i-Y2-O21	75,26 (11)
O3iii-Y1-O4	141,14 (10)	O2-Y2-O21	132,14 (15)

Données cristallographiques

O4i-Y1-O4	73,70 (6)	O4-Y2-O21	79,48 (11)
O4ii-Y1-O4	116,03 (13)	O10-Y2-O21	140,33 (12)
O4iii-Y1-O3	77,33 (10)	O14-Y2-O17	75,53 (14)
O4iii-Y1-O4	73,71 (6)	O14-Y2-O21	77,77 (13)
O3-Y1-O4	76,13 (9)	O17-Y2-O21	74,78 (12)
O35i-Y3-O3i	77,14 (10)	O35i-Y3-O31	118,33 (12)
O35i-Y3-O1	64,68 (11)	O3i-Y3-O31	157,35 (12)
O3i-Y3-O1	65,95 (12)	O1-Y3-O31	134,29 (12)
O35i-Y3-O3	130,50 (10)	O3-Y3-O31	99,67 (12)
O3i-Y3-O3	78,51 (13)	O24-Y3-O31	79,46 (12)
O1-Y3-O3	66,13 (12)	O35i-Y3-O35	86,93 (14)
O35i-Y3-O24	136,03 (12)	O3i-Y3-O35	129,97 (10)
O3i-Y3-O24	78,09 (11)	O1-Y3-O35	64,35 (11)
O1-Y3-O24	132,90 (15)	O3-Y3-O35	76,89 (10)
O3-Y3-O24	78,07 (11)	O24-Y3-O35	136,26 (12)
O35i-Y3-O28	73,72 (12)	O28-Y3-O31	73,06 (13)
O3i-Y3-O28	97,97 (12)	O28-Y3-O35	122,67 (12)
O1-Y3-O28	137,61 (11)	O31-Y3-O35	70,20 (11)
Y3ii-O1-Y3	167,3 (3)	Y2iii-O2-Y2i	168,5 (3)
Y3ii-O1-Y3i	89,30 (3)	Y2iii-O2-Y2ii	89,43 (3)
Y3-O1-Y3i	89,30 (3)	Y2i-O2-Y2ii	89,43 (3)
Y3ii-O1-Y3iii	89,30 (3)	Y2iii-O2-Y2	89,43 (3)
Y3-O1-Y3iii	89,30 (3)	Y2i-O2-Y2	89,43 (3)
Y3i-O1-Y3iii	167,3 (3)	Y2ii-O2-Y2	168,5 (3)
Y3iii-O3-Y3	103,33 (11)	Y2iii-O2-Y2i	168,5 (3)
Y3i-O1-Y3iii	167,3 (3)	Y2iii-O2-Y2ii	89,43 (3)
Y3-O35-Y3iii	95,99 (10)	Y2iii-O10-Y2	95,46 (10)
Y1-O3-Y3iii	103,00 (11)	Y1-O4-Y2iii	102,93 (11)
Y1-O3-Y3	103,41 (11)	Y1-O4-Y2	104,16 (11)
Y3iii-O3-Y3	103,33 (11)	Y2iii-O4-Y2	101,85 (11)

ANNEXE 20

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[\text{Tb}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}]$.

Tb1-O3i	2,456 (7)	Tb2-O10i	2,456 (7)
Tb1-O3ii	2,456 (7)	Tb2-O4i	2,346 (7)
Tb1-O3iii	2,456 (7)	Tb2-O2	2,5694 (14)
Tb1-O4i	2,433 (6)	Tb2-O4	2,306 (6)
Tb1-O4ii	2,433 (6)	Tb2-O10	2,407 (7)
Tb1-O4iii	2,433 (6)	Tb2-O14	2,338 (8)
Tb1-O3	2,456 (7)	Tb2-O17	2,281 (8)
Tb1-O4	2,433 (6)	Tb2-O21	2,349 (7)
Tb3-O35i	2,447 (7)		
Tb3-O3i	2,338 (6)		
Tb3-O1	2,5941 (15)		
Tb3-O3	2,318 (6)		
Tb3-O24	2,344 (7)		
Tb3-O28	2,325 (8)		
Tb3-O31	2,342 (8)		
Tb3-O35	2,447 (7)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe $[\text{Tb}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}]$

O3i-Tb1-O3ii	74,27 (13)	O10i-Tb2-O4i	76,8 (2)
O3i-Tb1-O3iii	117,3 (3)	O10i-Tb2-O2	64,6 (2)
O3ii-Tb1-O3iii	74,27 (13)	O4i-Tb2-O2	65,8 (3)
O3i-Tb1-O4i	75,5 (2)	O10i-Tb2-O4	130,5 (2)
O3ii-Tb1-O4i	77,0 (2)	O4i-Tb2-O4	77,8 (3)
O3iii-Tb1-O4i	143,1 (2)	O2-Tb2-O4	66,4 (3)
O3i-Tb1-O4ii	140,8 (2)	O10i-Tb2-O10	87,1 (3)
O3ii-Tb1-O4ii	75,5 (2)	O4i-Tb2-O10	130,8 (2)
O3iii-Tb1-O4ii	77,0 (2)	O2-Tb2-O10	65,2 (3)
O4i-Tb1-O4ii	73,79 (14)	O4-Tb2-O10	78,5 (2)
O3i-Tb1-O4iii	143,1 (2)	O10i-Tb2-O14	126,3 (3)
O3ii-Tb1-O4iii	140,8 (2)	O4i-Tb2-O14	153,0 (3)
O3iii-Tb1-O4iii	75,5 (2)	O2-Tb2-O14	133,3 (3)
O4i-Tb1-O4iii	116,2 (3)	O4-Tb2-O14	92,7 (3)
O4ii-Tb1-O4iii	73,78 (14)	O10-Tb2-O14	70,0 (3)
O3i-Tb1-O3	74,27 (13)	O10i-Tb2-O17	74,6 (3)
O3ii-Tb1-O3	117,3 (3)	O4i-Tb2-O17	102,0 (3)
O3iii-Tb1-O3	74,27 (13)	O2-Tb2-O17	139,0 (3)
O4i-Tb1-O3	140,8 (2)	O4-Tb2-O17	152,7 (3)
O4ii-Tb1-O3	143,1 (2)	O10-Tb2-O17	118,1 (3)
O3i-Tb1-O4	77,0 (2)	O10i-Tb2-O21	131,5 (3)
O3ii-Tb1-O4	143,1 (2)	O4i-Tb2-O21	74,6 (2)
O3iii-Tb1-O4	140,8 (2)	O2-Tb2-O21	131,8 (3)

Données cristallographiques

O4i-Tb1-O4	73,79 (14)	O4-Tb2-O21	79,6 (3)
O4ii-Tb1-O4	116,2 (3)	O10-Tb2-O21	140,6 (3)
O4iii-Tb1-O3	77,0 (2)	O14-Tb2-O17	75,0 (3)
O4iii-Tb1-O4	73,78 (14)	O14-Tb2-O21	78,8 (3)
O3-Tb1-O4	75,5 (2)	O17-Tb2-O21	74,1 (3)
O35i-Tb3-O3i	76,7 (2)	O3-Tb3-O28	151,7 (3)
O35i-Tb3-O1	64,3 (2)	O24-Tb3-O28	73,8 (3)
O3i-Tb3-O1	66,2 (3)	O35i-Tb3-O31	118,2 (3)
O35i-Tb3-O3	130,5 (2)	O3i-Tb3-O31	157,3 (3)
O3i-Tb3-O3	79,1 (3)	O1-Tb3-O31	134,5 (3)
O1-Tb3-O3	66,5 (3)	O3-Tb3-O31	99,9 (3)
O35i-Tb3-O24	135,6 (3)	O24-Tb3-O31	80,1 (3)
O3i-Tb3-O24	77,5 (2)	O35i-Tb3-O35	86,7 (3)
O1-Tb3-O24	132,7 (3)	O3i-Tb3-O35	130,2 (2)
O3-Tb3-O24	78,0 (2)	O1-Tb3-O35	64,3 (2)
O35i-Tb3-O28	74,2 (3)	O3-Tb3-O35	77,0 (2)
O3i-Tb3-O28	96,9 (3)	O24-Tb3-O35	137,0 (3)
O1-Tb3-O28	137,6 (3)	O28-Tb3-O31	73,1 (3)
Tb3ii-O1-Tb3	167,5 (6)	Tb2ii-O2-Tb2	168,3 (6)
Tb3ii-O1-Tb3i	89,32 (6)	Tb2ii-O2-Tb2i	89,41 (6)
Tb3-O1-Tb3i	89,32 (6)	Tb2-O2-Tb2i	89,41 (6)
Tb3ii-O1-Tb3iii	89,32 (6)	Tb2ii-O2-Tb2iii	89,41 (6)
Tb3-O1-Tb3iii	89,32 (6)	Tb2-O2-Tb2iii	89,41 (6)
Tb3i-O1-Tb3iii	167,5 (6)	Tb2i-O2-Tb2iii	168,3 (6)
Tb3iii-O35-Tb3	96,3 (2)	Tb2iii-O4-Tb2	102,0 (2)
Tb3iii-O3-Tb3	103,1 (2)	Tb2iii-O10-Tb2	96,0 (2)
Tb1-O4-Tb2iii	102,9 (3)		
Tb1-O4-Tb2	104,1 (3)		
Tb1-O3-Tb3iii	102,3 (2)		

ANNEXE 21

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[\text{Dy}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH}).x\text{H}_2\text{O}]$.

Dy1-O3i	2,445 (5)	Dy2-O10iii	2,436 (6)
Dy1-O3ii	2,445 (5)	Dy2-O4iii	2,321 (5)
Dy1-O3iii	2,445 (5)	Dy2-O2	2,5537 (11)
Dy1-O4iii	2,428 (5)	Dy2-O4	2,293 (5)
Dy1-O4i	2,428 (5)	Dy2-O10	2,407 (6)
Dy1-O4ii	2,428 (5)	Dy2-O14	2,337 (7)
Dy1-O2	2,963 (11)	Dy2-O17	2,284 (6)
Dy1-O3	2,445 (5)	Dy2-O21	2,338 (6)
Dy3-O35iii	2,432 (6)		
Dy3-O3iii	2,313 (5)		
Dy3-O1	2,5806 (12)		
Dy3-O3	2,311 (5)		
Dy3-O24	2,327 (6)		
Dy3-O28	2,312 (6)		
Dy3-O31	2,339 (7)		
Dy3-O35	2,439 (6)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe $[\text{Eu}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH}).x\text{H}_2\text{O}]$

O3i-Dy1-O3ii	74,02 (11)	O10iii-Dy2-O4iii	77,02 (19)
O3i-Dy1-O3iii	74,02 (11)	O10iii-Dy2-O2	64,8 (2)
O3ii-Dy1-O3iii	116,7 (2)	O4iii-Dy2-O2	65,6 (2)
O3i-Dy1-O4iii	77,31 (17)	O10iii-Dy2-O4	130,4 (2)
O3ii-Dy1-O4iii	143,05 (17)	O4iii-Dy2-O4	78,1 (3)
O3iii-Dy1-O4iii	76,09 (17)	O2-Dy2-O4	66,0 (2)
O3i-Dy1-O4i	76,09 (17)	O10iii-Dy2-O10	86,7 (3)
O3ii-Dy1-O4i	77,31 (17)	O4iii-Dy2-O10	130,6 (2)
O3iii-Dy1-O4i	141,12 (17)	O2-Dy2-O10	65,2 (2)
O4iii-Dy1-O4i	73,53 (11)	O4-Dy2-O10	78,13 (19)
O3i-Dy1-O4ii	141,12 (17)	O10iii-Dy2-O14	126,1 (2)
O3ii-Dy1-O4ii	76,09 (17)	O4iii-Dy2-O14	152,9 (2)
O3iii-Dy1-O4ii	143,05 (17)	O2-Dy2-O14	133,6 (2)
O4iii-Dy1-O4ii	115,7 (2)	O4-Dy2-O14	92,6 (2)
O4i-Dy1-O4ii	73,53 (11)	O10-Dy2-O14	70,5 (2)
O3i-Dy1-O2	121,65 (12)	O10iii-Dy2-O17	74,1 (2)
O3ii-Dy1-O2	121,65 (12)	O4iii-Dy2-O17	101,8 (3)
O3iii-Dy1-O2	121,65 (12)	O2-Dy2-O17	138,7 (2)
O4iii-Dy1-O2	57,83 (12)	O4-Dy2-O17	153,4 (2)
O4i-Dy1-O2	57,83 (12)	O10-Dy2-O17	118,1 (3)
O3i-Dy1-O3	116,7 (2)	O10iii-Dy2-O21	132,1 (2)
O3ii-Dy1-O3	74,02 (11)	O4iii-Dy2-O21	75,1 (2)
O3iii-Dy1-O3	74,02 (11)	O2-Dy2-O21	131,8 (3)

Données cristallographiques

O4iii-Dy1-O3	141,12 (17)	O4-Dy2-O21	79,9 (2)
O4i-Dy1-O3	143,05 (17)	O10-Dy2-O21	140,5 (2)
O3i-Dy1-O4	143,05 (17)	O14-Dy2-O17	75,3 (3)
O3ii-Dy1-O4	141,12 (17)	O14-Dy2-O21	78,2 (3)
O3iii-Dy1-O4	77,31 (17)	O17-Dy2-O21	74,5 (2)
O35iii-Dy3-O3iii	76,83 (18)	O3-Dy3-O28	152,2 (2)
O35iii-Dy3-O1	64,5 (2)	O24-Dy3-O28	74,3 (2)
O3iii-Dy3-O1	66,0 (2)	O35iii-Dy3-O31	118,4 (2)
O35iii-Dy3-O3	130,32 (19)	O3iii-Dy3-O31	157,2 (2)
O3iii-Dy3-O3	79,1 (2)	O1-Dy3-O31	134,6 (2)
O1-Dy3-O3	66,1 (2)	O3-Dy3-O31	99,7 (2)
O35iii-Dy3-O24	136,1 (2)	O24-Dy3-O31	79,7 (2)
O3iii-Dy3-O24	77,8 (2)	O35iii-Dy3-O35	86,8 (3)
O1-Dy3-O24	132,5 (3)	O3iii-Dy3-O35	130,17 (19)
O3-Dy3-O24	78,01 (19)	O1-Dy3-O35	64,4 (2)
O35iii-Dy3-O28	74,2 (2)	O3-Dy3-O35	76,71 (18)
O3iii-Dy3-O28	97,4 (2)	O24-Dy3-O35	136,4 (2)
O1-Dy3-O28	137,8 (2)	O28-Dy3-O31	72,9 (3)
Dy3i-O1-Dy3	167,8 (5)	Dy2ii-O2-Dy2iii	168,9 (5)
Dy3i-O1-Dy3iii	89,35 (5)	Dy2ii-O2-Dy2i	89,46 (5)
Dy3-O1-Dy3iii	89,35 (5)	Dy2iii-O2-Dy2i	89,46 (5)
Dy3i-O1-Dy3ii	89,35 (5)	Dy2ii-O2-Dy2	89,46 (5)
Dy3-O1-Dy3ii	89,35 (5)	Dy2iii-O2-Dy2	89,46 (5)
Dy3iii-O1-Dy3ii	167,8 (5)	Dy2i-O2-Dy2	168,9 (5)
Dy3-O35-Dy3ii	96,3 (2)	Dy2ii-O2-Dy1	84,4 (2)
		Dy2iii-O2-Dy1	84,4 (2)
Dy1-O4-Dy2ii	103,1 (2)	Dy1-O3-Dy3ii	102,75 (19)
Dy1-O4-Dy2	103,9 (2)	Dy1-O3-Dy3	102,82 (19)
Dy2ii-O4-Dy2	102,36 (19)	Dy2ii-O10-Dy2	95,8 (2)

ANNEXE 22

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[\text{Gd}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH}).x\text{H}_2\text{O}]$.

