



**HAL**  
open science

# Aimants moléculaires à base de clusters polymétalliques : synthèse, structures cristallines et étude des propriétés magnétiques

Olga Iasco

► **To cite this version:**

Olga Iasco. Aimants moléculaires à base de clusters polymétalliques : synthèse, structures cristallines et étude des propriétés magnétiques. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10226 . tel-00838606

**HAL Id: tel-00838606**

**<https://theses.hal.science/tel-00838606>**

Submitted on 26 Jun 2013

**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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : chimie de coordination

soutenue publiquement le 28/10/2011

par

**Olga IASCO**

**Aimants moléculaires à base de clusters polymétalliques**  
*Synthèse, structures cristallines et étude des propriétés magnétiques*

Directeur de Thèse :

**M. Dominique LUNEAU**                      Professeur, Université Lyon 1

JURY :

**M. Sergei BORCHTCH**                      Directeur de Recherche, ENS Lyon

**M. Stéphane DANIELE**                      Professeur, Université Lyon 1

**Mme. Joulia LARIONOVA**                      Professeur, Université Montpellier 2                      Rapporteur

**M. Dominique LUNEAU**                      Professeur, Université Lyon 1

**M. Ghénadie NOVITCHI**                      Maître de Conférences, Université d'Etat de Moldavie

**Mme. Annie POWELL**                      Professeur, Université de Karlsruhe                      Rapporteur



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

**M. A. Bonmartin**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouché

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard



## *Remerciements*

Tout d'abord voudrais remercier le gouvernement français pour l'Allocation de Recherche Doctorale qui a financé mon doctorat. Je remercie l'Université Claude Bernard Lyon 1, l'Ecole Doctorale de Chimie et le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615) pour m'avoir accueillie pendant mes trois ans de thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse Professeur *Dominique Luneau* pour cette grande opportunité de venir en France pour réaliser mon doctorat. Merci d'avoir dirigé mon travail de recherche et de m'avoir donné l'occasion d'effectuer nombreux stages et de participer à diverses conférences. Merci de m'avoir plongé dans le domaine du magnétisme moléculaire, de m'avoir appris les fondements de la cristallogénèse et ses nuances, d'avoir montré l'utilisation du SQUID et expliqué l'interprétation des courbes magnétiques. Merci beaucoup, Dominique, pour votre enthousiasme, votre compréhension et votre gentillesse dans toutes les situations malgré mon mauvais anglais et ensuite mon français encore pire et mon caractère parfois difficile.

Je voudrais également remercier les autres personnes avec qui j'ai eu plaisir à travailler pendant ma thèse. Un grand merci à *Erwann Jeanneau* et le Centre de Diffractométrie Henri Longchambon pour toutes les nombreuses mesures cristallographiques effectuées et son inestimable aide dans l'affinement des structures cristallines. Merci de m'avoir appris la cristallographie et de m'avoir fait confiance pour l'utilisation des diffractomètres. Je suis très reconnaissante à *Ghenadie Novitchi*, pour la simulation des données magnétiques, sa participation active dans mes recherches et les explications des résultats obtenus et ses fréquents conseils et conversations scientifiques. Merci également à *Jean-Bernard Tommasino* pour la partie électrochimique et sa bonne volonté à m'aider.

J'aimerais remercier les deux professeurs qui m'ont encadré lors les stages scientifiques – Directeur de recherche *Béatrice Gillon* du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay et Professeur *Christian Reber* de l'Université de Montréal au Canada. Merci beaucoup, *Béatrice*, pour votre accueil toujours très chaleureux et la connaissance acquise en diffraction des neutrons pendant mes séjours au LLB. Merci beaucoup, *Christian*, pour cette grande occasion de visiter le Canada et d'avoir pu étudier les propriétés optiques de mes composés. Je remercie tout votre groupe: *Valérie, Alexandre, François* et *Frédéric* de m'avoir bien accueillie et de vous être occupés de moi pendant le stage. Merci également Professeur *Francine Bélanger-Gariépy, Elena Nadezhina* et *Denis Spasyuk*.

Je suis très reconnaissante à *Yurii Chumakov* et mon co-encadrant du master *Victor Tsapkov* de l'Université d'Etat de Moldavie de m'avoir choisi parmi plusieurs candidates pour le doctorat en France. J'espère que j'ai satisfait vos attentes et montré un bon côté de notre pays et de notre université.

Je veux dire un grand merci à tous les membres et les anciens membres de notre équipe : *Ana Borta, Guillaume Pilet, Amel Messai, Roman Moury, Ruben Checa, Gabriel Buechel, Emel Onal, Sevinc Topal* pour cette grande opportunité de travailler avec eux. Un grand merci aux nombreux doctorants *Jade Clarisse, Anthony Lannes, Anatol Gavriluta et Nabila Matoussi* qui m'ont supportée dans le même bureau pendant la dernière année et qui m'ont beaucoup soutenu dans la période la plus dure de la thèse - la rédaction et la soutenance. Je vous souhaite une bonne continuation et d'excellents résultats pour votre avenir.

En particulier, j'aimerais remercier *Ruben Vera* pour son aide appréciable dans toutes les situations difficiles pendant ces trois années. Merci aussi à *Françoise Ebrén* pour sa gentillesse et son amitié.

Je remercie également les personnes du LMI qui m'ont aussi aidé lors de mon séjour de thèse – *Christian, Nicolas, Patricia, Christelle, Cédric, Rodica, Bérangère...*

Je voudrais remercier toutes les membres de jury d'avoir accepté d'examiner mon travail – en particulier Professeur *Joulia Larionova* de l'Université Montpellier 2 et Professeur *Annie Powell* de l'Université de Karlsruhe qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie cordialement le président de mon jury de soutenance de thèse *Stéphane Daniele*.

Finalement, je voudrais remercier les personnes «des coulisses», qui m'ont beaucoup soutenue et encouragée dans les périodes les plus dures – ma famille. Tout d'abord, mes parents – *Galina* et *Vladimir*. Chers maman et papa, merci d'avoir accepté que je parte aussi loin des chez vous et de votre confiance en moi. Mes sœurs – *Natalia* et *Tatiana* et mes trois neveux adorables : *Nikita, Ilya* et *Ksenia*. J'espère que vous me pardonnez de ne pas avoir été à coté de vous dans les périodes difficiles et très agréables de la grossesse et pour la naissance de vos enfants. La plus grande partie de mon cœur reste toujours avec vous. Merci également à tous mes amis de Moldavie, qui ne m'oublient pas et à chaque fois attendent avec patience mon arrivée.

Pour finir, je voudrais souhaiter mes meilleurs vœux pour tout le monde!

Bonne année 2012!

---

# Aimants moléculaires à base de clusters polymétalliques

## *Synthèse, structures cristallines et étude des propriétés magnétiques*

---

Les molécules-aimants, ou *Single-Molecule Magnets* en anglais, sont des complexes polymétalliques qui possèdent la propriété remarquable de se comporter individuellement comme des aimants. Synthétisées selon les méthodes de la chimie de coordination elles sont devenues l'objet d'une intense activité de recherche multidisciplinaire à l'interface de la chimie et de la physique. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de thèse qui nous a conduit à synthétiser plusieurs séries de complexes polynucléaires nouveaux puis à les caractériser cristallographiquement et étudier leurs propriétés magnétiques dont les résultats sont présentés dans ce mémoire.

Le premier chapitre présente l'approche théorique, expérimentale et les avancées scientifiques principales dans le domaine des molécules-aimants.

Le deuxième chapitre concerne quatre séries de composés obtenus avec des ligands de type oxime. Deux de ces composés  $[\text{Mn}_3]_n$  et  $[\text{Mn}_6]$  sont des complexes homonucléaires à base de manganèse et les deux autres  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  et  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ) des complexes hétéronucléaires  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Ln}^{\text{III}}$ . D'après les études magnétiques nous avons constaté que  $[\text{Mn}_3]_n$ ,  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]$  et  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  se comportent comme des molécules-aimants mais que  $[\text{Mn}_6]$  ne manifeste pas les propriétés d'une molécule-aimant.

Le troisième chapitre concerne un composé tetranucléaire  $[\text{Mn}_4]$  et une série de complexes dodecanucléaires  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ) obtenus avec des ligands de type benzoxazoles. Les études des propriétés magnétiques ont mis en évidence le couplage antiferromagnétique des ions Mn dans le cubane  $[\text{Mn}_4]$ . Pour la série  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ) sur la base du complexe d'yttrium le couplage Cu-Cu a été négligé et pour le complexe  $[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$  nous avons mis en évidence des interactions Cu-Gd ferromagnétiques et Gd-Gd antiferromagnétiques. Les mesures faites sur le composé  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  ont mis en évidence le comportement caractéristique d'une molécule-aimant.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus pour un complexe tetradécanucléaire à valence mixte  $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III}}$   $[\text{Mn}_{14}]$  que nous avons obtenu à partir d'un ligand de type base de Schiff et dans lequel coexistent des interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les ions manganèse avec un *zero-field splitting* important.

La conclusion générale fait le bilan de nos résultats et donne quelques perspectives ouvertes par notre travail.

**Mots Clés :** chimie coordination, magnétisme moléculaire, complexes polynucléaires, molécules-aimants, complexes hétérométalliques, benzoxazoles, oximes, lanthanides, métaux de transition



# Table de Matières

Introduction générale.....	11
<b>CHAPITRE I Molécules-aimants .....</b>	<b>15</b>
I.1) Généralités .....	15
I.2) Approche théorique de la molécule-aimant .....	17
I.3) Détermination des paramètres caractéristiques pour les molécules-aimants .....	21
I.4) Molécules-aimants – avancées scientifiques .....	24
I.4.1) Molécules-aimants à base de manganèse .....	24
I.4.2) Molécules-aimants à base de 3d/4f .....	26
<b>CHAPITRE II Complexes polynucléaires à base de ligands de type oxime.....</b>	<b>31</b>
II.1) Revue bibliographique sur les oximes et leurs complexes .....	31
II.1.1) Présentation des oximes .....	31
II.1.2) Oximes dans la chimie de coordination .....	35
II.1.3) Molécules-aimants à base de complexes d'oximes.....	39
II.2) Synthèse des ligands .....	48
II.3) Complexes à base de Mn <sup>II</sup> et Mn <sup>III</sup> .....	51
II.3.1) [Mn <sub>3</sub> (Hoxime1) <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> .....	51
II.3.1.1) Synthèse .....	51
II.3.1.2) Description structurale .....	52
II.3.1.3) Propriétés magnétiques .....	54
II.3.2) (Et <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> [Mn <sup>II</sup> <sub>4</sub> Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (Hoxime3) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ].....	56
II.3.2.1) Synthèse .....	56
II.3.2.2) Description structurale .....	56
II.3.2.3) Propriétés magnétiques .....	59
II.4) Complexes heteronucléaires Cu <sup>II</sup> -Ln <sup>III</sup> .....	60
II.4.1) [Ln <sub>3</sub> Cu <sub>8</sub> (Hoxime1) <sub>6</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	60
II.4.1.1) Synthèse .....	60
II.4.1.2) Description structurale .....	61
II.4.1.3) Propriétés magnétiques .....	64
II.4.2) [Ln <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (oxime2) <sub>2</sub> (Hoxime2) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	68

II.4.2.1) Synthèse .....	68
II.4.2.2) Description structurale .....	68
II.4.2.3) Propriétés magnétiques .....	71
II.5) Conclusions du chapitre II .....	74
<b>CHAPITRE III Complexes polynucléaires à base de ligands de type benzoxazoles .....</b>	<b>75</b>
III.1) Présentation des benzoxazoles .....	75
III.2) Synthèse des ligands .....	76
III.3) Complexes à base d'éléments 3d .....	78
III.3.1) $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{L}_4\text{Cl}_4]$ .....	78
III.3.1.1) Synthèse des clusters .....	79
III.3.1.2) Description structurale .....	79
III.3.1.3) Propriétés magnétiques .....	82
III.4) Complexes heteronucléaires $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ .....	84
III.4.1) $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8\text{L}_{18}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_3\text{-OH})_8\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ .....	84
III.4.1.1) Synthèse .....	84
III.4.1.2) Description structurale .....	85
III.4.1.3) Propriétés magnétiques .....	87
III.5) Conclusions du chapitre III .....	93
<b>CHAPITRE IV Complexes polynucléaires avec des ligands de type base de Schiff .....</b>	<b>95</b>
IV.1) Complexe à base de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ .....	95
IV.1.1) Synthèse de ligand .....	95
IV.1.2) $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{L}^{\text{sf}})_4(\text{HL}^{\text{sf}})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$ .....	96
IV.1.2.1) Synthèse .....	96
IV.1.2.2) Description structurale .....	97
IV.1.2.3) Propriétés magnétiques .....	99
IV.2) Conclusions du chapitre IV .....	101
Conclusions générales et perspectives .....	103
Partie expérimentale .....	105
Annexes .....	107

## Introduction générale

Dans sa quête de la performance, l'humanité a besoin d'augmenter ses capacités à analyser et stocker beaucoup d'informations simultanément et rapidement. Par conséquent, il est nécessaire de développer les technologies correspondant à cette attente. En réponse à cette quête, de nouveaux types d'aimants, les molécules-aimants, constituent une réponse originale et sont devenues l'objet d'une intense activité de recherche.<sup>1,2,3,4</sup>

Les molécules-aimants plus connues sous leur appellation anglaise de *Single-Molecule Magnets* sont des complexes d'ion métalliques avec des électrons non-appariés qui possèdent la propriété remarquable de présenter une relaxation extrêmement lente de leur aimantation en dessous d'une certaine température dite de blocage.<sup>1,4</sup> Autrement dit, comme toutes les molécules à couche ouverte elles acquièrent une aimantation lorsqu'elles sont plongées dans un champ magnétique mais en dessous de la température de blocage lorsque celui-ci est retiré elles ont la particularité de conserver cette aimantation. L'existence d'une aimantation spontanée en absence de champ magnétique est bien la caractéristique des aimants mais la comparaison s'arrête là. L'aimantation spontanée des aimants classiques est une propriété de l'état solide résultant d'interactions magnétiques entre des millions d'atomes individuels. C'est un phénomène coopératif conduisant à un ordre magnétique classique. Dans le cas des molécules-aimants la propriété est celle de l'entité moléculaire individuelle. C'est un phénomène quantique.

Les dispositifs magnétiques formés par ces complexes, où chaque molécule va stocker un bit d'information, permettront une miniaturisation à l'extrême et d'augmenter le volume de stockage d'information des milliers de fois. Ils pourront être également utilisés pour faire du calcul quantique<sup>5,6</sup> et décupler la puissance et la rapidité de traitement de cette information. En plus de leur petite taille, les molécules-aimants présentent de nombreux autres avantages par rapport aux aimants classiques comme la solubilité dans des solvants organiques. A la différence des nanoparticules

---

<sup>1</sup> D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2003**, 42, 268-297.

<sup>2</sup> L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145-147.

<sup>3</sup> W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, 284, 133-135.

<sup>4</sup> D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press.: Oxford, **2006**.

<sup>5</sup> S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Muller & B. Barbara, *Nature* Vol 453, 8 May **2008**.

<sup>6</sup> S. Takahashi, I. S. Tupitsyn, J. van Tol, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson & P. C. E. Stamp, *Nature* 476, 76-79, 04 August **2011**.

d'aimant classique leur obtention par cristallisation conduit à des objets de taille identique. Etant issues de la chimie douce, leur synthèse autorise une grande flexibilité qui permet aisément de modifier les propriétés finales du matériau.

L'équipe dirigée par le Professeur Dominique Luneau, où ce travail de thèse a été effectué, s'intéresse à la synthèse et caractérisation de complexes polynucléaires avec les propriétés magnétiques. En continuité avec les résultats des recherches précédentes l'approche chimique développée lors de ce travail de thèse est basée sur l'utilisation de nouveaux ligands organiques pour la « fabrication » de nouvelles molécules-aimants. Dans ce mémoire nous présenterons, après des rappels bibliographiques et théoriques, les synthèses, les structures cristallines et les propriétés magnétiques de complexes polynucléaires obtenus dans le cadre de notre travail de thèse.

Le premier chapitre sera entièrement consacré aux molécules-aimants. Nous présenterons l'approche théorique, expérimentale et les avancées scientifiques principales dans ce domaine.

Le deuxième chapitre sera dédié aux résultats obtenus avec les ligands de type oxime. Nous ferons pour commencer la revue bibliographique sur les oximes et leurs complexes avec des propriétés magnétiques excitantes. Puis nous décrirons la synthèse et la caractérisation des ligands que nous avons choisi pour la « fabrication » de nouveaux complexes polynucléaires. Ensuite quatre séries de composés obtenus à base de ligands de type oxime seront présentées et interprétées du point de vue cristallographique et magnétique. Deux de ces composés  $[\text{Mn}_3]_n$  et  $[\text{Mn}_6]$  sont des complexes homonucléaires à base de manganèse et les deux autres  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  et  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  des complexes hétéronucléaires  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Ln}^{\text{III}}$ . D'après les études magnétiques nous pouvons constater que  $[\text{Mn}_3]_n$  se comporte comme une molécule-aimant et que  $[\text{Mn}_6]$  ne manifestent pas les propriétés d'une molécule-aimant. Les clusters  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]$  et  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  se comportent comme des molécules-aimants.

Le troisième chapitre concerne les complexes obtenus avec d'autre type de ligands organiques, les benzoxazoles. Après avoir présenté les benzoxazoles nous décrirons les synthèses des ligands choisis et les nouveaux complexes polynucléaires obtenus avec ces ligands dans le cadre du travail de cette thèse. Nous allons également interpréter les propriétés magnétiques des composés obtenus. Deux nouveaux ligands

de type benzoxazole ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimique. A partir de ces ligands un composé tetranucléaire  $[\mathbf{Mn}_4]$  et une série de complexes dodecanucléaires  $[\mathbf{Ln}_4\mathbf{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Tb, Y}$ ) a été synthétisée. Les études des propriétés magnétiques ont mis en évidence le couplage antiferromagnétique des ions Mn dans le cubane  $[\mathbf{Mn}_4]$ . Pour la série  $[\mathbf{Ln}_4\mathbf{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Tb, Y}$ ) sur la base du complexe d'yttrium le couplage Cu-Cu a été négligé et pour le complexe  $[\mathbf{Gd}_4\mathbf{Cu}_8]$  nous avons mis en évidence des interactions Cu-Gd ferromagnétiques et Gd-Gd antiferromagnétiques. Les mesures faites sur le composé  $[\mathbf{Dy}_4\mathbf{Cu}_8]$  ont mis en évidence le comportement caractéristique d'une molécule-aimant.

Dans le dernier chapitre nous présenterons un complexe tetradécanucléaire de manganèse  $[\mathbf{Mn}_{14}]$  que nous avons obtenu à partir d'un ligand organique de type base de Schiff. Après la description de la synthèse du ligand et du complexe nous présenterons les propriétés du complexe caractérisé cristallographiquement et magnétiquement. L'analyse des paramètres structuraux et des propriétés magnétiques montre qu'il s'agit d'un complexe tetradécanucléaire à valence mixte  $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III}}$  dans lequel coexistent des interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les ions manganèse avec un *zero-field splitting* (ZFS) important.

Enfin, dans les conclusions générales et perspectives nous rappelons les résultats importants que nous avons obtenus et nous envisagerons les perspectives ouvertes par notre travail de thèse.

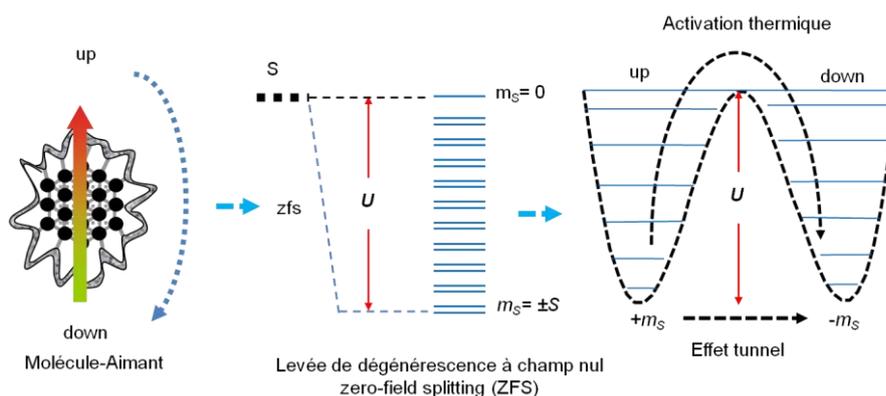
Les spectres RMN et IR de composés synthétisés et les tables des données cristallographiques pour les complexes obtenus sont regroupés dans les annexes à la fin du mémoire.



# CHAPITRE I Molécules-aimants

## I.1) Généralités

Les molécules contenant des centres magnétiques, généralement des ions métalliques, qui interagissent sont l'objet d'une intense activité de recherche fondamentale qui vise les applications potentielles en particulier dans le domaine du traitement de l'information. Les molécules-aimants (en anglais : Single-Molecule-Magnet - SMM), dont l'archétype est un complexe polymétallique de manganèse avec l'acétate de formule  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (dit " $\text{Mn}_{12}$ ")<sup>7,8</sup>, possèdent la propriété remarquable de se comporter individuellement comme des aimants en dessous d'une certaine température dite de blocage<sup>9</sup>. A la différence des aimants classiques ce n'est pas une propriété collective de l'état solide mais la propriété de la molécule unique. L'existence d'une aimantation spontanée au niveau d'une molécule de spin  $S$  ne peut exister que s'il y a une levée de dégénérescence à champ nul (ZFS) qui sépare les états de spin  $\pm m_S$ . D'un point de vue énergétique le système peut être vu comme une barrière énergétique ( $U$ ) séparant les états spin-up ( $+m_S$ ) et spin-down ( $-m_S$ ). L'aimantation spontanée est alors due à la relaxation extrêmement lente de leur aimantation « up and down »:



<sup>7</sup> T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2042.

<sup>8</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.-L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.

<sup>9</sup> D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268-297.

Par ailleurs, le mécanisme de retournement de l'aimantation par activation thermique (phénomène classique) peut-être concurrencé, voir court-circuité, par l'effet tunnel (phénomène quantique) souvent observé sur ce type de molécules.<sup>10</sup> Les deux phénomènes ouvrent la voie à des applications différentes utilisant des molécules uniques; stockage d'information pour le premier ; calcul quantique pour le second. On pourra donc selon l'application recherchée favoriser l'un ou l'autre phénomène. Deux des défis cruciaux à relever pour permettre l'utilisation de ces molécules dans un futur "ordinateur quantique" restent l'organisation et l'adressage des molécules. En comparaison avec des aimants classiques où l'ordre magnétique vient d'effets coopératifs entre les moments de spin électroniques de millions d'atomes individuels à l'état solide dans le matériau, le comportement d'aimant de la molécule-aimant individuelle est dû à quelques atomes uniquement. Les dispositifs magnétiques formés de tels complexes où chaque bit d'information serait réduit à une molécule permettrait d'augmenter le volume de stockage de l'information de façon drastique. Par ailleurs la possibilité d'utiliser, au lieu des états 0 et 1, les différents états de spin dans des calculs quantiques permet d'envisager des puissances et rapidités de calcul considérables. En plus de leur petite taille, les molécules-aimants présentent de nombreux autres avantages par rapport aux aimants classiques. Ainsi, elles sont généralement solubles dans des solvants organiques alors que les particules magnétiques classiques comme les oxydes métalliques ne le sont pas.

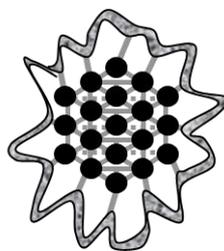
---

<sup>10</sup> W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99; D. Gatteschi,;R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 268.

## I.2) Approche théorique de la molécule-aimant

La majorité des molécules-aimants sont des composés de coordination polynucléaires de métaux de transition ou/et de lanthanides et seulement 10 exemples de SMMs mononucléaires sont connus<sup>11</sup>. Un autre type d'aimants moléculaires inclut des complexes métalliques qui forment des structures polymériques linéaires ; les chaînes. Les propriétés magnétiques de ces chaînes-aimants (en anglais Single-Chain-Magnets SCMs) viennent des interactions entre les unités de la chaîne. Les chaînes-aimants 1D sont fondamentalement différentes des molécules-aimants, puisqu'elles ne sont pas des molécules discrètes, mais leur magnétisme ne résultent pas non plus d'effet coopératif au niveau du solide 3D comme les aimants classiques à base de fer ou de cobalt par exemple. A ce jour, il existe déjà beaucoup d'exemples de chaînes-aimants qui ont été synthétisées et étudiées<sup>12</sup>.

Dans le cadre de ce travail de thèse nous nous sommes plutôt intéressés à la synthèse et caractérisation de molécules-aimants classiques, c'est-à-dire des clusters isolés magnétiquement l'un de l'autre.



Molécule-aimant

Ils sont arrangés en structures cristallines ordonnées dans lesquelles «une ceinture» de ligands organiques périphériques écranne magnétiquement les

<sup>11</sup> S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang and S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (13), 4730–4733

<sup>12</sup> 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.*, **2001**, 40, 1760; R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837; H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203; H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Yamashita, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 2422; T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 807; R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1483; H.-B. Xu, B.-W. Wang, F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7388; E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. A. Novak, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2054; S. Hu, L. Yun, Y.-Z. Zheng, Y.-H. Lan, A. K. Powell, M.-L. Tong, *Dalton Trans.*, **2009**, 1897; K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Lariónova, A. van der Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1619; L. Bogani, C. Sangregorio, S. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 5817; H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1081.

molécules adjacentes. Au sein de la molécule (cluster) les ions sont reliés par des ligands pontants formant un cœur magnétique où ils sont couplés par des interactions d'échange. Ces interactions sont généralement dominantes par rapport aux interactions intermoléculaires. Etant donné que toutes les molécules dans un cristal sont identiques, les mesures macroscopiques donnent accès aux propriétés d'une seule molécule. Le cœur magnétique possède un système de spins avec un grand nombre de niveaux d'énergie bien définis, peuplé suivant la statistique de Boltzmann. Les niveaux énergétiques sont caractérisés par la valeur de spin et par la multiplicité  $2S+1$ . A très basse température, quand les énergies de couplage sont grandes devant  $k_B T$  ( $k_B$  - la constante de Boltzmann,  $T$  - température), seul l'état fondamental de spin  $S_T$  est peuplé et tout le système peut être considéré comme un spin géant – macro-spin. Le modèle le plus simple pour les propriétés d'une SMM à basse température quand seul l'état fondamental  $S_T$  est peuplé est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 + E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H}$$

Où  $S_{Tx}$ ,  $S_{Ty}$ ,  $S_{Tz}$  sont les composantes de  $S_T$ , D et E les constantes d'anisotropie axiale et rhombique (transversale). Les deux premiers termes de l'Hamiltonien correspondent à la levée de dégénérescence en champ nul alors que le dernier terme décrit l'énergie de Zeeman associée à l'application du champ magnétique externe H. La levée de dégénérescence en champ nul, en anglais Zero Field Splitting (ZFS), résulte du couplage spin-orbite et/ou de distorsions géométriques à prendre en compte pour des ions métalliques de spin  $S \geq 1$ .

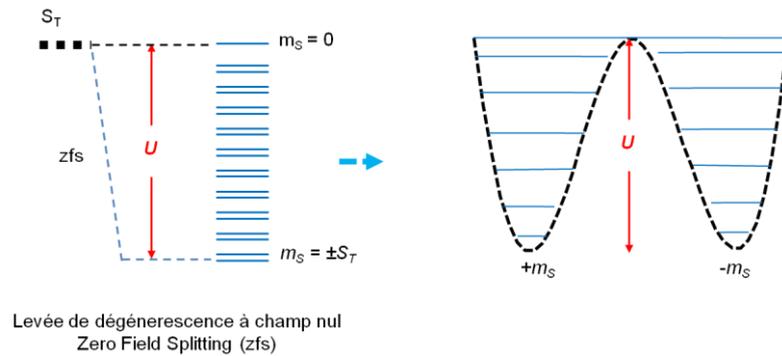
En présence de la seule anisotropie uniaxiale D ( $E = 0$ ) selon axe z (appelé l'axe facile de l'aimantation) et sous un champ magnétique H, un agrégat magnétique dont l'état fondamental a un spin  $S_T$  peut être décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H}$$

Les niveaux d'énergie des  $(2S+1)$  états  $m_s$  en fonction du champ magnétique H dans le cas parallèle à l'axe de l'anisotropie sont :

$$E(m_s) = +Dm_s^2 - g\mu_B m_s \cdot H$$

En absence de champ magnétique les niveaux  $m_s$  restent dégénérés par paire (excepté pour  $m_s = 0$  dans le cas où  $S_T$  est un nombre pair). Schématiquement les niveaux  $m_s$  sont répartis de part et d'autre d'une parabole représentant une barrière d'énergie. Nous pouvons également les représenter par un double puits d'énergie (Figure 1).



**Figure 1. Représentation des deux puits d'énergie à basse température et en champ nul. Les états  $m_s = \pm S_T$  sont à la plus basse énergie.**

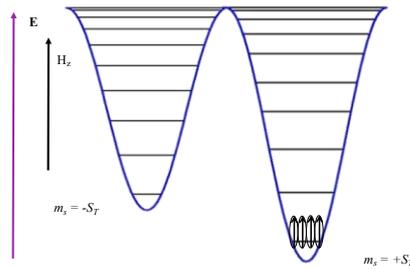
Les états avec la valeur positive de  $m_s$  vont rester dans un puits et les états avec une valeur négative de  $m_s$  le sont dans l'autre puits. Pour l'anisotropie uniaxiale ( $D < 0$ ) les niveaux  $m_s = \pm S_T$  sont plus bas en énergie et sont les seuls peuplés à basse température. La différence d'énergie  $\Delta_A$  entre les états de plus basse énergie et ceux de plus haute énergie est donc :

$$\Delta_A = |D|S_T^2 \quad \text{pour } S_T \text{ pair}$$

$$\Delta_A = |D|\left(S_T^2 - \frac{1}{4}\right) \quad \text{pour } S_T \text{ impair}$$

A l'état d'équilibre à basse température et sans champ magnétique la moitié des molécules de l'échantillon sont dans le niveau  $m_s = + S_T$  « spin up » et l'autre moitié dans le niveau  $m_s = - S_T$  « spin down » de telle sorte que l'aimantation de l'échantillon est nulle.

Sous champ magnétique, appliqué selon l'axe de facile aimantation  $z$  (champ longitudinal), tous les spins vont s'aligner parallèlement au champ créant une aimantation  $M \neq 0$ . Le système subit des perturbations : le puit contenant les niveaux  $m_s < 0$  diminue en énergie et le puit contenant les niveaux  $m_s > 0$  augmente en énergie, le niveau  $-S$  devenant le niveau fondamental le seul peuplé à basse température (**Figure 2**).



**Figure 2. Représentation des deux puits d'énergie à basse température en champ magnétique appliqué selon axe  $z$ . L'état  $m_s = -S_T$  est déstabilisé et l'état  $m_s = +S_T$  est stabilisé.**

Grâce à la coïncidence entre les niveaux  $m_s$  et connaissant la disposition relative des plus bas niveaux d'énergie en absence et en présence d'un champ magnétique externe, il est possible de déterminer et d'interpréter les propriétés magnétiques des molécules-aimants.

### I.3) Détermination des paramètres caractéristiques pour les molécules-aimants

En absence de champ magnétique l'échantillon d'une molécule-aimant se trouve dans l'état d'équilibre : la moitié des molécules ont l'aimantation selon axe  $z$  et l'autre moitié dans le sens opposé. Quand un champ fort est appliqué selon l'axe  $z$  tous les macrospins vont s'orienter dans le sens du champ, créant ainsi une aimantation  $M \neq 0$ . Lorsque le champ magnétique est coupé, la barrière énergétique  $\Delta_A$  empêche le retour immédiat du système vers la situation d'équilibre, ce qui induit une relaxation lente de l'aimantation. Le système retourne à l'état d'équilibre suivant une dynamique propre à chaque composé.

La technique expérimentale la plus utilisée qui permet d'étudier la dynamique de relaxation lente d'aimantation d'une SMM est la mesure de la susceptibilité magnétique dans le champ oscillant mesuré à l'aide d'un magnétomètre dans le mode alternatif « *ac* ».