Gd1-O3i	2,481 (6)	Gd2-O10ii	2,448 (6)
Gd1-O3ii	2,481 (6)	Gd2-O4ii	2,373 (5)
Gd1-O3iii	2,481 (6)	Gd2-O2	2,5903 (12)
Gd1-O4ii	2,452 (6)	Gd2-O4	2,322 (5)
Gd1-O4i	2,452 (6)	Gd2-O10	2,435 (6)
Gd1-O4iii	2,452 (6)	Gd2-O14	2,385 (8)
Gd1-O2	2,992 (11)	Gd2-O17	2,304 (7)
Gd1-O3	2,481 (6)	Gd2-O21	2,368 (6)
Gd1-O4	2,452 (6)	Gd2-O10ii	2,448 (6)
Gd3-O35ii	2,440 (7)		
Gd3-O3ii	2,347 (5)		
Gd3-O1	2,6182 (13)		
Gd3-O3	2,343 (5)		
Gd3-O24	2,362 (6)		
Gd3-O28	2,350 (7)		
Gd3-O31	2,364 (7)		

Tableau 2 : angles (°) au sein du complexe $[\text{Gd}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH}).x\text{H}_2\text{O}]$

O3i-Gd1-O3ii	74,44 (12)	O10ii-Gd2-O4ii	76,6 (2)
O3i-Gd1-O3iii	74,44 (12)	O10ii-Gd2-O2	65,2 (2)
O3ii-Gd1-O3iii	117,6 (3)	O4ii-Gd2-O2	65,6 (2)
O3i-Gd1-O4ii	76,37 (19)	O10ii-Gd2-O4	131,0 (2)
O3ii-Gd1-O4ii	75,53 (18)	O4ii-Gd2-O4	77,9 (3)
O3iii-Gd1-O4ii	142,54 (18)	O2-Gd2-O4	66,3 (2)
O3i-Gd1-O4i	75,53 (18)	O10ii-Gd2-O10	88,3 (3)
O3ii-Gd1-O4i	141,22 (18)	O4ii-Gd2-O10	130,6 (2)
O3iii-Gd1-O4i	76,37 (19)	O2-Gd2-O10	65,4 (2)
O4ii-Gd1-O4i	74,00 (12)	O4-Gd2-O10	77,79 (19)
O3i-Gd1-O4iii	141,22 (18)	O10ii-Gd2-O14	126,6 (3)
O3ii-Gd1-O4iii	142,54 (18)	O4ii-Gd2-O14	153,3 (2)
O3iii-Gd1-O4iii	75,53 (18)	O2-Gd2-O14	132,5 (3)
O4ii-Gd1-O4iii	116,7 (3)	O4-Gd2-O14	91,9 (3)
O4i-Gd1-O4iii	74,00 (12)	O10-Gd2-O14	69,1 (3)
O3i-Gd1-O2	121,19 (13)	O10ii-Gd2-O17	74,6 (3)
O3ii-Gd1-O2	121,19 (13)	O4ii-Gd2-O17	101,9 (3)
O3iii-Gd1-O2	121,19 (13)	O2-Gd2-O17	139,6 (2)
O4ii-Gd1-O2	58,33 (13)	O4-Gd2-O17	152,1 (2)
O4i-Gd1-O2	58,33 (13)	O10-Gd2-O17	119,0 (3)
O3i-Gd1-O3	117,6 (3)	O10ii-Gd2-O21	132,4 (3)
O3ii-Gd1-O3	74,44 (12)	O4ii-Gd2-O21	75,6 (2)

Données cristallographiques

O3iii-Gd1-O3	74,44 (12)	O2-Gd2-O21	131,6 (3)
O4ii-Gd1-O3	141,22 (18)	O4-Gd2-O21	78,6 (2)
O4i-Gd1-O3	142,54 (18)	O10-Gd2-O21	138,6 (3)
O3i-Gd1-O4	142,54 (18)	O14-Gd2-O17	75,8 (4)
O3ii-Gd1-O4	76,37 (19)	O14-Gd2-O21	78,2 (3)
O3iii-Gd1-O4	141,22 (18)	O17-Gd2-O21	74,4 (3)
O35ii-Gd3-O3ii	76,8 (2)	O3-Gd3-O28	151,7 (2)
O35ii-Gd3-O1	64,3 (2)	O24-Gd3-O28	73,7 (3)
O3ii-Gd3-O1	66,5 (2)	O35ii-Gd3-O31	118,2 (3)
O35ii-Gd3-O3	130,6 (2)	O3ii-Gd3-O31	157,7 (2)
O3ii-Gd3-O3	79,6 (3)	O1-Gd3-O31	133,6 (2)
O1-Gd3-O3	66,6 (2)	O3-Gd3-O31	99,1 (3)
O35ii-Gd3-O24	135,7 (2)	O24-Gd3-O31	80,5 (2)
O3ii-Gd3-O24	77,5 (2)	O35ii-Gd3-O35	87,1 (3)
O1-Gd3-O24	132,9 (3)	O3ii-Gd3-O35	130,0 (2)
O3-Gd3-O24	78,2 (2)	O1-Gd3-O35	63,8 (2)
O35ii-Gd3-O28	74,5 (3)	O3-Gd3-O35	76,1 (2)
O3ii-Gd3-O28	97,2 (2)	O24-Gd3-O35	136,6 (2)
O1-Gd3-O28	138,0 (2)	O28-Gd3-O31	73,3 (3)
Gd3-O1-Gd3ii	89,27 (5)	Gd2i-O2-Gd2	168,9 (5)
Gd3-O1-Gd3i	167,1 (5)	Gd2i-O2-Gd2ii	89,47 (5)
Gd3ii-O1-Gd3i	89,27 (5)	Gd2-O2-Gd2ii	89,47 (5)
Gd3-O1-Gd3iii	89,27 (5)	Gd2i-O2-Gd2iii	89,47 (5)
Gd3ii-O1-Gd3iii	167,1 (5)	Gd2-O2-Gd2iii	89,47 (5)
Gd3i-O1-Gd3iii	89,27 (5)	Gd2ii-O2-Gd2iii	168,9 (5)
Gd3iii-O3-Gd3	103,3 (2)	Gd2i-O2-Gd1	84,5 (2)
Gd3-O35-Gd3iii	96,8 (2)	Gd2-O2-Gd1	84,5 (2)
Gd1-O4-Gd2iii	102,5 (2)	Gd1-O3-Gd3iii	102,2 (2)
Gd1-O4-Gd2	104,1 (2)	Gd1-O3-Gd3	102,3 (2)
Gd2iii-O4-Gd2	101,9 (2)	Gd2iii-O10-Gd2	96,6 (2)
Gd1-O4-Gd2iii	102,5 (2)	Gd2iii-O10-Gd2	96,6 (2)

ANNEXE 23

Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour les complexes $[Y_{9-x}Eu_x(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)_xH_2O]$

Dopage tenté	Y_8Eu_1	$Y_{6,4}Eu_{3,6}$	$Y_{4,5}Eu_{4,5}$
	88,9% Y / 11,1% Eu	60% Y - 40% Eu	50% Y / 50% Eu
Formule affinée	$C_{80}H_{122}Eu_{0,98}O_{42,5}Y_{8,02}$	$C_{80}H_{122}Eu_{2,92}O_{42,5}Y_{6,08}$	$C_{80}H_{122,5}Eu_{4,35}O_{43,5}Y_{4,64}$
Ration Y/Eu affiné	89,1% Y / 10,9% Eu	77,6% Y / 32,4% Eu	51,6% Y / 48,4% Eu
Masse molaire (g.mol⁻¹)	2625,8	2747,8	2853,9
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Tétragonal
Groupe d'espace	P4/n (N. 85)	P4/n (N. 85)	P4/n (N. 85)
Paramètres de maille	-	-	-
a (Å)	19,1041 (3)	19,2610 (6)	19,2299 (6)
c (Å)	15,5149 (4)	15,5773 (6)	15,4407 (6)
V (Å³)	5662,4 (2)	5779,0 (3)	5709,8 (3)
Z	2	2	2
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Couleur du cristal	Incolore	Incolore	Incolore
Forme du cristal	Cubique	Cubique	Cubique
Dimensions du cristal	0,02*0,02*0,02	0,47*0,49*0,55	0,10*0,11*0,12
Nb de réflexions	5579	6886	6867
R_{int}	0,036	18,4	0,093
Température (K)	290	290	290
Densité (g.cm⁻³)	1,540	1,579	1,662
μ (mm⁻¹)	4,668	4,647	4,760
R / R_w [I/σ(I)>3]	0,1233 / 0,1204	0,0668 / 0,0750	0,0414 / 0,0584
S	1,08	1,13	1,20
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e⁻.Å⁻³)	3,32 / -3,09	3,18 / -3,82	0,66 / -0,75
Réfl.s utilisées pour l'aff.	3535	3089	3168
Nbre de param.s affinés /	288 / 13	299 / 7	325 / 0
Correction d'absorption	-	analytique	analytique

ANNEXE 24

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[Y_8Eu_1(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$.

Y1-O53i	2,452 (8)	Y2-O45i	2,403 (9)
Y1-O53ii	2,452 (8)	Y2-O53i	2,312 (8)
Y1-O53iii	2,452 (8)	Y2-O31	2,274 (10)
Y1-O51	2,960 (16)	Y2-O35	2,310 (9)
Y1-O52	2,949 (18)	Y2-O41	2,314 (11)
Y1-O53	2,452 (8)	Y2-O45	2,449 (9)
Y1-O54	2,415 (9)	Y2-O52	2,5673 (19)
Eu1-O53i	2,452 (8)	Y2-O53	2,290 (8)
Eu1-O53ii	2,452 (8)	Eu2-O45i	2,403 (9)
Eu1-O53iii	2,452 (8)	Eu2-O53i	2,312 (8)
Eu1-O53	2,452 (8)	Eu2-O31	2,274 (10)
Eu1-O54	2,415 (9)	Eu2-O35	2,310 (9)
Y3-O25i	2,426 (9)		
Y3-O54ii	2,327 (8)		
Y3-O54iii	2,288 (9)		
Y3-O11	2,266 (12)		
Y3-O15	2,314 (9)		
Y3-O21	2,343 (14)		
Y3-O25	2,414 (9)		
Y3-O51	2,5410 (16)		
Eu3-O25i	2,426 (9)		
Eu3-O54ii	2,327 (8)		
Eu3-O54iii	2,288 (9)		
Eu3-O11	2,266 (12)		
Eu3-O15	2,314 (9)		
Eu3-O21	2,343 (14)		
Eu3-O25	2,414 (9)		
Eu3-O51	2,5410 (16)		

Tableau 2 : Principaux angles (°) au sein du complexe $[Y_8Eu_1(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$.

O53i-Y1-O53ii	116,6 (4)	Eu3-O11-C12	129,2 (13)
O53i-Y1-O53iii	73,95 (18)	O11-C12-C13	124,6 (18)
O53ii-Y1-O53iii	73,95 (18)	O11-C12-C17	114,5 (19)
O53i-Y1-O51	121,72 (19)	C13-C12-C17	119,8 (20)
O53ii-Y1-O51	121,72 (19)	C12-C13-C14	126 (2)
O53iii-Y1-O51	121,72 (19)	C13-C14-O15	122,0 (16)
O53i-Y1-O52	58,28 (19)	C13-C14-C16	118,1 (16)
O53ii-Y1-O52	58,28 (19)	O15-C14-C16	119,3 (13)
O53iii-Y1-O52	58,28 (19)	C14-O15-Y3	135,5 (9)
O51-Y1-O52	179,996	C14-O15-Eu3	135,5 (9)

Données cristallographiques

O53i-Y1-O53	73,95 (18)	Y3-O21-C22	137,9 (13)
O53ii-Y1-O53	73,95 (18)	Eu3-O21-C22	137,9 (13)
O53iii-Y1-O53	116,6 (4)	O21-C22-C23	125,1 (17)
O51-Y1-O53	121,72 (19)	O21-C22-C26	120 (2)
O52-Y1-O53	58,28 (19)	C23-C22-C26	115 (2)
O53i-Y1-O54	141,6 (3)	C22-C23-C24	118,5 (19)
O53ii-Y1-O54	76,8 (3)	C23-C24-O25	127,8 (18)
O53iii-Y1-O54	76,2 (3)	C23-C24-C27	112 (2)
O51-Y1-O54	58,19 (19)	O25-C24-C27	120,0 (19)
O52-Y1-O54	121,81 (19)	Y3ii-O25-Y3	95,3 (3)
O53-Y1-O54	142,5 (3)	Y3ii-O25-C24	124,9 (10)
O53i-Eu1-O53ii	116,6 (4)	Y3-O25-C24	132,4 (10)
O53i-Eu1-O53iii	73,95 (18)	Y3-O25-Eu3ii	95,3 (3)
O53ii-Eu1-O53iii	73,95 (18)	C24-O25-Eu3ii	124,9 (10)
O53i-Eu1-O53	73,95 (18)	Y3ii-O25-Eu3	95,3 (3)
O53ii-Eu1-O53	73,95 (18)	C24-O25-Eu3	132,4 (10)
O53iii-Eu1-O53	116,6 (4)	Eu3ii-O25-Eu3	95,3 (3)
O53i-Eu1-O54	141,6 (3)	Y2-O31-C32	126,7 (13)
O53ii-Eu1-O54	76,8 (3)	Eu2-O31-C32	126,7 (13)
O53iii-Eu1-O54	76,2 (3)	O31-C32-C33	128 (2)
O53-Eu1-O54	142,5 (3)	O31-C32-C36	117 (2)
O45i-Y2-O53i	77,0 (3)	C33-C32-C36	115 (2)
O45i-Y2-O31	73,3 (4)	C32-C33-C34	124 (2)
O53i-Y2-O31	98,4 (4)	C33-C34-O35	122,7 (15)
O45i-Y2-O35	135,8 (3)	C33-C34-C37	116,4 (16)
O53i-Y2-O35	77,5 (3)	O35-C34-C37	119,5 (15)
O31-Y2-O35	75,5 (4)	C34-O35-Y2	133,9 (9)
O45i-Y2-O41	120,0 (4)	C34-O35-Eu2	133,9 (9)
O53i-Y2-O41	156,6 (4)	Y2-O41-C42	131,6 (12)
O31-Y2-O41	73,8 (4)	Eu2-O41-C42	131,6 (12)
O35-Y2-O41	79,1 (4)	O41-C42-C43	124,0 (18)
O45i-Y2-O45	86,7 (4)	O41-C42-C46	111,7 (20)
O53i-Y2-O45	130,1 (3)	C43-C42-C46	124,1 (19)
O31-Y2-O45	121,6 (4)	C42-C43-C44	124,8 (17)
O35-Y2-O45	136,8 (3)	C43-C44-O45	127,3 (16)
O41-Y2-O45	70,4 (4)	C43-C44-C47	121,4 (17)
O45i-Y2-O52	65,0 (3)	O45-C44-C47	111,1 (15)
O53i-Y2-O52	66,0 (3)	Y2-O45-C44	127,3 (9)
O31-Y2-O52	137,6 (4)	Y2-O45-Y2ii	96,2 (3)
O35-Y2-O52	132,1 (4)	C44-O45-Y2ii	131,3 (9)
O41-Y2-O52	134,2 (4)	C44-O45-Eu2	127,3 (9)
O45i-Y2-O53	131,0 (3)	Y2ii-O45-Eu2	96,2 (3)
O53i-Y2-O53	79,7 (4)	Y2-O45-Eu2ii	96,2 (3)
O31-Y2-O53	153,1 (4)	C44-O45-Eu2ii	131,3 (9)
O35-Y2-O53	77,9 (3)	Eu2-O45-Eu2ii	96,2 (3)
O41-Y2-O53	97,2 (4)	Y3iii-O51-Y3	168,6 (7)
O45-Y2-O52	64,3 (3)	Y3iii-O51-Y3i	89,44 (7)
O45-Y2-O53	76,4 (3)	Y3-O51-Y3i	89,44 (7)
O52-Y2-O53	66,3 (3)	Y3iii-O51-Y3ii	89,44 (7)