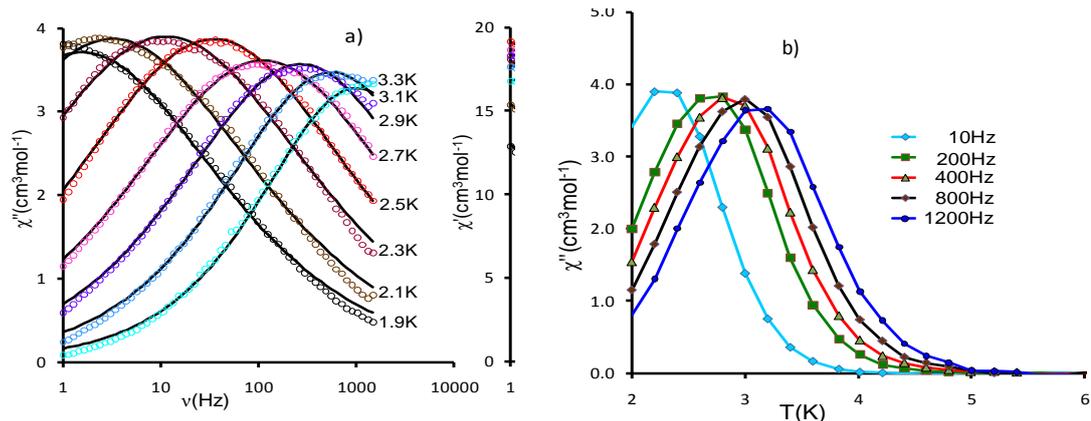
$$\chi_{ac} = \chi'(réelle; \text{ en phase}) + i\chi''(\text{ imaginaire; hors phase})^{13}$$

Les mesures consistent à enregistrer les deux composantes de la susceptibilité magnétique d'un échantillon placé dans le champ oscillant à une fréquence  $\nu_{exp}$  en absence de champ statique. Dans le cas où le temps de relaxation de l'échantillon ( $\tau$ ) est beaucoup plus long que le temps caractéristique de l'expérience ( $\tau_{exp}$ ;  $\tau_{exp} = 1/(2\pi\nu_{exp})$ ), l'aimantation ne peut plus suivre l'oscillation du champ et il en résulte un déphasage de la réponse de l'échantillon, qui se traduit par l'apparition d'un signal différent de zéro dans la composante imaginaire de la susceptibilité  $\chi''$ . Le maximum qui apparaît sur la courbe  $\chi''$  à une température fixe correspond  $\tau = \tau_{exp}$ .

Ils existent deux façons de mesurer la dynamique des molécule-aimants : 1) en fixant la température et en variant la fréquence (**Figure 3a**) ; 2) en fixant la fréquence et en variant la température (**Figure 3b**).

---

<sup>13</sup> D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, 2006, Oxford University Press, New York.



**Figure 3.** La composante  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique pour le composé  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  ; a) dépendance en fréquence à différentes températures, b) dépendance en température à différentes fréquences.

Sur la **Figure 3** sont illustrées les courbes de la susceptibilité imaginaire mesurées pour le composé  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  récemment obtenu par notre équipe.<sup>14</sup>

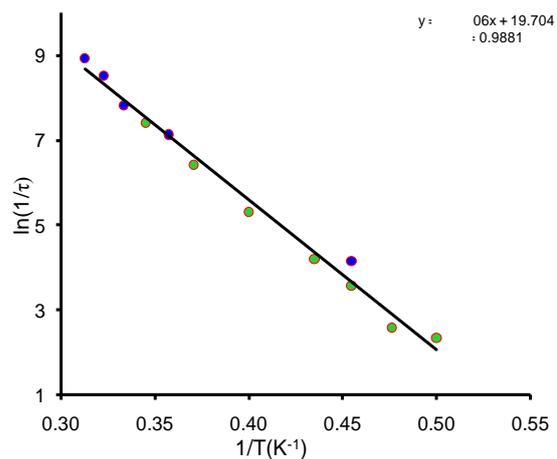
Le temps de relaxation ( $\tau$ ) suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}\right)$$

où  $U_{\text{eff}}$  est la valeur effective de la barrière énergétique,  $k_B$  - la constante de Boltzmann et  $\tau_0$  est le facteur pré-exponentiel (appelé aussi *facteur de fréquence*) déterminé expérimentalement qui dépend principalement de l'environnement de la molécule-aimant.

Pour trouver la valeur de  $U_{\text{eff}}$  et  $\tau_0$ , il faut donc à partir des valeurs expérimentales qui correspondent aux maximums dans les deux graphes précédents ( $T_{\text{max}}$  et  $\nu_{\text{max}}$ ) calculer les  $\tau$  ( $\tau = 1/(2\pi\nu_{\text{max}})$ ) et puis tracer  $\tau$  (ou  $1/\tau$ ) en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température (**Figure 4**).

<sup>14</sup> G. Novitchi, G. Pilet, D. Luneau, travail en cours.



**Figure 4.**  $\ln(1/\tau)$  en fonction de  $1/T$  déterminé par les mesures ac pour  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ . Le trait plein représente la simulation théorique des données expérimentales avec une loi d'Arrhenius.

La valeur trouvée de la barrière énergétique  $U_{eff}$  du composé  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  est de 35.3K, et la valeur de  $\tau_0$  est de  $2.77 \cdot 10^{-9}\text{s}$ , ce que relativement élevé par rapports à d'autres exemples de molécule-aimants connues de la littérature.

## I.4) Molécules-aimants – avancées scientifiques

Depuis les années 90 une quantité impressionnante de molécules-aimants très variées ont été obtenues et étudiées. Le record quantitatif et qualitatif dans les recherches des molécules-aimants concerne les clusters à base de manganèse.

### I.4.1) Molécules-aimants à base de manganèse

Les clusters de métaux de transition contenant des ions de manganèse(III) sont la plus riche source de molécules-aimants grâce à son spin élevé mais surtout grâce à une anisotropie magnétique négative forte associée à de la distorsion Jahn-Teller (JT).

La première molécule-aimant, le fameux  $Mn_{12}$  est justement un complexe polynucléaire du manganèse constitué de huit ions  $Mn^{III}$  et de quatre ions  $Mn^{IV}$  (Figure 5).

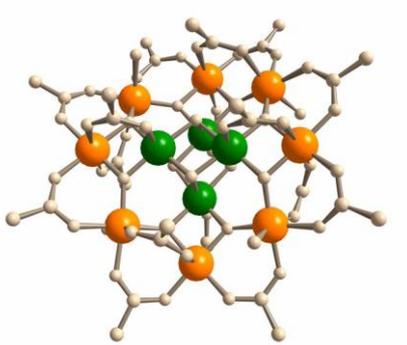


Figure 5. Première molécule-aimant  $Mn_{12}O_{12}(MeCO_2)_{16}(H_2O)_4$

Ce composé avec sa formule complète  $[Mn_8^{III}Mn_4^{IV}O_{12}(MeCO_2)_{16}(H_2O)_4]$  est un carboxylate relativement simple qui a été synthétisé en 1980 par T. Lis<sup>15</sup>, mais ses propriétés de molécule-aimant n'ont été découvertes qu'en 1991<sup>16</sup>. Après cette découverte le domaine du magnétisme moléculaire a connu un grand développement. De nombreux complexes de la famille des  $Mn_{12}$ -carboxylates ont été synthétisés et étudiés pour comprendre les relations magnéto-structurales et améliorer les propriétés magnétiques ou pour combiner ces dernières avec d'autres propriétés physiques et

<sup>15</sup> T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2042.

<sup>16</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.-L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.

chimiques.<sup>17</sup> A ce jour un grand nombre de systèmes très variés à base de manganèse ont été obtenus. Certains entre eux ont de grandes nucléarités conduisant à un état de spin fondamental élevé : Mn<sub>18</sub>,<sup>18</sup> Mn<sub>19</sub>,<sup>19</sup> Mn<sub>22</sub>,<sup>20</sup> Mn<sub>25</sub>,<sup>21</sup> Mn<sub>26</sub>,<sup>22</sup> Mn<sub>32</sub>,<sup>23</sup> Mn<sub>84</sub><sup>24</sup> (Figure 6).

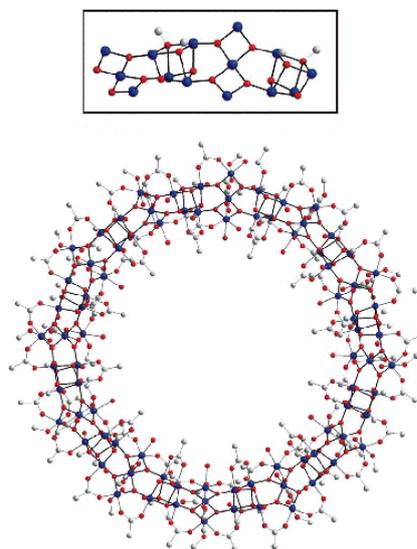


Figure 6.  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{24}$

Dans tous ces systèmes malgré la grande nucléarité et la grande valeur du spin dans l'état fondamental, la barrière énergétique n'est pas plus grande que dans la famille des Mn<sub>12</sub> (51.4 cm<sup>-1</sup>). La première raison est qu'expérimentalement la barrière d'anisotropie dans ces molécules n'augmente pas comme S<sup>2</sup> mais comme S<sup>0</sup>.<sup>25</sup> La

<sup>17</sup> D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268; G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, 25, 66; 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; M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4902; S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5329; M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, 20, 1279; N. E. Chakov, M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5304.

<sup>18</sup> E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sanudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9710; E. Brechin, E. Sanudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, et al., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(3), 502-511.

<sup>19</sup> E. E. Moushi, Th. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou and A. J. Tasiopoulos, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7722; A. Ako, I. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer et al. *Angew. Chem.*, **2006**, 45(30), 4926-4929.

<sup>20</sup> M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(14), 4203-4209.

<sup>21</sup> Th. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer and G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 1.

<sup>22</sup> L. F. Jones, G. Rajaraman, J. Brockman, M. Murugesu, E. C. Sanudo, J. Raftery, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, D. Collison *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5180.

<sup>23</sup> R. T.W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou and E. K. Brechin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6540.

<sup>24</sup> A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2117.

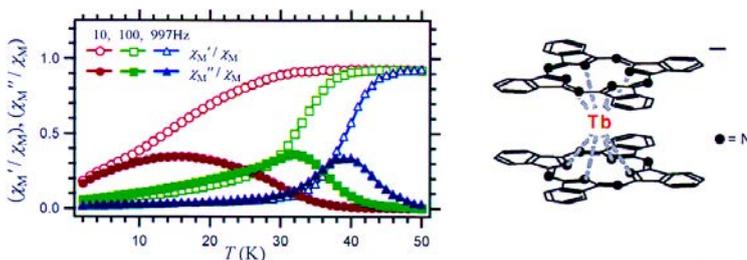
<sup>25</sup> O. Waldmann, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10035.

deuxième raison c'est que la haute symétrie des complexes conduit à un terme de levée de dégénérescence à champ nul trop faible.<sup>26</sup>

#### I.4.2) Molécules-aimants à base de 3d/4f

Une position particulière dans la recherche de molécules-aimants concerne les clusters hétérométalliques 3d/4f dont le spin élevé de l'état fondamental et la forte anisotropie magnétique sont le résultat d'une combinaison favorable des interactions magnétiques entre les centres métalliques et l'anisotropie magnétique locale portée par des lanthanides ions tels que Dy<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>.

L'intérêt dans la recherche des molécules-aimants comportant des ions 4f s'est accru après les publications d'Ishikawa qui a démontré l'existence de la relaxation lente de l'aimantation dans des complexes mononucléaires Ln(Pc)<sub>2</sub> (Pc = phthalocyanine) (**Figure 7**).<sup>27</sup>



**Figure 7.** La relaxation lente de l'aimantation et la structure du complexe Tb(Pc)<sub>2</sub>.

Les premières molécule-aimants 3d/4f ont été synthétisées en 2004 par le groupe japonais de S. Osa et al.<sup>28</sup> qui ont montré la dépendance de la fréquence de l'aimantation des clusters [Cu<sup>II</sup>LLn<sup>III</sup>(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ln = Tb, Dy ; hfac = hexafluoro acetylacétone) (**Figure 8**).

<sup>26</sup> Y.-Q. Zhang, C.-L. Luo, *Dalton Trans.*, **2009**, 5627.

<sup>27</sup> N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694.

<sup>28</sup> S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 420.

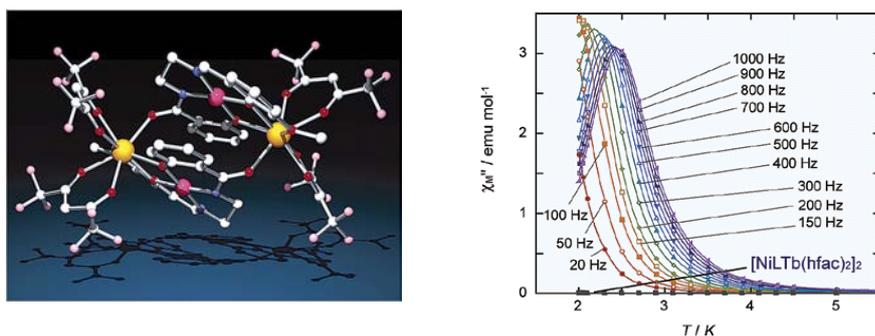


Figure 8. La structure et le composant « hors phase » de la susceptibilité ac pour  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$

Depuis 2004 un grand nombre de systèmes hétérométalliques 3d/4f ont été obtenus et caractérisés structuralement et magnétiquement:  $\text{Cu}/\text{Ln}^{29}$ ,  $\text{Ni}/\text{Ln}^{30}$ ,  $\text{Co}/\text{Ln}^{31}$ ,  $\text{Mn}/\text{Ln}^{32}$ ,  $\text{Fe}/\text{Ln}^{33}$ ,  $\text{Cr}/\text{Ln}^{34}$  (Tableau 1).

<sup>29</sup> C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J. F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2006**, *45*, 4659-4662; C. Aronica, G. Chastanet, G. Pilet, B. Le Guennic, V. Robert, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6108-6119; G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J. P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2009**, *48*, 1614-1619; G. Novitchi, J. P. Costes, J. P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 197-200; V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, F. Tuna, W. Wernsdorfer, R. E. P. Wimpenny, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4747-4750; T. Kajiwaru, K. Takahashi, T. Hiraizumi, S. Takaishi, M. Yamashita, *CrystEngComm.*, **2009**, *11*, 2110-2116; T. Kajiwaru, M. Nakano, S. Takaishi, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8604-8606; A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3110-3119; A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9763-9765; A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3292-3292; J. P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5-7, S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 420-421; J. P. Costes, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4886-4892.

<sup>30</sup> V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Houry, R. Clerac, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4918-4929; S. Dhers, S. Sahoo, J. P. Costes, C. Duhayon, S. Ramasesha, J. P. Sutter, *CrystEngComm.*, **2009**, *11*, 2078-2083; J. P. Sutter, S. Dhers, R. Rajamani, S. Ramasesha, J. P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5820-5828; T. D. Pasatoiu, M. Etienne, A. M. Madalan, M. Andruh, R. Sessoli, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4802-4808.

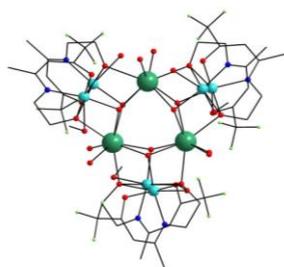
<sup>31</sup> V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, J. J. Vittal, R. Clerac, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1148-1157; J. P. Costes, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 1700-1706; T. Yamaguchi, J. P. Costes, Y. Kishima, M. Kojima, Y. Sunatsuki, N. Brefuel, J. P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9125-9135.

<sup>32</sup> C. M. Zaleski, J. W. Kampf, T. Mallah, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1954-1956; T. C. Stamatatos, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2009**, *48*, 521-524; A. Mishra, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, E. E. Moushi, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4832-4843; C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2004**, *43*, 3912-3914; V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clerac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chemistry Eur. J.*, **2008**, *14*, 3577-3584; A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2005**, 2086-2088.

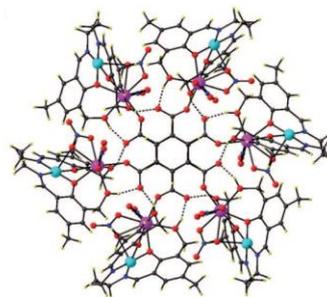
<sup>33</sup> M. N. Akhtar, V. Mereacre, G. Novitchi, J. P. Tuchagues, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 7278-7282; G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, W. Wernsdorfer, R. Clerac, G. Buth, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 9345-55; M. Ferbinteanu, T. Kajiwaru, K. Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9008-9009.

<sup>34</sup> J. Rinck, G. Novitchi, W. Van den Heuvel, L. Ungur, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2010**, *49*, 7583-7587.

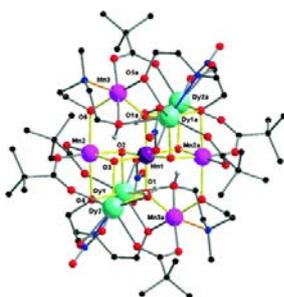
Tableau 1. Exemples de molécule-aimants 3d/4f.



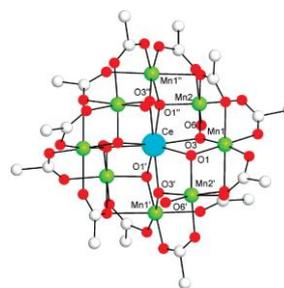
$[\text{Dy}_3\text{Cu}_6]^{35}$



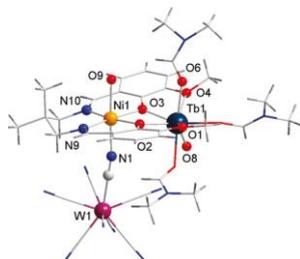
$[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]^{36}$



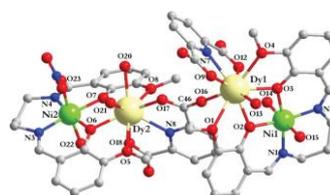
$[\text{Mn}_5\text{Dy}_4]^{37}$



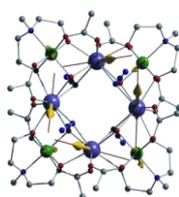
$[\text{Mn}_8\text{Ce}]^{38}$



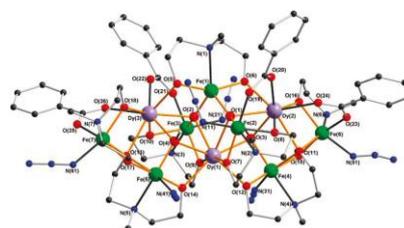
$[\text{NiTbW}]^{39}$



$[\text{Ni}_2\text{Dy}_2]^{40}$



$[\text{Cr}_4\text{Dy}_4]^{41}$



$[\text{Fe}_7\text{Dy}_3]^{42}$

<sup>35</sup> C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J. F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 465.

<sup>36</sup> G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J. P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2009**, *48*, 1614-1619.

<sup>37</sup> V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clerac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chemistry Eur. J.*, **2008**, *14*, 3577-3584.

<sup>38</sup> A. Mishra, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, E. E. Moushi, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4832-4843.

<sup>39</sup> J. P. Sutter, S. Dhers, R. Rajamani, S. Ramasesha, J. P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5820-5828.

<sup>40</sup> T. D. Pasatoiu, M. Etienne, A. M. Madalan, M. Andruh, R. Sessoli, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4802-4808.

<sup>41</sup> J. Rinck, G. Novitchi, W. Van den Heuvel, L. Ungur, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2010**, *49*, 7583-7587.

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). Ces deux paramètres affectent l'énergie nécessaire au changement d'orientation et donc de la relaxation. Puisque l'énergie est proportionnelle à  $DS^2$ , plus ils sont grands, moins le basculement de l'aimantation est facile.

C'est dans ce contexte que s'est inscrit mon travail de thèse et les résultats que je présente dans les chapitres suivants.

---

<sup>42</sup> G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, W. Wernsdorfer, R. Clerac, G. Buth, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 9345-55.



## CHAPITRE II    Complexes polynucléaires à base de ligands de type oxime

La recherche scientifique ne commence pas par les manipulations faites en laboratoire, mais par l'étude de la littérature. Dans ce chapitre nous allons tout d'abord faire une revue bibliographique sur les oximes et leurs complexes. Ensuite, nous allons parler de la synthèse et caractérisation des ligands que nous avons choisis pour la « fabrication » de nouveaux complexes polynucléaires originaux. Tous les composés obtenus seront présentés et interprétés au point de vue cristallographique et magnétique.

### II.1) Revue bibliographique sur les oximes et leurs complexes

#### II.1.1) Présentation des oximes

Les oximes constituent une grande classe de composés organiques qui appartient aux imines où plusieurs groupes isonitroso  $RR_1C=N-OH$  sont présents. Ils ont été synthétisés pour la première fois au XIX<sup>ème</sup> siècle dans les années 1880 par un chimiste allemand Julius Lothar von Meyer. Mais la première pierre dans le grand développement de la chimie des oximes a été posée par Tschugaeff en 1905 en découvrant la dimethylglyoxime pour l'analyse gravimétrique du nickel.<sup>43</sup> Cet événement a aussi inauguré une nouvelle étape d'application des agents organiques en chimie analytique.

La formule générale des oximes est  $RR_1C=N-OH$ , où  $R_1$  – est un radical organique et R peut être un hydrogène (ce type a le nom aldoxime) ou un autre groupe organique (ketoxime) **Figure 9**.

---

<sup>43</sup> L. Tschugaeff, Chem. Ber. 23, 1890, 1.

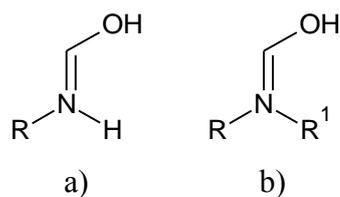


Figure 9. a) aldoxime, b) ketoxime

Les oximes existent sous deux formes stéréo-isomères: l'isomère *syn* et l'isomère *anti*. Les termes *syn*- et *anti*- sont privilégiés à la place de *cis*- et *trans*-, respectivement généralement utilisés pour dénoter les isomères de composés contenant des liaisons doubles C=N ou N=N. Ainsi, dans la molécule de *syn*-benzaloxime (**Figure 10a**), l'hydrogène situé sur l'atome de carbone et le groupe hydroxyl situé sur l'azote sont du même côté du plan qui passe à travers la liaison C=N alors que dans la molécule d'*anti*-benzaloxime (**Figure 10b**), ils sont de part et d'autre.

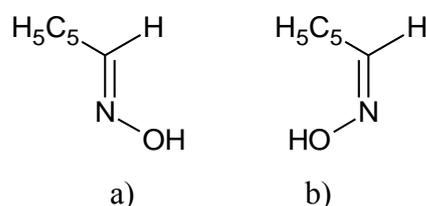
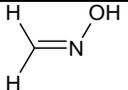
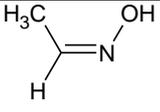
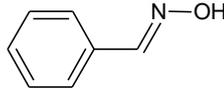
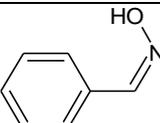
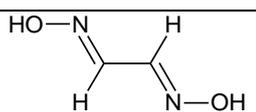
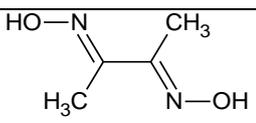
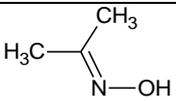
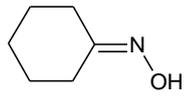
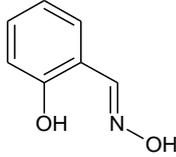
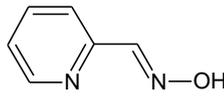


Figure 10. a) *syn*-benzaloxime, b) *anti*-benzaloxime

Les aldoximes, à l'exception des aldoximes aromatiques, existent seulement dans la forme *syn*. Pour les ketoximes la séparation complète des différents isomères et la synthèse de chaque isomère sont possibles. Les deux isomères géométriques diffèrent habituellement par les propriétés physiques : température d'ébullition et le point de fusion, solubilité, moment dipolaire, et les propriétés thermodynamiques (**Tableau 2**). L'interconversion des stéréo-isomères est provoquée par l'action d'acides ou l'exposition à la lumière.

**Tableau 2. Les propriétés de certaines oximes**

Nom d'oxime	Formule	Masse molaire	Point de fusion (°C)	Température d'ébullition (760 mmHg) (°C)
Formaldoxime		45.042	-	84
Acetaloxime		59.068	45	115
Benzaldoxime (syn)		121.134	30-33	200
Benzaldoxime (anti)		121.134	126-128	
Glyoxime		88.072	178-180	310.2
Diméthylglyoxime		116.124	239-241	271.5
Acetoxime		121.134	58-62	134.8
Ciclohexaneoxime		113.158	90	206-210
Salicylaldoxime		137.136	59-61	256.5
2-pyridinaldoxime (syn)		122.125	110-113	233.1

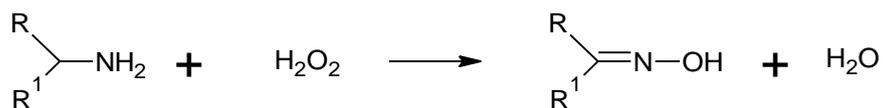
Les oximes sont généralement des composés solides et fusibles, à l'état pur – de couleur blanche. Ils sont peu solubles dans l'eau et bien solubles dans des solvants organiques.

Les spectres infrarouges des oximes ont 3 bandes caractéristiques: deux bandes faibles à 3650-3500 et 1690-1650  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de valence O-H et C=N respectivement et une bande intense à 960-930  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de valence de la liaison N-O).

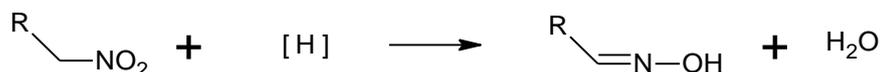
La méthode de synthèse la plus courante en laboratoire pour obtenir des oximes est la réaction des aldéhydes et des cétones avec l'hydroxylamine:



Les oximes peuvent également être synthétisées par oxydation des amines primaires:

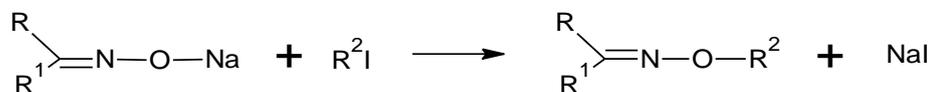


ou par réduction des composés nitrés:



Les oximes possèdent des propriétés amphotères, étant à la fois des bases très faibles et des acides faibles.

Sous l'action des alcoolates de métaux alcalins les oximes se déprotonent, pour former les sels correspondants. Ces sels donnent des réactions d'alcoylation avec alkylhalogénures pour former des O-alkyloximes:



### II.1.2) Oximes dans la chimie de coordination

Les oximes sont aussi d'excellents ligands pour former avec les métaux de transition des composés de coordination, en particulier dans le cas d'oximes bidentées. L'exemple le plus connu étant celui de la diméthylglyoxime (Hdmg), appelé aussi réactif de Tschugaeff, qui forme avec le nickel(II) un complexe solide rouge insoluble en milieu aqueux (**Figure 11**), ce qui permet de l'utiliser largement comme réactif pour le dosage gravimétrique du nickel(II).

La réaction se produit selon le schéma suivant:



Figure 11. [Ni(dmg)<sub>2</sub>]

La réaction est habituellement effectuée dans des solutions diluées d'ammoniac à pH = 8-9. Un précipité rouge abondant de complexe de Ni<sup>II</sup> se forme, où les deux molécules de diméthylglyoxime sont coordonnées au Ni par leurs deux atomes d'azote. L'environnement du nickel est plan carré (**Figure 12**). La diméthylglyoxime étant peu soluble dans l'eau, il est possible de la remplacer par son sel disodique, qui se dissout bien dans l'eau.

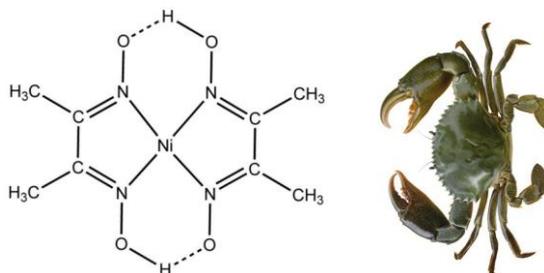


Figure 12. Complexe nickeldiméthylglyoxime

Le complexe est très stable (le logarithme des constantes de stabilité est  $\log\beta = 17.32$ ). La réaction est très sensible: la limite de détection est de  $m = 0.16$  mg, la dilution infinie  $V_{\text{lim}} = 3 \times 10^5$  mL/g.

Ce complexe de nickel appartient à une classe de chélates. Des complexes de type chélate, sont des complexes dont la sphère de coordination interne se compose de groupes cycliques comprenant le centre métallique et des atomes du ligand. Ce nom vient du latin « chelate » - pince (crabe). Dans les chélates l'ion métallique central est pris au piège dans les pinces de ligands polydentates (**Figure 12**). Généralement, ces complexes sont caractérisés par une grande stabilité. Par exemple, le nickeldiméthylglyoximate est utilisé comme pigment dans le rouge à lèvres. Les cations de nickel sont ainsi reliés dans le complexe, qui n'a pratiquement pas de propriétés toxiques.

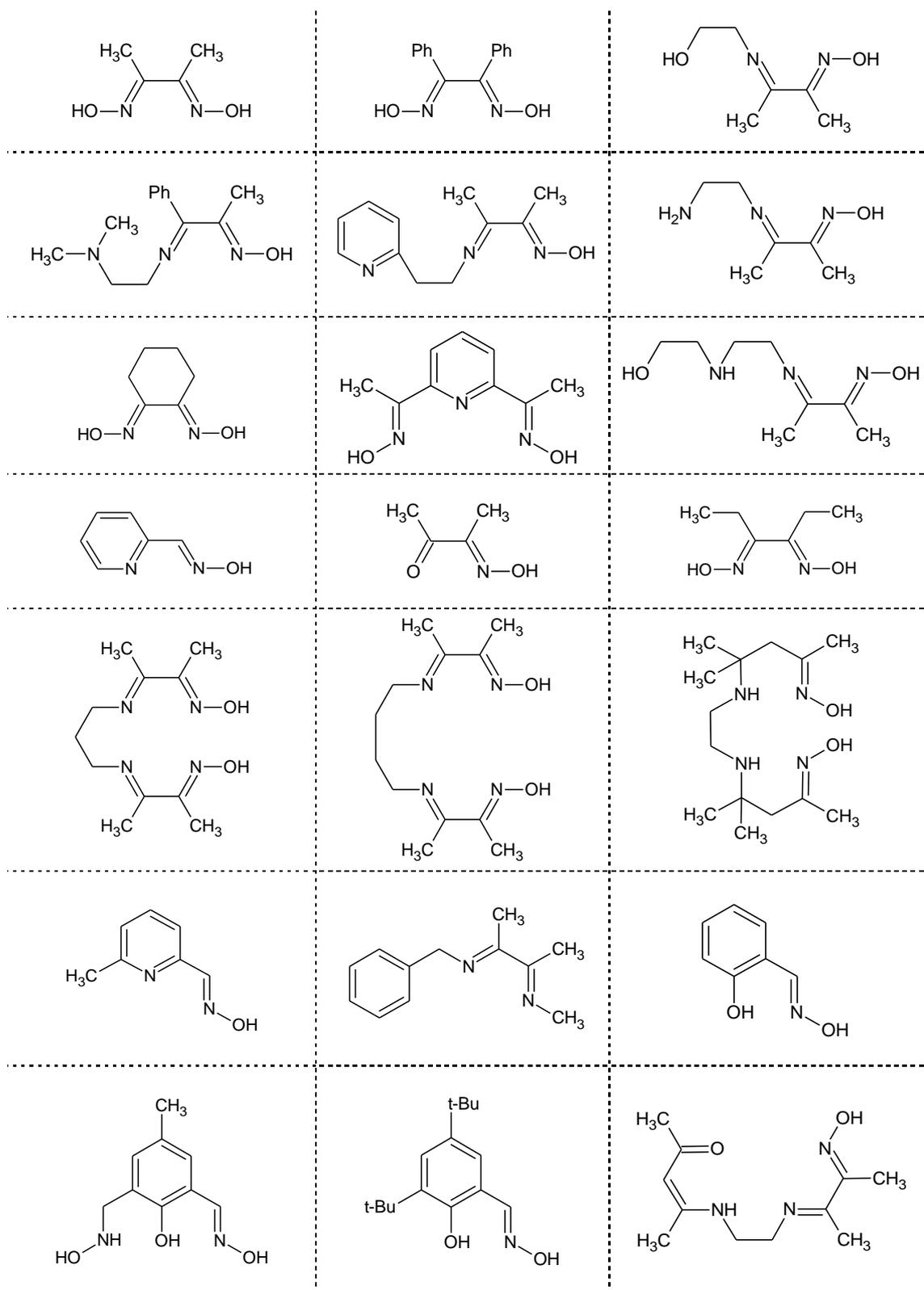
En chimie de coordination, les oximes jouent un rôle très important. La disponibilité et la variété des structures ouvrent pour les ligands à base d'oximes de grandes possibilités dans la synthèse de composés polyfonctionnels. Une chimie fascinante supportée par des résultats fondamentaux a été accumulée dans les domaines tels que la structure, la stabilité et réactivité des molécules, des modèles biochimiques, la chimie analytique et organométallique et notamment dans la synthèse de molécules avec des propriétés électroniques inhabituelles. Ces résultats ont été documentés dans des articles significatifs.<sup>44</sup>

Voici quelques exemples de la variété des ligands à base d'oximes trouvés dans la littérature et utilisés pour la synthèse de composés polynucléaires (**Tableau 3**).

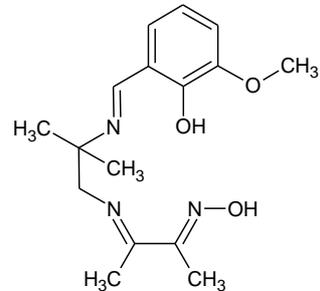
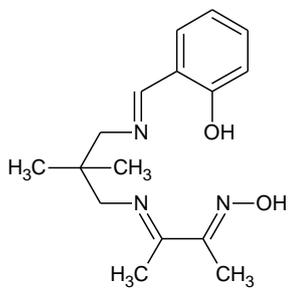
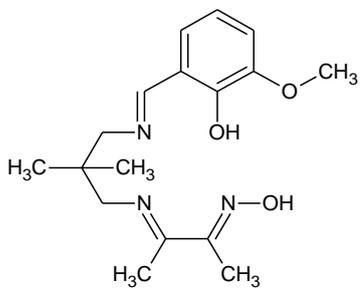
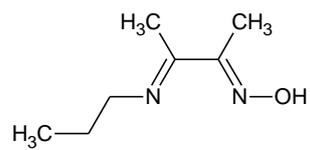
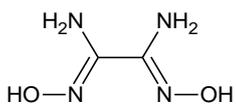
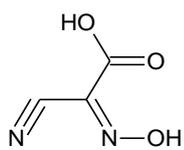
---

<sup>44</sup> P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 243, 143; A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 13, 1; M.E. Keeney, K. Osseo-Asare, K.A. Woode, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 59, 141; G.N. Schrauzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 417; R.C. Mehrotra, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon, Oxford, **1987**, 269; V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 181, 147; P. Chaudhuri, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **1999**, 111, 397.

Tableau 3. Ligands de type oxime qui sont utilisés en chimie de coordination<sup>45</sup>



<sup>45</sup> P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 243, 143.



### II.1.3) Molécules-aimants à base de complexes d'oximes

L'utilisation de ligands à base d'oxime en chimie de coordination des métaux de transition a prouvé que ce sont des ligands extraordinaires dans la synthèse de composés polynucléaires présentant des propriétés magnétiques intéressantes. Ceci tient au fait que le groupe oximate (N-O) peut jouer le rôle de ligands pontant par l'atome d'azote et d'oxygène. Les premiers exemples de complexes polynucléaires dans lesquels le groupe oximate joue le rôle de ligand pontant ont été obtenus avec le cuivre et la 2-pyridineoxime.<sup>46</sup>

Au début des années 1990 Luneau et al. ont également démontré que les ligands de type vic-dioxime telle que la diméthylglyoxime ou la diphénylglyoxime peuvent former des complexes polynucléaires dans lesquels le pont oximate transmet de fortes interactions magnétiques (**Figure 13**).<sup>47</sup>

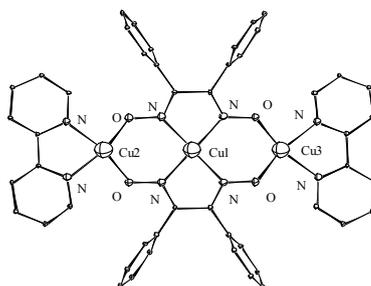


Figure 13. Complexe trinucéaire du cuivre(II) avec la diphénylglyoxime.

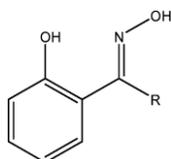
Avec la découverte de la première molécule-aimant en 1991 les magnétochimistes ont tiré pleinement avantage des propriétés spécifiques associées aux composés moléculaires. Les complexes à base d'oxime n'y font pas exception.

Notre attention a été attirée par la série de composés hexanucléaires de  $Mn^{III}$  à base de salicyldoxime et ses dérivés qui malgré leur relativement basse nucléarité ont démontré des propriétés magnétiques excitantes.

<sup>46</sup> R. Beckett, R. Colton, B. F. Hoskins, R. L. Martin, D. G. Vince *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 2527-253.

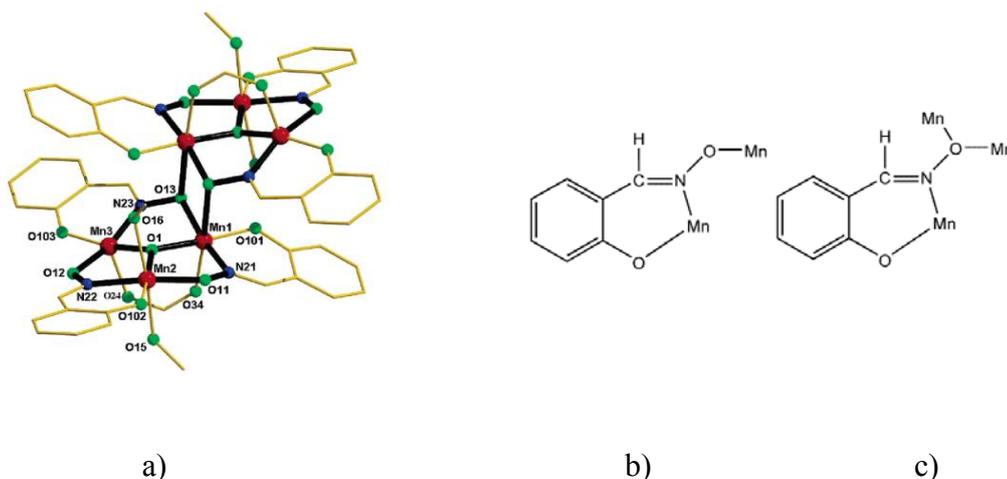
<sup>47</sup> D. Luneau, H. Oshio, H. Okawa, S. Kida *Chem. Lett.* **1989**, 443-444; H. Okawa, M. Koikawa, S. Kida, D. Luneau, H. Oshio *Dalton Trans.* **1990**, 469-475; D. Luneau, H. Oshio, H. Okawa, M. Koikawa, S. Kida *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2212-2218; D. Luneau, H. Oshio, H. Okawa, S. Kida *Dalton Trans.* **1990**, 2283-2286.

En 2004 Millos et al ont publié pour la première fois des complexes hexanucléaires avec la formule générale  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_4]$  où  $\text{sao}^{2-}$  est le dianion de salicylaldoxime (2-hydroxybenzaldehyde oxime) (**Figure 14**) et L est un solvant coordonné, généralement un alcool.<sup>48,49</sup>



**Figure 14.** Structure des oximes phénolique R-saoH<sub>2</sub> (R = H, saoH<sub>2</sub>; Me, Me-saoH<sub>2</sub>; Et, Et-saoH<sub>2</sub> etc.).

Le cœur de ces complexes contient une unité non planaire  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O}^{2-})_2(\mu_2\text{-OR})_2]^{12+}$  constituée de deux sous-unités triangulaires,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^{2-})]^{7+}$  reliées par deux atomes d'oxygène oximato. Des groupes  $\text{RCOO}^-$  lient deux ions manganèse des unités triangulaires (Mn1 et Mn3 **Figure 15a**).



**Figure 15.** a) Structure moléculaire de  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_4]$ ; b) mode de coordination A; c) mode de coordination B<sup>48</sup>

<sup>48</sup> C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 210.

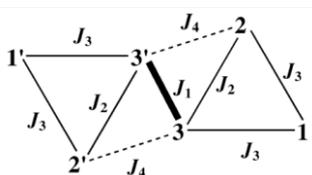
<sup>49</sup> C. J. Milios, A. Vinslava, A. G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5272; C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8.

Quatre des six ligands  $\text{sao}^{2-}$  montrent le mode de coordination A commun  $\mu_2:\eta^1\eta^1\eta^1$  (**Figure 15b**), alors que les deux autres prennent le mode B rare  $\mu_3:\eta^1\eta^2\eta^1$  (**Figure 15c**). Quatre ions métalliques (Mn1 et Mn2) sont hexacoordonnés avec la géométrie d'un octaèdre déformé. Comme attendu pour les ions de haut spin  $3d^4$  dans un environnement proche d'un octaèdre ils possèdent une élongation Jahn-Teller (JT). Les deux autres atomes de manganèse (Mn3) sont dans un environnement de type pyramide à base carrée avec un atome d'oxygène de l'acétate en position axiale.

Les données expérimentales de  $\chi T$ , où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique et T est la température ont été simulées en utilisant l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -2J_1(S_3S_{3'}) - 2J_2(S_2S_3 + S_2'S_3') - 2J_3(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1'S_2' + S_1'S_3') - 2J_4(S_2S_{3'} + S_2'S_3)$$

Les meilleurs paramètres qui ont été obtenus sont :  $J_1=+12.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2=-3.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3=-12.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_4=-0.45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.00$ .



**Figure 16.** Distribution des constantes de décharge J dans le  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_4]$

Le système peut être envisagé comme deux triangles antiferromagnétiques couplés ferromagnétiquement. Chaque triangle stabilise un spin local égale  $S=2$ , et l'ensemble du cluster possède le spin total  $S=4$ .

Les mesures AC (en champ magnétique oscillant) qui montrent la relaxation lente de l'aimantation prouvent que ce composé est une molécule-aimant. La barrière énergétique de la relaxation ( $U_{\text{eff}}$ ) est égale à 28K et le temps de relaxation  $\tau$  égale  $3.6 \times 10^{-8} \text{ s}$ .

Ce composé a été synthétisé en 2004. L'année suivante Th. C. Stamatatos et al. ont étudié l'origine de l'interaction magnétique dans les entités trinuécléaires oxo-centrées triangulaires de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  du composé obtenu avec le méthyle 2-pyridylcétone

oxime.<sup>50</sup> Sur la base des complexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_4]$  et en supposant que l'interaction d'échange entre les ions Mn dans le triangle est contrôlée par le degré de torsion « twisting » de l'unité Mn-N-O-Mn, les auteurs ont décidés de préparer des complexes analogues à base de dérivés de  $\text{H}_2\text{sao}$ , ou l'atome d'hydrogène d'oximate carbone est remplacé par des substituents volumineux comme les groupes Me, Et, Ph qui vont rendre la planéité de l'unité Mn-N-O-Mn « impossible ». La deuxième étape a été de remplacer les ions acétates par des carboxylates plus volumineux<sup>51</sup>. Cette approche a réussi et a permis d'étudier les relations magnéto-structurales dans ce type de composés et de synthétiser le cluster qui possède le record de barrière énergétique (86K)<sup>52</sup>. Au cours de ce travail 24 composés différents avec le même cœur structural  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  ont été synthétisés et leurs propriétés magnétiques ont été étudiées **Tableau 4**.

---

<sup>50</sup> T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15380.

<sup>51</sup> T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15380; C. J. Milios, A. G. Whittaker and E. K. Brechin, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1927; C. J. Milios, P. A. Wood, S. Parsons, D. Foguet-Albiol, C. Lampropoulos, G. Christou, S. P. Perlepes and E. K. Brechin, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 3932; J. Cano, T. Cauchy, E. Ruiz, C. J. Milios, C. C. Stoumpos, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, **2008**, 234; C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Prescimone, P. A. Wood, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6547; C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Baghi, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12505.

<sup>52</sup> C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggash, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2754; T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6694.

Tableau 4. Certaines caractéristiques des complexes à base de saOH<sub>2</sub><sup>53</sup>

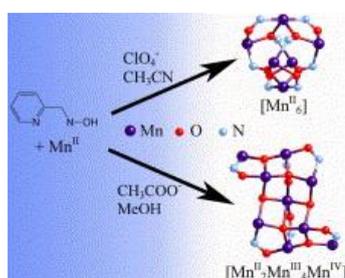
Complexes	$\alpha/\circ$ (Mn1-2, Mn2-3, Mn1-3)	J/cm <sup>-1</sup>	S	g	D/cm <sup>-1</sup>	$\tau_0/s$	$U_{eff}/K$
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ](1)	25.57, 10.42, 18.01	+1.25, -4.6, -1.8	4	1.99	-1.39	2.0 * 10 <sup>-8</sup>	28.0
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CCPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ](2)	25.50, 42.44, 29.74	+1.2, -1.95	4	2.01	n.a.	6.8 * 10 <sup>-10</sup>	31.7
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (ketoacetate) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](3)	19.06, 18.89, 11.92	n.a.	4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](4)	28.18, 16.18, 8.36	n.a.	4	2.02	-1.59	6.57 * 10 <sup>-8</sup>	23.8
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (1-Me-cyclohex) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ](5) <sub>a</sub>	9.66, 29.83, 15.60	n.a.	4	n.a.	-1.18	1.70 * 10 <sup>-8</sup>	28.8
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C-th) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](6)	27.40, 31.10, 36.35	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](7)	27.83, 40.07, 41.46	+1.55, -2.20	5 ± 1	1.98	n.a.	9.3 * 10 <sup>-10</sup>	31.2
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(MeOH) <sub>6</sub> ](8)	26.93, 34.45, 40.70	+1.49, -1.92	5	2.01	n.a.	4.52 * 10 <sup>-11</sup>	59.2
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(EtOH) <sub>5</sub> ](9)	36.92, 23.27, 42.12	+1.39, -1.92	6	2.01	-0.75	3.0 * 10 <sup>-8</sup>	30.0
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh <sub>2</sub> OPh) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ](10)	47.56, 31.76, 23.75	+1.76, -1.92	7 ± 1	1.97	-0.39	1.5 * 10 <sup>-10</sup>	43.2
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh <sub>2</sub> OPh) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](11)	30.36, 38.38, 43.71	+1.39, -0.99	9 ± 1	1.98	-0.37	1.2 * 10 <sup>-10</sup>	56.9
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPhBr) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ](12)	30.43, 42.94, 31.91	+1.15, -0.73	11 ± 1	1.98	-0.50	1.7 * 10 <sup>-10</sup>	50.2
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(MeOH) <sub>6</sub> ](13)	29.64, 38.51, 44.47	+1.65, -0.95	11 ± 1	2.02	n.a.	3.58 * 10 <sup>-10</sup>	57.6
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](14)	31.26, 38.20, 39.92	+0.93	12	1.99	-0.43	8.0 * 10 <sup>-10</sup>	53.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Me)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ](15)	39.10, 43.04, 34.86	+1.63	12	1.99	-0.43	2 * 10 <sup>-10</sup>	86.4
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ](16)	42.61, 36.73, 34.07	+1.60	12	1.99	-0.43	2.5 * 10 <sup>-10</sup>	79.9
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Me)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](17)	47.16, 38.19, 30.37	+1.85, -0.70	12	1.97	-0.44	7.5 * 10 <sup>-10</sup>	69.9
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C-Naph) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](18)	41.09, 33.28, 40.50	+1.31	12	2.03	-0.34	4.33 * 10 <sup>-10</sup>	60.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C-Anthra) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](19)	42.32, 39.28, 25.60	+1.75, -0.90	12	2.00	-0.44	3.99 * 10 <sup>-10</sup>	60.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(C=CH)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](20)	38.85, 38.67, 32.06	+0.79	12	1.97	n.a.	6.23 * 10 <sup>-11</sup>	66.8
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(C=CH)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ](21)	43.61, 33.72, 29.53	+1.57, -0.70	12	1.98	n.a.	4.37 * 10 <sup>-10</sup>	60.3
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Cl)) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>6</sub> ](22)	43.24, 27.61, 30.94	+1.45, -0.35	12	1.98	-0.39	1.55 * 10 <sup>-10</sup>	48.5
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (Br) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ](23)	33.40, 43.89, 33.00	+1.03, +0.83	12	2.03	-0.36	5.45 * 10 <sup>-10</sup>	54.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (I) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ](24)	33.01, 31.28, 37.16	+0.95, +0.40	12	2.00	-0.36	n.a.	n.a.

Les auteurs ont déduit de leur étude que le type et la grandeur de l'échange magnétique au sein de la molécule peuvent être contrôlés à l'aide d'une déformation structurale centrée sur le cœur [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup>)<sup>7+</sup>]. En utilisant les oximes "planaires" (saoH<sub>2</sub>) l'interaction d'échange dominante dans le triangle est antiferromagnétique et la molécule a l'état de spin fondamental le plus bas (S = 4). En substituant l'atome de

<sup>53</sup> R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, **2009**, 3403.

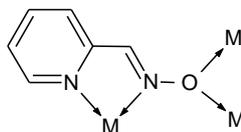
carbone de l'oxime avec des substituants plus volumineux, les molécules [Mn<sub>6</sub>] deviennent de plus en plus ridées comme en témoignent les grandes augmentations des angles de torsion Mn-N-O-Mn (**Tableau 4**). Le résultat est que l'échange (Mn---Mn) devient de plus en plus ferromagnétique quand l'angle de torsion augmente, ce qui résulte en un état de spin fondamental S = 12 dans les molécules. Qualitativement, le basculement de l'interaction antiferromagnétique à ferromagnétique dans les unités triangulaires arrive à un angle Mn-N-O-Mn d'environ 31°.<sup>54</sup>

En 2005 O. Roubeau et al. ont synthétisé deux nouveaux clusters de Mn à base de syn-2-pyridinealdoxime (Hpao)<sup>55</sup> **Figure 17**.



**Figure 17.** Les cœurs de deux clusters à base syn-2-pyridinealdoxime

Comme attendu pour ce type de ligand il y a deux capacités d'assemblage : chelatante et pontante (**Figure 18**).



**Figure 18.** Représentation schématique de la capacité d'assemblage potentielle pour l'anion pao<sup>-</sup>

Dans le complexe hexanucléaire de Mn<sup>II</sup> tous les ions sont dans l'environnement d'un octaèdre distordu. Les propriétés magnétiques pour ce composé ont été étudiées et ont révélées un spin à l'état fondamental S = 0.

<sup>54</sup> R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, **2009**, 3403.

<sup>55</sup> O. Roubeau, L. Lecren, Y.-G. Li, X. F. Le Golf, R. Clérac, *Inorg. Chem. Com.*, **2005**, 8, 314.

Le complexe nanonucléaire présente un arrangement intéressant de manganèse avec des valences-mixtes II, III et IV.

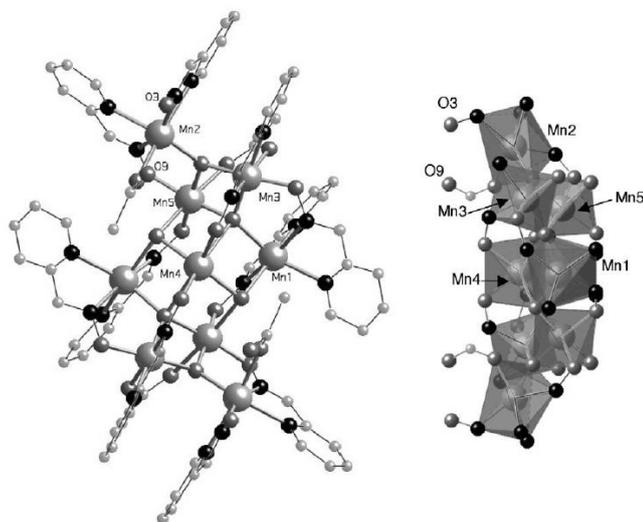


Figure 19. Unité  $[Mn_9]$  (gauche), le plan noyau de Mn ions (droite)

Ce travail illustre le riche potentiel des ligands chélatants/pontants de type oxime.

Quelques années plus tard Stamatatos et al, en transposant l'approche décrite précédemment pour la salicyldoxime, ont réussi à synthétiser une série de molécules-aimants à base de 2-pyridilcétone oxime et à transformer les complexes connus à bas spin en complexes de haut spin (**Figure 20**).<sup>56</sup>

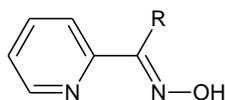
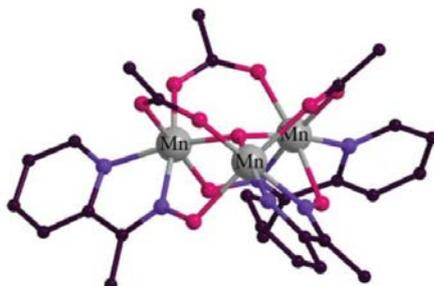


Figure 20. Oximes à base 2-pyridicétone, (R = Me - mpkoH, R = Ph - ppkoH)

Comme précurseurs ils ont pris de simples carboxylates basiques  $[Mn_3O(O_2CR)_6L_3]^{n+}$  (R = Me, Et, Ph, L = pyridine,  $H_2O$ ) dans lesquelles les ions de manganèse sont couplés antiferromagnétiquement avec un spin résultant très bas et qui ne possèdent pas de propriétés SMM. La réaction avec les ligands de type 2-

<sup>56</sup> Th. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S.-C. Lee, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, S. P. Perlepes and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9484.

pyridilcétone oxime a donné des complexes qui ont gardés le même cœur  $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})]$  mais maintenant les ions de manganèse sont couplés ferromagnétiquement. Il s'ensuit une valeur du spin résultant élevée ( $S = 6$ ) avec un paramètre d'anisotropie  $D$  significatif. Il s'agit de la première série de SMM de type triangulaire (**Figure 21**).

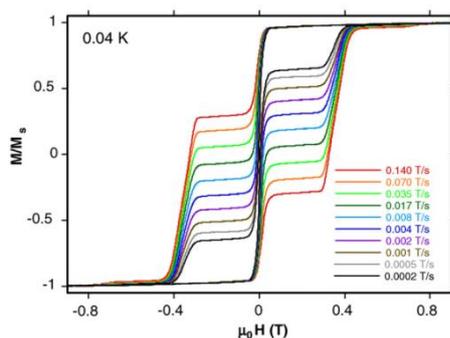


**Figure 21** La structure de  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{mpko})_3]^+$

Les trois complexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{mpko})_3]^+$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**1**),  $\text{Et}$ (**2**),  $\text{Ph}$  (**3**)) ont des structures similaires. Les trois groupes  $\text{MeCO}^{2-}$  se trouvent d'un côté du plan  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  et les trois groupes oximato de l'autre coté. Les atomes de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  sont dans un environnement proche d'un octaèdre et ils possèdent la distorsion JT comme il est attendu pour un ion  $d^4$  de haut spin dans une géométrie de ce type. C'est presque toujours le cas pour les ions de manganèse(III) : la distorsion JT correspond aux positions axiales de l'octaèdre et évite les liaisons les plus courtes et les plus fortes dans le cation  $\text{Mn}^{\text{III}} - \text{O}^{2-}$ .

L'ion oxo central  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  est situé à 0.294 ; 0.293 ; 0.286Å au-dessus du plan  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  pour **1** ; **2** et **3** respectivement. Les angles de torsion moyens sont 11.2°, 10.6°, 13.1° pour **1**, **2**, **3** respectivement. Les trois liaisons  $\text{Mn}-\text{O}^{2-}$  et les trois angles  $\text{Mn}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}$  dans chaque structure sont égaux.

Les trois complexes exhibent une boucle d'hystérésis dépendante de la température et de la vitesse (**Figure 22**) qui indique que se sont des molécules-aimants.



**Figure 22. La boucle hystérésis pour le monocrystal de  $1 \cdot 3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  à 0.04 K.**

Ce travail montre que la distorsion imposée par les ligands, relativement petite, peut changer le signe de l'interaction d'échange dans les complexes  $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  et « éteindre ou allumer » les propriétés de molécule-aimant. Cet effet induit par les groupes oximato est la cause de deux contributions très importantes pour molécule-aimant: 1) le relèvement du spin au maximum possible pour les trois  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S = 6$ ) est réalisé par le couplage ferromagnétique ; 2) la présence d'une anisotropie moléculaire axiale significative est causée par l'angle large entre les axes d'élongation JT et le plan  $\text{Mn}_3$  «axes difficiles» (plan xy).

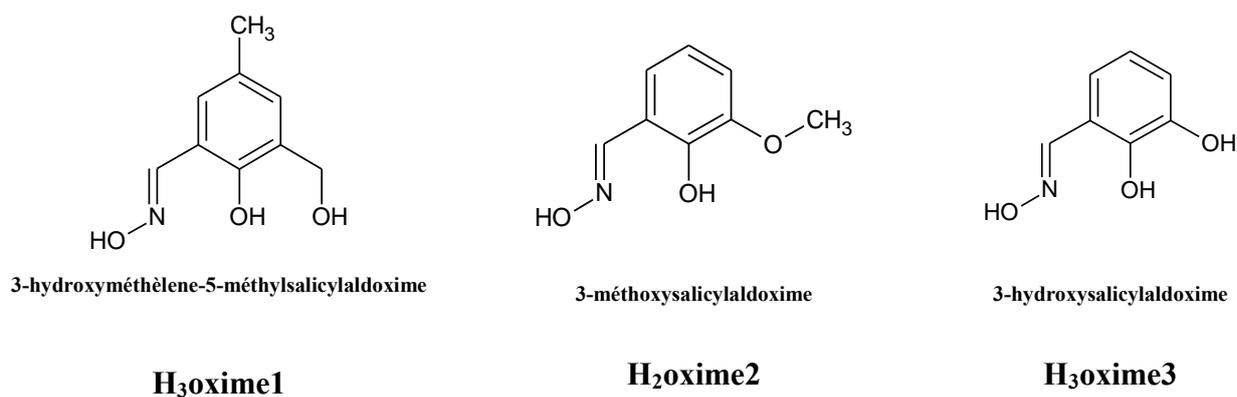
La variété des systèmes polynucléaires obtenus à base d'oximes et leurs propriétés intéressantes bien connues dans l'équipe nous ont conduits à nous intéresser à ces ligands pour synthétiser de nouvelles molécules-aimants.

## II.2) Synthèse des ligands

Dans le domaine des molécules-aimants il existe plusieurs stratégies principales pour la synthèse des complexes avec des propriétés magnétiques. Une première stratégie que nous avons déjà évoqué dans les parties précédentes, c'est l'utilisation de précurseurs qui possèdent ou ne possèdent pas les propriétés d'une molécule-aimant pour les synthèses suivantes en modifiant ou en remplaçant les ligands, mais surtout en ne changeant pas le cœur structural des précurseurs. Pour notre travail nous avons choisi une autre stratégie qui consiste à utiliser de nouveaux ligands en espérant obtenir des clusters avec de nouvelles architectures. Suivant cette approche nous avons choisi nos ligands selon certains critères:

- 1) Relative facilité de synthèse
- 2) Stabilité dans les conditions normales
- 3) Présence de plusieurs sites de coordination
- 4) Propriétés chélatantes et pontantes.

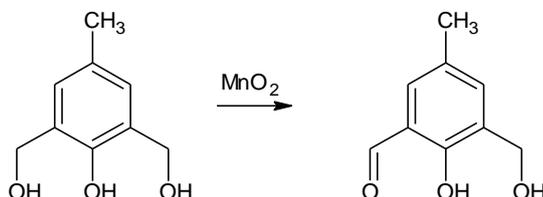
Sur la **Figure 23** sont présentés les ligands que nous avons retenus selon ces critères.



**Figure 23.** Ligands à base d'oxime choisis pour les synthèses des complexes polynucléaires

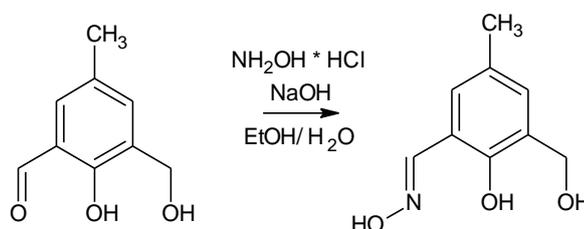
Tous les ligands sont obtenus à partir de réactifs commerciaux sans autre purification. Toutes les synthèses qui suivent ont été réalisées dans les conditions normales.

**H<sub>2</sub>oxime1** : Pour le ligand **H<sub>3</sub>oxime1** nous avons synthétisé d'abord l'aldéhyde correspondant par la réaction de monooxidation du 2,6-bis(hydroxyméthyl)-*p*-crésol.<sup>57</sup>



1 équiv. de 2,6-bis(hydroxyméthyl)-*p*-crésol (2g) et 11.9 équiv. de MnO<sub>2</sub> (8g) ont été placés dans un ballon de 500 mL, ensuite 400mL de chloroforme ont été ajoutés. La réaction est réalisée à température ambiante sous agitation intensive pendant 14-16 heures. Le produit résultant **H<sub>2</sub>oxime1** (2-hydroxy-3-hydroxyméthyl-5-méthylbenzaldéhyde) a été isolé par filtration et évaporation du filtrat. Rendement : 60-75%, le spectre RMN avec son interprétation est donné en **Annexe 1**.

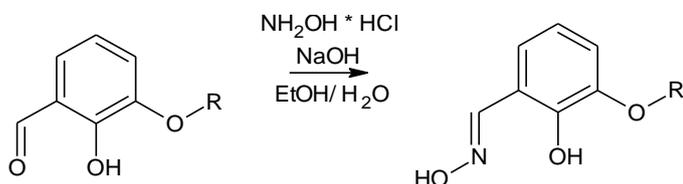
Ensuite nous avons effectué la réaction de condensation du 2-hydroxy-3-hydroxyméthyl-5-méthylbenzaldéhyde avec l'hydroxylamine.



1 équiv. de chlorhydrate d'hydroxylamine (844mg) et 1 équiv. d'hydroxyde de sodium (482 mg) sont dissouts dans 15mL d'eau. La solution obtenue a été ajoutée à 1 équiv. de 2-hydroxy-3-hydroxyméthyl-5-méthylbenzaldéhyde (2g) dissout dans l'éthanol (20mL). La 3-hydroxyméthylène-5-méthylsalicylaldoxime (**H<sub>3</sub>oxime1**) est récupérée par précipitation dans l'eau. Rendement : 70-75%, le spectre RMN avec son interprétation est donné en **Annexe 2**.

<sup>57</sup> E. Lambert, B. Chabut, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, G., Chottard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. Laugier, M. Bardet, J.-M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9424 – 9437.

Pour les synthèses de **H<sub>2</sub>oxime2** et **H<sub>3</sub>oxime3** nous avons effectué la réaction de condensation de l'hydroxylamine avec o-vaniline et 2,3-dihydroxybenzaldéhyde respectivement.



**H<sub>2</sub>oxime2**: R = CH<sub>3</sub>. Une solution aqueuse de 1 équiv. d'hydroxylamine (2.08 g) et 1 équiv. d'hydroxyde de sodium (1.2 g) a été ajoutée à la solution dans l'éthanol (20 mL) de 1 équiv. d'o-vaniline (4.56 g). Le produit final - 3-méthoxysalicylaldoxime (**H<sub>2</sub>oxime2**) a été récupéré par évaporation du solvant puis lavé avec une petite quantité d'eau. Rendement : 98%, le spectre RMN avec son interprétation est donné en **Annexe 3**.

**H<sub>3</sub>oxime3**: R = H. Le produit a été obtenu selon le protocole précédent. La solution aqueuse de 1 équiv. d'hydroxylamine (2.08 g) et 1 équiv. d'hydroxyde de sodium (1.2 g) a été ajoutée à la solution dans l'éthanol (20 mL) de 1 équiv. 2,3-dihydroxybenzaldéhyde (4.14 g). Le produit final - 3-hydroxysalicylaldoxime (**H<sub>3</sub>oxime3**) a été récupéré par évaporation du solvant puis lavé avec une petite quantité d'eau. Rendement : 82%, le spectre RMN avec son interprétation est donné en **Annexe 2**.

## II.3) Complexes à base de Mn<sup>II</sup> et Mn<sup>III</sup>

Après avoir synthétisé et caractérisé les ligands nous avons étudié leur complexation par les éléments d et f. Dans cette partie nous allons décrire les complexes obtenus avec les ions de manganèse.

### II.3.1) $[\text{Mn}_3(\text{Hoxime1})_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})]_n$

Avec le manganèse et à partir du premier ligand **H<sub>3</sub>oxime1** nous avons réussi à obtenir une chaîne 1D  $[\text{Mn}_3(\text{Hoxime1})_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\text{Mn}_3)_n$  constituée d'unités triangulaires pontées par les groupes hydroxyméthyl non déprotonés du ligand (**Figure 24**).