O45i-Eu2-O53i	77,0 (3)	Y3-O51-Y3ii	89,44 (7)
O45i-Eu2-O31	73,3 (4)	Y3i-O51-Y3ii	168,6 (7)
O53i-Eu2-O31	98,4 (4)	Y3iii-O51-Eu3	168,6 (7)
O45i-Eu2-O35	135,8 (3)	Y3i-O51-Eu3	89,44 (7)
O53i-Eu2-O35	77,5 (3)	Y3ii-O51-Eu3	89,44 (7)
O31-Eu2-O35	75,5 (4)	Y3-O51-Eu3iii	168,6 (7)
O45i-Eu2-O41	120,0 (4)	Y3i-O51-Eu3iii	89,44 (7)
O53i-Eu2-O41	156,6 (4)	Y3ii-O51-Eu3iii	89,44 (7)
O31-Eu2-O41	73,8 (4)	Eu3-O51-Eu3iii	168,6 (7)
O35-Eu2-O41	79,1 (4)	Y3iii-O51-Eu3ii	89,44 (7)
O45i-Eu2-O45	86,7 (4)	Y3-O51-Eu3ii	89,44 (7)
O53i-Eu2-O45	130,1 (3)	Y3i-O51-Eu3ii	168,6 (7)
O31-Eu2-O45	121,6 (4)	Eu3-O51-Eu3ii	89,44 (7)
O35-Eu2-O45	136,8 (3)	Y3iii-O51-Eu3i	89,44 (7)
O41-Eu2-O45	70,4 (4)	Y3-O51-Eu3i	89,44 (7)
O45i-Eu2-O52	65,0 (3)	Y3ii-O51-Eu3i	168,6 (7)
O53i-Eu2-O52	66,0 (3)	Eu3-O51-Eu3i	89,44 (7)
O31-Eu2-O52	137,6 (4)	Y3iii-O51-Y1	84,3 (4)
O35-Eu2-O52	132,1 (4)	Y3-O51-Y1	84,3 (4)
O41-Eu2-O52	134,2 (4)	Y3i-O51-Y1	84,3 (4)
O45i-Eu2-O53	131,0 (3)	Y3ii-O51-Y1	84,3 (4)
O53i-Eu2-O53	79,7 (4)	Eu3-O51-Y1	84,3 (4)
O31-Eu2-O53	153,1 (4)	Eu3iii-O51-Eu3ii	89,44 (7)
O35-Eu2-O53	77,9 (3)	Eu3iii-O51-Eu3i	89,44 (7)
O41-Eu2-O53	97,2 (4)	Eu3ii-O51-Eu3i	168,6 (7)
O45-Eu2-O52	64,3 (3)	Eu3iii-O51-Y1	84,3 (4)
O45-Eu2-O53	76,4 (3)	Eu3ii-O51-Y1	84,3 (4)
O52-Eu2-O53	66,3 (3)	Eu3i-O51-Y1	84,3 (4)
O25i-Y3-O54ii	77,6 (3)	Y2i-O52-Y2iii	89,40 (8)
O25i-Y3-O54iii	131,3 (3)	Y2i-O52-Y2	89,40 (8)
O54ii-Y3-O54iii	77,9 (4)	Y2iii-O52-Y2	168,3 (8)
O25i-Y3-O11	73,7 (5)	Y2i-O52-Y2ii	168,3 (8)
O54ii-Y3-O11	101,5 (6)	Y2iii-O52-Y2ii	89,40 (8)
O54iii-Y3-O11	152,7 (4)	Y2-O52-Y2ii	89,40 (8)
O25i-Y3-O15	134,0 (3)	Y2i-O52-Eu2	89,40 (8)
O54ii-Y3-O15	76,4 (3)	Y2iii-O52-Eu2	168,3 (8)
O54iii-Y3-O15	78,3 (3)	Y2ii-O52-Eu2	89,40 (8)
O11-Y3-O15	75,1 (4)	Y2i-O52-Eu2ii	168,3 (8)
O25i-Y3-O21	125,1 (4)	Y2iii-O52-Eu2ii	89,40 (8)
O54ii-Y3-O21	153,5 (4)	Y2-O52-Eu2ii	89,40 (8)
O54iii-Y3-O21	92,5 (5)	Eu2-O52-Eu2ii	89,40 (8)
O11-Y3-O21	75,9 (8)	Y2iii-O52-Eu2i	89,40 (8)
O15-Y3-O21	77,5 (4)	Y2-O52-Eu2i	89,40 (8)
O25i-Y3-O25	86,9 (4)	Y2ii-O52-Eu2i	168,3 (8)
O54ii-Y3-O25	131,1 (3)	Eu2-O52-Eu2i	89,40 (8)
O54iii-Y3-O25	78,6 (3)	Y2i-O52-Eu2iii	89,40 (8)
O11-Y3-O25	118,3 (5)	Y2-O52-Eu2iii	168,3 (8)
O15-Y3-O25	138,1 (4)	Y2ii-O52-Eu2iii	89,40 (8)
O25i-Y3-O51	65,2 (3)	Eu2-O52-Eu2iii	168,3 (8)

Données cristallographiques

O54ii-Y3-O51	66,0 (3)	Y2i-O52-Y1	84,1 (4)
O54iii-Y3-O51	66,5 (3)	Y2iii-O52-Y1	84,1 (4)
O11-Y3-O51	138,7 (5)	Y2-O52-Y1	84,1 (4)
O15-Y3-O51	132,4 (4)	Y2ii-O52-Y1	84,1 (4)
O21-Y3-O25	69,2 (5)	Eu2-O52-Y1	84,1 (4)
O21-Y3-O51	132,7 (5)	Eu2ii-O52-Eu2i	168,3 (8)
O25-Y3-O51	65,4 (3)	Eu2ii-O52-Eu2iii	89,40 (8)
O25i-Eu3-O54ii	77,6 (3)	Eu2i-O52-Eu2iii	89,40 (8)
O25i-Eu3-O54iii	131,3 (3)	Eu2ii-O52-Y1	84,1 (4)
O54ii-Eu3-O54iii	77,9 (4)	Eu2i-O52-Y1	84,1 (4)
O25i-Eu3-O11	73,7 (5)	Eu2iii-O52-Y1	84,1 (4)
O54ii-Eu3-O11	101,5 (6)	Y1-O53-Y2ii	102,1 (3)
O54iii-Eu3-O11	152,7 (4)	Y1-O53-Y2	102,8 (3)
O25i-Eu3-O15	134,0 (3)	Y2ii-O53-Y2	103,4 (3)
O54ii-Eu3-O15	76,4 (3)	Y2ii-O53-Eu1	102,1 (3)
O54iii-Eu3-O15	78,3 (3)	Y2-O53-Eu1	102,8 (3)
O11-Eu3-O15	75,1 (4)	Y1-O53-Eu2ii	102,1 (3)
O25i-Eu3-O21	125,1 (4)	Y2-O53-Eu2ii	103,4 (3)
O54ii-Eu3-O21	153,5 (4)	Eu1-O53-Eu2ii	102,1 (3)
O54iii-Eu3-O21	92,5 (5)	Y1-O53-Eu2	102,8 (3)
O11-Eu3-O21	75,9 (8)	Y2ii-O53-Eu2	103,4 (3)
O15-Eu3-O21	77,5 (4)	Eu1-O53-Eu2	102,8 (3)
O25i-Eu3-O25	86,9 (4)	Eu2ii-O53-Eu2	103,4 (3)
O54ii-Eu3-O25	131,1 (3)	Y1-O54-Y3i	102,7 (3)
O54iii-Eu3-O25	78,6 (3)	Y1-O54-Y3iii	103,9 (3)
O11-Eu3-O25	118,3 (5)	Y3i-O54-Y3iii	101,6 (3)
O15-Eu3-O25	138,1 (4)	Y3i-O54-Eu1	102,7 (3)
O25i-Eu3-O51	65,2 (3)	Y3iii-O54-Eu1	103,9 (3)
O54ii-Eu3-O51	66,0 (3)	Y1-O54-Eu3i	102,7 (3)
O54iii-Eu3-O51	66,5 (3)	Y3iii-O54-Eu3i	101,6 (3)
O11-Eu3-O51	138,7 (5)	Eu1-O54-Eu3i	102,7 (3)
O15-Eu3-O51	132,4 (4)	Y1-O54-Eu3iii	103,9 (3)
O21-Eu3-O25	69,2 (5)	Y3i-O54-Eu3iii	101,6 (3)
O21-Eu3-O51	132,7 (5)	Eu1-O54-Eu3iii	103,9 (3)
O25-Eu3-O51	65,4 (3)	Eu3i-O54-Eu3iii	101,6 (3)

ANNEXE 25

Tableau 1 : longueurs de liaisons (Å) au sein du complexe $[Y_{4,5}Eu_{4,5}(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$.

Eu1-O2	2,990 (15)	Eu3-O38i	2,289 (11)
Eu1-O3	2,450 (7)	Eu3-O4i	2,281 (14)
Eu1-O4	2,446 (7)	Eu3-O2	2,489 (12)
		Eu3-O4	2,367 (14)
Eu2-O11i	2,532 (11)	Eu3-O25	2,431 (14)
Eu2-O3i	2,455 (11)	Eu3-O31	2,263 (16)
Eu2-O1	2,664 (9)	Eu3-O32	2,449 (13)
Eu2-O3	2,280 (13)	Eu3-O38	2,426 (16)
Eu2-O11	2,347 (12)	Y3-O38i	2,610 (12)
Eu2-O17	2,202 (12)	Y3-O4i	2,446 (16)
Eu2-O18	2,357 (13)	Y3-O2	2,687 (14)
Eu2-O24	2,322 (14)	Y3-O4	2,219 (17)
Y2-O11i	2,261 (14)	Y3-O25	2,235 (17)
Y2-O3i	2,184 (14)	Y3-O31	2,299 (19)
Y2-O1	2,533 (13)	Y3-O32	2,184 (15)
Y2-O3	2,414 (15)	Y3-O38	2,410 (19)
Y2-O11	2,538 (15)		
Y2-O17	2,491 (13)		
Y2-O18	2,269 (16)		
Y2-O24	2,399 (17)		

Tableau 2 : principaux angles (°) au sein du complexe $[Y_{4,5}Eu_{4,5}(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH).xH_2O]$.

O2-Eu1-O3	121,85 (18)	Y2iii-O1-Eu2iii	7,1 (3)
O2-Eu1-O4	57,66 (17)	Eu2-O1-Eu2iii	89,29 (9)
O3-Eu1-O4	77,6 (2)	Y2ii-O1-Eu2i	96,3 (3)
O11i-Eu2-O3i	71,3 (3)	Y2-O1-Eu2i	82,1 (3)
O11i-Eu2-O1	62,9 (3)	Y2i-O1-Eu2i	7,1 (3)
O3i-Eu2-O1	63,7 (3)	Y2iii-O1-Eu2i	164,9 (6)
O11i-Eu2-O3	127,5 (4)	Eu2-O1-Eu2i	89,29 (9)
O3i-Eu2-O3	76,8 (4)	Eu2ii-O1-Eu2iii	89,29 (9)
O1-Eu2-O3	65,9 (4)	Eu2ii-O1-Eu2i	89,29 (9)
O11i-Eu2-O11	90,6 (5)	Eu2iii-O1-Eu2i	167,2 (8)
O3i-Eu2-O11	128,5 (5)	Y3i-O2-Y3iii	166,2 (9)
O1-Eu2-O11	65,2 (4)	Y3i-O2-Y3ii	89,17 (11)
O3-Eu2-O11	77,9 (4)	Y3iii-O2-Y3ii	89,17 (11)
O11i-Eu2-O17	118,3 (6)	Y3i-O2-Y3	89,17 (11)
O3i-Eu2-O17	157,0 (6)	Y3iii-O2-Y3	89,17 (11)
O1-Eu2-O17	139,0 (5)	Y3ii-O2-Y3	166,2 (9)
O3-Eu2-O17	107,3 (4)	Y3i-O2-Eu1	83,1 (5)
O11-Eu2-O17	73,9 (4)	Y3iii-O2-Eu1	83,1 (5)
O11i-Eu2-O18	70,5 (4)	Y3ii-O2-Eu1	83,1 (5)

Données cristallographiques

O3i-Eu2-O18	91,1 (4)	Y3-O2-Eu1	83,1 (5)
O1-Eu2-O18	131,9 (4)	Y3i-O2-Eu3	84,0 (5)
O3-Eu2-O18	150,9 (6)	Y3iii-O2-Eu3	94,9 (5)
O11-Eu2-O18	128,5 (6)	Y3ii-O2-Eu3	167,5 (6)
O11i-Eu2-O24	129,3 (4)	Y3-O2-Eu3	6,0 (5)
O3i-Eu2-O24	75,6 (4)	Eu1-O2-Eu3	85,6 (4)
O1-Eu2-O24	130,4 (6)	Y3i-O2-Eu3ii	94,9 (5)
O3-Eu2-O24	78,6 (4)	Y3iii-O2-Eu3ii	84,0 (5)
O11-Eu2-O24	140,0 (4)	Y3ii-O2-Eu3ii	6,0 (5)
O17-Eu2-O18	74,4 (4)	Y3-O2-Eu3ii	167,5 (6)
O17-Eu2-O24	82,9 (4)	Eu1-O2-Eu3ii	85,6 (4)
O18-Eu2-O24	72,8 (4)	Y3i-O2-Eu3iii	167,5 (6)
O11i-Y2-O3i	81,7 (4)	Y3iii-O2-Eu3iii	6,0 (5)
O11i-Y2-O1	68,6 (4)	Y3ii-O2-Eu3iii	94,9 (5)
O3i-Y2-O1	69,6 (4)	Y3-O2-Eu3iii	84,0 (5)
O11i-Y2-O3	134,8 (6)	Eu1-O2-Eu3iii	85,6 (4)
O3i-Y2-O3	79,4 (6)	Y3i-O2-Eu3i	6,0 (5)
O1-Y2-O3	66,3 (4)	Y3iii-O2-Eu3i	167,5 (6)
O11i-Y2-O11	92,5 (7)	Y3ii-O2-Eu3i	84,0 (5)
O3i-Y2-O11	132,7 (6)	Y3-O2-Eu3i	94,9 (5)
O1-Y2-O11	64,7 (4)	Eu1-O2-Eu3i	85,6 (4)
O3-Y2-O11	71,9 (4)	Eu3-O2-Eu3ii	171,2 (9)
O11i-Y2-O17	117,7 (7)	Eu3-O2-Eu3iii	89,67 (7)
O3i-Y2-O17	154,9 (8)	Eu3ii-O2-Eu3iii	89,67 (7)
O1-Y2-O17	130,4 (6)	Eu3-O2-Eu3i	89,67 (7)
O3-Y2-O17	94,8 (4)	Eu3ii-O2-Eu3i	89,67 (7)
O11-Y2-O17	65,9 (4)	Eu3iii-O2-Eu3i	171,2 (9)
O11i-Y2-O18	77,2 (5)	Y2-O3-Eu2iii	105,3 (3)
O3i-Y2-O18	101,0 (5)	Y2-O3-Eu1	99,1 (3)
O1-Y2-O18	145,4 (6)	Eu2iii-O3-Eu1	101,5 (3)
O3-Y2-O18	146,8 (7)	Y2-O3-Y2iii	101,2 (8)
O11-Y2-O18	123,5 (7)	Eu2iii-O3-Y2iii	5,4 (5)
O11i-Y2-O24	140,6 (6)	Eu1-O3-Y2iii	105,9 (4)
O3i-Y2-O24	79,4 (6)	Y2-O3-Eu2	7,9 (3)
O1-Y2-O24	133,3 (8)	Eu2iii-O3-Eu2	104,4 (6)
O3-Y2-O24	74,5 (5)	Eu1-O3-Eu2	106,9 (3)
O11-Y2-O24	125,4 (4)	Y2iii-O3-Eu2	99,8 (3)
O17-Y2-O18	70,7 (5)	Y3iii-O4-Eu1	100,9 (5)
O17-Y2-O24	75,6 (4)	Y3iii-O4-Y3	107,8 (7)
O18-Y2-O24	73,0 (5)	Eu1-O4-Y3	107,8 (4)
O38i-Eu3-O4i	80,7 (4)	Y3iii-O4-Eu3	104,9 (3)
O38i-Eu3-O2	67,8 (4)	Eu1-O4-Eu3	102,0 (4)
O4i-Eu3-O2	67,7 (4)	Y3-O4-Eu3	7,5 (5)
O38i-Eu3-O4	134,0 (6)	Y3iii-O4-Eu3iii	7,1 (5)
O4i-Eu3-O4	77,9 (5)	Eu1-O4-Eu3iii	104,6 (4)
O2-Eu3-O4	66,5 (5)	Y3-O4-Eu3iii	100,8 (4)
O38i-Eu3-O25	135,1 (6)	Eu3-O4-Eu3iii	98,1 (6)
O4i-Eu3-O25	74,6 (5)	Y2-O11-Eu2iii	99,6 (3)
O2-Eu3-O25	131,1 (7)	Y2-O11-Y2iii	95,4 (7)

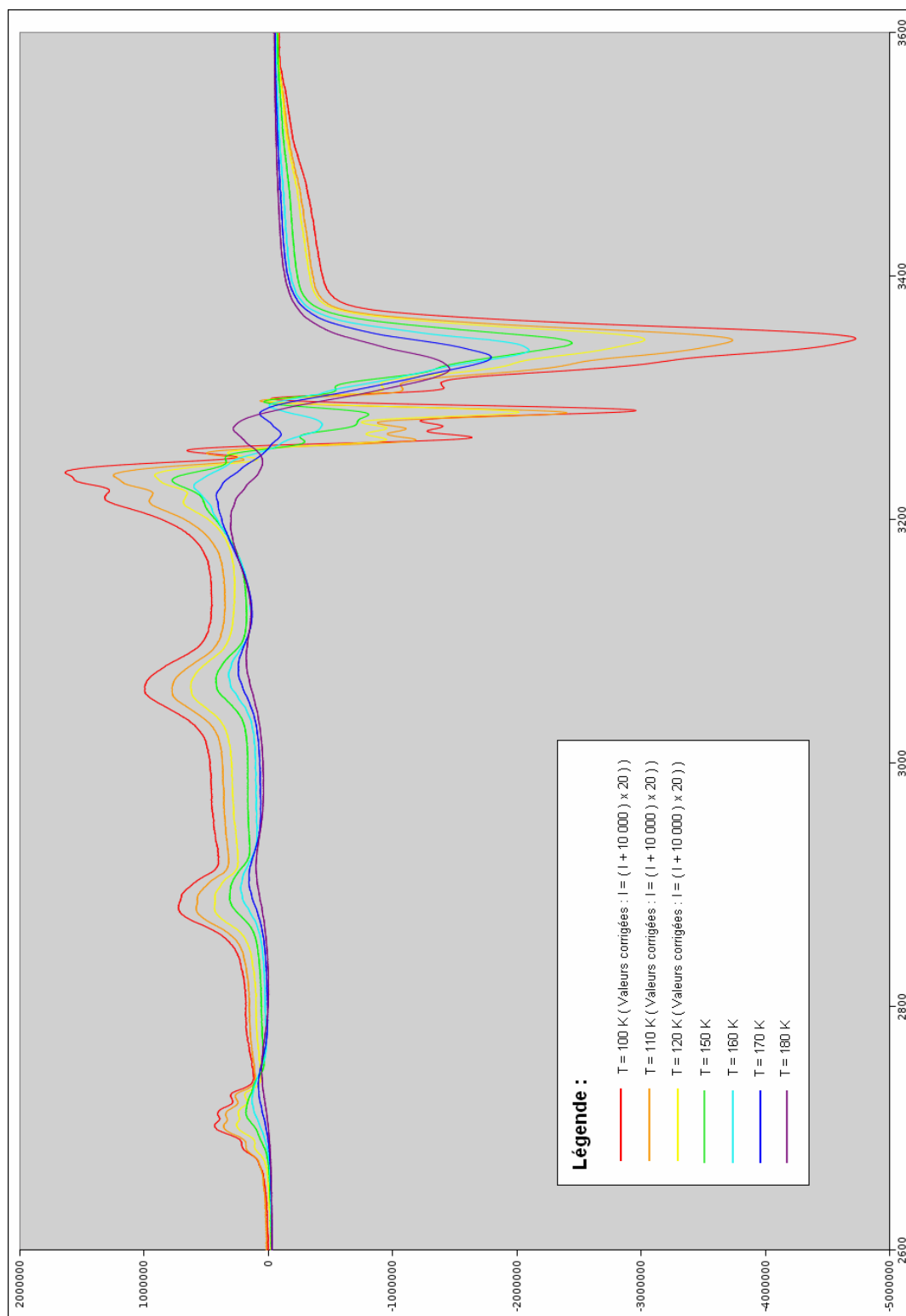
O4-Eu3-O25	76,2 (4)	Eu2iii-O11-Y2iii	5,3 (5)
O38i-Eu3-O31	77,3 (5)	Y2-O11-Eu2	6,9 (4)
O4i-Eu3-O31	102,6 (6)	Eu2iii-O11-Eu2	100,2 (5)
O2-Eu3-O31	144,8 (5)	Y2iii-O11-Eu2	95,6 (3)
O4-Eu3-O31	147,1 (5)	Y2-O11-C12	132,8 (8)
O25-Eu3-O31	72,4 (5)	Eu2iii-O11-C12	126,3 (8)
O38i-Eu3-O32	126,9 (6)	Y2iii-O11-C12	129,5 (8)
O4i-Eu3-O32	148,7 (6)	Eu2-O11-C12	130,3 (8)
O2-Eu3-O32	131,8 (6)	O11-C12-C13	117,7 (12)
O4-Eu3-O32	88,6 (4)	O11-C12-C14	122,2 (12)
O25-Eu3-O32	74,8 (4)	C13-C12-C14	120,1 (12)
O38i-Eu3-O38	89,7 (5)	C12-C14-C15	124,2 (12)
O4i-Eu3-O38	132,8 (6)	C14-C15-C16	116,9 (14)
O2-Eu3-O38	65,8 (4)	C14-C15-O17	125,4 (13)
O4-Eu3-O38	76,3 (5)	C16-C15-O17	117,7 (14)
O25-Eu3-O38	134,2 (5)	Y2-O17-C15	132,3 (10)
O31-Eu3-O32	74,0 (5)	Y2-O17-Eu2	4,8 (5)
O31-Eu3-O38	120,2 (6)	C15-O17-Eu2	133,1 (10)
O32-Eu3-O38	68,6 (4)	Y2-O18-Eu2	8,4 (3)
O38i-Y3-O4i	71,6 (3)	Y2-O18-C19	135,7 (9)
O38i-Y3-O2	60,5 (4)	Eu2-O18-C19	129,5 (9)
O4i-Y3-O2	62,3 (4)	O18-C19-C20	118,1 (13)
O38i-Y3-O4	125,0 (6)	O18-C19-C21	124,2 (12)
O4i-Y3-O4	77,4 (6)	C20-C19-C21	117,6 (13)
O2-Y3-O4	65,0 (5)	C19-C21-C22	124,9 (13)
O38i-Y3-O25	128,3 (7)	C21-C22-C23	118,9 (13)
O4i-Y3-O25	75,1 (6)	C21-C22-O24	125,0 (13)
O2-Y3-O25	130,8 (8)	C23-C22-O24	116,1 (12)
O4-Y3-O25	83,3 (5)	Y2-O24-C22	132,9 (9)
O38i-Y3-O31	70,4 (4)	Y2-O24-Eu2	8,3 (3)
O4i-Y3-O31	96,7 (6)	C22-O24-Eu2	132,9 (8)
O2-Y3-O31	130,5 (5)	Y3-O25-Eu3	6,7 (5)
O4-Y3-O31	158,8 (8)	Y3-O25-C26	134,8 (9)
O25-Y3-O31	75,5 (6)	Eu3-O25-C26	134,2 (9)
O38i-Y3-O32	124,1 (7)	O25-C26-C27	117,9 (11)
O4i-Y3-O32	159,3 (8)	O25-C26-C28	124,1 (13)
O2-Y3-O32	135,3 (8)	C27-C26-C28	117,9 (12)
O4-Y3-O32	99,6 (5)	C26-C28-C29	124,5 (13)
O25-Y3-O32	84,2 (5)	C28-C29-C30	120,1 (14)
O38i-Y3-O38	82,9 (5)	C28-C29-O31	124,4 (13)
O4i-Y3-O38	125,3 (7)	C30-C29-O31	115,4 (14)
O2-Y3-O38	62,9 (5)	C29-O31-Y3	130,9 (9)
O4-Y3-O38	79,4 (6)	C29-O31-Eu3	138,2 (9)
O25-Y3-O38	148,7 (5)	Y3-O31-Eu3	8,4 (4)
O31-Y3-O32	78,6 (6)	Eu3-O32-Y3	5,1 (6)
O31-Y3-O38	119,4 (7)	Eu3-O32-C33	133,8 (10)
O32-Y3-O38	73,3 (6)	Y3-O32-C33	137,8 (10)
Y2ii-O1-Y2	166,1 (10)	O32-C33-C34	117,5 (14)
Y2ii-O1-Y2i	89,16 (12)	O32-C33-C35	124,5 (13)

Données cristallographiques

Y2-O1-Y2i	89,16 (12)	C34-C33-C35	117,8 (14)
Y2ii-O1-Y2iii	89,16 (12)	C33-C35-C36	125,4 (13)
Y2-O1-Y2iii	89,16 (12)	C35-C36-C37	123,0 (13)
Y2i-O1-Y2iii	166,1 (10)	C35-C36-O38	122,2 (13)
Y2ii-O1-Eu2	164,9 (6)	C37-C36-O38	114,8 (12)
Y2-O1-Eu2	7,1 (3)	Y3iii-O38-C36	123,9 (9)
Y2i-O1-Eu2	96,3 (3)	Y3iii-O38-Y3	97,3 (7)
Y2iii-O1-Eu2	82,1 (3)	C36-O38-Y3	128,9 (9)
Y2ii-O1-Eu2ii	7,1 (3)	Y3iii-O38-Eu3	98,4 (3)
Y2-O1-Eu2ii	164,9 (6)	C36-O38-Eu3	132,0 (9)
Y2i-O1-Eu2ii	82,1 (3)	Y3-O38-Eu3	7,9 (3)
Y2iii-O1-Eu2ii	96,3 (3)	Y3iii-O38-Eu3iii	2,3 (6)
Eu2-O1-Eu2ii	167,2 (8)	C36-O38-Eu3iii	126,0 (9)
Y2ii-O1-Eu2iii	82,1 (3)	Y3-O38-Eu3iii	95,1 (3)
Y2-O1-Eu2iii	96,3 (3)	Eu3-O38-Eu3iii	96,2 (7)
Y2i-O1-Eu2iii	164,9 (6)		

ANNEXE 26

Figure 1 : Spectre RPE du complexe 1 entre 100 K et 180 K



Publications

A dinuclear cobalt(II) complex of calix[8]arenes exhibiting strong magnetic anisotropy†‡

Sarah Petit,^a Guillaume Pilet,^a Dominique Luneau,^{*a} Liviu F. Chibotaru^b and Liviu Ungur^b

Received 13th June 2007, Accepted 1st August 2007

First published as an Advance Article on the web 15th August 2007

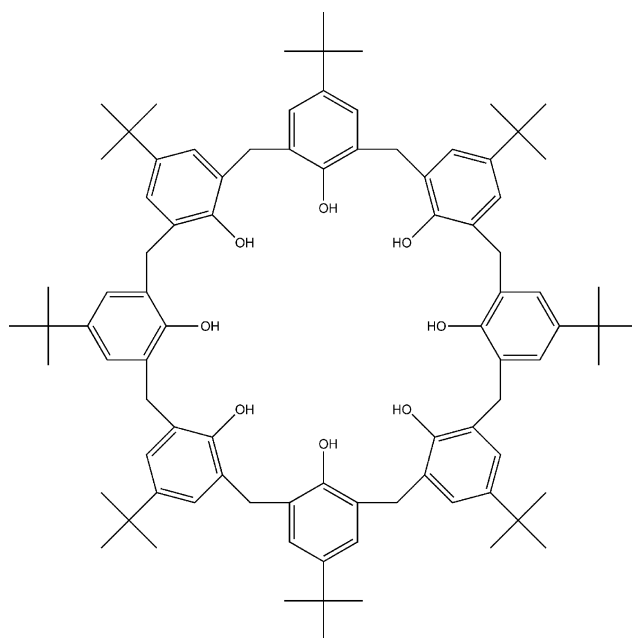
DOI: 10.1039/b708926k

The solvothermal reaction of cobalt(II) acetate with *p*-tert-butylcalix[8]arene (calix) and triethylamine affords the compound $(\text{Et}_3\text{NH})_2 [\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$ ($1 \cdot 2\text{Et}_3\text{NH}$) that shows a hydrogen bond bridged dinuclear complex $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]^{2-}$ (**1**) with cobalt(II) ions in a tetrahedral geometry. The compound crystallises in the monoclinic, space group $P2_1/n$ with cell parameters $a = 14.89(1) \text{ \AA}$, $b = 20.90(2) \text{ \AA}$, $c = 30.87(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.57(7)^\circ$, $V = 9376(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. The magnetic studies together with *ab initio* calculations are evidence of an important role of the geometry of the second coordination sphere of carbon and hydrogen atoms around the CoO_4 core in quantifying the zero field splitting on cobalt sites. This results in strong magnetic anisotropies with a negative axial component on the cobalt fragments.

Introduction

We are interested in polynuclear complexes¹ with high magnetic spin and anisotropy that may exhibit single-molecule magnets (SMMs) behavior.^{2–5} From the chemical point of view this is not an easy task as one requirement is the synthesis of high nuclearity complexes well isolated from each other. The general approach is to use multidentate and bulky ligands that favour the metal aggregation then keeping the resulting clusters aside from each other by lying at the periphery.⁶ To this purpose, calixarenes⁷ look particularly attractive. Indeed they are bulky and sizeable macrocycles equipped with phenol oxygen atoms that are available for coordination and shaping clusters.^{8–10} Since their first synthesis and structural characterisation¹¹ metallocalixarene complexes with direct coordination of the phenoxo oxygen are still relatively few comparatively with the large extent of calixarene chemistry. However their number is increasing and covers the entire periodic table^{8,9} with examples of complexes with $3d^{11,12}$, $4d^{13,14}$, $5d^{15,16}$, $4f^{17,18}$ and $5f^{19–21}$ transition metal ions and different calixarene sizes.

With this in mind we recently reported on the synthesis, crystal structure and magnetism of a series of manganese(II) and iron(II) thiacalixarene complexes.^{22,23} Following this work we now report on a dinuclear cobalt(II) complex with *p*-tert-butylcalix[8]arene (Scheme 1) for which some complexes have been previously reported.^{19,21} The reason for choosing cobalt(II) lies in its well known Ising type behaviour.²⁴ Indeed, this makes it a good candidate to instill anisotropy and several cobalt(II) polynuclear complexes have been reported that show SMMs properties.^{25–29}



Scheme 1

Results and discussion

The compound ($1 \cdot 2\text{Et}_3\text{NH}$) was obtained in the form of blue single crystals by solvothermal synthesis in methanol when reacting Co^{II} acetate with *p*-tert-butylcalix[8]arene (calix) and triethylamine.

Description of the structure of $(\text{Et}_3\text{NH})_2 [\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]$ ($1 \cdot 2\text{Et}_3\text{NH}$)

The crystal structure of the compound, was established from single crystal X-ray diffraction. It exhibits a centrosymmetrical anionic complex entity $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]^{2-}$ (**1**) formed by two cobalt(II) ions coordinated to two calix[8]arene ligands (Fig. 1a). The electronic neutrality of the compound is assumed by two triethylammonium cations (or Et_4N^+ , depending on the base used during the synthesis). These cations are located on both sides of the complex in close vicinity of the non deprotonated and non coordinated

^aUniversité Claude Bernard Lyon-1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615), Campus de La Doua, 69622, Villeurbanne Cedex, France. E-mail: luneau@univ-lyon1.fr; Fax: +33 472 431 160; Tel: +33 472 431 418

^bAfdeling Kwantumchemie en Fysicochemie, Katholieke Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001, Leuven, Belgium. E-mail: Liviu.Chibotaru@chem.kuleuven.be

† CCDC reference number 631678. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b708926k

‡ The HTML version of this article has been enhanced with colour images.

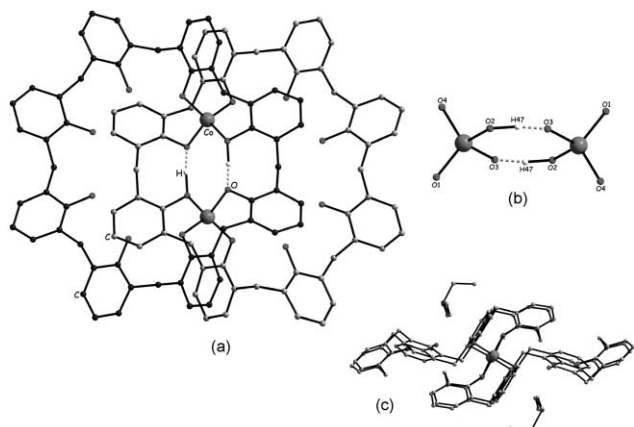


Fig. 1 (a) Molecular structure of the $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{calix})_2]^{2-}$ complex (**1**) with (b) detail of the coordination mode of the Co(II) ions showing the hydrogen bond bridges and (c) view of the interacting triethylammonium cations. Hydrogens have been omitted for clarity.

phenol groups (Fig. 1c). The arrangement of the two calixarenes is different from the sandwich type of many metalcalixarenes but reminiscent of those found in the first iron(II) and cobalt(II) calix[4]arene complexes.¹¹

The centrosymmetrically related cobalt(II) ions are coordinated to four phenoxo oxygen atoms provided by the two calixarene macrocycles (two oxygen from each). The oxygen environment of the cobalt(II) ions (Fig. 1b) is a slightly distorted tetrahedron which approximates C_{2v} symmetry. The Co–O bond lengths are comprised between 1.927(6) and 2.000(5) Å and the bond angles O–Co–O in the range 106.2(2)°–116.0(2)°. This tetrahedral environment is in agreement with the intense blue colour of the compound.