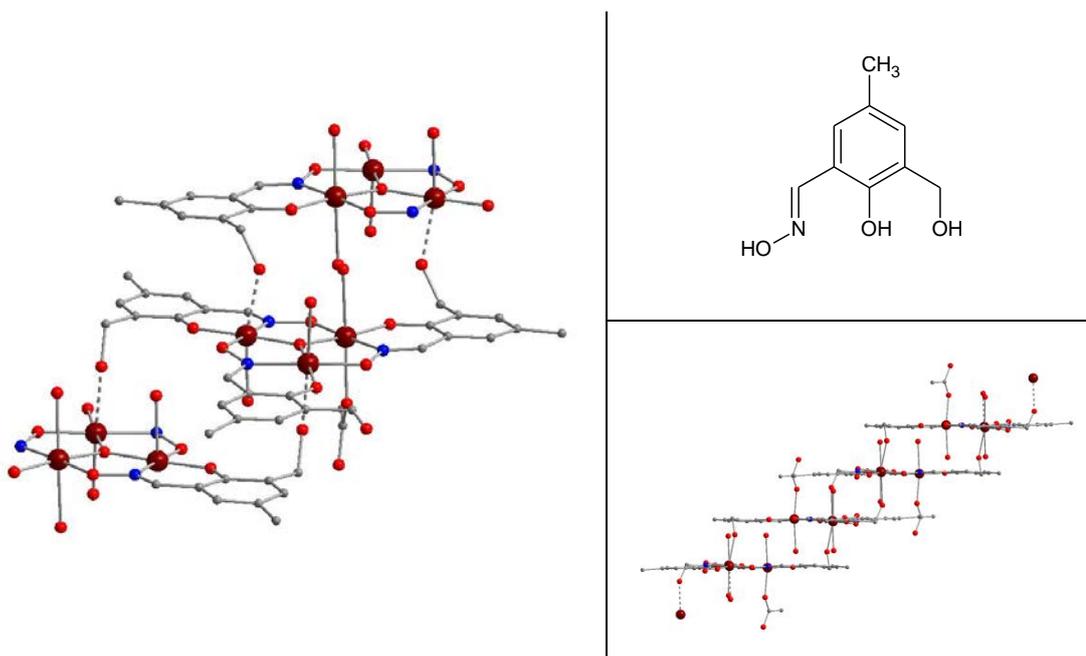


Figure 24. Représentation de  $[\text{Mn}_3]_n$  et H<sub>3</sub>oxime1

#### II.3.1.1) Synthèse

La réaction de 1 équiv. H<sub>3</sub>oxime1 (181mg) et 1 équiv. de Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (268mg) dans 20 mL d'éthanol absolu à température ambiante mène à une

solution rouge-marron foncé, qui a été agitée pendant une demi-heure puis a été filtrée et le filtrat a été placé dans un lieu calme pour évaporation lente du solvant. Après 2-4 jours des cristaux marrons de  $[\text{Mn}_3(\text{Hoxime1})_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})]\cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\mathbf{Mn}_3)_n$  en forme de plaquettes rhombiques ont été isolées de la solution.

### 11.3.1.2) Description structurale

Le composé  $[\mathbf{Mn}_3]_n$  cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique. Les informations concernant les paramètres structuraux et la détermination de la structure sont données dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5. Données cristallographiques du composé  $[\mathbf{Mn}_3]_n$**

Formule brute	$\text{C}_{29} \text{H}_{44} \text{Mn}_3 \text{N}_3 \text{O}_{19}$
Masse molaire (g/mol)	903.49
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallographique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C 2/c$
a (Å)	23.8251(16)
b (Å)	10.7633(8)
c (Å)	31.159(3)
alpha (deg)	90
beta (deg)	101.633(8)
gamma (deg)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	7826.2(11)
Z	8
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.534
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.032
R <sup>a</sup>	0.1130
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.2502

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w = \frac{\{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum (w F_o^2)]\}^{1/2}}{\text{et } [I > 2\sigma(I)]}$$

La chaîne  $[\mathbf{Mn}_3]_n$  se développe selon la direction de l'axe cristallographique  $a$ . La structure d'une unité de la chaîne est présentée sur la **Figure 25**. Les trois ions de manganèse (III) sont coordonnés par les groupes oximato- et phénolato- formant un triangle:  $\alpha$  (l'angle de torsion) = Mn1-2:  $-9.43^\circ$ , Mn2-3 :  $10.68^\circ$ , Mn1-3 :  $2.38^\circ$ .

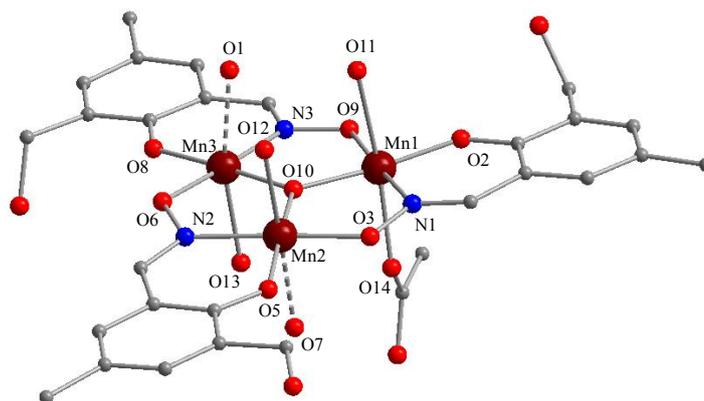


Figure 25. L'unité de la chaîne  $[Mn_3]_n$

Deux ligands exhibent le mode de coordination A et le troisième a le mode de coordination B (**Figure 26**). Un groupe oxo- se trouve au milieu du triangle et ponte les trois ions de manganèse.

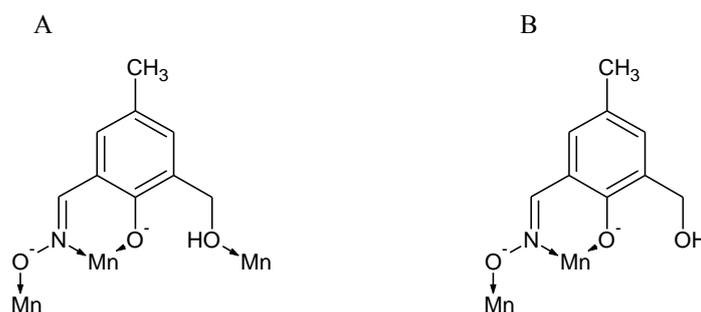


Figure 26. Mode de coordination de  $H_3oxime1$  dans  $[Mn_3]_n$

Les ions métalliques sont hexacoordonnés avec la géométrie d'un octaèdre déformé. Une position axiale pour trois manganèse est occupée par une molécule d'eau et la deuxième par les groupes pontant hydroxyméthyl des unités placées en dessous et au-dessus pour deux manganèse et par un acétate pour le troisième manganèse. Ils possèdent une distorsion JT selon des axes d'élongation O13–Mn3–O1, O7–Mn2–O12 et O14–Mn1–O11. Les directions principales des axes JT sont approximativement parallèles (**Figure 27**).

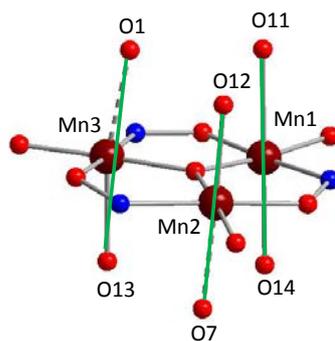


Figure 27. Les axes JT dans  $[\text{Mn}_3]_n$

### II.3.1.3) Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée avec un champ magnétique appliqué de 0.1T sur un échantillon polycristallin. Elle est présentée sous la forme du produit de la susceptibilité par la température ( $\chi T$ ) sur la **Figure 28**.

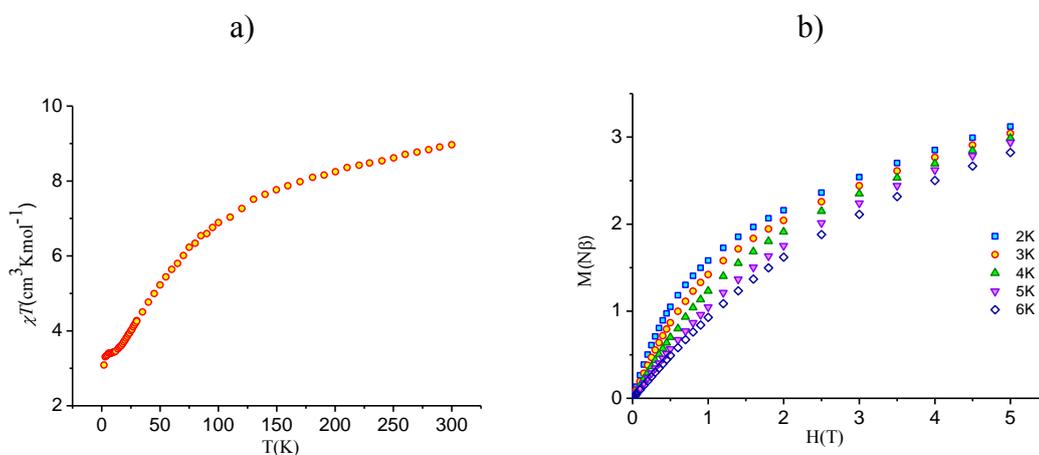
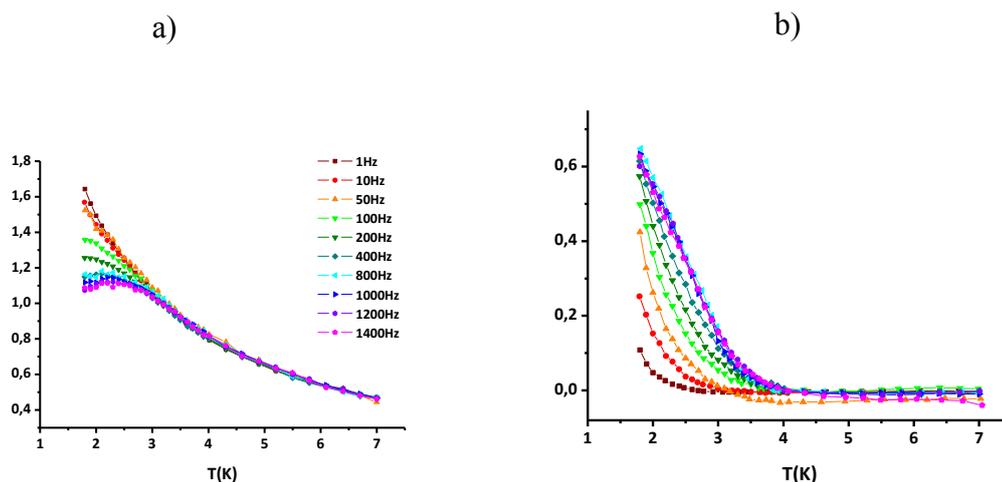


Figure 28. La variation thermique de  $\chi T$  en champ magnétique appliqué de 0.1 T (a) et l'aimantation en températures différentes (b) pour  $[\text{Mn}_3]_n$

A température ambiante  $\chi T$  vaut  $9.1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ . Au refroidissement le produit  $\chi T$  décroît progressivement pour atteindre la valeur  $3.4 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  à 10K. Entre 10K et 3K  $\chi T$  reste approximativement constant suivi d'une petite chute pour atteindre la valeur  $3.08 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  à 2K. Les courbes d'aimantation pour  $[\text{Mn}_3]_n$  en 2-6K sont représentées sur **Figure 28b**.

Pour confirmer que  $[\text{Mn}_3]_n$  appartient à la classe des molécules-aimants, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique en champ magnétique oscillant (**Figure 29**):

$$\chi_{ac} = \chi'(réelle) + i\chi''(imaginaire)$$



**Figure 29.** La dépendance en température des composant « en phase » (a) et « hors phase » de la susceptibilité  $ac$  en champ dc nul et en champ magnétique oscillant 2.7 Oe pour  $[\text{Mn}_3]_n$ .

La susceptibilité magnétique « en phase » et « hors phase » ( $\chi_M'$ ,  $\chi_M''$ ) montre une forte dépendance du signal de la fréquence au-dessous de 4K (**Figure 29**) qui suggère pour  $[\text{Mn}_3]_n$  un comportement de type molécule-aimant. Cependant, l'absence de maximum est attribuée à une faible barrière énergétique ou à l'effet tunnel. Ensuite nous avons remarqué que l'application d'un champ statique faible ne change pas l'allure générale du signal  $ac$  ce qui suggère que la relaxation lente de l'aimantation n'est pas influencée par l'effet tunnel.

### II.3.2) $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Hoxime3})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{EtOH})_4]$

Ensuite, à partir du ligand **H<sub>3</sub>oxime3** nous avons réussi à obtenir le cluster hexanucléaire de manganèse à valence mixte  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Hoxime3})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{EtOH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\mathbf{Mn}_6)$  (**Figure 30**).

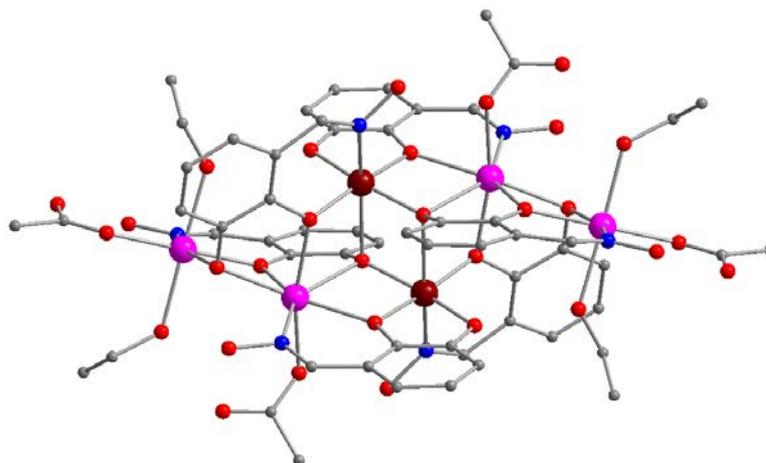


Figure 30. Représentation de  $[\text{Mn}_6]$

#### II.3.2.1) Synthèse

Pour synthétiser ce cluster nous avons solubilisé 1equiv. de **H<sub>3</sub>oxime3** (153mg) dans 20 mL d'éthanol, ensuite nous avons ajouté 1 equiv. de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (245mg) à cette solution et 0.3 mL de triéthylamine. Le mélange réactionnel a été agité pendant 10 minutes puis filtré et le filtrat a été placé dans un lieu calme pour évaporation lente du solvant.

Des cristaux noirs de  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Hoxime3})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{EtOH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\mathbf{Mn}_6)$  en forme de cubes ont été isolés après 2-4 jours de la solution afin de déterminer la structure cristalline.

#### II.3.2.2) Description structurale

Le composé cristallise dans le groupe d'espace *Pcab* du système orthorhombique. Les informations concernant la collection des données cristallographiques et l'affinement de la structure sont présentées dans le **Tableau 6**.

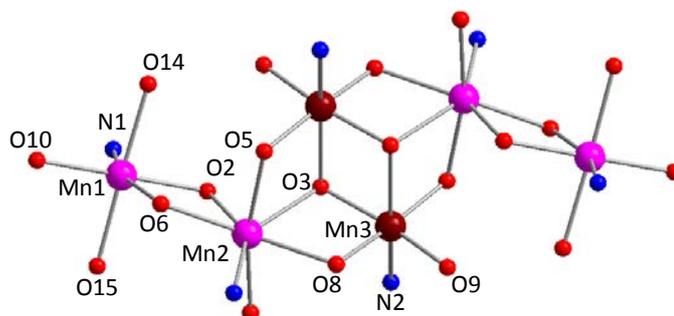
**Tableau 6. Données cristallographiques du composé [Mn<sub>6</sub>]**

Formule brute	C <sub>70</sub> H <sub>106</sub> Mn <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>34</sub>
Masse molaire (g/mol)	1933.27
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallographique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pca</i> b
a (Å)	20.0646(15)
b (Å)	19.142(3)
c (Å)	23.0682(16)
alpha (deg)	90
beta (deg)	90
gamma (deg)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	8859.9(16)
Z	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.449
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.914
R <sup>a</sup>	0.0785
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.2134

$${}^aR = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, {}^bR_w = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]\}^{1/2}}{[\sum (wF_o^2)]^{1/2}} \text{ et } [I > 2\sigma(I)]$$

La structure cristalline consiste en un arrangement d'anions complexes [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(Hoxime)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, de contre cations triéthylammonium et de molécules d'eau de cristallisation.

Le cœur métallique centrosymétrique (**Figure 31**) est constitué d'un pseudo-cubane de deux ions Mn<sup>III</sup> (Mn3) et deux ions Mn<sup>II</sup> (Mn2) sur lequel viennent se connecter de chaque coté deux ions Mn<sup>II</sup> (Mn1) supplémentaires.



**Figure 31. Le cœur métallique de [Mn<sub>6</sub>]**

Le degré d'oxydation pour chaque manganèse a été établi par la méthode de la somme des liaisons de valence (**Tableau 7**).<sup>58</sup>

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

<sup>58</sup> N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **1991**, B47, 192; I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **1985**, B41, 244; H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1585.

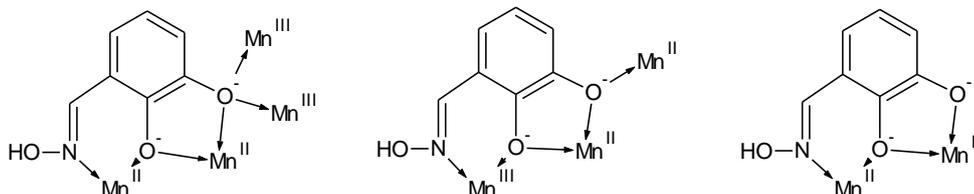
Où DO est le degré d'oxydation du centre métallique considéré, possédant  $i$  liaisons avec  $d_i$  la distance mesurée cristallographiquement entre le métal et l'atome coordonné,  $b$  est une constante universelle égale à  $0.37\text{\AA}$  et  $R_i$  est un paramètre empirique caractéristique de la liaison de valence pour le degré d'oxydation considéré.

**Tableau 7. Somme des liaisons de valence pour les ions de manganèse dans  $[\text{Mn}_6]$**

	Mn <sup>II</sup>	Mn <sup>III</sup>	Mn <sup>IV</sup>
Mn1	2.06	1.90	1.97
Mn2	2.02	1.86	1.93
Mn3	3.28	3.02	3.13

Les résultats montrent que les ions Mn1 et Mn2 sont au degré d'oxydation +II et l'ion Mn3 au degré d'oxydation +III. Mn1 et Mn3 sont hexacoordinés, ils se trouvent dans un environnement proche d'un octaèdre. Mn2 est heptacoordiné.

Les six ligands qui composent le cluster sont bis déprotonés. Nous pouvons trouver les trois modes de coordination des ligands représentés sur la **Figure 32**.

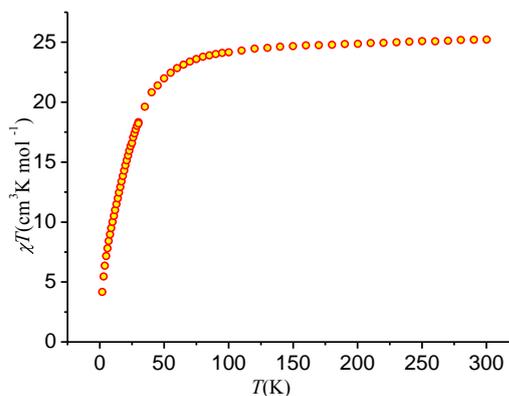


**Figure 32. Mode de coordination de Hoxime3.**

Les oxygènes phénoliques de la deuxième position de 3-hydroxysalicylaldoxime possèdent les propriétés chélatantes et pontantes dans tous les cas. Par contre l'oxygène situé en troisième position est toujours chélatant mais il n'est pontant que dans les deux premiers cas. Les fonctions d'oximes ne participent pas dans la coordination.

### 11.3.2.3) Propriétés magnétiques

Ensuite nous avons étudié les propriétés magnétiques de ce composé obtenu. La variation thermique du produit  $\chi T$  pour  $[\text{Mn}_6]$  est représentée sur la **Figure 33**. A température ambiante  $\chi T$  vaut  $25.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  que est proche de la valeur théorique  $23.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  attendue pour 4 manganèse(II) et 2 manganèse(III) ( $4 \cdot 4.375 + 2 \cdot 3 = 23.5$ ) magnétiquement indépendants (pour simplifier les calculs nous avons considéré que  $g = 2$ ). Au refroidissement le produit  $\chi T$  décroît pour atteindre la valeur  $4.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à basse température. Ce comportement est la signature d'interactions antiferromagnétiques.



**Figure 33.** Variation thermique de  $\chi T$  en champ magnétique applique de 0.1 T pour  $[\text{Mn}_6]$

Les mesures de susceptibilité magnétique *ac* du  $[\text{Mn}_6]$  en champ magnétique oscillant ont montré l'absence de signal et suggèrent que le composé obtenu ne possède pas les propriétés d'une molécule-aimant.

## II.4) Complexes heteronucléaires Cu<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>

Après avoir étudié la complexation des ligands obtenus avec les ions de manganèse nous avons procédé à la complexation par les éléments Cu<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>. Dans cette partie nous allons décrire les complexes hétéronucléaires obtenus.

### II.4.1) $[Ln_3Cu_8(Hoxime1)_6(\mu_4-O)_2Cl_6(H_2O)_8]Cl_3$

La première série qui a été synthétisée est constituée des clusters undécanucléaires  $[Ln_3Cu_8(Hoxime1)_6(\mu_4-O)_2Cl_6(H_2O)_8]Cl_3 = (Ln_3Cu_8)$  (Ln = Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Lu), **H<sub>3</sub>oxime1** = 3-hydroxyméthylène-5-méthylsalicylaldoxime) (**Figure 34**).

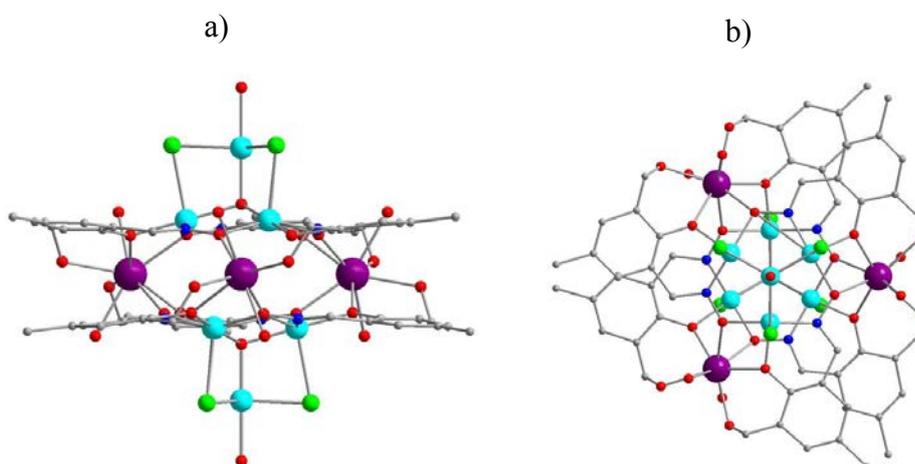


Figure 34. Représentation  $[Ln_3Cu_8]$  : vue selon axe *b* (a) et selon axe *c* (b)

#### II.4.1.1) Synthèse

3 équiv. de solide  $LnCl_3 \cdot 6 H_2O$  (Ln = Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Lu) ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  187mg ;  $PrCl_3$  124mg ;  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  180mg ;  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  183mg ;  $GdCl_3 \cdot H_2O$  132mg ;  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  187mg ;  $DyCl_3 \cdot 6H_2O$  189mg ;  $HoCl_3 \cdot 6H_2O$  190mg ;  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  152mg ;  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$  191mg ;  $YbCl_3 \cdot 6H_2O$  194mg ;  $LuCl_3$  141mg) et 8 équiv. de  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  (227 mg) ont été ajoutés à la solution de 6 équiv. **H<sub>3</sub>oxime1** (181mg) dans 20 mL d'éthanol absolu à température ambiante.

Ensuite 12 équiv. de triéthylamine (0.2 mL) a été ajoutée au milieu réactionnel. La solution finale a été agitée pendant une demi-heure puis a été filtrée et le filtrat a été placé dans un lieu calme pour évaporation lente du solvant. Après 2-4 jours des cristaux verts foncés de  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8(\text{Hoxime})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 = (\mathbf{Ln}_3\mathbf{Cu}_8)$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ce}(\mathbf{1}), \text{Pr}(\mathbf{2}), \text{Nd}(\mathbf{3}), \text{Eu}(\mathbf{4}), \text{Gd}(\mathbf{5}), \text{Tb}(\mathbf{6}), \text{Dy}(\mathbf{7}), \text{Ho}(\mathbf{8}), \text{Y}(\mathbf{9}), \text{Er}(\mathbf{10}), \text{Yb}(\mathbf{11}), \text{Lu}(\mathbf{12}))$ ) en forme de cubes ont été isolés de la solution (IR-spectre : **Annexe 8**).

#### 11.4.1.2) Description structurale

Pour 12 composés obtenus nous avons effectué la détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X sur monocristal. Tous les composés **1-12** sont isostructuraux, ils cristallisent dans le groupe d'espace  $R\bar{3}2$  du système trigonal. La structure cristalline consiste en un arrangement de cations complexes discrets  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8(\text{Hoxime})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  avec des contre-anions chlorure pour équilibrer les charges.

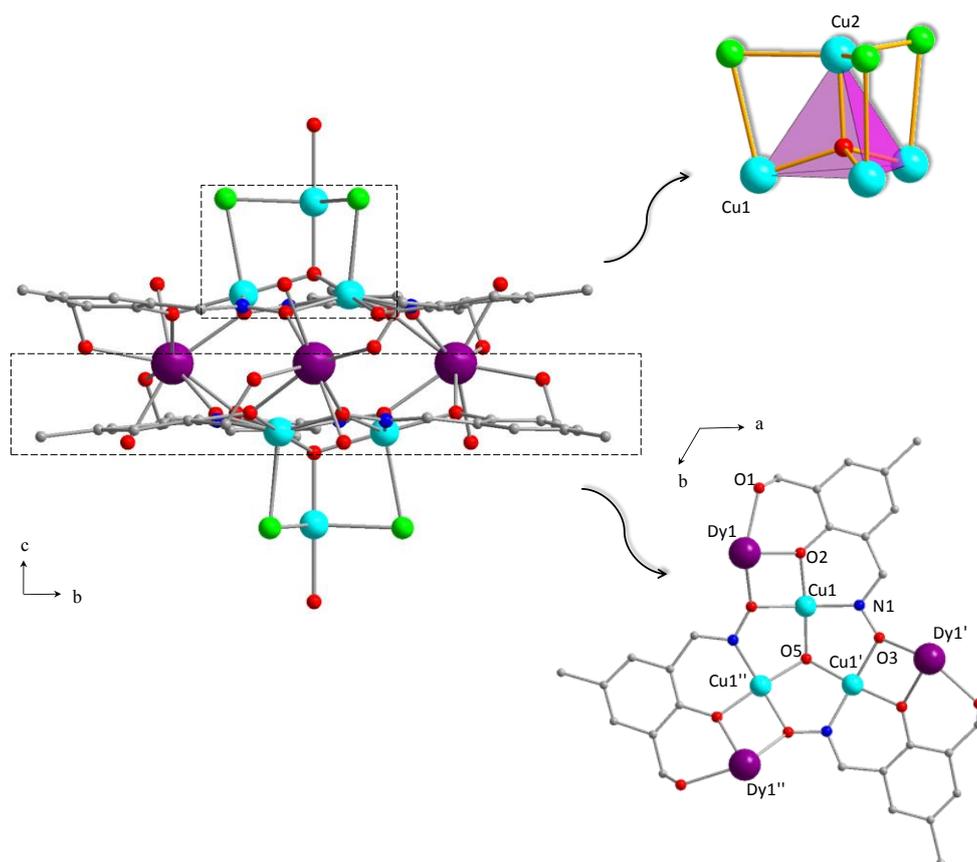
Les informations concernant les paramètres structuraux et la détermination de la structure pour certains complexes sont données dans le **Tableau 8**.

**Tableau 8. Données cristallographiques des composés 5, 7, 9, 12**

Composé	<b>5</b> [ $\text{Gd}_3\text{Cu}_8$ ]	<b>7</b> [ $\text{Dy}_3\text{Cu}_8$ ]	<b>9</b> [ $\text{Y}_3\text{Cu}_8$ ]	<b>12</b> [ $\text{Lu}_3\text{Cu}_8$ ]
Formule brute	$\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{Cu}_8\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Gd}_3$ 3(Cl)	$\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{Cu}_8\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Dy}_3$ 3(Cl)	$\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{Cu}_8\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Y}_3$ 3(Cl)	$\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{Cu}_8\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Lu}_3$ 3(Cl)
Masse molaire (g/mol)	2550.35	2566.10	2345.34	2603.52
Température (K)	100	100	100	100
Longueur d'onde (Å)	0.7107	1.5418	0.7107	0.7107
Système cristallographique	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Groupe d'espace	$R\bar{3}2$	$R\bar{3}2$	$R\bar{3}2$	$R\bar{3}2$
a (Å)	22.1464(13)	22.096(3)	22.092(4)	22.1950(10)
b (Å)	22.1464(13)	22.096(3)	22.092(4)	22.1950(10)
c (Å)	20.6988(15)	20.678(3)	20.951(3)	20.4840(10)
alpha (deg)	90	90	90	90
beta (deg)	90	90	90	90
gamma (deg)	120	120	120	120
Volume (Å <sup>3</sup> )	8791.9(10)	8744(2)	8855(3)	8738.9(7)
Z	3	3	3	3
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.506	1.430	1.319	1.484
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	3.293	3.517	3.121	4.203
R <sup>a</sup>	0.0685	0.1065	0.0611	0.0428
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.1889	0.2842	0.0960	0.0779

$$^a\text{R} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b\text{R}_w = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum (wF_o^2)^2]\}^{1/2}}{\text{et } [I > 2\sigma(I)]}$$

Nous allons décrire la structure de  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  comme un exemple de la série. Le cœur métallique est constitué de deux unités triangulaires planaires (plan  $ab$ ) parallèles  $\{\text{Cu}_3\}$  qui sont pontés par trois ions de dysprosium. La vue selon axe  $c$  montre qu'un triangle est tourné de 60 degrés par rapport à l'autre. Les deux fragments additionnels  $\{\text{Cu}-\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}\}$  viennent se connecter de part et d'autre aux deux unités triangulaires  $\{\text{Cu}_3\}$  par des chlorures et un groupe oxo situé au centre de ces unités triangulaires  $\{\text{Cu}_3\}$  sur l'axe 3 (**Figure 35**).



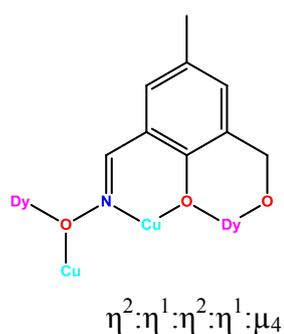
**Figure 35.** Représentation de  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  : vue latérale, le tétraèdre  $\{\text{Cu}_4\}$  et vue de dessus sur l'unité  $\{\text{Dy}_3\text{Cu}_3\}$

Les deux triangles  $\{\text{Cu}_3\}$  sont formés par coordination des atomes d'azote (N1) des groupes oximato aux ions de cuivre (Cu1) et l'atome d'oxygène (O3) des groupes oximato aux cuivre (Cu1) et dysprosium (Dy1) de mode  $\mu_3$ . L'angle de torsion est  $13.09^\circ$ . Six oxygène (O2) des groupes phenoxo de 3-hydroxyméthylène-5-méthylsalicylaldoxime jouent le rôle de deuxième pont entre cuivre et dysprosium.

Les six cuivre qui se trouvent dans le plan *ab* sont pentacoordinés et possèdent un environnement de type pyramide à base carrée avec des distances de 1.938-1.968, 1.964Å respectivement pour Cu–O, Cu–N et 2.604Å pour la position apicale Cu–Cl. Les deux autres cuivre (Cu2, Cu2') sont hexacoordinés dans un environnement de type trigonal bipyramide. Le plan de base est un triangle équilatéral avec des chlorures aux trois sommets. Deux positions apicales sont occupées par les oxygène de groupe oxo et de molécule d'eau.

Les ions de dysprosium sont octacoordinés. Six positions sont occupées par l'oxygène des quatre groupes phénoxo et deux groupes oximato de ligands et les autres deux positions sont occupées par les molécules d'eau.

Les six ligands sont tris déprotonés. Le mode de coordination des ligands est représenté sur la **Figure 36**.