There is no bridging phenoxo oxygen atoms in contrast with previously reported cobalt(II) calix[4]arene complexes.¹¹ Instead close examination of the intermolecular distances reveals that two oxygen pairs are at very close distances (O–O = 2.405(2) Å). This cannot be explained here by steric constraints of the bulky ligands which have enough room to set aside. In fact this evidences hydrogen bond bridges between the two tetrahedral CoO_4 moieties (Fig. 1b) which is in total agreement with the charge balance in the compound. Indeed, as two pairs of phenoxo oxygen share protons in hydrogen bonds there are only six fully deprotonated phenol groups for a total of sixteen for the two calixarenes which fits in well with two cobalt(II) ions and two counter-cations (Et_3NH^+). It should be stressed that the +2 oxidation state of cobalt ions was confirmed by Bond Valence Sum (BVS) calculations^{30–32} (calculated value: 1.94).

Magnetic study

The temperature dependence of the product of the magnetic susceptibility with temperature (χT) for 1-2Et₃NH is shown in Fig. 2. At 300 K, χT is equal to 5.33 cm³ K mol⁻¹ and upon cooling it decreases down to the value of 0.52 cm³ K mol⁻¹ at 2 K. At room temperature this corresponds to an effective magnetic moment equal to 4.617 μ_B per Co(II) ion which lies in the range (4.2–4.8 μ_B) known for most of the mononuclear Co(II) complexes in tetrahedral environment.^{33–37}

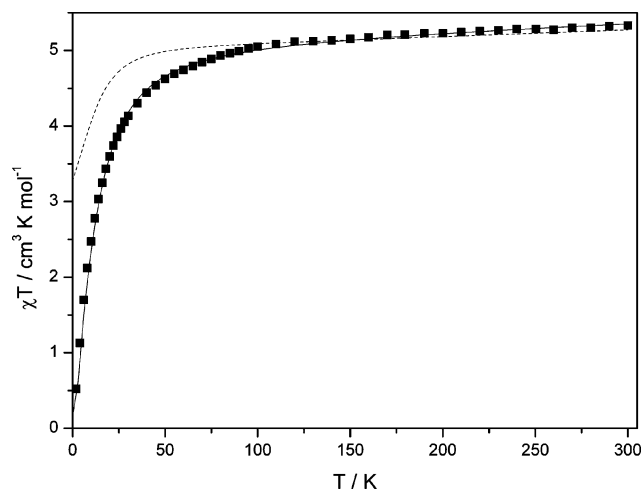


Fig. 2 Temperature dependence of the product of the molar magnetic susceptibility with temperature (χT) for 1-2Et₃N. The dashed lines hold for simulation with the cobalt as magnetically isolated. The solid line holds for the simulation with values in the text when taking account of the exchange interaction between the cobalt ions.

In order to clarify the origin of different contributions to the magnetic susceptibility, *ab initio* calculations at the CASSCF/CASPT2 level have been carried out on the mononuclear cobalt fragment of the compound. Since the two cobalt ions are related by inversion symmetry it was enough to consider only one cobalt site. The obtained Kramers doublets (Table 1) have been used for the simulation of exchange interaction between cobalt ions and of the magnetic susceptibility of the complex **1**.

The calculated susceptibility corresponding to two isolated cobalt fragments was found to be very close to the experimental value at room temperature as shown in Fig. 2 (dashed line). The analysis of the electronic structure of the mononuclear fragments has shown that the first excited quartet lies at *ca* 3000 cm⁻¹ while all six levels deriving from ⁴T₁ and ⁴T₂ lie within *ca* 8000 cm⁻¹ (Table 3). The magnitude of the splitting of these orbital triplets

Table 1 Crystallographic data for (Et₃NH)₂ [Co^{II}₂(calix)₂]

Formula	C ₁₈₈ H ₂₅₀ Co ₂ N ₂ O ₁₆
<i>M</i> /g mol ⁻¹	2911.92
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	14.89(1)
<i>b</i> /Å	20.90(2)
<i>c</i> /Å	30.87(4)
<i>a</i> /°	90
<i>β</i> /°	102.57(7)
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> /Å ³	9376(16)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> /K	293
<i>d</i> _{calc} /g cm ³	1.031
<i>μ</i> (Mo-Kα)/mm ⁻¹	0.71073
Measured reflections	7626
Unique Data [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6293 (<i>R</i> _{int} = 0.164)
<i>R</i> 1	0.117 ^a (0.164) ^b
<i>wR</i> 2	0.113 ^a (0.155) ^b
Goodness-of-fit	1.1

^a The value were calculated for data with *I* > 2σ(*I*). ^b For all data.

is much larger than expected for Co(II) complexes in a slightly distorted tetrahedral environment, which at first glance is the case here if one inspects the geometry of the surrounding oxygen atoms only. Actually the symmetry of the next coordination sphere of carbon and hydrogen atoms is much lower which, given the strong interaction of oxygens with them, effectively lowers the symmetry of the ligand field felt by the cobalt ions. In order to prove this we made a series of calculations of cobalt fragments with different symmetries of nearest neighbour (oxygen) and next-nearest neighbour environments (Tables 2 and 3). We found in particular, that symmetrizing the oxygen environment to an ideal T_d CoO_4 core, leaving at the same time the geometry of the next coordination sphere unchanged, results in the same splittings of the 4T_1 and 4T_2 terms as in the case of the experimental geometry of the fragment. This proves that the main contributions to low symmetry components of the ligand field come indeed from low-symmetry interactions of oxygens with carbon and hydrogen atoms from the next coordination sphere. We note that such a strong effect of the geometry of the next-nearest-neighbour coordination sphere on the ligand field spectrum of Co(II) ions cannot be foreseen from a simple ligand field analysis.^{36,38} The last allows us to rationalise the data for complexes with monoatomic ligands like $[CoCl_4]^{2-}$,³⁶ but definitely fails in the present case.

Finally, the zero-field splitting of the ground quartet 4A_2 is obtained as $\Delta E = 34 \text{ cm}^{-1}$. In order to assess the nature of the lowest Kramers doublets we calculated the corresponding g tensors using the recently developed *ab initio* methodology.³⁹ For

Table 2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $(Et_3NH)_2[Co^{II}_2(calix)_2]$

Co–O1	1.927(6)	Co–O3	2.000(5)
Co–O2	1.995(6)	Co–O4	1.929(6)
Co–Co ^a	4.801(4)	O–O ^a	2.405(2)
O1–Co–O2	106.4(3)	O2–Co–O3	106.3(2)
O1–Co–O4	116.0(2)	O2–Co–O4	110.6(2)
O1–Co–O3	111.0(2)	O3–Co–O4	106.2(2)

^a Symmetry operation: $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

the ground and the first excited Kramers doublets we obtain the main values of the g tensors (0.82, 1.76, 5.24) and (4.09, 3.01, 0.81), respectively. The first set of values is close to (0,0,6), corresponding to the Kramers doublet of a $\pm 3/2$ type, while the second one is close to (4,4,2), corresponding to the Kramers doublet of $\pm 1/2$ type. This means that the parameter of the axial component of the magnetic anisotropy is negative ($D < 0$), while the deviations in the corresponding sets of values are mostly due to the presence of the rhombic component of magnetic anisotropy,⁴⁰ which is to be expected given the low symmetry of the environment of each cobalt ion. Again, the main source of the symmetry lowering comes from the next-nearest neighbour coordination sphere composed from carbon and hydrogen atoms. Moreover, the calculations in Tables 2 and 3 show that without the next-nearest neighbour coordination sphere the zero-field splitting itself would be twice smaller. This effect is analysed in the next section. Note that negative axial anisotropy parameters on individual metal sites do not imply automatically a negative sign of the axial anisotropy in the lowest exchange states of the whole complex.⁴⁰ For instance, in the exchange limit⁴¹ we obtain for the ZFS parameter D_S of exchange multiplets of Co_2 : $D_3 < 0$, $D_2 = 0$, $D_1 > 0$, where S is the total spin of the dinuclear unit.

As revealed by the crystal structure, the two cobalt centres in the complex (**1**) are not isolated but bridged through hydrogen bonds (O–H–O). Therefore one may expect magnetic interaction to occur. This explains the observed discrepancy between the experimental data and the calculated susceptibility at low temperature (Fig. 2, dashed line). Due to the large value of zero-field splitting, the exchange interaction at low temperatures takes place only between ground Kramers doublets on cobalt sites and is therefore quite anisotropic. The description of this interaction requires the knowledge of nine exchange parameters, which cannot be extracted reliably from the fitting of powder susceptibility. To reduce the number of fitting parameters we use the Lines approach to treat the anisotropic exchange interaction.⁴¹ This approach begins with the isotropic exchange interactions, which would be in the absence of spin–orbit coupling on metal sites. In our case, we took into account two exchange parameters for intramolecular (J) and intermolecular (J') couplings. Diagonalizing the matrix of

Table 3 Calculations for the mononuclear fragment of the complex **1** in experimental geometry

Structure	Energies of lowest quartets and Kramers doublets/ cm^{-1}			Magnetic properties/fragment		
	CASSCF ^a	CASPT2 ^a	KD	ZFS/ cm^{-1}	$\chi T_{300\text{K}}/\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$\mu_{\text{eff}(300\text{K})}/\mu_B$
			0.00			
	0.0	0.0	34.11	34.11		
			2895.16			
	3211.7	2910.2	3053.61	158.45		
			3954.90			
	4245.5	3846.6	4057.14	102.24		
			5301.36			
$CoO_4C_{12}H_{16}H^b$	4956.0	5353.2	5462.86	161.50	2.64	4.60
			6513.01			
	6723.7	6371.2	6622.56	109.55		
			8142.09			
	7569.5	7958.5	8249.81	107.72		
			8578.30			
	7822.4	8024.7	8765.83	187.53		

^a These energies correspond to 4A_2 , 4T_1 and 4T_2 , terms of Co(II) in tetrahedral environment. ^b The experimental position of the atoms. These results were used for fitting of the exchange interaction between Co centres.

the corresponding Heisenberg Hamiltonian, written in the basis of spin-orbit multiplets of cobalt fragments obtained from our quantum chemistry calculations, gives solutions corresponding to anisotropic exchange interactions between Kramers doublets. Both intramolecular and intermolecular interactions are found antiferromagnetic; $J = -1.75 \text{ cm}^{-1}$ and $zJ' = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ (z is the number of nearest neighbours for each molecule). The simulated susceptibility is shown in Fig. 2 (solid line). We stress that all magnetic interactions on the cobalt sites are calculated from first principles, so that the only fitting parameters are J and zJ' . In order to obtain a better agreement with experimental data, a shift of the calculated mononuclear contribution to $\chi T = 0.08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, correcting for errors introduced by the fragment approximation, was added.

Effect of the next-nearest neighbour coordination sphere on the ZFS on cobalt sites

In order to assess the contributions to the zero-field splitting from the low symmetry environment of carbon and hydrogen atoms surrounding the CoO_4 core, we performed additional CASSCF/CASPT2 calculations. To make calculations simpler we substituted the carbon atoms by hydrogens, first ensuring that this does not lead to significant changes for the magnetic properties as compared to the previous calculations. Tables 4 and 5 present the results for mononuclear Co(II) model fragments. The energy levels deriving from the lowest ${}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_1$ and ${}^4\text{T}_2$ quartets of

Co(II) in a tetrahedral environment are calculated and the room temperature magnetism is simulated on this basis. A comparison of the results presented in Tables 3 and 4 show indeed that (1) the substitution of the carbon atoms by hydrogens does not much alter the magnetic susceptibility and the effective magnetic moment at room temperature. However, the ZFS seems to be much more sensitive to this substitution, therefore in the following we only judge its relative variation within the series of CoO_4H_n model fragments.

If the hydrogens lie along the Co-O bonds (Table 4 (2)), they do not give additional low-symmetry components to the ligand field on Co(II) , as was the case with the next coordination sphere of the fragment in Table 4 (1). As a result, the obtained splitting of ${}^4\text{T}_1$ and ${}^4\text{T}_2$ terms is several times smaller and the zero-field splitting is almost twice as low as in Table 4 (1). A comparison of the results in Tables 4 (2) and 5 (1) shows that the distortion in the CoO_4 core is not essential for the magnetic moment. However, the ZFS in Table 4 (2) is completely determined by this distortion. On the other hand, the ZFS in Table 5 (2) appears entirely due to the symmetry lowering in the next-coordination sphere simulated by five hydrogens. We can see that it is twice as large as the ZFS in Table 4 (2), which arose due to the symmetry lowering in the O_4 environment only. Furthermore, as the comparison with Table 4 (1) shows, the symmetrization of the CoO_4 core does not reduce, but on the contrary increases the ZFS of the Co(II) . This is related to the fact that the splitting of the terms ${}^4\text{T}_1$ and ${}^4\text{T}_2$ is slightly larger and the excitation energies are lower in Table 5 (2).

Table 4 Calculations for CoO_4H_n model fragments with experimental geometry (C_1) of the CoO_4 core

Nr.	Structure	Energies of lowest quartets and Kramers doublets/ cm^{-1}			Magnetic properties/fragment		
		CASSCF ^a	CASPT2 ^a	KD	ZFS/ cm^{-1}	$\chi T_{300\text{K}}/\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$\mu_{\text{eff}}(300\text{K})/\mu_{\text{B}}$
1	$\text{Co(OH)}_4\text{H}^b$	0.0	0.0	0.00 59.80 2491.60	59.80		
		2807.9	2590.5	2678.35 3599.30	86.75		
		3489.4	3462.4	3693.04 5808.43	93.74		
		5250.1	6050.5	6013.63 6343.39	205.2	2.70	4.65
		5991.0	6183.6	6546.99 7984.56	203.6		
		7331.6	7864.0	8203.93 8561.44	219.37		
		7573.1	8165.4	8712.01 0.00	150.57		
		0.0	0.000	33.55 2147.99	33.55		
		2321.3	2139.238	2267.18 2611.63	119.19		
		2810.6	2688.528	2836.72 3098.79	225.09		
2	Co(OH)_4^c	2886.5	2906.677	3165.54 4059.85	66.75	3.03	4.92
		4542.3	4236.342	4430.22 4553.45	370.37		
		4662.9	4351.894	4976.33 5322.65	422.88		
		4971.2	4885.503	5515.86	193.21		

^a These energies correspond to ${}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_1$ and ${}^4\text{T}_2$ terms of Co(II) in tetrahedral environment. ^b The CoO_4 core has experimental geometry, but the carbon atoms bonded to the oxygens, were substituted by hydrogens at the same positions. ^c The CoO_4 core has experimental geometry, but the hydrogens were inserted along the Co-O bond, with 0.96 Å O-H bond length.

Table 5 Calculations for CoO₄H_n model fragments with idealized geometry (T_d) of the CoO₄ core

Nr.	Structure	Energies of lowest quartets and Kramers doublets/cm ⁻¹			Magnetic properties/fragment		
		CASSCF ^a	CASPT2 ^{a,d}	KD ^e	ZFS/cm ⁻¹	$\chi T_{300\text{ K}}/\text{cm}^3\text{ K mol}^{-1}$	$\mu_{\text{eff}}(300\text{ K})/\mu_{\text{B}}$
1	Co(OH) ₄ ^b	0.0	0.0	0.00 0.00 2192.51 2192.51 2362.09 2681.02 2681.02 2730.65 3779.23 4258.77 4258.77 4794.25 4957.71 4957.71	0	3.08	4.97
		0.0	0.0	0.00 70.59 2277.68	70.59		
		2583.0	2358.2	2441.92 3537.66	164.24		
		3417.5	3395.3	3622.39 5790.05	84.73		
		5504.5	6296.4	5962.18 6351.67	172.13	2.75	4.69
		5836.3	5885.3	6539.34 7910.05	187.67		
		7285.7	7661.3	8082.16 8775.24	172.11		
		7723.3	8423.1	8882.71	107.47		

^a These energies correspond to ⁴A₂, ⁴T₁ and ⁴T₂, terms of Co(II) in tetrahedral environment. ^b Fully T_d idealized structure. All Co–O bonds were 1.96 Å. The O–H bonds were 0.96 Å. ^c Only the CoO₄ core has the symmetry T_d. All hydrogens were inserted as in the experimental structure; four of them replacing the nearest neighbour carbons; their relative angles and bond lengths were kept as in experiment. ^d The splitting of the ⁴T₁ and ⁴T₂ terms for the Co(OH)₄ compound is an artefact of the present version of MOLCAS/CASPT2 calculations and are within the average error of ≈0.2 eV.^{46,47} ^e For the Co(OH)₄, in order to keep the symmetry, we used the CASSCF energies for the evaluation of the effects of the spin–orbit interaction. Very close results are obtained when using averaged CASPT2 energies corresponding to the ⁴T₁ and ⁴T₂ terms. The pairs of degenerate Kramers doublets (highlighted) correspond to T₈ and nondegenerate ones to T₇ multiplets.