**Figure 36. Mode de coordination de H<sub>3</sub>oxime1 dans [Dy<sub>3</sub>Cu<sub>8</sub>]**

Ensuite, nous avons comparé toutes les structures obtenues de la série [Ln<sub>3</sub>Cu<sub>8</sub>]. Nous avons remarqué que l'augmentation du rayon ionique des lanthanides conduit à une augmentation de la distance entre les deux plans de {Cu<sub>3</sub>}-{Cu<sub>3</sub>} (**Figure 37**).

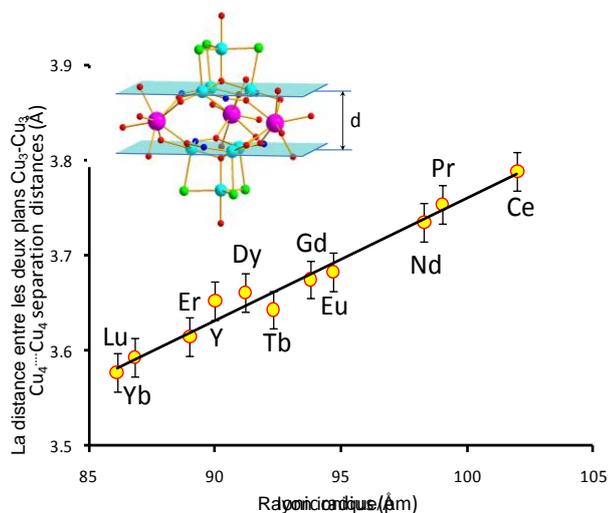


Figure 37. La distance entre les deux plans  $\{Cu_3\}$ - $\{Cu_3\}$  en fonction du rayon ionique de lanthanide pour  $[Ln_3Cu_8]$ .

### II.4.1.3) Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été également étudiées pour cette série de composés. Tout d'abord nous avons regardé les clusters  $[Y_3Cu_8]$  et  $[Lu_3Cu_8]$  avec les ions de lanthanides diamagnétiques pour déterminer les valeurs des paramètres d'interactions Cu-Cu.

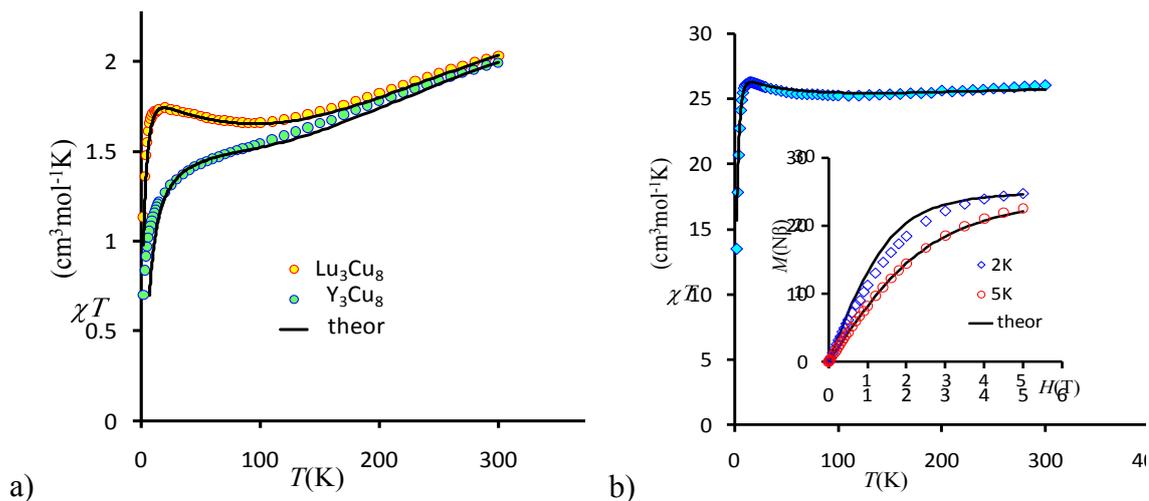
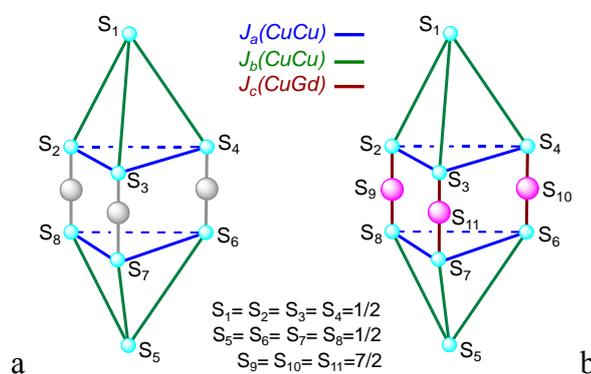


Figure 38.  $\chi T$  versus  $T$  pour  $[Y_3Cu_8]$  et  $[Lu_3Cu_8]$  (a).  $\chi T$  versus  $T$  et l'aimantation en température 2 et 5K pour  $[Gd_3Cu_8]$  (b). La ligne noire correspond à la simulation selon l'hamiltonien et les paramètres décrits dans le texte.

A partir des données expérimentales de  $\chi T$  (**Figure 38a**) et en utilisant le modèle de topologie de spin et l'Hamiltonien de spin montré sur la **Figure 39a** nous avons trouvé les valeurs suivantes pour les interactions Cu-Cu :

	$J_a(\text{CuCu})/\text{cm}^{-1}$	$J_b(\text{CuCu})/\text{cm}^{-1}$	$g$	$zJ'/\text{cm}^{-1}$
$[\text{Y}_3\text{Cu}_8]$	-123.0	-4.0	2.05	-0.34
$[\text{Lu}_3\text{Cu}_8]$	-130.0	+9.0	2.05	-0.38

(où  $zJ$  – le paramètre introduit pour les interactions intermoléculaires)<sup>59</sup>



(a) 
$$H = -2J_a(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4) - 2J_b(S_2S_3 + S_3S_4 + S_2S_4) - 2J_a(S_5S_6 + S_5S_7 + S_5S_8) - 2J_b(S_6S_7 + S_7S_8 + S_6S_8)$$

(b) 
$$H = -2J_a(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4) - 2J_b(S_2S_3 + S_3S_4 + S_2S_4) - 2J_a(S_5S_6 + S_5S_7 + S_5S_8) - 2J_b(S_6S_7 + S_7S_8 + S_6S_8) - 2J_c(S_2S_9 + S_8S_9 + S_4S_{10} + S_6S_{10} + S_3S_{11} + S_7S_{11})$$

**Figure 39. Topologie de spin et l'Hamiltonien de spin isotrope pour  $[\text{Y}_3\text{Cu}_8]$ ,  $[\text{Lu}_3\text{Cu}_8]$  (a) et  $[\text{Gd}_3\text{Cu}_8]$**

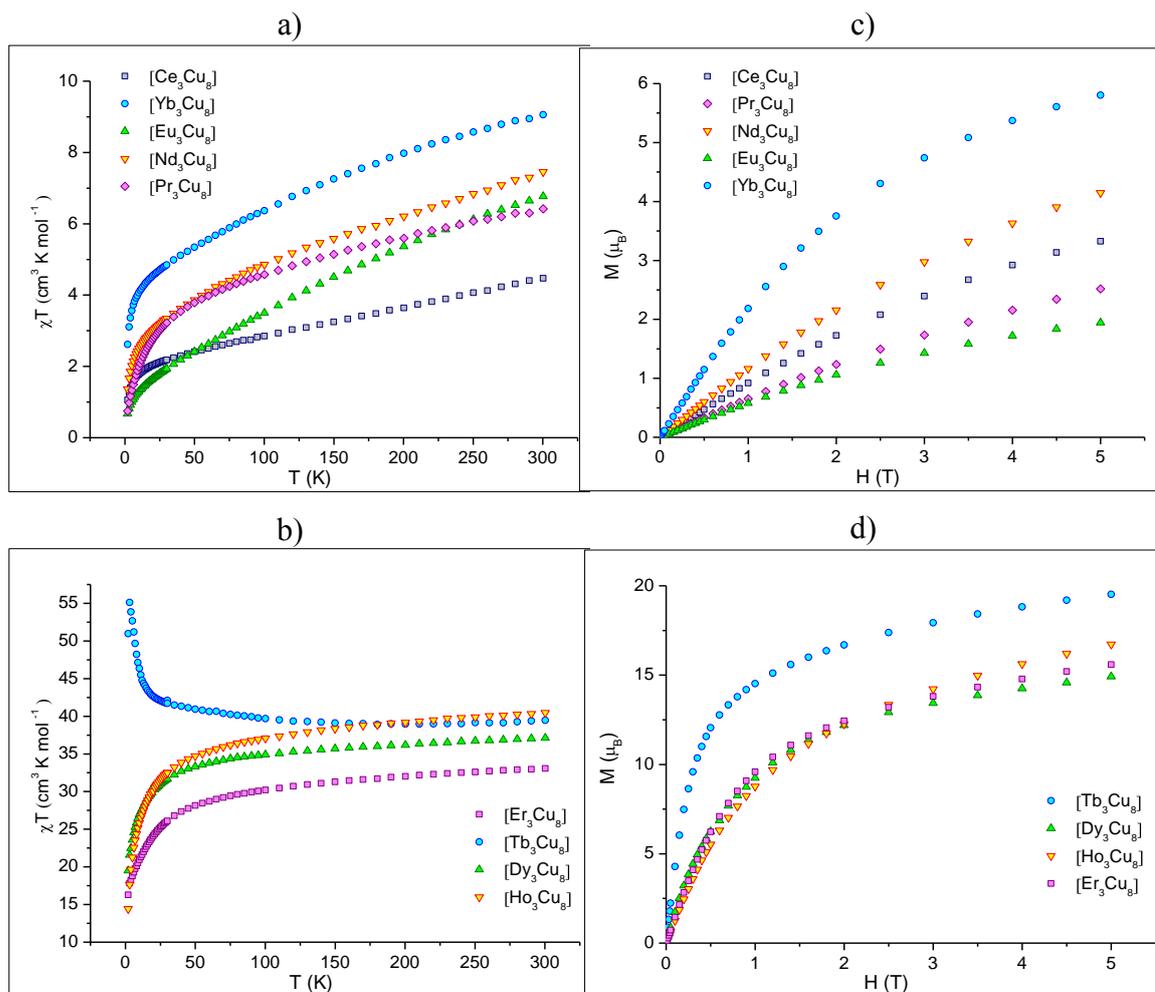
**(b)**

Selon les données cristallographiques, les composés **1-12** sont isostructuraux. Aussi pour le composé  $[\text{Gd}_3\text{Cu}_8]$  nous pouvons extrapoler les paramètres trouvés pour les interactions Cu-Cu à partir de  $[\text{Lu}_3\text{Cu}_8]$  et utiliser l'Hamiltonien de spin isotrope proposé sur **Figure 39b** pour la simulation de la susceptibilité magnétique. Les

<sup>59</sup> A.P. Ginsberg, M.E. Lines, Inorg.Chem., **1972**, 11, 2289; O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, Weinheim, **1993**.

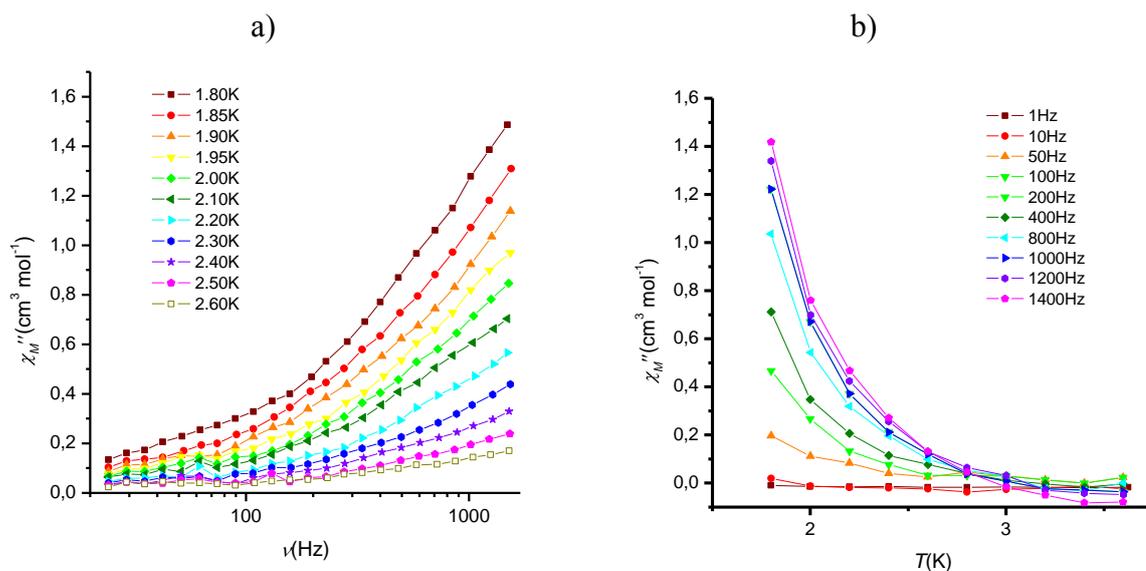
paramètres trouvés pour les interactions Gd-Cu sont :  $J_c(\text{GdCu}) = +1.4 \text{ cm}^{-1}$  ;  $g = 2.00$  ;  $zJ' = -0.003 \text{ cm}^{-1}$ .

Les études magnétiques ont été également effectuées pour les autres complexes  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ce}(1), \text{Pr}(2), \text{Nd}(3), \text{Eu}(4), \text{Tb}(6), \text{Dy}(7), \text{Ho}(8), \text{Er}(10), \text{Yb}(11)$ ) (**Figure 40**).



**Figure 40.**  $\chi T$  versus  $T$  (a,b) et l'aimantation en température 2K (c,d) pour  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$

Pour le complexe  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  nous avons effectué les mesures de susceptibilité magnétique en champ magnétique oscillant (**Figure 64**).



**Figure 41. Variation de la susceptibilité imaginaire  $\chi''$  en fonction de la fréquence à 1.8 – 2.6 K (a) et en fonction de la température à 1-1400Hz (b)  $H_{dc}=0$  Oe et  $H_{ac}=2.7$  Oe pour  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$ .**

La forte dépendance en fréquence de  $\chi''$  suggère que  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  est une molécule-aimant. L'absence de maximum peut être attribuée à une faible barrière énergétique ou à l'effet tunnel. Cependant, l'application d'un champ statique faible ne change pas l'allure générale du signal *ac* ce qui suggère que la relaxation lente de l'aimantation n'est pas influencée par l'effet tunnel.

## II.4.2) $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2(\text{oxime}2)_2(\text{Hoxime}2)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

Le deuxième ligand de type oxime **H<sub>2</sub>oxime2** s'est montré être aussi un bon candidat pour la synthèse de systèmes hétérométalliques et pour lequel nous avons réussi à obtenir la série de complexes tétranucléaires  $\text{Ln}_2\text{Cu}_2(\text{oxime}2)_2(\text{Hoxime}2)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{Ln}_2\text{Cu}_2)$  avec  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Tb, Y}$  (Figure 42).

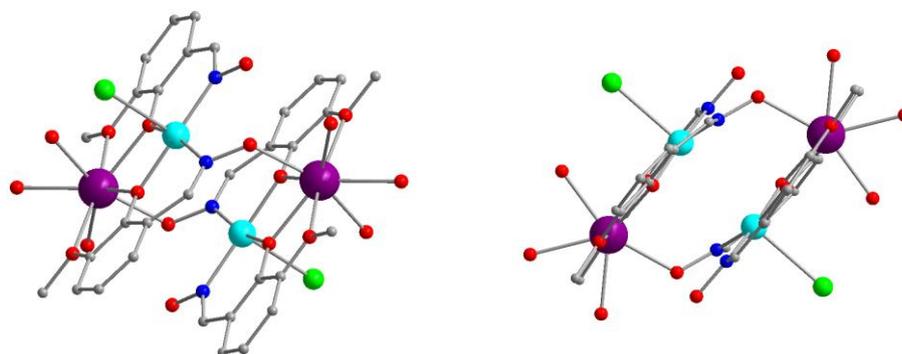


Figure 42. Représentation de  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$

### II.4.2.1) Synthèse

Nous avons obtenu cette série de cluster par la réaction de 2 équiv. **H<sub>2</sub>oxime2** (334mg), 1 équiv. de  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Tb, Y}$ ) et 1 équiv. de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (370.5mg) dans 20 mL d'éthanol absolu en présence de 4 équiv. de triéthylamine (0.4mL) à température ambiante. La solution verte, est ensuite filtrée et le filtrat laissé au calme en évaporation lente. Après 2-4 jours des cristaux verts de  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2(\text{oxime}2)_2(\text{Hoxime}2)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{Ln}_2\text{Cu}_2)$  en forme de rhomboédres ont été isolés de la solution (IR-spectre : **Annexe 9**).

### II.4.2.2) Description structurale

Pour tous les composés  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Tb, Y}$ ) nous avons déterminé leur structures cristallines par diffraction des rayons X sur monocristal.

Ils cristallisent tous dans le groupe d'espace *Pbca* du système orthorhombique. Les informations concernant la collection des données et l'affinement de la structure sont données dans le **Tableau 9**.

**Tableau 9. Données cristallographiques des composés [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]**

Composé	[Dy <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ]	[Gd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ]	[Tb <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ]	[Y <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ]
Formule brute	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub>
Masse molaire (g/mol)	1400.61	1390.12	1393.45	1253.43
Température (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallographique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P b c a</i>	<i>P b c a</i>	<i>P b c a</i>	<i>P b c a</i>
a (Å)	16.8810(5)	17.949(5)	16.8871(7)	17.823(17)
b (Å)	15.4075(3)	16.812(5)	15.4227(6)	16.7575(18)
c (Å)	17.9247(3)	15.407(5)	17.9501(6)	15.3333(14)
alpha (deg)	90	90	90	90
beta (deg)	90	90	90	90
gamma (deg)	90	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4662.11(18)	4649.0(2)	4675.0(3)	4576(4)
Z	4	4	4	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.995	1.963	1.980	1.819
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	4.375	4.025	4.192	3.741
R <sup>a</sup>	0.0277	0.1013	0.0335	0.1065
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.0567	0.2299	0.0810	0.2389

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w = \frac{\{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2]\}^{1/2}}{I} \text{ et } [I > 2\sigma(I)]$$

La structure cristalline consiste en un arrangement de cations complexes [Ln<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(oxime<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Hoxime<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, de contre-anions chlorure pour équilibrer les charges avec des molécules d'eau de cristallisation.

Nous allons décrire la structure de [Dy<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>] comme un exemple de la série. Les entités cationiques comprennent deux unités dinucléaires {DyCu} connectées par deux groupes oximato déprotonés (**Figure 43**). La structure est centrosymétrique avec la partie indépendante {DyCu}. Les centres de Cu(II) et de Dy(III) sont pontés par les groupes phénoxo avec la distance Cu...Dy de 3.460 Å.

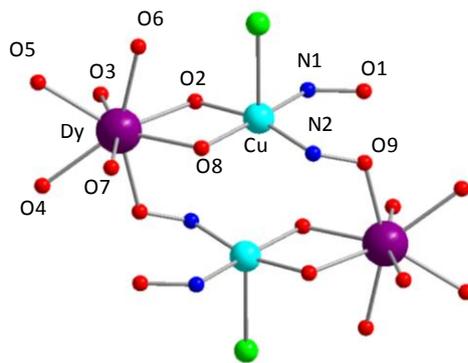


Figure 43. Le cœur métallique de  $[Dy_2Cu_2]$

Deux des quatre ligands sont monodéprotonés et exhibent le mode de coordination A et les deux autres sont bidéprotonés et montent le mode de coordination B (Figure 44). Dans le dernier cas le groupe oximato joue le rôle d'un pont entre deux fragments dinucléaires  $\{DyCu\}$  (O9 sur Figure 43).

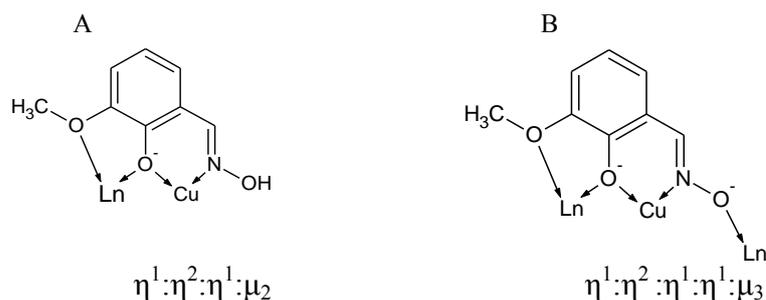
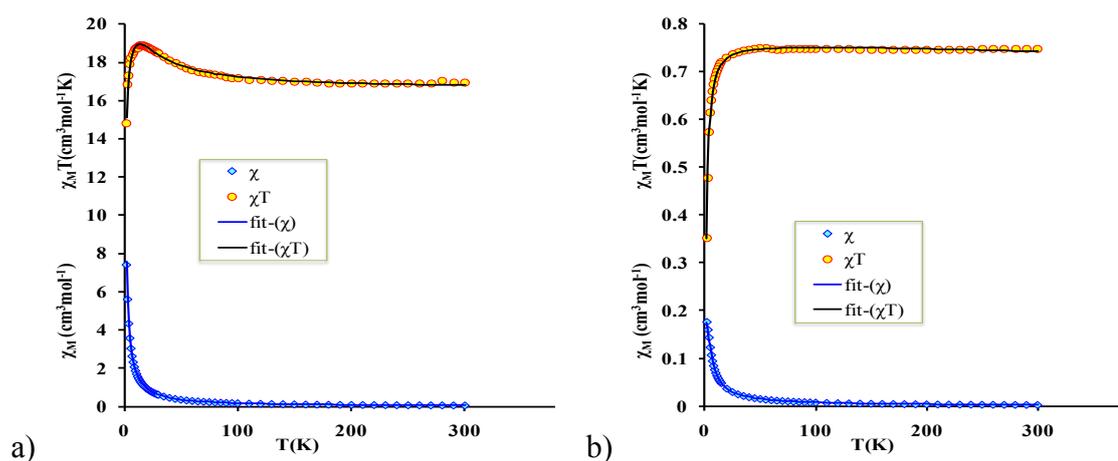


Figure 44. Mode de coordination de  $H_2oxime2$  dans  $[Ln_2Cu_2]$

Les ions de cuivre (II) sont pentacoordonnés avec la géométrie d'une pyramide à base carrée. Le plan de base est composé de deux atomes d'oxygène de groupes phénoxo pontants (Cu–O 1.943, 1.955Å) et deux atomes d'azote du ligand (Cu–N 1.961, 1.976Å). La position axiale est occupée par un ion chlorure (Cu–Cl 2.727Å). Les ions lanthanide sont octacoordinés. Toutes les positions sont occupées par des atomes d'oxygène : de deux groupes phénoxo pointants, de deux groupes méthoxo, d'un groupe oximato de ligands et de trois molécules d'eau coordonnées (Figure 43).

### 11.4.2.3) Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique pour  $[\text{Gd}_2\text{Cu}_2]$  et  $[\text{Y}_2\text{Cu}_2]$  a été mesurée dans le domaine de température entre 2-300K et un champ appliqué de 0.1T sur des échantillons polycristallins. Elle est présentée sur la **Figure 45**.



**Figure 45.** La variation thermique de  $\chi T$  en champ magnétique appliqué de 0.1 T pour  $[\text{Gd}_2\text{Cu}_2]$  (a) et  $[\text{Y}_2\text{Cu}_2]$  (b)

Nous allons commencer l'interprétation des propriétés magnétiques de  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  par le complexe de gadolinium. Selon les données cristallographiques et des exemples connus de la littérature<sup>60</sup> l'interaction magnétique entre Cu et Gd est plus forte par les deux ponts phénoliques (O2, O8) que par la fonction oxime (O9) (**Figure 43**). Dans ce cas nous allons interpréter le magnétisme de ces complexes tetranucléaires comme pour deux complexes dinucléaires hétérométalliques avec de faibles interactions associés au paramètre  $zJ$ . Pour la simulation de complexe dinucléaire nous avons utilisé l'Hamiltonien de spin suivant :  $H = -2J_{\text{CuGd}} S_{\text{Cu}} S_{\text{Gd}}$ <sup>61</sup> et pris en compte les valeurs de  $g$  pour les niveaux de basse énergie  $E(4) = 0$  ( $g_4 = (7g_{\text{Gd}} + g_{\text{Cu}})/8$ ) et  $E(3) = 4J$  ( $g_3 = (9g_{\text{Gd}} - g_{\text{Cu}})/8$ ), nous avons obtenu l'expression suivante :

<sup>60</sup> J. P. Costes, L. Vendier, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 661-667 ; J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5994-6000.

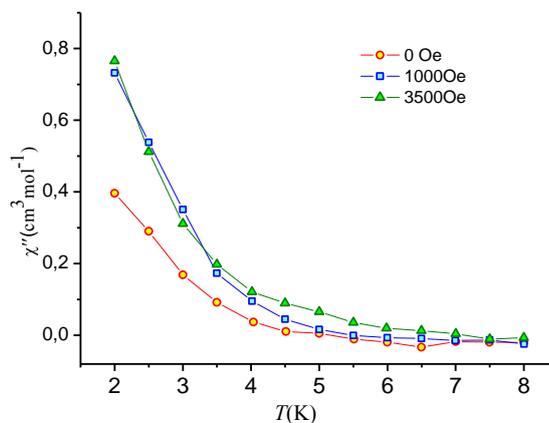
<sup>61</sup> G. Novitchi, J. P. Costes, J. P. Tuchagues, *Dalton Transactions*, **2004**, 1739-1742; G. Novitchi, S. Shova, A. Caneschi, J. P. Costes, M. Gdaniec, N. Stanica, *Dalton Transactions*, **2004**, 1194-1200.

$$\chi T = \frac{4N\beta^2}{k} \left( \frac{15g_4^2 + 7g_3^2 \exp\left(-\frac{8J}{kT}\right)}{9 + 7 \exp\left(-\frac{8J}{kT}\right)} \right)$$

Le meilleur accord avec les données expérimentales (**Figure 45a**) est obtenu pour les valeurs suivantes  $J_{CuGd} = 7.0(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{Gd} = 2.00(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{Cu} = 2.08(3)$ ,  $zJ = -0.68(1) \text{ cm}^{-1}$  (où  $zJ$  – le paramètre introduit pour des interactions intermoléculaires).

Pour le complexe isostructural de  $[Y_2Cu_2]$  la chute de  $\chi T$  à basse température est la cause d'interactions intermoléculaires ou d'interactions faibles via des ions d'Yttrium. Pour la simulation de ce complexe nous avons utilisé l'Hamiltonien de spin suivant :  $H = -2J_{CuCu}S_{Cu}S_{Cu}$ . Le meilleur accord avec les données expérimentales (**Figure 45b**) est obtenu pour les valeurs suivantes  $J_{CuCu} = -1.22(8) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{Cu} = 2.03(7)$ . L'interaction antiferromagnétique faible est comparable avec les paramètres trouvés pour le  $[Gd_2Cu_2]$ .

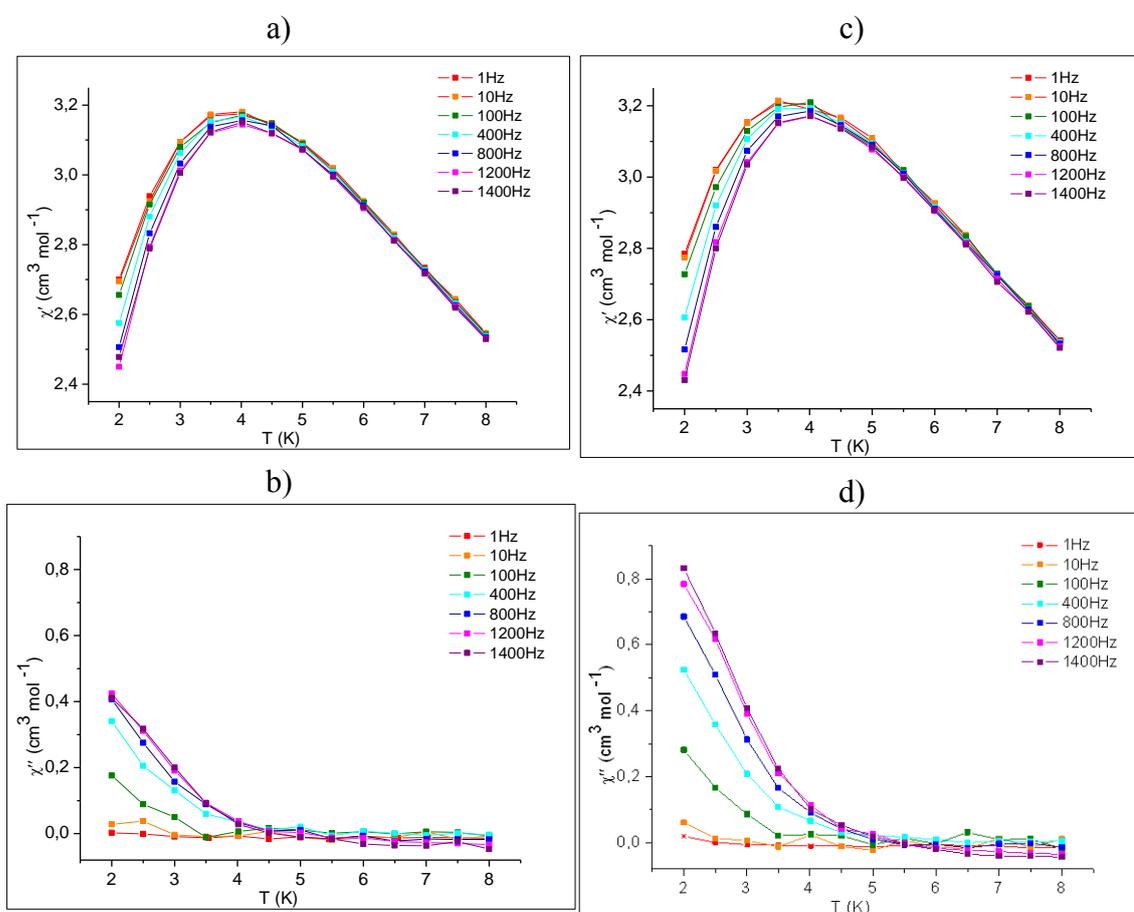
Les mesures de susceptibilité magnétique *ac* réalisées sur  $[Dy_2Cu_2]$  en champ magnétique oscillant ont relevé un signal  $\chi''$  différent de zéro, suggérant une relaxation lente de l'aimantation. L'absence de maximum dans le signal de  $\chi''$  peut être attribué à une trop faible barrière énergétique ou à l'effet tunnel. Dans ce dernier cas l'intensité du signal change généralement avec l'application d'un faible champ magnétique *dc*. Les variations thermiques de la susceptibilité imaginaire  $\chi''$  sans et avec un champ *dc* sont représentées sur la **Figure 46**.



**Figure 46.** Variation thermique de la susceptibilité imaginaire  $\chi''$  en fonction de la température à 1000Hz sous le champ *ac* 2.7 G et à différents champs *dc* pour  $[Dy_2Cu_2]$ .

Nous observons que l'intensité du signal  $\chi''$  est doublée pour un champ  $dc$  de 1000 Oe, par rapport au signal mesuré sans champ  $dc$  appliqué. Toutefois, l'augmentation du champ ( $dc$ ) au delà de 3500 Oe ne change pas l'intensité du signal. Donc, nous avons considéré le champ de 1000 Oe comme le champ optimal.

Sur la **Figure 47** sont représentées les variations de la susceptibilité  $ac$  en fonction de la température de 1-1400Hz sous un champ  $dc$  nul (**Figure 47 a,b**) et de 1000 Oe (**Figure 47 c,d**) pour  $[Dy_2Cu_2]$ .



**Figure 47.** Variation de la susceptibilité réelle  $\chi'$  (en haut) et imaginaire  $\chi''$  (en bas) en fonction de la température de 1-1400Hz sous le champ  $ac$  2.7 G pour  $[Dy_2Cu_2]$ : (a,b)  $H_{dc} = 0 Oe$ , (c,d)  $H_{dc} = 1000 Oe$ .

La forte dépendance de  $\chi''$  avec la fréquence suggère que le composé a un comportement de type molécule-aimant influencé par l'effet tunnel. L'absence de maximum peut être attribuée à une trop faible barrière énergétique.

## II.5) Conclusions du chapitre II

Quatre séries, nouvelles et originales, de composés à base de ligands de type oxime ont été synthétisées, caractérisées cristallographiquement et magnétiquement. Deux de ces composés  $[\mathbf{Mn}_3]_n$  et  $[\mathbf{Mn}_6]$  sont des complexes homonucléaires à base de manganèse et les deux autres  $[\mathbf{Ln}_2\mathbf{Cu}_2]$  et  $[\mathbf{Ln}_3\mathbf{Cu}_8]$  des complexes hétéronucléaires  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Ln}^{\text{III}}$ . D'après les études magnétiques nous pouvons constater que la chaîne  $[\mathbf{Mn}_3]_n$  se comporte comme une molécule-aimant et le complexe discret  $[\mathbf{Mn}_6]$  ne manifestent pas les propriétés d'une molécule-aimant. Les propriétés magnétiques étudiées pour la série  $[\mathbf{Ln}_3\mathbf{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) ont mis en évidence le couplage fort antiferromagnétique Cu-Cu dans le plan triangulaire ( $-123 ; -130\text{cm}^{-1}$ ), un couplage antiferro- ou ferromagnétique Cu-Cu<sub>apical</sub> ( $-4.0, +9.0\text{cm}^{-1}$ ) et des interactions ferromagnétiques Gd-Cu ( $+1.4\text{cm}^{-1}$ ) dans le cluster  $[\mathbf{Gd}_3\mathbf{Cu}_8]$ . Pour la deuxième série  $[\mathbf{Ln}_2\mathbf{Cu}_2]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ) nous avons également trouvé que les interactions Cu-Cu sont antiferromagnétiques ( $-1.22\text{cm}^{-1}$ ) et les interactions Gd-Cu sont ferromagnétiques ( $+7.0\text{cm}^{-1}$ ). Les clusters  $[\mathbf{Dy}_2\mathbf{Cu}_2]$  et  $[\mathbf{Dy}_3\mathbf{Cu}_8]$  se comportent comme des molécules-aimants.

# CHAPITRE III Complexes polynucléaires à base de ligands de type benzoxazoles

Dans ce chapitre nous allons présenter les complexes obtenus avec d'autres type de ligands organiques : les benzoxazoles.

Après une présentation bibliographique des benzoxazoles nous décrirons la synthèse des ligands choisis et celle des nouveaux complexes polynucléaires que nous avons réalisés dans le cadre de notre travail de thèse. Nous décrirons et interpréterons également les propriétés magnétiques des composés obtenus.

## III.1) Présentation des benzoxazoles

Le benzoxazole est un composé organique avec la formule moléculaire  $C_7H_5NO$ . Il est formé d'un cycle aromatique et d'un hétérocycle à cinq membres constitué de trois atomes de carbone, un atome d'oxygène et un atome d'azote (**Figure 48**).

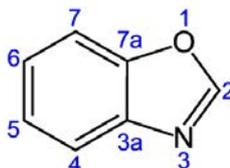


Figure 48. Structure et numérotation de benzoxazole.

C'est un composé solide jaunâtre et clair à bas point de fusion (27-30 °C ; point d'ébullition : 182°C) et insoluble dans l'eau. L'aromaticité fait qu'il est relativement stable, bien que, comme un hétérocycle, il a des sites réactifs qui permettent sa fonctionnalisation.

Étant un composé hétérocyclique, le benzoxazole et ses dérivés sont utilisés comme précurseurs pour la synthèse de produits biochimiques et pharmaceutiques (exemple flunoxapofen) ainsi que dans d'autres applications industrielles telles que des pesticides, des colorants, des agents d'avivage fluorescents, produits auxiliaires textiles et plastiques.

### III.2) Synthèse des ligands

Pour la synthèse des composés polynucléaires nous avons synthétisé les ligands représentés sur la **Figure 49**:

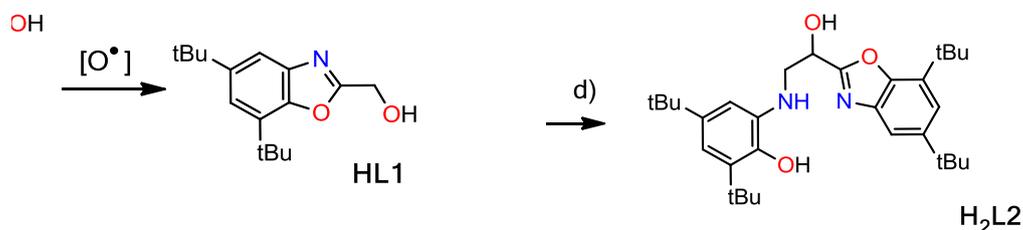
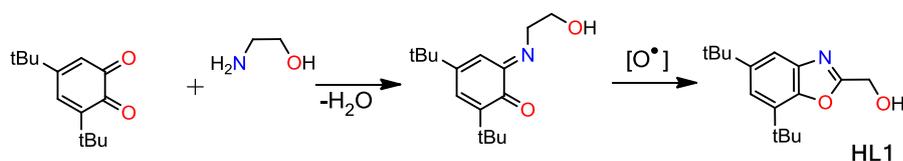


Figure 49. Ligands à base de benzoxazole utilisés pour la synthèse des complexes polynucléaires

Pour d'obtenir le premier ligand **HL1** nous avons effectué la réaction de 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone avec l'éthanolamine :

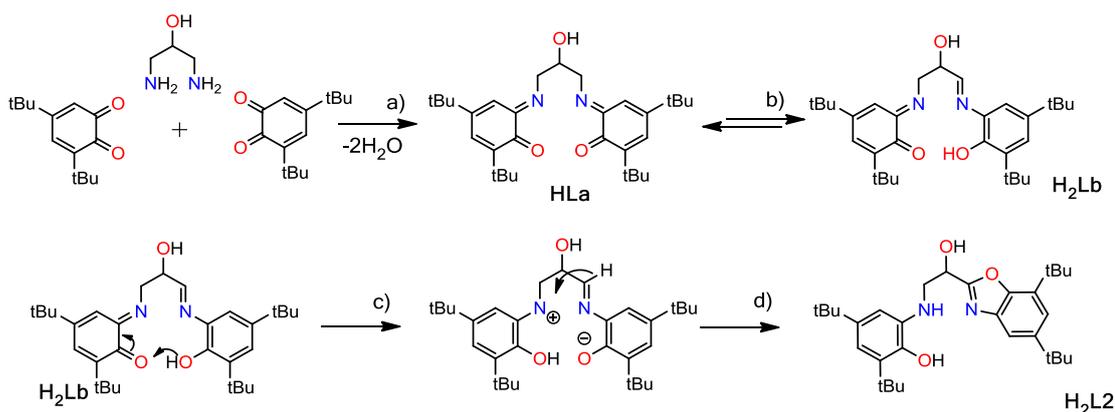
Schéma 1



**HL1** : 1 équiv. de DTBBQ (2.2g) a été solubilisé dans du méthanol, puis 1 équiv. d'éthanolamine (0.6g) a été ajouté à la solution résultante. Le produit final HL1 (5,7-di-*tert*-butyl-2-méthylhydroxylbenzoxazole) a été isolé après agitation intensive pendant 2-3 heures à température ambiante. Rendement : 60-75%.

Le deuxième ligand **H<sub>2</sub>L2** nous avons obtenu selon la réaction de DTBBQ avec 1,3-diamino-2-hydroxypropane :

Schéma 2



**H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>** : La réaction entre 2 équiv. de DTBBQ (4.4g) et 1 équiv. de 1,3-diamino-2-hydroxypropane (0.9g) a été réalisée dans du méthanol porté à reflux sous l'agitation intensive pendant 2-3 heures. Le produit résultant de couleur blanche **H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>** a été isolé par filtration et lavé avec une petite quantité de solvant. La composition de **H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>** a été confirmé par la RMN spectroscopie : H<sup>1</sup>, C<sup>13</sup>, 2D-spectres, IR spectroscopie et spectroscopie de masse (**Annexe 5-7**). Rendement : 35-45%.

La formation du ligand **H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>** selon la séquence des transformations chimiques représentée sur le **Schéma 2** a été établi sur la base de la RMN et à partir d'un mécanisme similaire trouvé dans la littérature et proposé pour les réactions de DTBBQ avec des amines primaires.<sup>62</sup> Dans la première étape deux groupes amino de 1,3-diamino-2-hydroxypropane réagissent avec les groupes carbonyl de DTBBQ stériquement favorables, formant une base de Schiff (**Schéma 2a**). Puis la réaction est suivie d'un tautomérisme kéto-énol (**Schéma 2b**) avec la déprotonation et réorganisation intermoléculaire (**Schéma 2c**). Au final la cyclisation d'un seul oxazole a lieu (**Schéma 2d**) contrairement à notre idée de départ qui était d'obtenir deux cycles oxazole.

<sup>62</sup> J. Vinsova, V. Horak, V. Buchta, J. Kaustova, *Molecules*, **2005**, 10, 783-793; J. Vinsova, V. Horak, *Chem. Listy*, **2003**, 97, 1157-1167.

### III.3) Complexes à base d'éléments 3d

Ensuite, nous avons étudié la complexation du ligand obtenu avec différents métaux 3d ( $Mn^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ). Dans cette partie nous allons décrire les complexes polynucléaires obtenus.

#### III.3.1) $[Mn^{II}_4L_4Cl_4]$

La réaction de  $H_2L2$  avec le sel de  $Mn(II)$  a permis d'isoler des monocristaux de nouveau composé polynucléaire  $[Mn^{II}_4L_4Cl_4] = (Mn_4)$  Figure 50.

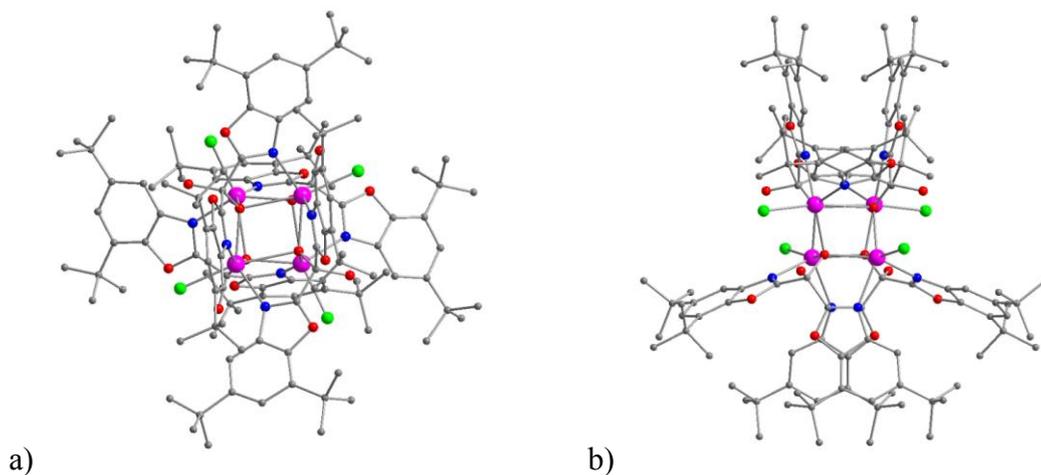
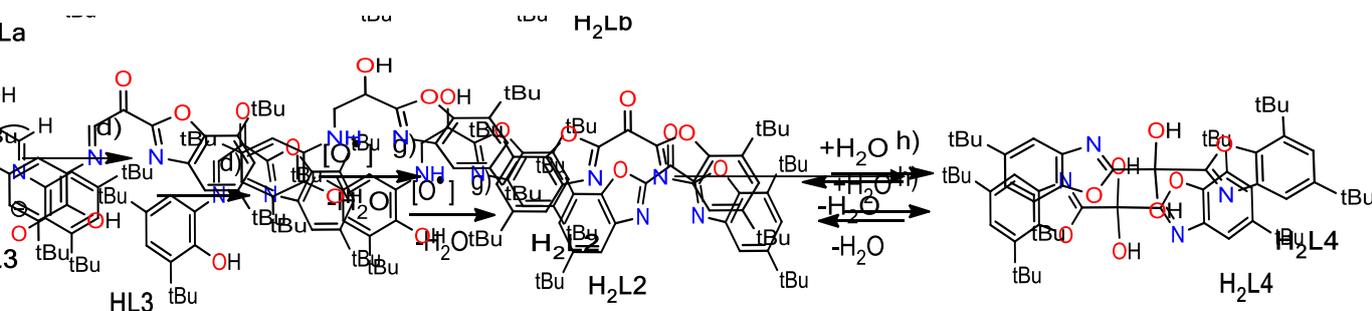
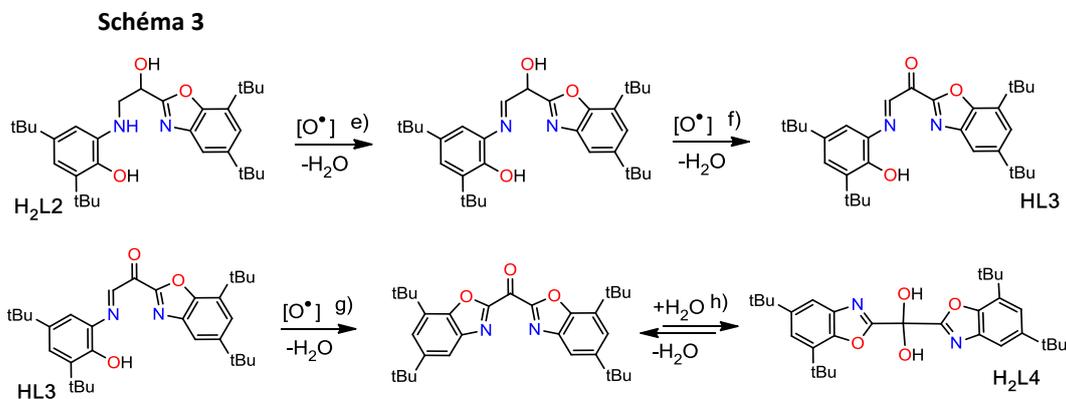


Figure 50. La structure cristalline de  $[Mn_4]$ , selon l'axe  $b$  (a) et l'axe  $c$  (b)

L'analyse de la structure montre que le ligand  $H_2L2$  a subi une modification structurale au cours de la réaction avec les ions de manganèse :



Nous proposons que la transformation a lieu selon le processus d'oxydation catalytique suivant :



1 équiv. de **H<sub>2</sub>L2** (495 mg) a été solubilisé dans 20 mL d'acétonitrile, en suite 1 équiv. (198mg) de MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O solide a été ajouté à cette solution. Le mélange réactionnel a été agité pendant 10 minutes. La solution finale a été filtrée et le filtrat a été placé dans un lieu calme pour évaporation lente du solvant. Après 5-7 jours les cristaux de [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] en forme de plaquettes transparentes ont été isolés de la solution afin de déterminer la structure cristalline.

### III.3.1.2) Description structurale

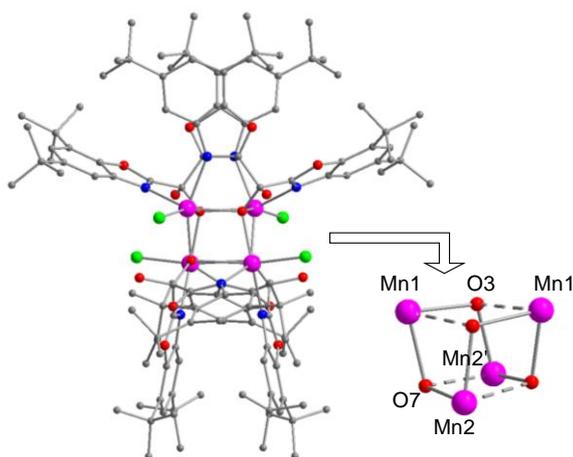
La détermination de la structure cristalline a été effectuée par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé [**Mn<sub>4</sub>**] cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique (**Tableau 10**).

**Tableau 10. Données cristallographiques de [Mn<sub>4</sub>]**

Formule brute	C <sub>124</sub> H <sub>164</sub> Cl <sub>4</sub> Mn <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
Masse molaire (g/mol)	2384.23
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallographique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a (Å)	18.756(2)
b (Å)	35.459(4)
c (Å)	19.164(2)
alpha (deg)	90
beta (deg)	90.642(8)
gamma (deg)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	12745(2)
Z	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.243
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.533
R <sup>a</sup>	0.0793
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.1651

<sup>a</sup>R =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ , <sup>b</sup>R<sub>w</sub> =  $\{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum (w F_o^2)]\}^{1/2}$  et [I>2sigma(I)]

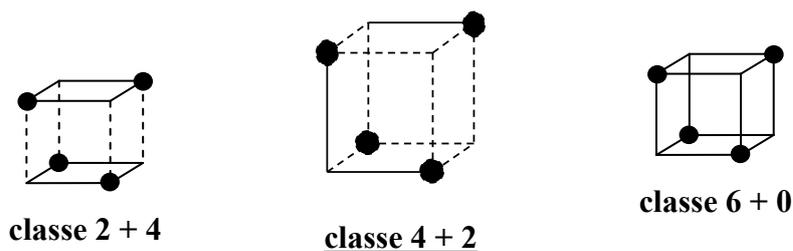
La structure cristalline est composée de molécules neutres discrètes. Quatre ligands monodéprotonés connectent des ions métalliques formant un cœur de type cubane distordu **Figure 51**.



**Figure 51. Le cœur métallique de [Mn<sub>4</sub>]**

D'après la littérature il existe trois classes de systèmes de type cubane qui diffèrent selon le nombre de courtes et de longues distances entre les métaux (**Figure 52**).<sup>63</sup>

<sup>63</sup> E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1323.



**Figure 52. Les trois classes de système de type cubane**

Nous avons constaté que le cubane que nous avons obtenu appartient à la **classe 4 + 2**, puisque les quatre distances entre deux métaux sont plus courtes que les deux autres (**Tableau 11**).

**Tableau 11. Les distances Mn...Mn courtes (en haut) et longues (en bas) dans les clusters [Mn<sub>4</sub>]**

Atom	Longueur de liaison, A
Mn1 - Mn2	3.495
Mn1' - Mn2'	3.495
Mn1 - Mn2'	3.416
Mn2 - Mn1'	3.416
Mn1 - Mn1'	3.772
Mn2 - Mn2'	3.705

Le degré d'oxydation des ions de manganèse a été établi par la méthode de la somme des liaisons de valence (**Tableau 12**) :

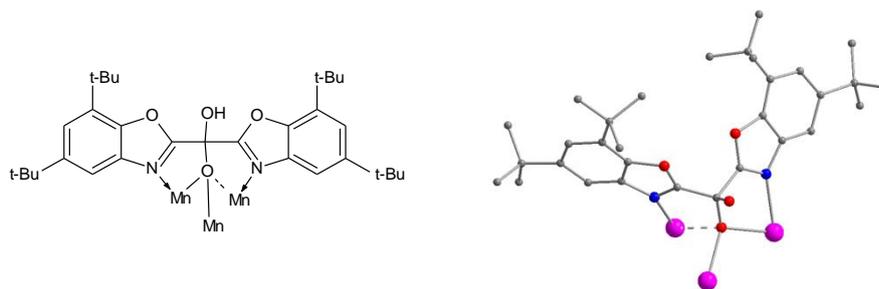
**Tableau 12. Somme des liaisons de valence pour les ions de manganèse dans le [Mn<sub>4</sub>]**

	Mn <sup>II</sup>	Mn <sup>III</sup>	Mn <sup>IV</sup>
Mn1	1.85	1.78	1.77
Mn2	1.81	1.75	1.74

Les valeurs obtenues sont en accord avec le degré d'oxydation +II pour les quatre ions de manganèse. Chaque ion de manganèse (II) est pentacoordiné et possède un environnement de type pyramide à base carrée avec des distances de 2.151-2.211Å, 2.201-2.282Å et 2.412-2.413Å respectivement pour Mn-O, Mn-N et Mn-Cl.

Les quatre ligands qui composent le cluster sont monodéprotonés. Deux azotes de chaque ligand sont coordonnés à deux ions de manganèse et un des deux groupes

hydroxo est déprotoné et ponte ces deux centres métalliques formant deux cycles pentagonaux (**Figure 53**).

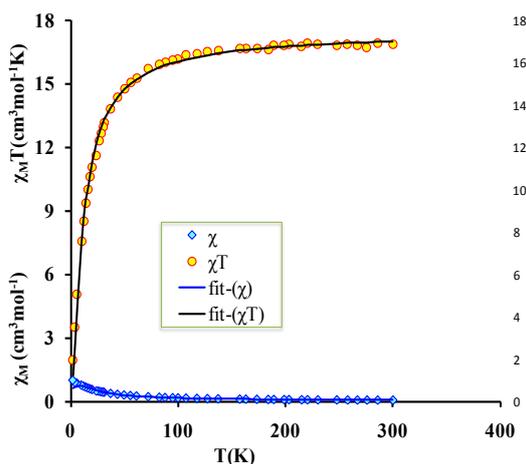


**Figure 53. Mode de coordination de H<sub>2</sub>L4 dans [Mn<sub>4</sub>]**

L'organisation du ligand (les cycles aromatiques, les groupes *tert*-butyl) permet de former autour du cœur métallique une épaisse enveloppe diamagnétique, favorisant la bonne isolation magnétique des clusters entre eux.

### III.3.1.3) Propriétés magnétiques

Ensuite, nous avons étudié les propriétés magnétiques pour le cubane de [Mn<sub>4</sub>] obtenu. La variation thermique du produit  $\chi T$  est représentée sur **Figure 54**.



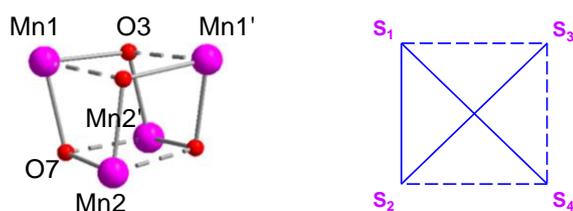
**Figure 54. Variation thermique de  $\chi T$  en champ magnétique appliqué de 0.1 T pour [Mn<sub>4</sub>]. La ligne noire correspond à la simulation avec les paramètres selon l'Hamiltonien décrits dans le texte.**

A température ambiante  $\chi T$  vaut  $16.88 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  ce qui correspond à la valeur attendue de  $17.5 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  pour quatre ions de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S = 5/2$ ) magnétiquement indépendant avec  $g = 2$ . Au refroidissement du composé  $\chi T$  décroît continûment mais lentement pour s'annuler à basse température. Ce comportement suggère que le composé possède des interactions antiferromagnétiques.

Compte tenu de la géométrie du cluster nous avons appliqué l'Hamiltonien de spin suivant :

$$H = -2J (S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4)$$

où  $J$  est attribué aux quatre distances  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  de  $3.416 - 3.495\text{\AA}$ . Les deux autres distances entre les manganèses sont très longues ( $3.772$  et  $3.705\text{\AA}$ ) et n'ont pas été prises au compte.



**Figure 55. La distribution des valeurs de  $J$  aux interactions  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  pour le meilleur modèle magnétique fait pour le  $[\text{Mn}_4]$ .**

Les meilleurs paramètres trouvés avec la simulation des données expérimentales (**Figure 54, 55**) sont  $J = -0.50(1)\text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.00(7)$ . La valeur de  $J$  reste dans le domaine des valeurs publiées dans la littérature pour les autres cubanes impliquant le noyau  $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-OR})_4]^{4+}$ .

## III.4) Complexes heteronucléaires Cu<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>

### III.4.1) $[Ln_4Cu_8L1_8(\mu-H_2O)(\mu_3-OH)_8Cl_{10}(H_2O)_4]Cl_2$

En utilisant un mélange de sels de cuivre et de lanthanides avec le ligand **HL1**, nous avons réussi à synthétiser une série de composés hétérométalliques dodécanucléaires avec la formule  $[Ln_4Cu_8L1_8(\mu-H_2O)(\mu_3-OH)_8Cl_{10}(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 6CH_3CN = (Ln_4Cu_8)$  (Ln<sup>III</sup> = Dy, Gd, Y) (Figure 56).<sup>64</sup>

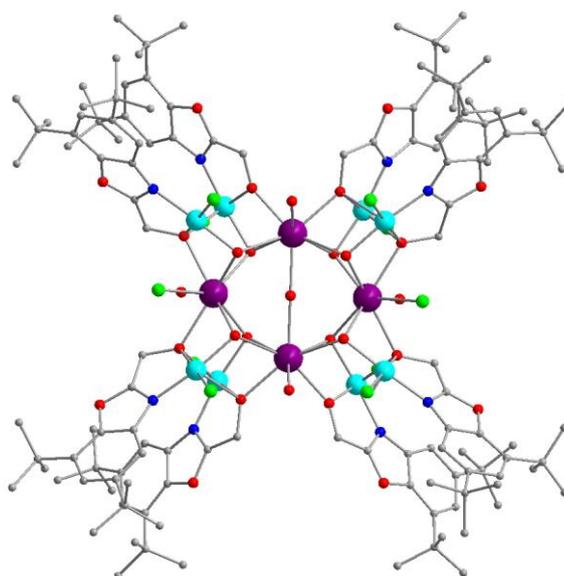


Figure 56. Structure cristalline de  $[Ln_4Cu_8]$

#### III.4.1.1) Synthèse

Les clusters  $[Ln_4Cu_8]$  (Ln = Dy<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Y<sup>III</sup>) ont été obtenus par une réaction « one-pot ». 2 équiv. d'éthanolamine (122mg) a été ajouté à la solution de 2 équiv. de 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone (440mg) dans de l'acétonitrile. En suite 1 équiv. de solide  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  (DyCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O – 377mg ; GdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O – 372mg ; YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O – 303mg) et 2 équiv. de CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (340mg) ont été ajoutés au milieu réactionnel. Enfin, la solution rouge se transforme en vert foncé après l'addition de 2 équiv. de triéthylamine (0.20mL) et a été filtré. Le filtrat a été placé dans un lieu calme pour

<sup>64</sup> O. Iasco, G. Novitchi, E. Jeanneau, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7373-7375.

concentration et cristallisation par évaporation lente. En 3-6 jours des cristaux bleu-vert turquoise de  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8\text{L}_8(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_3\text{-OH})_8\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  en forme d'aiguille ont été collectés par filtration et lavés avec une petite quantité d'acétonitrile (IR-spectre : **Annexe 10**).

### III.4.1.2) Description structurale

Pour tous les composés nous avons effectués la détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les composés **[Ln<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]** sont isostructuraux, ils cristallisent dans le groupe d'espace *C2/c* du système monoclinique. La structure cristalline consiste en un arrangement de cations complexes  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8\text{L}_8(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_3\text{-OH})_8\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , deux contre-anions chlorure pour équilibrer les charges et des molécules d'acétonitrile de cristallisation.

Les informations concernant les paramètres structuraux et la détermination de la structure pour **[Ln<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]** sont donnés dans le **Tableau 13**.

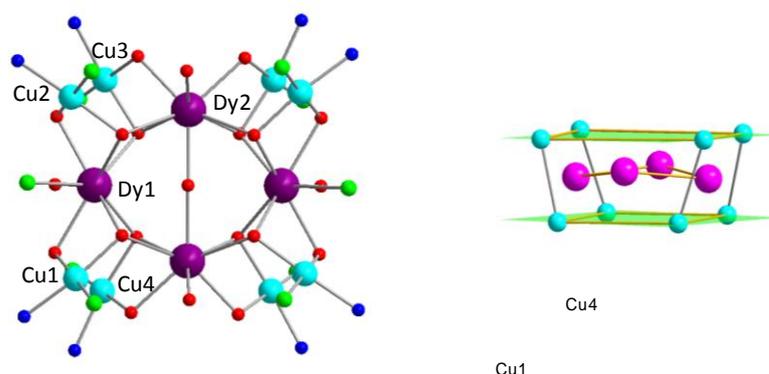
**Tableau 13. Données cristallographiques des composés [Ln<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]**

Composé	<b>[Dy<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]</b>	<b>[Gd<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]</b>	<b>[Y<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]</b>
Formule brute	C <sub>132</sub> H <sub>200</sub> Cl <sub>10</sub> Cu <sub>8</sub> Dy <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>29</sub> ·6(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)·2(Cl)	C <sub>132</sub> H <sub>200</sub> Cl <sub>10</sub> Cu <sub>8</sub> Gd <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>29</sub> ·6(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)·2(Cl)	C <sub>132</sub> H <sub>200</sub> Cl <sub>10</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>29</sub> Y <sub>4</sub> ·6(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)·2(Cl)
Masse molaire (g/mol)	4221.16	4200.16	3926.80
Température (K)	110(2)	110(2)	110(2)
Longueur d'onde (Å)	1.5418	1.5418	0.7107
Système cristallographique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a (Å)	34.386(2)	34.478(2)	34.433(5)
b (Å)	15.2020(7)	15.155(1)	15.348(2)
c (Å)	36.121(1)	36.220(2)	36.227(3)
alpha (deg)	90	90	90
beta (deg)	90.893(4)	90.877(5)	90.59(1)
gamma (deg)	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	18879.5(15)	18923(2)	19144(4)
Z	4	4	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.485	1.474	1.362
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	11.32	11.91	2.30
R <sup>a</sup>	0.073	0.068	0.080
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.168	0.156	0.161

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum (w(F_o^2)^2)]\}^{1/2}}{\text{et } [I > 2\sigma(I)]}$$

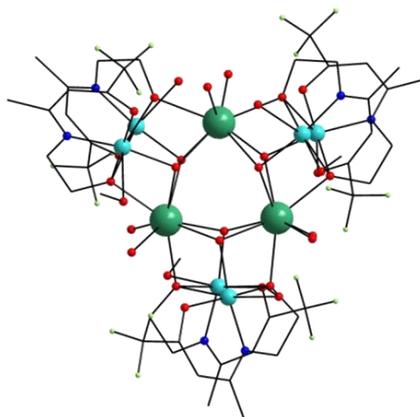
Nous allons décrire la structure de **[Dy<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]** comme un exemple de la série. Les entités cationiques comprennent quatre ions de Dy<sup>III</sup> aux sommets d'un losange et huit ions de Cu<sup>II</sup> situés tout autour et à l'extérieur du losange. L'architecture complète peut être vue comme une «roue» formée par quatre cubanes hétéronucléaires

légèrement déformés  $\{\text{Cu}_2\text{Dy}_2\text{L}_1\text{L}_2(\text{OH})_2\}$  qui partagent des ions des  $\text{Dy}^{\text{III}}$  formant un losange (**Figure 57**)



**Figure 57.** Le cœur métallique  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  : vue en face (gauche); vue latérale (droit)

Cette constitution à base de fragments de type cubane rappelle celle observée dans un composé nonanucléaire  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_6]^{65}$  obtenu précédemment par notre équipe, mais qui partagent le  $\text{Dy}^{\text{III}}$  de façon triangulaire (**Figure 58**).



**Figure 58.** Représentation de composé  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_6]$  obtenu par notre équipe.

La vue latérale de la roue montre que les quatre dysprosium se trouvent presque dans la même plan pris en sandwich entre les deux plans carrés formés par quatre cuivre (**Figure 56**).

Les huit oxygènes des groupes d'alkoxo des ligands déprotonés et huit oxygène de groupes hydroxo pontent les ions de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans le mode  $\mu_3$ . Une

<sup>65</sup> C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J. F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2006**, 45, 4659-4662; C. Aronica, G. Chastanet, G. Pilet, B. Le Guennic, V. Robert, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6108-6119.

molécule d'eau se trouve au centre du cluster sur l'axe cristallographique 2, elle connecte les deux ions de dysprosium liés symétriquement dans le mode  $\mu$ .

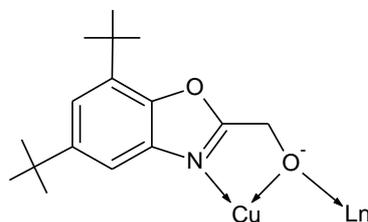


Figure 59. Mode de coordination de ligand HL1

Les quatre ions  $Dy^{III}$  sont octacoordinées par quatre groupes hydroxo pontants, deux groupes alkoxo de ligand déprotonés, une molécule d'eau et par un chlore pour l'ion de  $Dy1$  ions ou une molécule d'eau pontante pour  $Dy2$ . Tous les cuivre sont coordonnés de la même façon dans le plan par un atome d'azote et un atome d'oxygène du ligand benzoxazole plus un groupe hydroxo et un ion chlorure. Les distances Cu–O, Cu–N, Cu–Cl sont 1.921–2.020, 1.962–1.993, 2.252–2.260Å, respectivement. Pour tous les cuivre on trouve en position apicale un atome d'oxygène d'un groupe alkoxo pontant appartenant à une unité adjacente {CuL}, mais cette distance est plutôt longue (2.304 - 2.923Å) et n'a pas été prise en compte. Il y a également un atome d'azote d'une molécule d'acétonitrile sur la sixième position des cuivre Cu4 et Cu4'. La distance est aussi très longue (2.702Å) et n'a pas non plus été considéré. Nous avons donc considéré que l'environnement des cuivres est de type plan carré.

### III.4.1.3) Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique a été mesurée pour toute la série dans le domaine de température entre 2-300K et un champ appliqué de 0.1T sur des échantillons polycristallins (**Figure 60**).