We can conclude that beside the first coordination sphere usually considered in the ligand field theory, also the effect of the second coordination sphere plays an important role in quantifying the ZFS on the Co(II) ions. In the case considered here the effect of the second coordination sphere proves to be twice stronger than the effect from the first coordination sphere. We expect that these conclusions will be valid also for real fragments of the Co(II) in **1** (Table 3). Namely, the main contribution to the observed ZFS (34 cm⁻¹) comes from the symmetry lowering of the next coordination sphere of carbon and hydrogen atoms.

Conclusions

In conclusion, we have reported a cobalt(II) dinuclear complex with two matched *p*-tert-butylcalix[8]arene. The Co(II) ions are in tetrahedral geometry and exhibit strong magnetic anisotropy with negative axial component. We have shown that half of this anisotropy comes from the low symmetry effects of the next-nearest neighbour environments of the CoO₄ core. Due to antiferromagnetic coupling between cobalt ions we do not obtain negative axial anisotropy in the lowest states of the whole Co₂ complex. This however would be the case for ferromagnetic

interaction between such Co(II) units, which may offer new prospects for the design of SMMs.

Experimental

Synthesis

All chemicals and solvents were used as received; *p*-tert-Butylcalix[8]arene was synthesised as reported.⁴²

Synthesis of (Et₃NH)₂[Co^{II}₂(calix)₂] (1.2Et₃NH)

Blue single crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained from the reaction mixture of *p*-tert-Butylcalix[8]arene (100 mg, 0.077 mmol), Co(CH₃COO)2·4H₂O, (19.4 mg, 0.077 mmol), triethylamine (1 mL) and methanol (23 mL) in a 43 mL Teflon-lined autoclave at 166 °C for 3 days. (yield: 78.4 mg, 35%). Anal. Calcd for C₁₈₈H₂₅₀Co₂O₁₆N₂: Co, 4.04; C, 77.55; H, 8.65; N, 0.96 Found: Co, 3.92; C, 77.51; H, 8.54; N, 0.97

Crystallography

Single-crystals X-ray studies were carried out using a Nonius KappaCCD and the related analysis software.⁴³ No absorption corrections were applied to the data sets. The structure was

solved by direct methods using the SIR97 program⁴⁴ combined with Fourier difference syntheses and refined against F using reflections with $[I/\sigma(I) > 3]$ and the CRYSTALS program.⁴⁵ All atomic displacements parameters for non-hydrogen atoms have been refined with anisotropic terms. The hydrogen atoms were theoretically located on the basis of the conformation of the supporting atom. Crystallographic data and experimental details for structure analysis are given in Table 1. Selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

CCDC reference number 631678.

For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b708926k

Magnetic measurements

The magnetic susceptibilities of the compound were measured from 2 to 300 K on polycrystalline samples in a PTFE capsule with an applied field of 5 kOe using a Quantum Design SQUID magnetometer. The data were corrected for diamagnetism of the sample holder and of the constituent atoms using Pascal's constants.

Computational details

The calculations were performed with the MOLCAS 6.4 program package⁴⁶ with the basis set of the ANO-RCC DZP type. The active space included five 3d orbitals of cobalt, an additional set of 4d' orbitals to take into account the double shell effect⁴⁷ and one doubly occupied ligand orbital. Inclusion of the second (4d) shell is almost always necessary in order to obtain good CASSCF wave functions in cobalt complexes.⁴⁸ Since we are only concerned with ligand-field levels, this active space proves to be sufficient and the inclusion of additional ligand orbitals practically does not change the results. The calculated fragment included, beside the CoO₄ core, twelve nearest and next nearest neighbour carbon atoms, the dangling bonds of the end atoms being saturated by hydrogens (Fig. 3). The effect of spin-orbit coupling on the lowest states was taken into account by mixing ten quartet and ten lowest doublet states within the RASSI program of MOLCAS. With the obtained spin-orbit multiplets, the powder magnetic susceptibility and the g tensors for the lowest Kramers doublets of isolated fragments were further evaluated using the recently developed *ab initio* methodology.³⁹

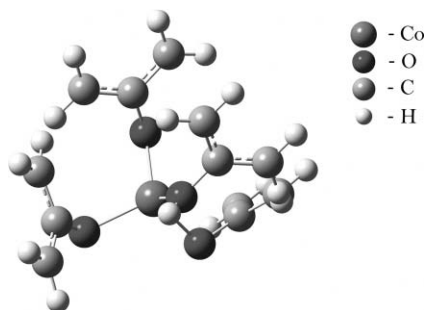


Fig. 3 The structure of the calculated fragment of 1.

Acknowledgements

The work of the French team was supported by “Région Rhône-Alpes”, the network of excellence MAGMANet. Magnetic measurements were performed at the CEA-Grenoble in the frame of a “Laboratoire de Recherche Conventié du CEA” (DSM-03-31). The work of the Belgian team has been supported by the Belgian Science Foundation and Flemish Government under the Concerted Action Scheme.

Notes and references

- C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.-F. Jacquot and D. Luneau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4659–4662.
- D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 268–297.
- S. K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2004, **82**, 29–32.
- R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804–1816.
- W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.*, 2001, **118**, 99–189.
- R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1–10.
- C. D. Gutsche, in *Calixarenes*, ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- C. Floriani and R. Floriani-Moro, *Adv. Organomet. Chem.*, 2004, **47**, 167–233.
- J. Harrowfield and G. Koutsantonis, in *Calixarenes in the Nanoworld*, ed. J. Vicens, J. Harrowfield and L. Baklouti, Springer, Netherlands, 2006.
- N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori and S. Miyano, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5291–5316.
- M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8087–8091.
- S. G. Bott, A. W. Coleman and J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 610–611.
- J. A. Acho, T. Ren, J. W. Yun and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5226–5233.
- L. Liu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, W. H. Watson and T. A. Hanna, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4247–4260.
- D. Buccella and G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16358–16364.
- P. Mongrain, J. Douville, J. Gagnon, M. Drouin, A. Decken, D. Fortin and P. D. Harvey, *Can. J. Chem.*, 2004, **82**, 1452–1461.
- J. C. Bünzli, F. Ihringer, P. Dumy, C. Sager and R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 497–503.
- B. M. Furphy, J. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White and F. R. Wilner, *Inorg. Chem.*, 1987, 4231–4236.
- J. M. Harrowfield, M. I. Ogden and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 2625–2632.
- L. Salmon, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Chem. Commun.*, 2006, 856–858.
- L. Salmon, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, 2006, 3629–3637.
- C. Desroches, G. Pilet, S. A. Borshch, S. Parola and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9112–9120.
- C. Desroches, G. Pilet, P. Á. Szilágyi, G. Molnár, S. A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola and D. Luneau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 357–365.
- R. L. Carlin, *Magneto-chemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- E. K. Brechin, O. Cador, A. Caneschi, C. Cadiou, S. G. Harris, S. Parsons, M. Vanci and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2002, 1860–1861.
- S. J. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, P. Rosa, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2005, 5029–5031.
- M. Moragues-Canovas, C. E. Talbot-Eeckelaers, L. Catala, F. Lloret, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin and T. Mallah, *Inorg. Chem.*, 2006, 7038–7040.
- E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud and G. Christou, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 7382–7384.
- M.-H. Zeng, M.-X. Yao, H. Liang, W.-X. Zhang and X.-M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1832–1835.

-
- 30 N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1991, **B47**, 192–197.
- 31 I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1985, **B41**, 244–247.
- 32 H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1585–1588.
- 33 A. Bose, S. Mitra and R. Rai, *Indian J. Phys.*, 1965, **39**, 357.
- 34 F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1961, **1**, 565.
- 35 F. A. Cotton and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2979.
- 36 B. N. Figgis, M. Gerloch and R. Mason, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1964, **A279**, 210–228.
- 37 B. N. Figgis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4190.
- 38 B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- 39 L. F. Chibotaru and L. Ungur, unpublished.
- 40 A. Bencini and D. Gatteschi, in *EPR of exchange coupled systems*, Springer: Berlin, 1990.
- 41 M. E. Lines, A. P. Ginsberg, R. I. Martin and R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 1–19.
- 42 J. H. Munch and C. D. Gutsche, *Org. Synth.*, 1985, **CV 8**, 80.
- 43 Nonius, *Kappa CCD Program Package: COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV*, (1999) Nonius B. V., Delft, The Netherlands.
- 44 G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camalli, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1996, **A52**, C79.
- 45 D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers and P. W. Betteridge, *CRYSTAL Issue 11*, (1999) CRYSTAL Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK.
- 46 G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222.
- 47 K. Andersson and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 507.
- 48 S. Clima, M. F. A. Hendrickx, L. F. Chibotaru, A. Soncini, V. S. Mironov and A. Ceulemans, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2682–2690.

Antiferromagnetic Behavior Based on Quasi-Orthogonal MOs: Synthesis and Characterization of a Cu₃ Oxidase Model

Boris Le Guennic,[†] Sarah Petit,[‡] Guillaume Chastanet,[‡] Guillaume Pilet,[‡] Dominique Luneau,^{*‡} Nadia Ben Amor,[§] and Vincent Robert^{*†}

Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS, Ecole normale supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon cedex07, France, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615), 69622 Villeurbanne cedex, France, and Laboratoire de Physique Quantique (UMR 5626), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France

Received September 7, 2007

We report the synthesis and structural and magnetic characterization of an original Cu₃ oxidase model. The Schiff base ligand used in the synthesis derives from condensation of acetylacetonate with glycine amino acid. The K[Cu₃(L)₃(μ₃-OH)]·(H₂O)₂ complex crystallizes at room temperature in the tetragonal P₄₃2₁2 space group with *a* = 20.540(3) Å and *c* = 15.866(6) Å and consists of triangular Cu₃ units. The magnetic behavior interpretation suggests the presence of spin frustration, which has been investigated by means of ab initio DDCI calculations. It is shown that the system should be viewed as a “ménage à trois” spin-coupled pattern mediated by a central hydroxo group, lifting the doublet degeneracy by ~8 cm⁻¹.

Introduction

Polynuclear metal complexes have been the focus of tremendous attention for many years due to the richness of their implications in catalysis, magnetism, and biology. Within the scope of such applications, experimental and theoretical investigations of simple paramagnetic clusters have turned out to be a promising route to the understanding of biological analogues.¹ Among the richness of metalloenzymes, copper-based systems have attracted much attention since many, such as hemocyanine and laccase, have been reported as determining agents in the activation of the O₂ molecule.² While the former consists of Cu₂ units,³ the O₂

reduction involving multicopper oxidases proceeds through the so-called “native intermediate” which can be described as an antiferromagnetically coupled trinuclear copper(II) cluster.⁴ This particular type of architecture has been reported in the literature as prototypes to model the structural, magnetic, and functional properties of multicopper oxidases.

Most of the reported trinuclear copper(II) complexes have either a linear arrangement of the metal centers⁵ or a Cu₃(μ₃-X) unit (X = Cl, OR). Architectures containing a μ₃-OH link are associated with either pyrazolide,⁶ triazolide,⁷ oximate,⁸ or ketonate⁹ peripheral ligands. The ketonate derivatives are based on tridentate N,N,O Schiff-base ligands derived from the 1:1 condensation of acetylacetonate and

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: vincent.robert@ens-lyon.fr (R.V.), dominique.luneau@univ-lyon1.fr (D.L.).

[†] Université de Lyon.

[‡] Université Claude Bernard Lyon 1.

[§] Université Paul Sabatier.

- (1) (a) See the thematic (Biomimetic Inorganic Chemistry) issue of *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 347–1200. (b) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314. (c) Beinert, H.; Holm, R. H.; Münck, E.; *Science* **1997**, *277*, 653–659. (d) Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12586–12595. (e) Chalupsky, J.; Neese, F.; Solomon, E. I.; Ryde, U.; Rulisek, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 11051–11059.
- (2) (a) Solomon, E. I.; Chen, P.; Metz, M.; Lee, S.-K.; Palmer, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570–4590. (b) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2606. (c) Solomon, E. I.; Baldwin, M. J.; Lowery, M. D. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 521–542.

(3) Karlin, K. D.; Tyeklár, Z. *Bioinorganic Chemistry of Copper*; Chapman and Hall: New York, 1993.

(4) (a) Lee, S.-K.; George, S. D.; Antholine, W. E.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6180–6193. (b) Palmer, A. E.; Quintanar, L.; Severance, S.; Wang, T.-P.; Kosman, D. J.; Solomon, E. I. *Biochemistry* **2002**, *41*, 6438–6448.

(5) (a) van Albada, G. A.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 547–549. (b) Aghmiz, M.; Aghmiz, A.; Díaz, Y.; Masdeu-Bulto, A.; Claver, C.; Castillon, S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7502–7510. (c) Gutierrez, L.; Alzuet, G.; Real, J. A.; Cano, J.; Borrás, J.; Castineiras, A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3608–3614. (d) Song, Y.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 109–115. (e) Roth, A.; Becher, J.; Herrmann, C.; Górls, H.; Vaughan, G.; Reiher, M.; Klemm, D.; Plass, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10066–10076. (f) Akagi, F.; Michihiro, Y.; Nakao, Y.; Matsumoto, K.; Sato, T.; Mori, W. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 684–688.

various diamines. While O,N,O Schiff bases are known to generate molecular architectures with various nuclearity, to the best of our knowledge, no example of trinuclear Cu₃ involving such donor ligand has been reported so far.

Apart from the biological significance, this particular type of architecture can be viewed as geometrically spin frustrated and prototypes for evaluation of the relevance of magnetic exchange models.¹⁰ The concept of spin frustration was originally introduced in 1977 in relation with the phenomenon of spin-glass behavior.¹¹ Since this pioneering work, this concept has been widely applied in solid-state physics^{10b,12} and appeared more recently in the molecular magnetism community.^{10a,13} For instance, such metallic anti-ferromagnetic systems have been proposed as promising targets for molecular-based quantum information processing.¹⁴ In perfect D_{3h}/C_{3v}-symmetric trimers, with antiferromagnetically coupled integer spins, the ground state is diamagnetic and nondegenerate. In contrast, the S = 1/2 ground state resulting from half-integer spin arrangement is doubly degenerate.¹³ However, this picture does not hold as soon as the triangular arrangement deviates from the three-fold symmetry which is observed in most of the synthetic models.

Density functional theory (DFT) and explicitly correlated ab initio calculations have been tentatively used to propose a detailed description of their electronic structures and rationalize the physical origin of their magnetic and spectroscopic features. A combined quantum mechanical and molecular mechanical (QM/MM) study has been recently

undertaken to analyze the O₂ reductive cleavage in the catalytic cycle of multicopper oxidase.¹⁵ Whereas DFT combined with the broken symmetry approach¹⁶ has been successfully applied to calculation of magnetic exchange interactions of binuclear systems,¹⁷ few examples are devoted to trinuclear transition-metal complexes.^{5c,e,18} Magnetostructural correlations have been performed in linear trinuclear^{5c,18b} copper(II) complexes bridged by either by μ -hydroxo or mixed μ -hydroxo μ -acetato ligands. Surprisingly, none of the triangular Cu₃ systems which have been treated by DFT^{18c-e} possess a bridging μ_3 -ligand. The scarcity of theoretical studies based on monodeterminantal approaches might be explained by the known deficiencies of such methods^{19,20} in the treatment of spin states with a multireference character. To overcome these limitations, correlated multireference correlations are appealing approaches. The only example proposed by Chalupsky and co-workers proceeds through a thorough analysis of spectroscopic parameters based on complete active space second-order perturbation theory (CASPT2)²¹ and multireference difference dedicated configuration interaction (CI)²² calculations for a series of (μ_3 -hydroxo)- and (μ_3 -oxo)-bridged trinuclear Cu(II) models.¹⁹

In this paper, we report the synthesis as well as structural and magnetic characterization of a new copper(II) trinuclear complex exhibiting a triangular shape with a μ_3 -OH central group. Ab initio theoretical calculations were performed to establish the spectroscopy of the energy levels of the system and discuss the presence or not of spin frustration. Special attention has been devoted to the energy splitting between the expected doublet states.

- (6) (a) Angaridis, P. A.; Baran, P.; Boca, R. R.; Cervantes-Lee, F.; Haase, W.; Mezei, G.; Raptis, R. G.; Werner, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2219–2228. (b) Liu, X.; de Miranda, M. P.; McInnes, E. J. L.; Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 59–64. (c) Hulsbergen, F. B.; ten Hoedt, R. W. M.; Verschoor, J.; Reedijk, J.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 539–545. (d) Angaroni, M.; Ardizzioia, G. A.; Beringhelli, T.; La Monica, G.; Gatteschi, D.; Masciocchi, N.; Moret, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3305–3309.
- (7) (a) Ferrer, S.; Lloret, F.; Bertomeu, I.; Alzuet, G.; Borrás, J.; García-Granada, S.; Liu-González, M.; Haasnoot, J. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5821–5830. (b) Ferrer, S.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Müller, E.; Cingi, M. B.; Lanfranchi, M.; Lanfredi, A. M.; Ribas, J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1859–1867.
- (8) (a) Beckett, R.; Hoskins, B. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 291–295. (b) Ross, P. F.; Murrmann, R. K.; Schlemper, E. O. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 1120–1123. (c) Baral, S.; Chakravorty, A. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *39*, 1–8. (d) Butcher, R. J.; O'Connor, C. J.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 537–545. (e) Agnus, Y.; Louis, R.; Metz, B.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3155–3161.
- (9) (a) Costes, J. P.; Dahan, F.; Laurent, J. P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 413–416. (b) Kwiatowski, M.; Kwiatowski, E.; Olechnowicz, A.; Ho, D. M.; Deutsch, E. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 65–73. (c) Bian, H.-D.; Xu, J.-Y.; Gu, W.; Yan, S.-P.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2927–2932. (d) Ray, M. S.; Chattopadhyay, S.; Drew, M. G. B.; Figuerola, A.; Ribas, J.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4562–4571. (e) Sarkar, B.; Ray, M. S.; Drew, M. G. B.; Figuerola, A.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Polyhedron* **2006**, *25*, 3084–3094.
- (10) Yoon, J.; Solomon, E. I. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 379–400. (b) Greedan, J. E. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 37–53.
- (11) Toulouse, G. *Commun. Phys.* **1977**, *2*, 115–119.
- (12) Nakatsui, S.; Nambu, Y.; Tonomura, H.; Sakai, O.; Jonas, S.; Broholm, C.; Tsunetsugu, H.; Qiu, Y.; Maeno, Y. *Science* **2005**, *309*, 1697–1700.
- (13) (a) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993. (b) Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 109–114.
- (14) Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Troiani, F.; Affronte, M. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024408.
- (15) Rulisek, L.; Solomon, E. I.; Ryde, U. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5612–5628.
- (16) (a) Noodleman, L.; Norman, J. G., Jr. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903–4906. (b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743. (c) Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423. (d) Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199–244.
- (17) See, for instance (and references therein): (a) Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996–2004. (b) Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2091–2097. (c) *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*; Ruiz, E., Kaltsoyannis, N., McGrady, J. E., Eds.; Springer-Verlag: New York, 2004; Vol. 113, pp 71–102. (d) Rodríguez-Fortea, A.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Dalton Trans.* **2005**, 2624–2629. (e) Moreira, I. P. R.; Costa, R.; Filatov, M.; Illas, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 764–774.
- (18) (a) Yamanaka, S.; Takeda, R.; Kawakami, T.; Nakano, S.; Yamaki, D.; Yamada, S.; Nakata, K.; Sakuma, T.; Takada, T.; Yamaguchi, K. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *95*, 512–520. (b) Rodríguez-Fortea, A.; Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 307–316. (c) Wei, H.-Y.; Hu, Z.-C.; Chen, Z.-D. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2005**, *713*, 145–151. (d) Brown, E. C.; York, J. T.; Antholine, W. E.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13752–13753. (e) Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12586–12595.
- (19) Chalupsky, J.; Neese, F.; Solomon, E. I.; Ryde, U.; Rulisek, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 11051–11059.
- (20) Messaoudi, S.; Robert, V.; Guihéry, N.; Maynau, D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3212–3216.
- (21) Andersson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226.
- (22) (a) Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9428–9443. (b) Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33–43.

Table 1. Crystal Data and Structural Refinement Parameters for **1**

mol formula	C ₂₁ H ₃₂ Cu ₃ K ₁ N ₃ O ₁₂
fw (g·mol ⁻¹)	748.23
cryst syst	tetragonal
space group	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2 (No. 96)
<i>a</i> (Å)	20.540 (3)
<i>c</i> (Å)	15.866 (6)
<i>V</i> (Å ³)	6694 (3)
<i>Z</i>	8
Mo Kα wavelength (Å)	0.71073
cryst color	green
cryst shape	cubic
cryst size (mm ³)	0.30 × 0.33 × 0.45
no. of reflns	5890
<i>R</i> _{int}	0.022
<i>T</i> (K)	293
<i>D</i> (g·cm ⁻³)	1.485
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.068
<i>R</i> / <i>R</i> _w [<i>I</i> / <i>σ</i> (<i>I</i>) > 3] ^a	0.0367/0.0416
<i>S</i>	1.02
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e ⁻ ·Å ⁻³)	0.62/-0.25
used reflns	4018
refined params/restraints	362/0
Flack parameter	0.42 (2)

$$^a R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. R_w(F) = \sum [w_c(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}.$$

Experimental Section

Synthesis. *Synthesis of the Ligand LHK.* A cold aqueous solution (10 mL) of KOH (1.10 g, 25 mmol) was slowly added to a cold aqueous solution (10 mL) of glycine (1.88 g, 25 mmol) under stirring. After 30 min of additional stirring, acetylacetone (2.0 g, 20 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise. The solution was stirred overnight, concentrated, washed with petroleum ether, dissolved in methanol, and filtered. Removal of the solvent left crude product (yield 71%).

*Synthesis of K[Cu₃(L)₃(μ₃-OH)]·(H₂O)₂ (**1**).* LHK was dissolved in 10 mL of methanol (195 mg, 1 mmol), and CuCl₂·2H₂O (170 mg, 1 mmol) was added dropwise under stirring. Addition of triethylamine (0.3 mL) leads to a deep-blue solution. Slow evaporation of the solvent leads in a few days to crystals of K[Cu₃(L)₃(μ₃-OH)]·(H₂O)₂ (**1**).

Crystallographic Data Collection and Refinement. Diffraction data were collected at room temperature using a Nonius KappaCCD and the related analysis software:²³ Lorentz-polarization correction, peak integration, and background determination were carried out with the DENZO program; frame scaling and unit-cell parameters refinement were made with the SCALEPACK program. The lattice constants were refined by least-squares refinement using 4018 reflections (0.99° < θ < 24.8°). No absorption correction was applied to the data sets. The structure was solved by direct methods using the SIR97 program²⁴ combined with Fourier difference syntheses and refined against *F* using reflections with [*I*/*σ*(*I*) > 3] via the CRYSTALS program.²⁵ All atomic displacements for non-hydrogen atoms have been refined with anisotropic terms. Hydrogen atoms have been located either theoretically or by Fourier difference and refined keeping some constraints on their positions and the isotropic atomic displacements. X-ray crystallographic data and refinement details and results are summarized in Table 1. Selected

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **1**

Cu1—O1	2.350(4)	Cu3—O3	2.520(4)	Cu1—O1—Cu2	94.9(2)
Cu1—O4	2.062(3)	Cu3—O4	1.976(3)	Cu2—O2—Cu3	92.0(1)
Cu1—O3	1.903(4)	Cu3—O2	1.906(4)	Cu1—O3—Cu3	92.2(2)
Cu2—O2	2.398(4)	Cu1—Cu3	3.217(1)	Cu1—O4—Cu2	104.8(1)
Cu2—O4	1.968(3)	Cu1—Cu2	3.194(1)	Cu1—O4—Cu3	105.6(2)
Cu2—O1	1.972(4)	Cu2—Cu3	3.115(1)	Cu2—O4—Cu3	104.4(1)

interatomic distances, bond lengths, and bond angles are listed in Table 2.

Magnetic Measurements. The magnetic measurements were performed on a polycrystalline sample of **1** using of a Quantum Design SQUID magnetometer MPMS-XL. This magnetometer works between 1.8 and 400 K for dc applied fields ranging from -5 to 5 T. The magnetic data were corrected for the sample holder and diamagnetic contribution.

Computational Details. It is known that ab initio quantum chemical calculations are a powerful tool to extract both information upon excitation energies and representations of the ground- and excited-state wavefunctions. The strategy we used consists of the evaluation of the differential contributions which are likely to account for the energy splitting in the low part of the spectrum. A reasonable zeroth-order description is accessible by means of complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations which incorporate qualitatively the leading electronic configurations with a so-called CAS(*n*,*m*) including *n* electrons in *m* molecular orbitals (MOs). At this level of calculation, the static correlation effects are taken into account variationally. On top of the CASSCF wavefunction, dynamical polarization and correlation effects arising from excitations out of the active space were then included following the dedicated difference configuration interaction (DDCI)^{2b} method implemented in the CASDI code.²⁶ The configuration interactions expansion excludes all double excitations from inactive (i.e., doubly occupied) to virtual (i.e., vacant) molecular orbitals. In fact, it is shown that for vertical transitions which involve excitations depicted by the active space choice (i.e., at zeroth-order) such contributions cancel out at the second order of perturbation theory.²⁷ Degrees of freedom defined as a hole or a particle created in doubly occupied or empty MOs in all reference configurations account for the CI expansion. Thus, one defines successively DDCI-1, -2, and -3 levels of calculation with respect to the number of degrees of freedom solicited in the configuration generation.

Our calculations were performed using the MOLCAS package.²⁸ Basis sets and pseudo-potentials²⁹ on the Cu atoms (9s6p6d)/[3s3p4d] as well as ANO basis sets on the nearest-neighbor atoms (10s6p3d)/[3s2p1d] for N and (10s6p3d)/[3s2p1d] for O were used (i.e., double-ζ plus polarization for the valence), whereas the rest of the molecule was described with smaller basis sets (double-ζ), i.e., (10s6p3d)/[3s2p] for C and O and (7s3p)/[2s] for H.³⁰ Many cluster calculations using this particular DDCI framework for vertical transition analyses have been reported in the literature. However, for specific issues such as spin transition effects, the need for polarization functions has been recently reported.³¹

(26) Ben Amor, N.; Maynau, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 211–220.

(27) Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4555–4558.

(28) Anderson, K.; Fülscher, M. P.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malqvist, P. A.; Olsen, J.; Roos, B.; Sadlej, A. J.; Blomberg, M. R. A.; Siegbahn, P. E. M.; Kello, V.; Noga, J.; Urban, M.; Widmark, P. O. *MOLCAS*, Version 5.4; University of Lund: Lund, Sweden, 1998.

(29) Barandiaran, Z.; Seijo, L. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 409–415.

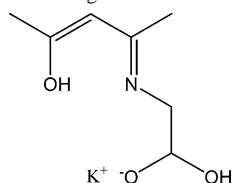
(30) Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B.-O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87–114.

(31) Pierloot, K.; Vancoillie, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124303.

(23) NONIUS, Kappa CCD Program Package: COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV; Nonius B.V.: Delft, The Netherlands, 1999.

(24) Cascarano, G.; Altomare, A.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Siliqi, D.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1996**, *52*, C-79.

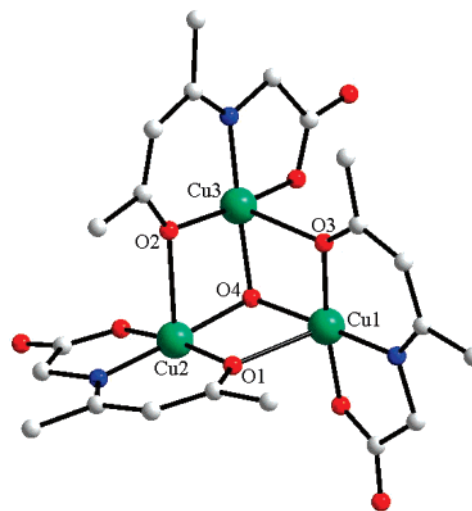
(25) Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Carruthers, J. R.; Betteridge, P. W. *CRYSTALS Issue 11*; Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U.K., 1999.

Scheme 1. Schematic Drawing of the LHK Ligand

Results and Discussion

Synthesis. Schiff base ligands are typically formed by condensation of primary amines and aldehydes or ketones. A tremendous amount of work has been devoted to the chemistry of metal complexes with such ligands containing several donor atoms, particularly those deriving from β -diketone such as acetylacetonone.³² The resulting multidentate ligands are widely used in the research field of molecular magnetism. In that sense, we recently reported several examples of molecular clusters exhibiting interesting magnetic properties involving N,N,O or O,N,O ligands.³³ The starting idea of the present study was to use amino acid as the primary amine in the condensation as a carboxylic group may generate various coordination modes with metal ions. However, the glycine amino acid is not soluble in the usual organic solvents such as methanol is generally used for such reaction. Obviously, amino acids are soluble in water, but the imine function of the Schiff base ligand formed is quite sensitive to water. Moreover, when using a minimum amount of water in methanol, the reaction does not occur because of precipitation of the amine in the solvent mixture. This was reversed using a base (KOH) to generate the anionic form of the amine and make it react with acetylacetonone. The ligand can then be obtained in good yield (71%) in its salt form (Scheme 1). The trinuclear complex was then obtained by reacting the ligand with copper chloride in methanol in the presence of triethylamine to deprotonate the ligand. Blue single crystals appear after several days of slow evaporation of the solvent.

X-ray Single-Crystal Structure. The complex crystallizes in the tetragonal $P4_32_12$ space group (No. 96) with the $K[\text{Cu}_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-OH})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ refined formula. The crystal structure is built from association of anionic $[\text{Cu}_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-OH})]^-$ trinuclear units (**1**, Figure 1) with K^+ cations that ensure structural neutrality. The metallic cluster is constituted by three CuL subunits in which each Cu(II) ion is coordinated to a deprotonated tridentate O,N,O L^{2-} ligand. The subunits are held together by two distinct bridging systems: (i) the μ_3 -hydroxy group (O4) which is coordinated to each of the three copper centers as often encountered^{6–9} and (ii) the three bridging carbonyl oxygen atoms, each of them belonging to a different ligand. The resulting trinuclear species does not

**Figure 1.** Molecular structure of **1** (hydrogen atoms have been omitted for clarity).

contain any C_3 threefold symmetry axis, and it can be viewed as a cubane-like architecture with one corner missing.

All the copper(II) ions are surrounded by five donor atoms (four oxygen and one nitrogen atoms). The Addison parameters τ^{34} of 0.13, 0.13, and 0.15 for Cu1, Cu2, and Cu3, respectively, indicate a slightly distorted square pyramid. Each copper(II) ion lies in the center of the square plane with long Cu–O apical bond lengths (Figure 1 and Table 2), one significantly differing from the other two. Indeed, at 293 K, the Cu3–O3 distance is equal to 2.520(4) Å, in contrast with 2.350(4) and 2.398(4) Å for Cu1–O1 and Cu2–O2, respectively. Therefore, the Cu– μ_2 -O(L)–Cu cores are characterized by the alternation of a long and a short Cu–O bond length with Cu–O–Cu angles close to 92° for Cu2–O2–Cu3 and Cu3–O3–Cu1, and 95° for Cu1–O1–Cu2 (Table 2). The bond lengths between the metal ions and the central μ_3 -O(H) Cu2–O4 and Cu3–O4 are almost identical (1.968(3) and 1.976(3) Å, respectively), whereas Cu1–O4 is slightly longer (2.062(3) Å) (Table 2). The μ_3 -O4 atom is located 0.805(2) Å above the plane defined by the three copper(II) ions. This induces a Cu–O–Cu bond angle of nearly 104°. Regarding the Cu–Cu distances, it clearly appears that the Cu₃ triangle is not equilateral as one distance is shorter (3.1153(8) Å) than the other two (3.1937(9) and 3.2169(9) Å).

Within the network the trinuclear units are connected to each other through ionic bonds involving the potassium cations and the free oxygen atoms of the acid function and through hydrogen bonds with water molecules, leading to a dense 3D packing.

Magnetic Properties. The experimental thermal behavior of the magnetic susceptibility shows a continuous decrease from 1.16 (300 K) to 0.42 cm³ K mol⁻¹ (2 K) (Figure 2), indicating antiferromagnetic (AF) interactions. In a first approximation, this behavior was fitted using the $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3)$ spin Hamiltonian for a perfectly C_3

(32) Holm, R. H.; Everett, G. W., Jr.; Chakravarty, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 7, 83.