Pour déterminer la valeur des paramètres d'interactions Cu-Cu, nous avons utilisé le cluster d'yttrium [ $Y_4Cu_8$ ]. A la température ambiante la valeur de  $\chi T$  est 3.30  $cm^3K mol^{-1}$  (**Figure 60 en jaune-orange**) qui correspond à la valeur théorique pour huit  $Cu^{II}$  magnétiquement indépendant ( $3.308 cm^3K mol^{-1}$ ,  $S = 1/2$ ,  $g = 2.10$ ).  $\chi T$  reste pratiquement constant sur tout le domaine de température comme il est attendu pour des ions cuivre qui n'interagissent pas dans les unités plan carré isolées {CuL}. La

décroissance de  $\chi T$  à très basse température (3K) est très probablement due à l'effet d'interactions intermoléculaires et / ou de faibles interactions Cu-Cu.

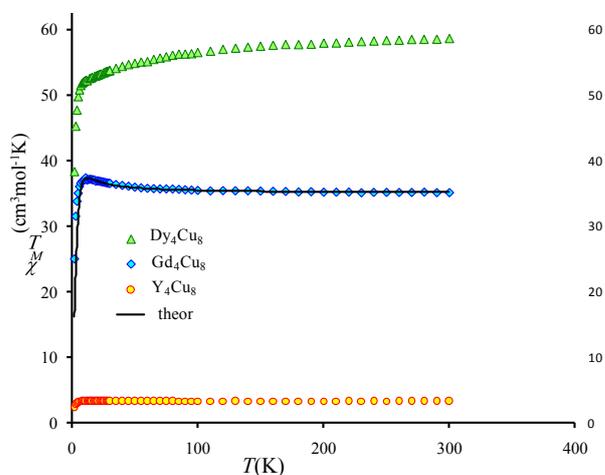


Figure 60.  $\chi T$  versus  $T$  pour  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$ ,  $[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$ ,  $[\text{Y}_4\text{Cu}_8]$ . La ligne noire correspond à la simulation selon l'hamiltonien avec les paramètres décrits dans le texte.

Les courbes d'aimantation pour  $[\text{Y}_4\text{Cu}_8]$  (Figure 61) sont en bon accord avec la simulation théorique faite avec la fonction de Brillouin pour  $8 \text{ Cu}^{\text{II}}$  ( $S = \frac{1}{2}$  avec  $g = 2.10$ ) ce qui confirme les valeurs négligeables des interactions Cu-Cu.

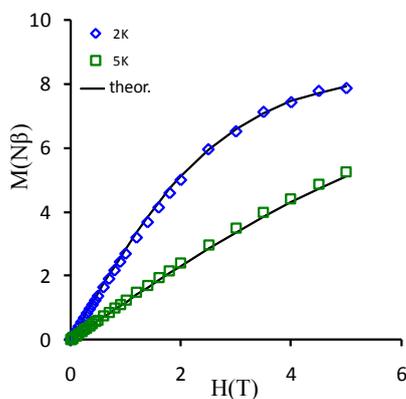


Figure 61. L'aimantation en température 2 et 5K pour  $[\text{Y}_4\text{Cu}_8]$ , ( $8 \times \text{Cu}^{\text{II}}$   $S=1/2$   $g=2.1$ )

La valeur de  $\chi T$  pour  $[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$  à température ambiante est  $35.15 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  (Figure 60 en bleu) et correspond à la valeur attendue pour quatre  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $^8\text{S}_{7/2}$   $S = 7/2$ ,  $g = 2$ ) et huit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $g = 2.10$ ) en accord avec le résultat obtenu pour l'analogue d'yttrium. Au refroidissement, dans un champ appliqué de 0.1 T,  $\chi T$  augmente pour atteindre la valeur  $37.11 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  à 10K. Ce comportement indique la présence

d'interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques. Selon les données cristallographiques, les composés  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Y}^{\text{III}}$ ) sont isostructuraux. Ainsi pour le composé  $[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$  nous pouvons négliger les interactions Cu-Cu et pour la simulation de la susceptibilité magnétique utiliser l'Hamiltonien de spin isotrope suivant :<sup>66</sup>

$$H = -2J_{\text{GdGd}}(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4) - 2J_{\text{CuGd}}(S_1S_{12} + S_1S_{11} + S_1S_5 + S_1S_{10} + S_2S_{12} + S_2S_5 + S_2S_6 + S_2S_7 + S_3S_6 + S_3S_7 + S_3S_8 + S_3S_9 + S_4S_8 + S_4S_9 + S_4S_{10} + S_4S_{11}),$$

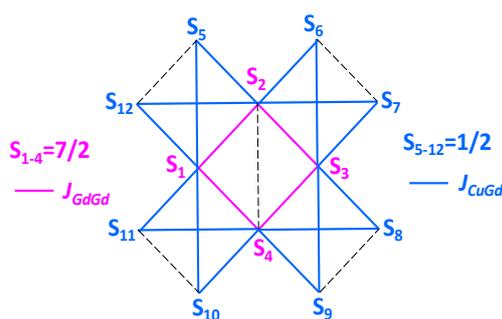


Figure 62. Topologie de spin pour  $[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$

où  $J_{\text{GdGd}}$  – le premier terme de l'Hamiltonien – vaut pour les interactions dans le cœur central  $\{\text{Gd}_4\}$  et  $J_{\text{CuGd}}$  décrit les interactions magnétiques entre Cu et Gd. Compte tenu de la similarité des fonctions pontantes nous avons utilisé un seul paramètre  $J_{\text{GdGd}}$  et  $J_{\text{CuGd}}$  respectivement pour chaque interaction magnétique Gd-Gd et Cu-Gd. Sur la base de cet Hamiltonien les valeurs de  $J$  ont été trouvées par la simulation de la variation thermique de  $\chi T$  et de l'aimantation en fonction du champ.<sup>66</sup> Le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenu pour les valeurs suivantes  $J_{\text{GdGd}} = -0.15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{CuGd}} = +0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $zJ = -0.019 \text{ cm}^{-1}$  (où  $zJ$  – le paramètre introduit pour des interactions intermoléculaires) et  $g = 2.1$  qui correspondent, comme est attendu, à une faible interaction antiferromagnétique Gd-Gd et une faible interaction ferromagnétique Cu-Gd.<sup>67</sup>

<sup>66</sup> Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S., *J. Comp. Chem.*, **2001**, 22, 985-991.

<sup>67</sup> G. Rajaraman, F. Totti, A. Bencini, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Dalton Trans.*, **2009**, 3153-3161; J. Cirera, E. Ruiz, *C. R. Chim.* **2008**, 11, 1227-1234; J. P. Costes, F. Dahan, F. Nicodeme, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5285-5287; G. Novitchi, S. Shova, J. P. Costes, O. Mamula, M. Gdaniec, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 4437-4442.

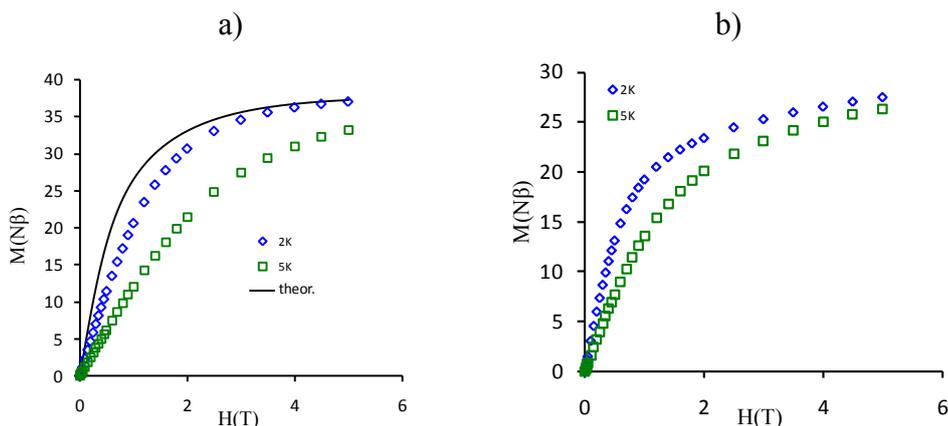


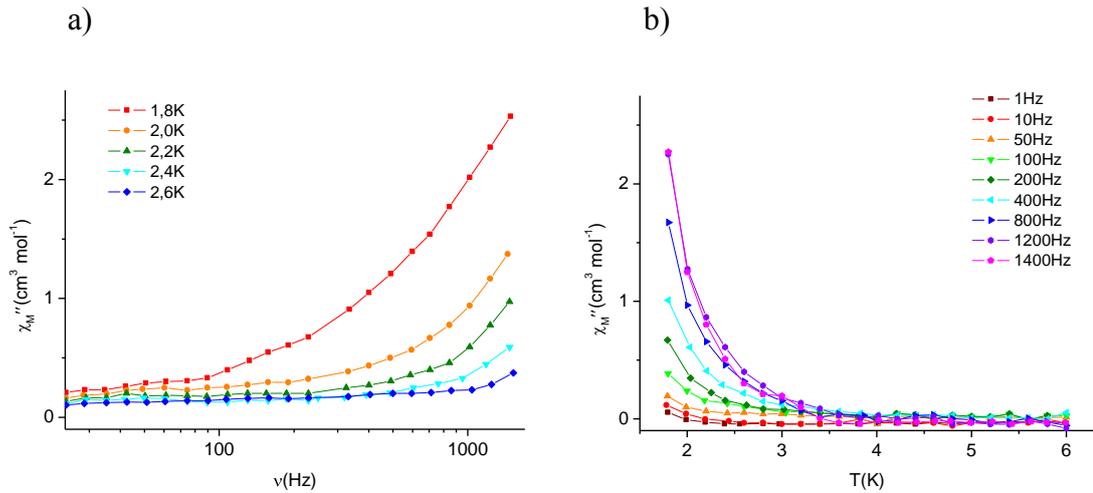
Figure 63. L'aimantation en température 2 et 5K pour  $[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$  (a) et  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  (b)

Pour  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  le produit  $\chi T$  dans un champ magnétique appliqué de 0.1T décroît de la valeur  $58.55 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  à température ambiante jusqu'à  $38.14 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  à 2.0K (Figure 54 en vert). La valeur à température ambiante est proche de valeur attendue pour quatre  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ( $^6\text{H}_{15/2}$ ,  $L = 5$ ,  $g = 4/3$ )<sup>68</sup> et huit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions ( $S = 1/2$ ,  $g = 2.10$ )  $59.99 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$ . L'aimantation du composé aux températures 2 et 5K (Figure 63) confirme la présence d'anisotropie.

Certains composés contenant des ions  $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  connus dans la littérature se comportent comme les molécules-aimants<sup>69</sup>. Pour confirmer cette propriété, nous avons effectué les mesures de susceptibilité magnétique du  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  en champ magnétique oscillant (Figure 64).

<sup>68</sup> C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2369-2387.

<sup>69</sup> C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J. F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2006**, 45, 4659-4662; C. Aronica, G. Chastanet, G. Pilet, B. Le Guennic, V. Robert, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6108-6119; G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J. P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., In. Ed.*, **2009**, 48, 1614-1619; G. Novitchi, J. P. Costes, J. P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *New J. Chem.*, **2008**, 32, 197-200; V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, F. Tuna, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4747-4750; T. Kajiwara, K. Takahashi, T. Hiraizumi, S. Takaishi, M. Yamashita, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 2110-2116; T. Kajiwara, M. Nakano, S. Takaishi, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8604-8606; A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 3110-3119; A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9763-9765; A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3292-3292; J. P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5-7; S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 420-421; J. P. Costes, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4886-4892.

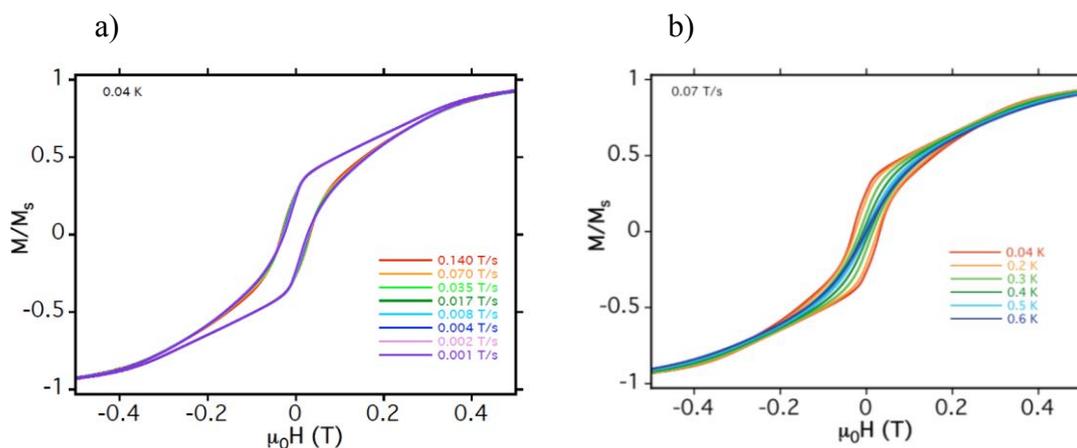


**Figure 64. Variation de la susceptibilité imaginaire  $\chi''$  en fonction de la fréquence à 1.8 – 2.6K (a) et en fonction de la température à 1-1400Hz (b),  $H_{dc}=0$  Oe et  $H_{ac}=2.7$  Oe.**

La dépendance en fréquence de  $\chi''$  suggère que nous avons une molécule-aimant. Cependant, l'absence de maximum est attribuée à une trop faible barrière énergétique ou à l'effet tunnel. Ensuite nous avons remarqué que l'application d'un champ statique faible ne change pas l'allure générale du signal *ac* ce qui suggère que la relaxation lente de l'aimantation n'est pas influencée par l'effet tunnel.

Egalement, nous avons effectué les mesures de susceptibilité magnétique en champ statique sur des monocristaux avec la technique micro-SQUID dans le domaine de température 0.04–0.6K (**Figure 65**).<sup>70</sup>

<sup>70</sup> W. Wernsdorfer, Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters. In *Advances in Chemical Physics*, **2001**, 118, 99-190.



**Figure 65. Dépendance d'aimantation normalisée ( $M/M_s$ ) de champ appliqué ( $\mu_0H$ ) pour  $[Dy_4Cu_8]$ . Les boucles mesurent avec la vitesse déferente en 0.04K (a) et en températures déferentes avec la vitesse  $0.07 T/s^{-1}$  (b).**

Cette étude révèle une boucle d'hystérésis avec un champ coercitif qui dépend de la température et de la vitesse. Comme attendu pour le comportement superparamagnétique d'une molécule-aimant il augmente lors du refroidissement et avec la vitesse.

### III.5) Conclusions du chapitre III

Deux nouveaux ligands **HL1** et **H<sub>2</sub>L2** de type benzoxazole ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimique. A partir de ces ligands un composé tetranucléaire [**Mn<sub>4</sub>**] et une série de complexes dodécanucléaires [**Ln<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>**] (Ln<sup>III</sup> = Dy, Gd, Y) ont été synthétisés. Les structures des composés obtenus ont été établies par la diffraction des rayons X sur monocristal. Sur la base de la structure du complexe [**Mn<sub>4</sub>**] nous avons constaté que le ligand initial subit une transformation chimique par le mécanisme probable d'oxydation catalytique. Les études des propriétés magnétiques ont mis en évidence le couplage antiferromagnétique des ions Mn(II) dans le cubane [**Mn<sub>4</sub>**]. Pour la série [**Ln<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>**] (Ln<sup>III</sup> = Dy, Gd, Y) sur la base du complexe d'yttrium le couplage Cu-Cu a été négligé et pour le complexe [**Gd<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>**] nous avons mis en évidence des interactions ferromagnétiques Cu-Gd (+0.5cm<sup>-1</sup>) et antiferromagnétiques Gd-Gd (-0.15cm<sup>-1</sup>). Les mesures faites sur le composé [**Dy<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>**] dans un champ oscillant sur un échantillon polycristallin et au micro-SQUID sur un monocristal confirment qu'il a le comportement d'une molécule-aimant.



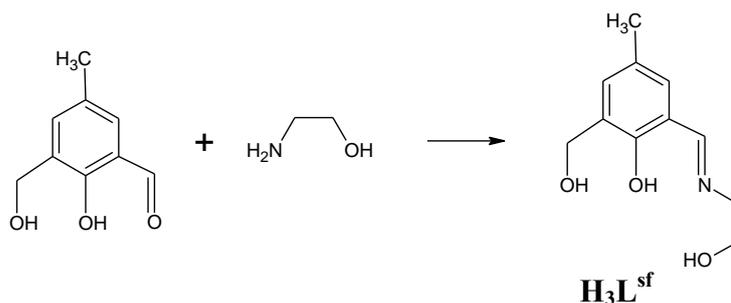
## CHAPITRE IV Complexes polynucléaires avec des ligands de type base de Schiff

Dans ce dernier chapitre nous allons décrire un nouveau complexe tétradécanucléaire obtenu à partir d'un ligand de type base de Schiff. Nous décrirons d'abord la synthèse du ligand et du complexe et puis nous interprétons les propriétés structurales et magnétiques de ce composé.

### IV.1) Complexe à base de $Mn^{II}$ - $Mn^{III}$

#### IV.1.1) Synthèse de ligand

La réaction entre 1 équiv. de 2-hydroxy-3-hydroxyméthyl-5-méthylbenzaldéhyde (166mg) et 1 équiv. d'éthanolamine (61mg) a été réalisée dans le méthanol à température ambiante sous agitation intensive pendant 1-2 heures. Le produit résultant  $H_3L^{sf}$  a été isolé par évaporation du solvant. Rendement : 68-73%.



#### IV.1.2) $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{L}^{\text{sf}})_4(\text{HL}^{\text{sf}})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$

Ensuite, à partir du ligand obtenu  $\text{H}_3\text{L}^{\text{sf}}$  nous avons obtenu le cluster tétradécanucléaire de manganèse à valence mixte  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{L}^{\text{sf}})_4(\text{HL}^{\text{sf}})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}] \cdot 4\text{ACN} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\text{Mn}_{14})$  (Figure 66).

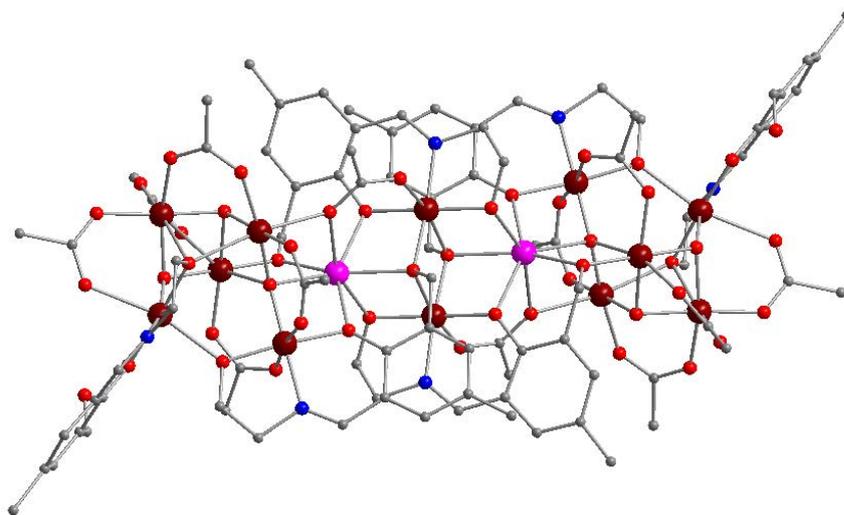


Figure 66. Représentation de  $[\text{Mn}_{14}]$

##### IV.1.2.1) Synthèse

Nous avons synthétisé ce cluster par la procédure suivante : 3equiv. de  $\text{H}_3\text{L}^{\text{sf}}$  (627mg) ont été solubilisés dans 20 mL d'acétonitrile, ensuite 7 equiv. de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1715mg) et 7equiv. de triéthylamine (0.7 mL) ont été ajoutés à cette solution. Le mélange réactionnel a été agité pendant 10 minutes puis filtré et le filtrat a été placé dans un lieu calme pour évaporation lente du solvant. Après 2-4 jours des cristaux noirs de  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{L}^{\text{sf}})_4(\text{HL}^{\text{sf}})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}] \cdot 4\text{ACN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_{14}$ ) en forme de cubes ont été isolés de la solution afin de déterminer la structure cristalline.

#### IV.1.2.2) Description structurale

Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $I 4/a$  du système tétragonal. Les informations concernant la collection des données et l'affinement de la structure sont données dans le **Tableau 14**

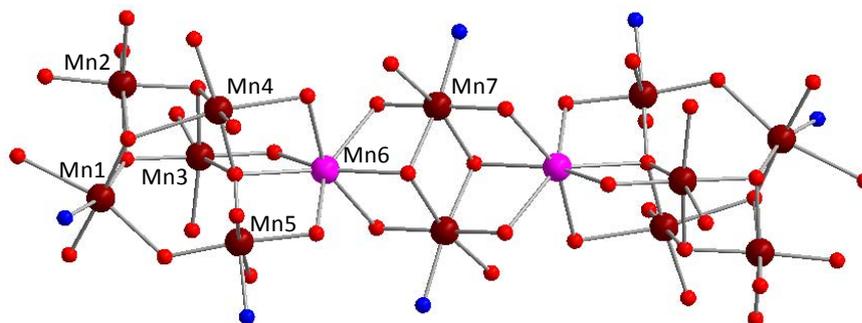
**Tableau 14. Données cristallographiques du composé [Mn<sub>14</sub>]**

Formule brute	C <sub>98</sub> H <sub>130</sub> Mn <sub>14</sub> N <sub>10</sub> O <sub>52</sub>
Masse molaire (g/mol)	3049.28
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallographique	Tétragonal
Groupe d'espace	$I 4/a$
a (Å)	32.143(5)
b (Å)	32.143(5)
c (Å)	27.536(5)
alpha (deg)	90
beta (deg)	90
gamma (deg)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	28449(8)
Z	8
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.424
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.276
R <sup>a</sup>	0.1030
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.2287

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w = \frac{\{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum (w F_o^2)]\}^{1/2}}{[I > 2\sigma(I)]}$$

La structure cristalline consiste en un arrangement d'entités complexes neutres [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>12</sub>(L)<sub>4</sub>(HL)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>12</sub>] avec des molécules d'acétonitrile et d'eau de cristallisation.

Le cœur métallique centrosymétrique est constitué d'un pseudo-cubane de deux ions Mn<sup>III</sup> (Mn7) et deux ions Mn<sup>II</sup> (Mn6) sur lequel viennent se connecter de chaque côté deux unités {Mn<sup>III</sup><sub>5</sub>} supplémentaires (**Figure 67**).



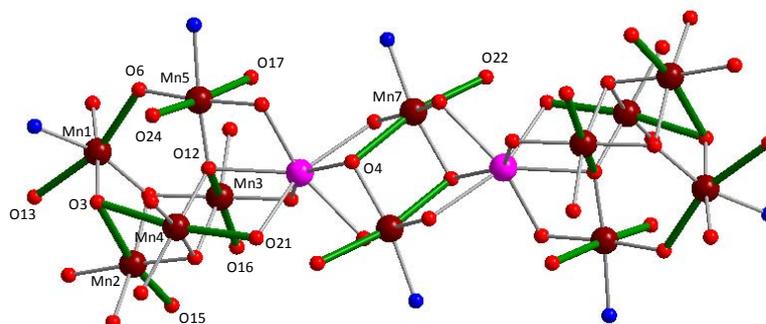
**Figure 67. Le cœur métallique de [Mn<sub>14</sub>]**

Le degré d'oxydation pour chaque manganèse a été établi par la méthode de la somme des liaisons de valence (**Tableau 15**).<sup>71</sup>

**Tableau 15. Somme des liaisons de valence pour les ions de manganèse dans le [Mn<sub>14</sub>]**

	Mn <sup>II</sup>	Mn <sup>III</sup>	Mn <sup>IV</sup>
Mn1	3.38	3.14	3.23
Mn2	3.20	2.93	3.07
Mn3	3.15	2.88	3.02
Mn4	3.18	2.91	3.05
Mn5	3.49	3.23	3.32
Mn6	1.81	1.65	1.73
Mn7	3.34	3.09	3.19

Les résultats montrent que dans la partie asymétrique l'ion Mn6 est au degré d'oxydation +II et tous les autres ions de manganèse sont au degré d'oxydation +III. Les ions de Mn<sup>III</sup> sont hexacoordinés dans un environnement proche d'un octaèdre et ils possèdent une distorsion JT selon des axes d'élongation O13-Mn1-O6, O3-Mn2-O15, O3-Mn4-O21 O17-Mn5-O24 et O4-Mn7-O22 (**Figure 68**). Les Mn<sup>II</sup> sont heptacoordinés ils se trouvent dans un environnement de type bipyramide pentagonale. Les distances Mn<sup>III</sup>-O varient entre 1.851-2.423Å et Mn<sup>III</sup>-N entre 1.945-1.981Å. Pour le Mn<sup>II</sup>-O ils sont plus longs - entre 2.083-2.429Å.



**Figure 68. Les axes JT dans [Mn<sub>14</sub>]**

Dans la structure nous avons trouvé trois ligands indépendants. Ils montrent trois modes de coordination différents (**Figure 69**).

<sup>71</sup> N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, B47, **1991**, 192; I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41, **1985**, 244; H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, 31, **1992**, 1585.

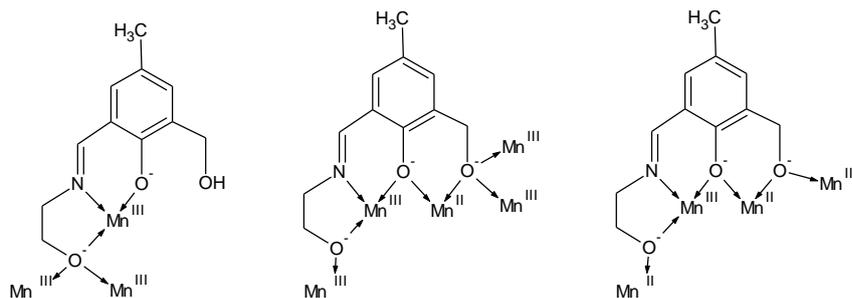


Figure 69. Mode de coordination de  $H_3L^{sf}$  dans  $[Mn_{14}]$

#### IV.1.2.3) Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique sous la forme du produit  $\chi T$  et les courbes d'aimantation pour  $[Mn_{14}]$  en 2 et 5K sont présentées sur la **Figure 70**. La valeur de  $\chi T$  à température ambiante est  $33.58 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  que est plus faible que la valeur attendue de  $44.75 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  pour deux  $Mn^{II}$  et douze  $Mn^{III}$  magnétiquement indépendant ( $2 \cdot 4.375 + 12 \cdot 3 = 44.75$ ) (pour simplifier les calculs nous avons considéré que  $g = 2$ ). Au refroidissement, dans un champ appliqué de 0.1T,  $\chi T$  diminue lentement pour atteindre la valeur  $26.86 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  à 40 K, puis elle augmente brusquement de valeur  $28.81 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  à 6K et enfin diminue  $24.38 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  à 2K. Ce comportement indique la présence d'interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les centres paramagnétiques. L'aimantation (**Figure 70b**) confirme la présence de ZFS fort.

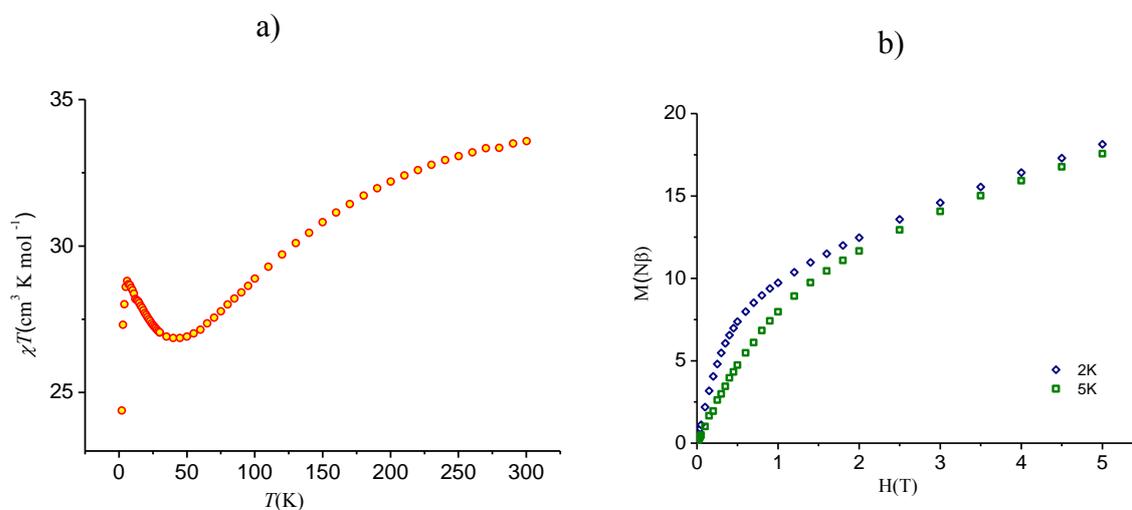


Figure 70.  $\chi T$  versus  $T$  (a) et l'aimantation en température 2 et 5K (b) pour  $[Mn_{14}]$

Les mesures de susceptibilité magnétique *ac* du **[Mn<sub>14</sub>]** en champ magnétique oscillant ont montré l'absence de signal et suggèrent que le composé obtenu ne possède pas les propriétés d'une molécule-aimant. La cause est probablement due à un ZFS positif ou à l'orientation antiparallèle des vecteurs d'anisotropie dans ce composé.

## IV.2) Conclusions du chapitre IV

Un nouveau ligand  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{\text{sf}}$  de type base de Schiff a été synthétisé. Un complexe tetradecanucléaire  $[\mathbf{Mn}_{14}]$  de manganèse à valence mixte a été obtenu à base de ce ligand puis caractérisé cristallographiquement et magnétiquement. Les mesures des propriétés magnétiques pour  $[\mathbf{Mn}_{14}]$  ont mis en évidence la présence d'interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les centres paramagnétiques et ZFS fort.



## Conclusions générales et perspectives

Dans le cadre de notre travail de thèse nous avons synthétisé plusieurs type de ligands nouveaux et leurs complexations avec les ions de transition et de terre rares ont été étudiées. Nous avons réussi à obtenir sept nouveaux types de composés : quatre – à base des oxime, deux – à base de benzoxazole et un complexe avec de base de Schiff. Parmi lesquels : une chaîne de manganèse (III)  $[\text{Mn}_3]_n$ , un cluster de manganèse (II)  $[\text{Mn}_4]$ , deux composés de manganèse à valence mixte (II/III)  $[\text{Mn}_6]$  et  $[\text{Mn}_{14}]$  et trois séries hétérométalliques  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$ ,  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  et  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$ . Nous avons caractérisé la structure des sept systèmes obtenus par la diffraction de rayons X sur monocristal. Les études des propriétés magnétiques ont permis de déterminer la nature des interactions magnétiques entre les centres paramagnétiques dans les clusters et les valeurs des constantes de couplages pour la majorité des composés obtenus. Les mesures de susceptibilité *ac* dans le champ oscillant ont montré que quatre des composés obtenus  $[\text{Mn}_3]_n$ ,  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]$ ,  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  et  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  sont de nouvelles molécules-aimants.



## Partie expérimentale

Toutes les synthèses décrites dans ce travail ont été réalisées à l'air libre à température ambiante, en utilisant les réactifs et solvants commerciaux sans aucun traitement préalable.

Tous les composés présentés dans le manuscrit ont été obtenus sous forme de monocristaux. Les structures cristallines pour les composés obtenus ont été déterminés par diffraction des rayons X.

### Instrumentation

#### Spectroscopie RMN:

Les spectres RMN ont été enregistrés à 400 MHz sur Bruker DRX-400 spectromètre dans la solution de DMSO-d<sub>6</sub> et CDCl<sub>3</sub>. Les déplacements chimiques ont été renvoyés au TMS en utilisant les signaux résiduels du solvant.

#### Spectroscopie IR:

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans l'état solide en spectrophotomètre NICOLET dans l'intervalle 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

#### Mesures magnétiques:

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur magnétomètre SQUID de Quantum Design (MPMS-XL) du notre laboratoire dans l'intervalle de température de 2 à 300K et dans un champ de 0 à 50000G. Les échantillons polycristallins ont été placés dans un porte échantillon en téflon. Toutes les données ont été corrigées pour la contribution du porte échantillon et du diamagnétisme des ligands à partir de Tables des Constantes de Pascal.<sup>72</sup> Certaines mesures des propriétés magnétiques ont été effectuées sur monocristal sur micro-SQUID à l'Institut Néel à Grenoble en collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer.<sup>73</sup>

---

<sup>72</sup> P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, **1910**, 19, 5; O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc.: New York, Weinheim, Cambridge.