(33) (a) Aronica, C.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Jacquot, J.-F.; Luneau, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4659–4662. (b) Aronica, C.; Chastanet, G.; Pilet, G.; Le Guennic, B.; Robert, V.; Wernsdorfer, W.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6108–6119. (c) Aronica, C.; Jeanneau, E.; El Moll, H.; Luneau, D.; Gillon, B.; Goujon, A.; Cousson, A.; Carvajal, M. A.; Robert, V. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3666–3674.

(34) Addison, A. W.; Rao, T.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.

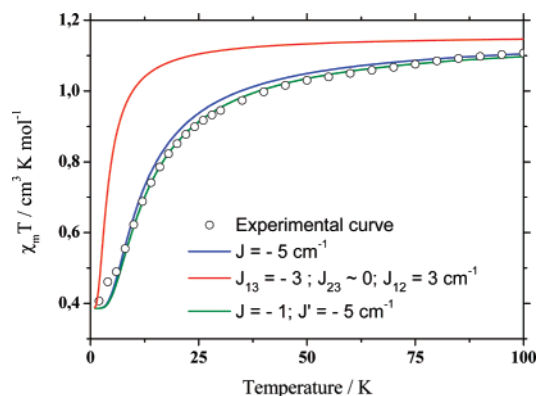


Figure 2. Experimental and simulated $\chi_M T$ vs T curves (see text).

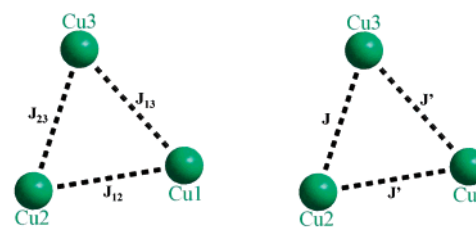
spin 1/2 arrangement. The single $J = -5 \text{ cm}^{-1}$ ($g = 2.03$) constant allows a good reproduction of the experimental behavior (Figure 2). However, since the Cu–Cu distances range from 3.115(1) to 3.217(1) Å, the triangle deviates from perfect C_3 symmetry. To account for this deviation introduction of two or three constants leads to several sets of parameters whose relevance and underlying physics has to be clarified. In addition, due to the kinship of **1** with the “native intermediate”, we felt that a detailed inspection of the electronic structure of such an open-shell system would be desirable.

Ab Initio Calculations. Explicitly correlated multireference calculations were carried out to clarify the magnetic patterns in this biological model. These calculations aim to investigate (i) the influence of the ML_5 structural variations which are likely to modulate the $\{Q, D_1, D_2\}$ spectrum where $|Q\rangle = 1/\sqrt{3} (|1\bar{2}\bar{3}\rangle + |\bar{1}2\bar{3}\rangle + |\bar{1}\bar{2}3\rangle)$, $|D_1\rangle = 1/\sqrt{2} (|\bar{1}2\bar{3}\rangle - |1\bar{2}\bar{3}\rangle)$, and $|D_2\rangle = 1/\sqrt{6} (|\bar{1}2\bar{3}\rangle + |1\bar{2}\bar{3}\rangle - 2|\bar{1}\bar{2}3\rangle)$ stand for the quartet and two doublet states and 1, 2, and 3 stand for the singly occupied magnetic orbitals localized on the respective copper ions and (ii) the role of the copper-solvated hydroxy group linked to the three Cu(II) ions.

It is known that single-determinantal methods might not be adapted to predict the multiplets of spin-coupled systems.³⁵ Complete active space self-consistent field calculations (CASSCF) including n electrons in m molecular orbitals (MOs) were performed (CAS(n,m)) on a simplified complex (methyl groups replaced by H atoms) to incorporate the leading configurations in the states of interest. Since the ratio between the ionic and neutral forms can be dramatically increased,³⁶ one has to incorporate dynamical correlation effects to fully account for the energy gaps. This particular framework has been shown to provide accurate results for magnetic multicopper compounds.³⁷

Considering the architecture of **1**, a first approach lies in a dimer description of the Cu_3 cluster involving three magnetic exchange coupling constants (Scheme 2) account-

Scheme 2. Three-Parameter (left) and Two-Parameter (right) Models



ing for the singlet–triplet energy difference in the Cu_2 units.³⁸ Thus, CAS(2,2) and subsequent DDCI-3 calculations were performed and led to $J_{13} = -3$, $J_{23} \approx 0$, and $J_{12} = 3 \text{ cm}^{-1}$. Any enlargement of this active space leaves the extra MOs either empty or doubly occupied. On the basis of the Heisenberg spin Hamiltonian $\hat{H} = -2\sum_{i,j} J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$, this set of parameters leads to $\Delta E_1 = -\Delta E_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$, with $\Delta E_1 = E(D_1) - E(Q)$ and $\Delta E_2 = E(D_2) - E(Q)$. Even though the AF character is conserved, this set of parameters fails to accurately reproduce the experimental data (Figure 2). As expected, this drawback can be ascribed to the prime role played by the central oxygen atom O4. As a consequence, this Cu_3 architecture may not be split into three pieces.

Therefore, CAS(3,3)SCF calculations were carried out on the whole Cu_3 unit extracted from the 293 K crystal structure. On the basis of the quartet MOs, the energy splitting in the $\{Q, D_1, D_2\}$ spectrum was estimated using the DDCI approach. For analytical purposes and reduction of the CI space, these MOs were relocalized on each Cu atom (Figure 3) and consist mainly of the copper(II) $d_{x^2-y^2}$ components perpendicular to the long Cu–O distance. As expected, the D_1, D_2 , and Q Ms = 1/2 wavefunctions are largely dominated by the Heisenberg eigenstates.³⁹ Our results are summarized in Table 3. Strikingly, the deviation from orthogonality between the magnetic orbitals (Figure 3) is rather small ($\sim 10^\circ$), and ferromagnetic interactions might be anticipated. As seen in Table 3, the ferromagnetic behavior survives up to a DDCI-2 level of calculation. In order to reduce the multireference expansion in the demanding DDCI-3 calculations, only the most relevant determinants were selected according to spatial proximity considerations through a threshold on the exchange integral values.⁴⁰ ΔE_2 and ΔE_1 were calculated for different threshold values, and extrapolation to the full DDCI-3 space was ultimately performed.^{37,41} Thus, the energy difference between the two doublets $\Delta E_2 - \Delta E_1 \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ obtained at this level of calculation suggests that spin frustration should be ruled out, Scheme 3.

Nevertheless, our results show that the polarization effects are likely to stabilize a doublet ground state (i.e., Q and D_1 are almost degenerate in Table 3 and Scheme 3) in agreement with the experimental AF behavior. Using the extrapolated DDCI-3 ΔE_1 and ΔE_2 values, one can evaluate the magnetic

(35) (a) Ghosh, A. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 712–724. (b) Bill, E.; Bothe, E.; Chauduri, P.; Chlopek, K.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *1*, 204–224.

(36) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728.

(37) Cabrero, J.; de Graaf, C.; Bordas, E.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2307–2315.

(38) The third Cu(II) ion is included via a total pseudopotential.

(39) Calculated quartet $|Q\rangle = 0.57(|1\bar{2}\bar{3}\rangle + |\bar{1}2\bar{3}\rangle + |\bar{1}\bar{2}3\rangle)$ and doublets $|D_1\rangle = -0.09|1\bar{2}\bar{3}\rangle + 0.64|\bar{1}2\bar{3}\rangle - 0.73|\bar{1}\bar{2}3\rangle$ and $|D_2\rangle = 0.79|1\bar{2}\bar{3}\rangle - 0.47|\bar{1}2\bar{3}\rangle - 0.32|\bar{1}\bar{2}3\rangle$.

(40) Bories, B.; Maynau, D.; Bonnet, M.-L. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 632–643.

(41) Calzado, C. J.; Malrieu, J.-P.; Cabrero, J.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11636–11643.

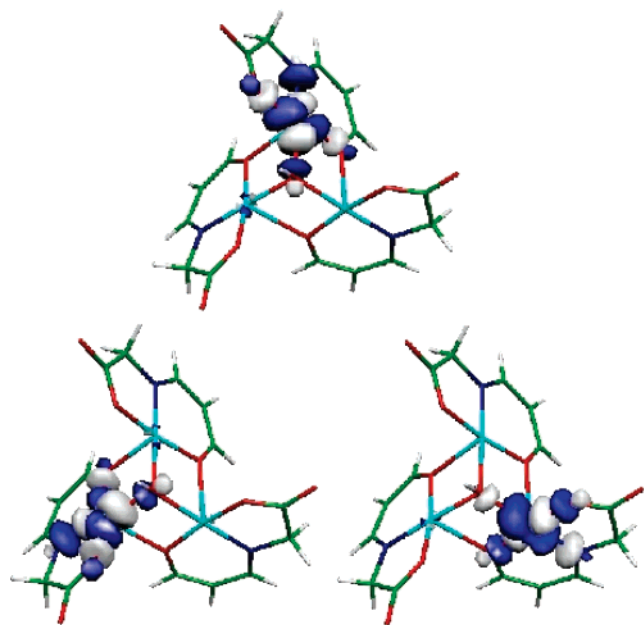
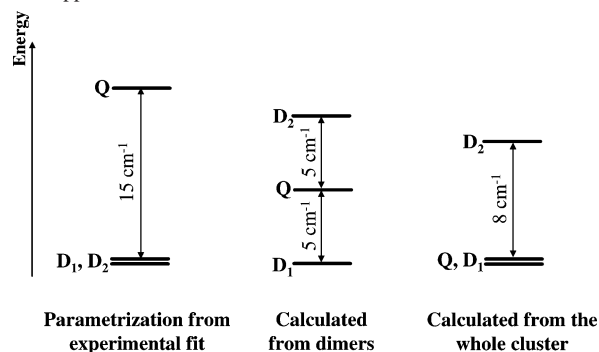


Figure 3. Relocalized magnetic orbitals of **1**.

Scheme 3. Q , D_1 , and D_2 Energy Spectrum with Respect to the Model Approaches Described in the Text



exchange constants difference $J - J' = 4 \text{ cm}^{-1}$ (Scheme 2). Under this constraint, the experimental data were finally fitted with temperature-independent $J = -1$ and $J' = -5 \text{ cm}^{-1}$ values (Figure 2). In C_3 symmetry it is known that the ground state is degenerate ($E(D_1) = E(D_2)$) with the quartet lying $-3J$ higher in energy (Scheme 3). This is to be contrasted with our calculated low-energy spectrum of **1**. The non-equivalence between the three ML_5 subunits clearly accounts for the observed degeneracy lifting. Nevertheless, this instability of the C_3 geometry leads to important spin density variations¹³ which might be accessible through polarized neutron diffraction. Interestingly, a valence-only picture would fail to properly account for this rather original situation.

Table 3. Calculated Doublet–Quartet Energy Gaps (cm^{-1}) on the Whole Cu_3 Cluster

	DDCI-1	DDCI-2	extrapolated DDCI-3
ΔE_1	7.0	5.0	~ 0
ΔE_2	14	11	8.0

Concluding Remarks

Our accurate multireference calculations have provided insightful information into the magnetic pattern of a newly synthesized trinuclear oxidase model. It is known that the electronic factors related to the position of the central μ_3 -OH group are crucial. The shorter the distance of the OH group above the plane formed by the three copper ions and the larger $Cu-O(H)-Cu'$ angle, the stronger the antiferromagnetic character. All extracted/calculated exchange coupling constants agree with this general trend.^{9b,e} Importantly, the splitting of the Cu_3 complex into three dimers does not allow one to fit the magnetic susceptibility curve. As a result of the relatively large system under interest and the absence of any symmetry element, our strategy was to extrapolate the best available results on the whole cluster. Using the 293 K structure, we found that the doublets splitting in this three spin 1/2 system is $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ with a quartet–doublet quasi-degeneracy (Table 3) a reflection of the nonfrustrated character. These results extracted from rigorous multireference calculations make **1** a very promising synthetic model of multicopper oxidases. Not only the spin-coupled system must be described as a global “ménage à trois” spin 1/2, but high enough a level of calculation is also necessary to account for the observed antiferromagnetic behavior. Due to the tiny energy differences and possible structural deformations at low temperature, further theoretical and experimental investigations on this “native intermediate” analogue are currently in progress.

Acknowledgment. We thank the “Région Rhône-Alpes” and the CNRS for financial support. Dr. Daniel Maynau is acknowledged for kindly providing the CASDI code. B.L.G. and V.R. thank IDRIS for the computational facilities. G.P. thanks the “Centre de Diffraction des Rayons-X” of the University of Rennes 1.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic file in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC701758X

Abstract

Coordination chemistry of transition metals gives an access to numerous molecular magnetic materials that exhibit varied properties. During this work, several ligands with intrinsic properties have been chosen and their chemistry has been developed in order to get specific magnetic behavior.

Solvothermal syntheses allowed the characterization of several complexes based on macrocycles. Two dinuclear Co^{II} and Fe^{III} complexes were isolated. Their molecular structures are built from metal ions located like in a "sandwich" between two calixarenes units. These complexes considered as molecular starting blocks were used for the synthesis of clusters with higher nuclearity. An original complex associating six Co^{II} ions has been then isolated.

The complexation of Schiff base ligands resulting from the condensation of the acetylacetonone with various amino acids has been performed. From one of these original ligands, an almost perfect triangular trinuclear Cu^{II} complex has been then isolated and fully characterized. *Ab initio* calculations have been carried out in order to explain its magnetic properties.

Finally, the complexation of β -diketone based ligands with various metals was explored. It has been then possible to control the nuclearity of molecular buildings block. The use of a preformed brick (cubane type) gave an access to a heptanuclear Ni^{II} complex. This latter presents the characteristics of a single molecule magnet. The last stage of these researches was to modify the steric effect of these β -diketone ligands in order to control the final cluster size. Three families of polynuclear $4f$ complexes (Ln_5 , Ln_8 and Ln_9) were obtained. Structural, magnetic studies and detailed analysis of the spectroscopic characteristics of these europium(III) complexes were achieved. A completely original work has been carried out on Y_9 clusters doped with Eu ($\text{Y}_{9-x}\text{Eu}_x$) by linking molecular structures with luminescence properties.

Keywords: coordination chemistry, molecular magnetism, SMMs, $3d$ and $4f$ metals, Single Molecule Magnet, lanthanide, luminescence.

Résumé

La chimie de coordination des éléments de transition (*d* ou *f*) permet de synthétiser de nombreux matériaux magnétiques moléculaires aux propriétés physico-chimiques très variées (molécules aimants ou complexes à transition de spin). Nous avons choisi certains ligands suivant des objectifs très précis et développé leur chimie de coordination afin d'obtenir des propriétés magnétiques spécifiques.

La voie de synthèse par méthode solvothermale a permis de caractériser des complexes originaux à base de macrocycles. Deux complexes dinucléaires à base de Co^{II} et Fe^{III} où les deux centres métalliques sont pris en « sandwich » entre deux unités calixarènes ont été ainsi isolés. Ces dimères ont été utilisés comme brique moléculaire de départ pour l'élaboration de cluster à plus haute nucléarité. Un complexe associant six ions Co^{II} a pu être isolé et caractérisé.

La synthèse de nouveaux de ligands de type base de Schiff résultant de la condensation de l'acétylacétone avec différents acides aminés a été développée et leur complexation avec différents éléments de la première série de transition a été étudiée. Ainsi, un trimère à base de Cu^{II} a été caractérisé et ses propriétés magnétiques ont été modélisées par une série de calculs *ab initio*. Cette étude théorique a été complétée par un ensemble de mesures RPE en solution en fonction de la température.

Enfin, la chimie de coordination de ligands de type β -dicétone, en particulier l'acétylacétonate, avec différents métaux (*3d* et *4f*) a été revisitée. Ce ligand et certains de ses dérivés permettent de contrôler la nucléarité d'édifices moléculaires à base d'ions *3d* et *4f*. L'utilisation d'une brique moléculaire préformée de type cubane a permis d'isoler un complexe heptanucléaire de type « double cubane » à base de Ni^{II} qui présente les caractéristiques d'une molécule-aimant. En jouant sur l'effet de l'encombrement stérique du ligand, trois familles de complexes polynucléaires Ln_5 , Ln_8 et Ln_9 ont été obtenues par auto-assemblage suivant les méthodes de la chimie douce à base d'ions *4f*. Des études structurales, magnétiques et une analyse approfondie des caractéristiques spectroscopiques des complexes à base d'euporium(III) ont été réalisées. Une étude complète a été menée sur une famille de complexes Y_9 dopés en europium ($\text{Y}_{9-x}\text{Eu}_x$).

Mots clefs : chimie de coordination, magnétisme moléculaire, molécule-aimant, métaux *3d* et *4f*, lanthanides, luminescence.