<sup>73</sup> W. Wernsdorfer, Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters. In *Advances in Chemical Physics*, **2001**, 118, 99-190.

### **Diffraction des rayons X sur monocristal:**

Les données cristallographiques ont été collectées avec un diffractomètre Oxford-Diffraction Gemini A Ultra (Mo et Cu K $\alpha$  radiation graphite-monochromatique,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , resp.) ou Oxford-Diffraction Mova E (Mo K $\alpha$  radiation graphite-monochromatique,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon. Les diffractomètres sont équipés d'une caméra CCD et contrôlés par le logiciel CrysAlisPro.

Les collectes ont été réalisées après sélection des monocristaux dans leurs solutions mères. Les collectes ont été effectuées à basse température (110K) ou à la température ambiante (293K). La température de 110K a été atteinte grâce à un flux froid d'azote avec un cryostat Oxford Cryosystems possédant une stabilité nominale de 0.1K.<sup>74</sup>

Une correction d'absorption analytique numérique a été utilisée en modélisant le faciès du cristal.<sup>75</sup> Toutes les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le programme SIR97<sup>76</sup> puis affinées par la méthode des moindres carrés sur F<sup>2</sup> en utilisant les programmes WinGx et CRISTALS.<sup>77</sup> Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope compris entre 1.2 et 1.5 fois celui de l'atome auquel il est lié.

---

<sup>74</sup> J. Cosier, A.M. Glazer, *J. Appl. Cryst.* **1986**, 105-107.

<sup>75</sup> R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 887-897.

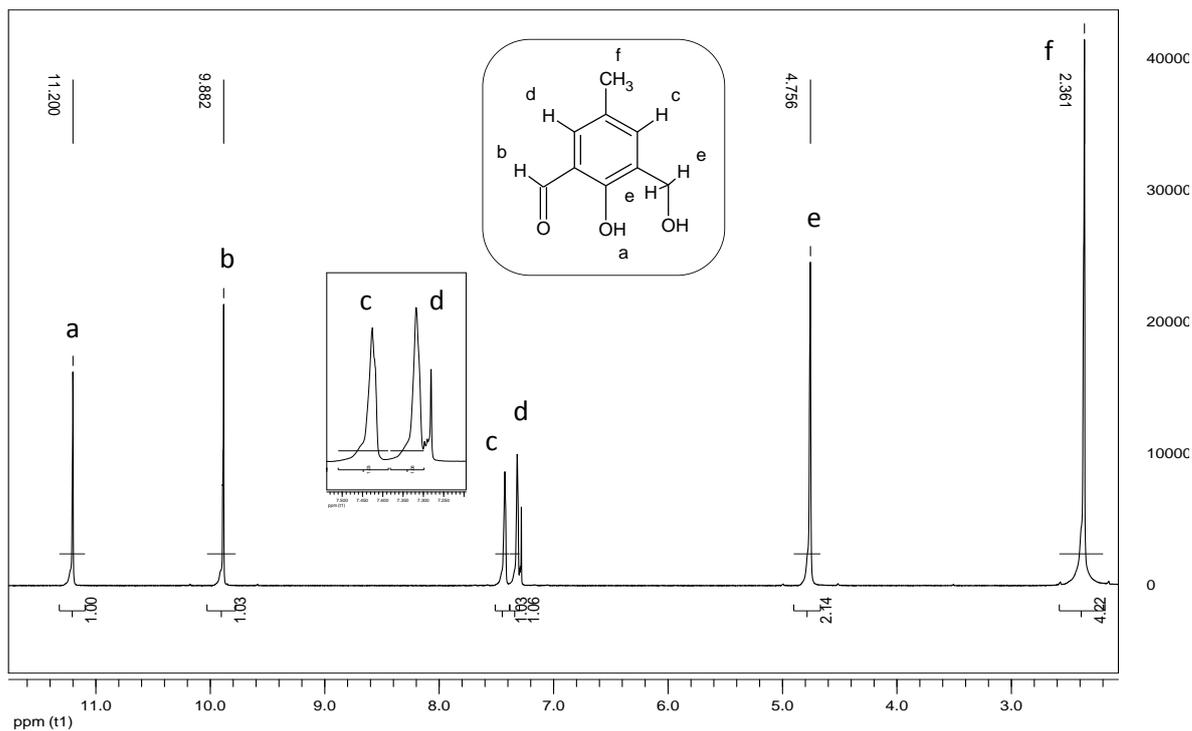
<sup>76</sup> A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Grazia, G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. App. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.

<sup>77</sup> P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 1487.

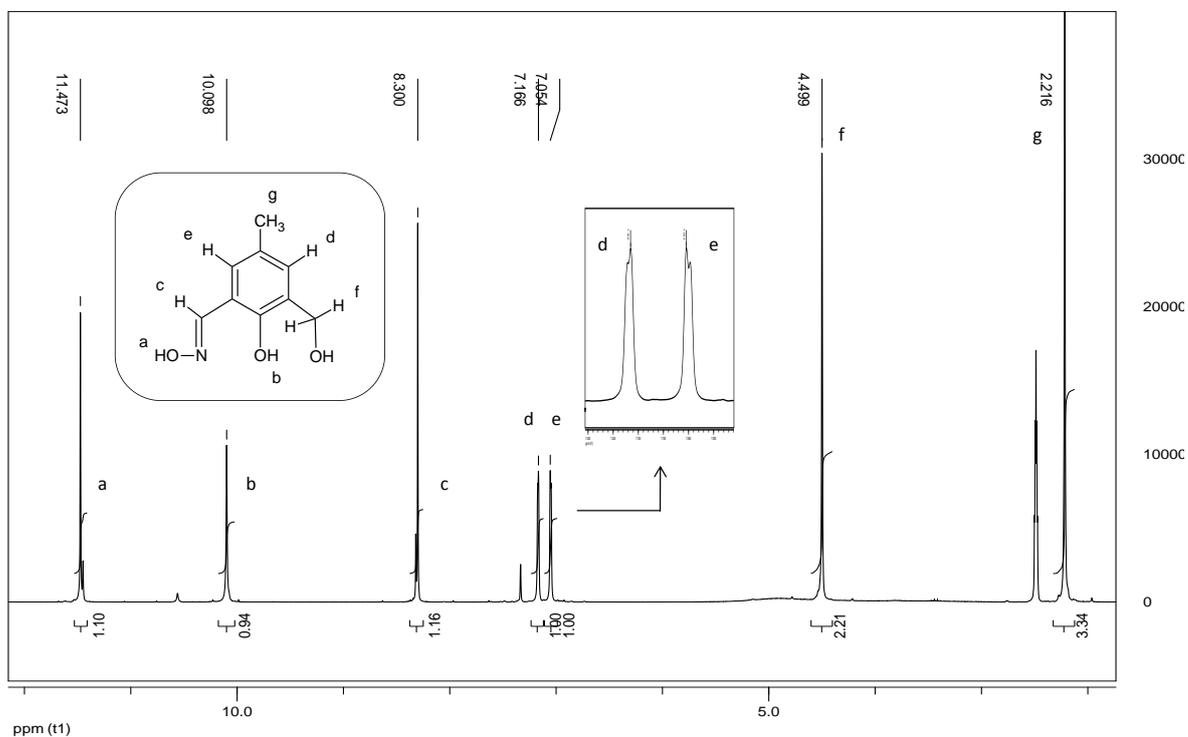
# **Annexes**



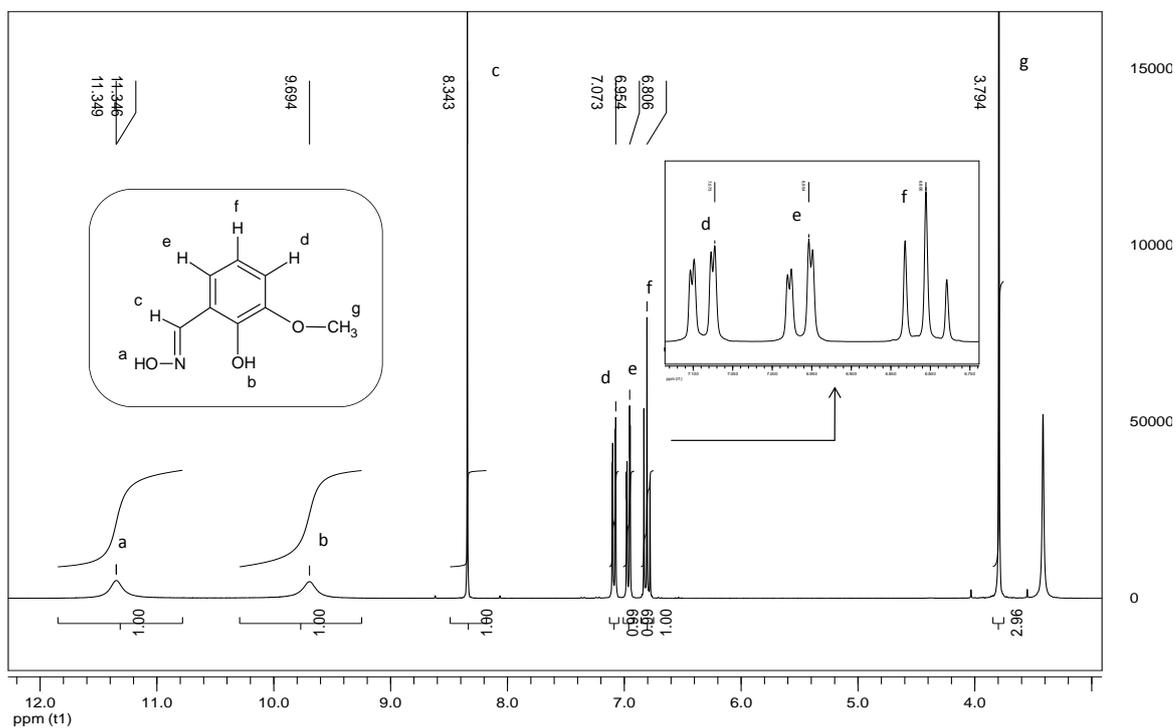
**Annexe 1. RMN spectre [<sup>1</sup>H] du 2-hydroxy-3-hydroxyméthyl-5-méthylbenzaldéhyde dans CDCl<sub>3</sub>**



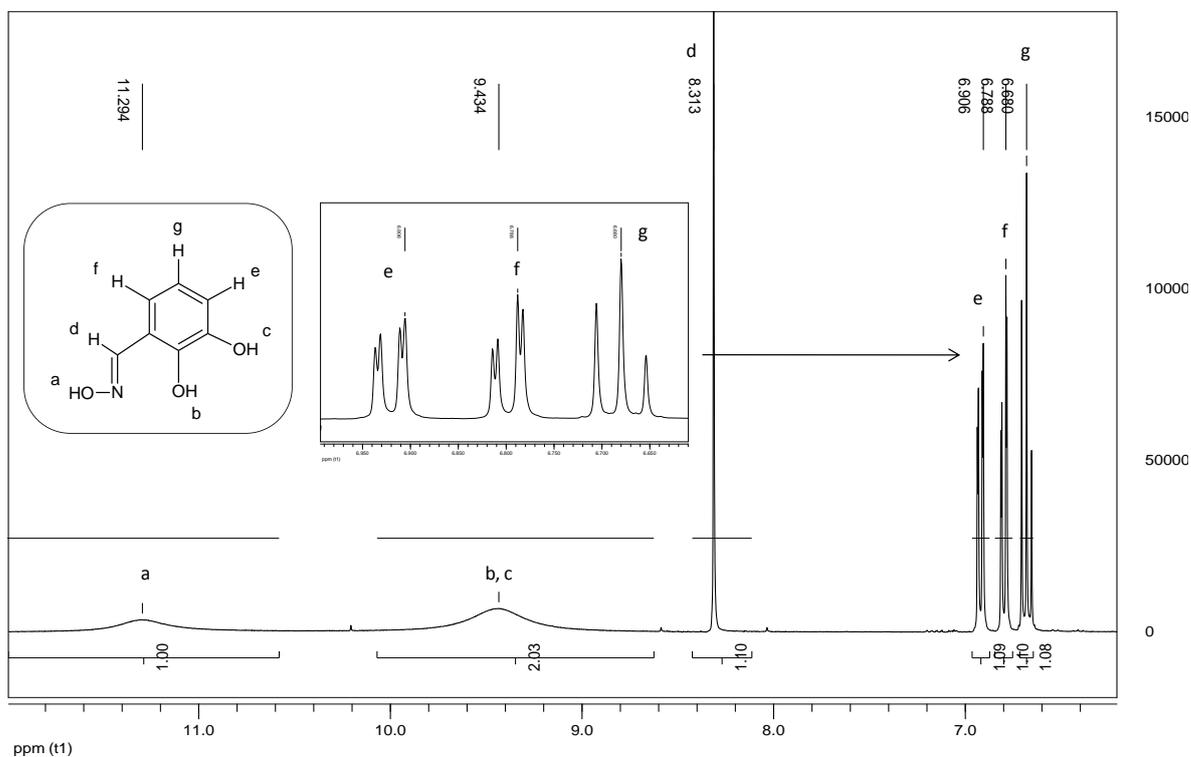
**Annexe 2. RMN spectre [<sup>1</sup>H] du 3-hydroxyméthylène-5-méthylsalicylaldoxime dans D<sub>6</sub>-DMSO**



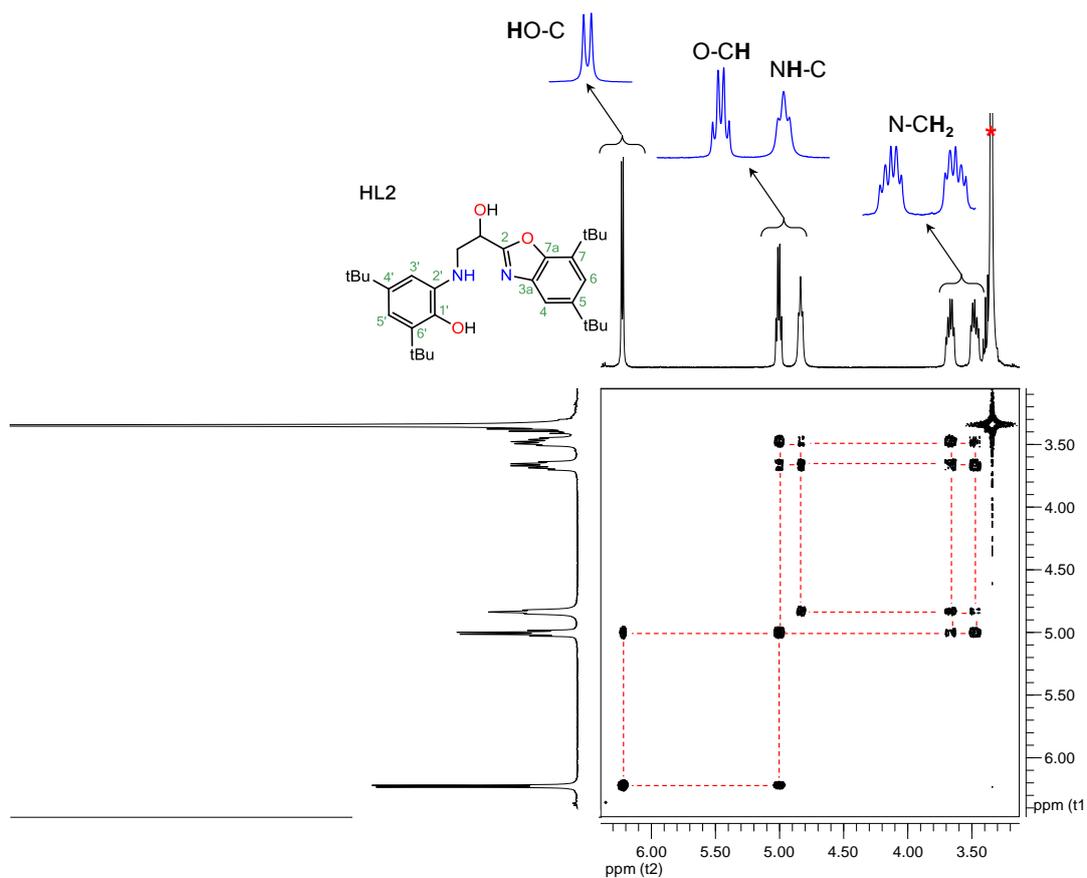
**Annexe 3. RMN spectre [<sup>1</sup>H] du 3-méthoxysalicylaldoxime dans D<sub>6</sub>-DMSO**



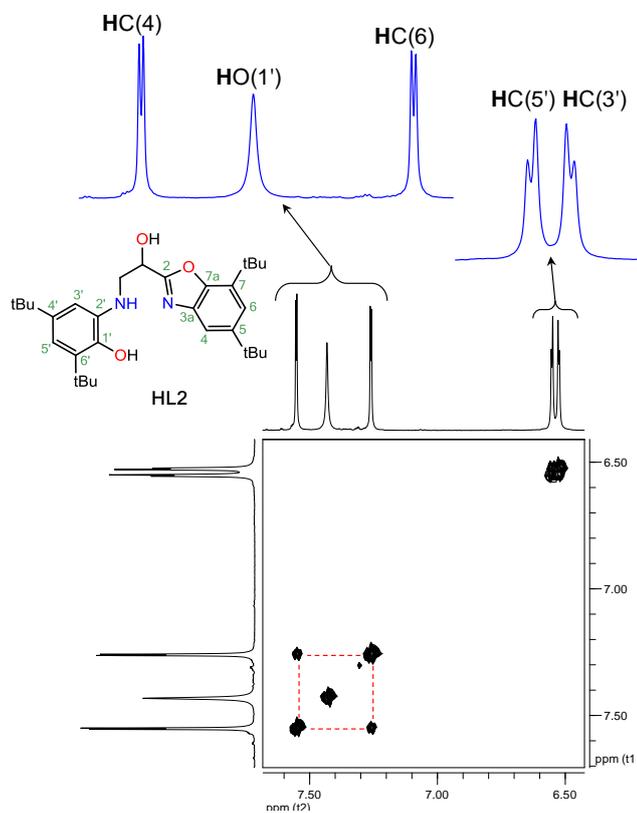
**Annexe 4. RMN spectre [<sup>1</sup>H] du 3-hydroxysalicylaldoxime dans D<sub>6</sub>-DMSO**



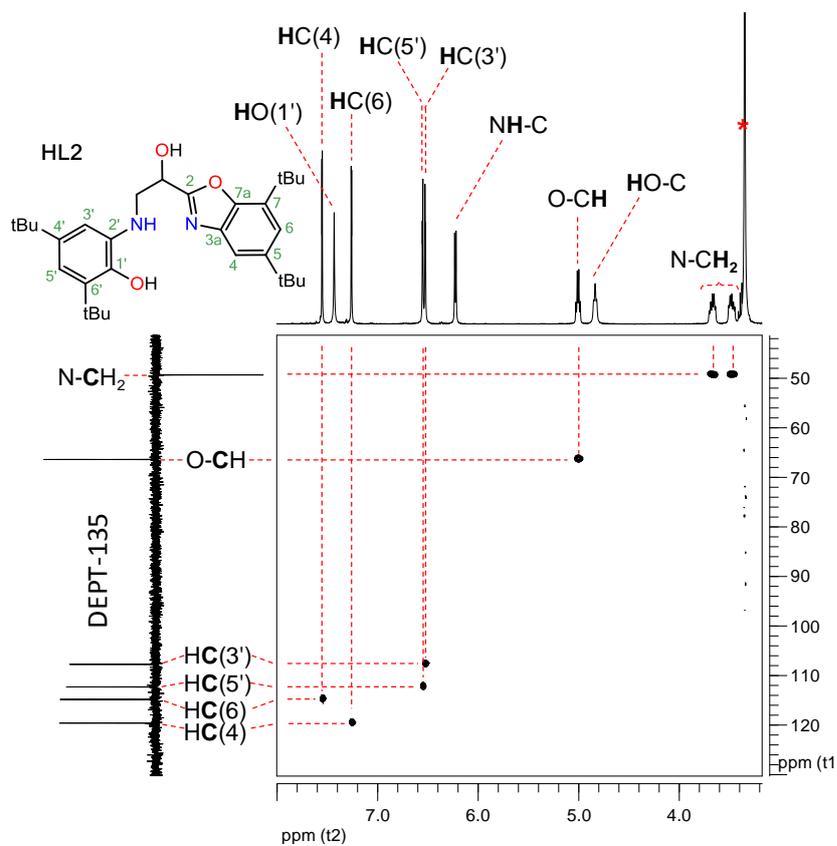
Annexe 5.  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  COSY RMN spectre (400 MHz) de  $\text{H}_2\text{L2}$  dans  $\text{D}_6\text{-DMSO}$



Annexe 6.  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  COSY RMN spectre (400 MHz) de  $\text{H}_2\text{L2}$  dans  $\text{D}_6\text{-DMSO}$  (région aromatique)

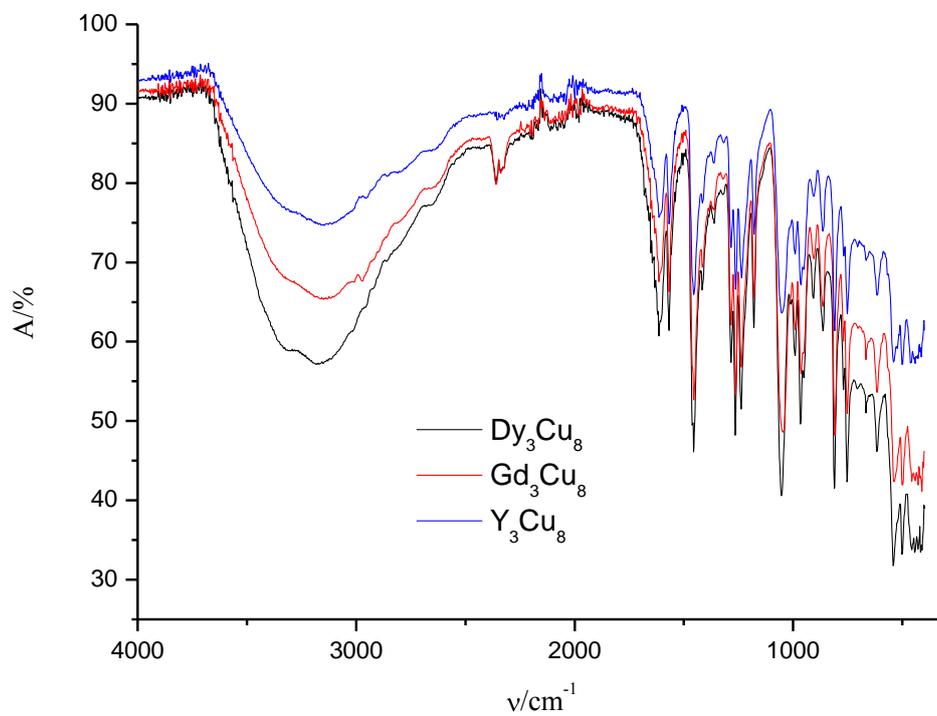


Annexe 7.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC RMN spectre (400 MHz) de  $\text{H}_2\text{L2}$  dans  $\text{D}_6\text{-DMSO}$

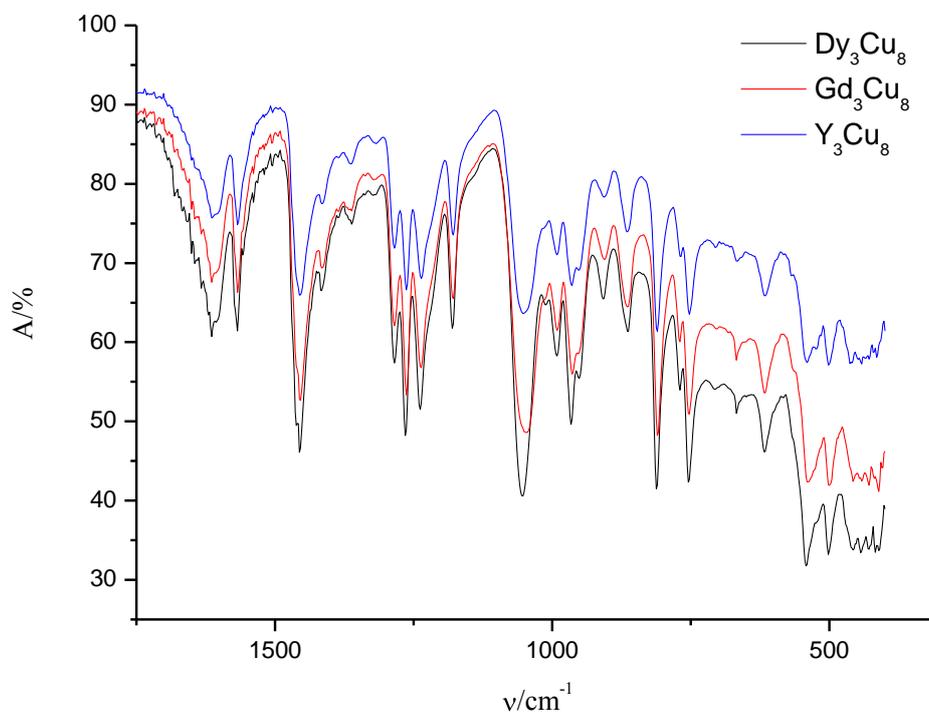


Annexe 8. IR spectre de  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Y}$ ): 4000-400 $\text{cm}^{-1}$  (a); 1750-400  $\text{cm}^{-1}$ (b)

a

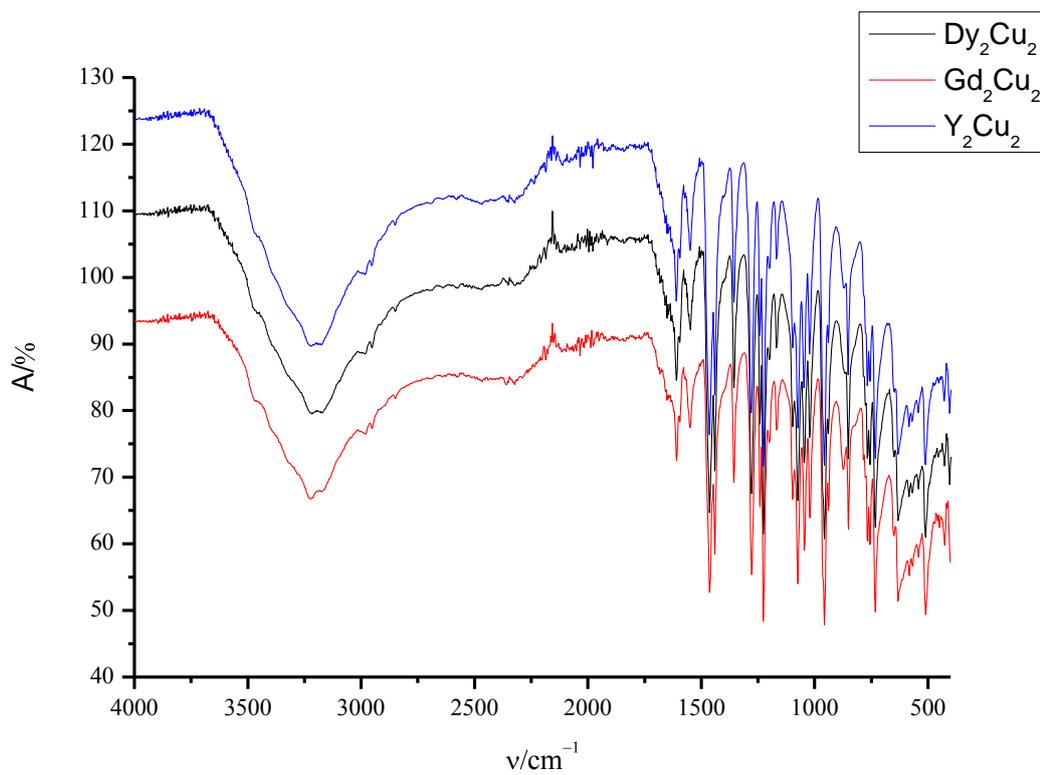


b

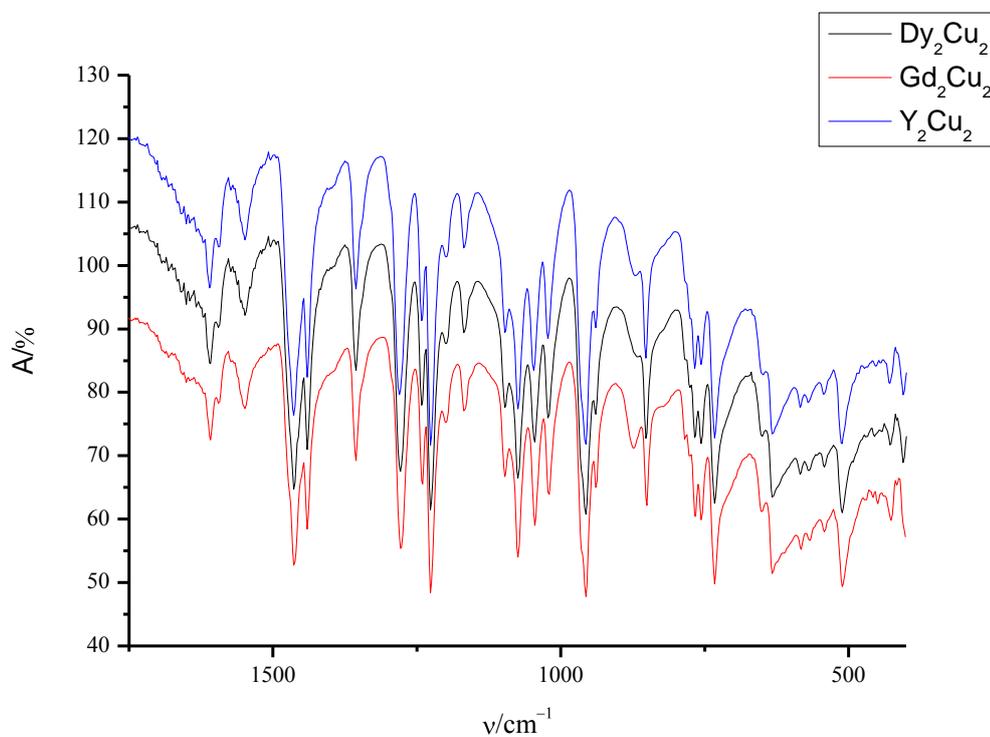


Annexe 9. IR spectre de  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Y}$ ): 4000-400 $\text{cm}^{-1}$  (a); 1750-400  $\text{cm}^{-1}$ (b)

a

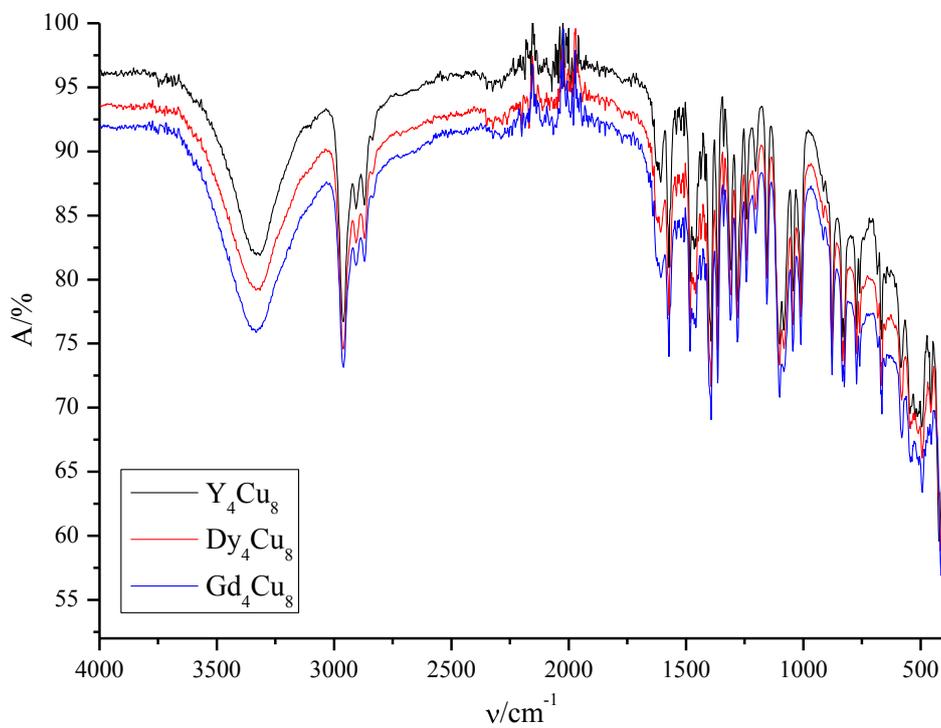


b

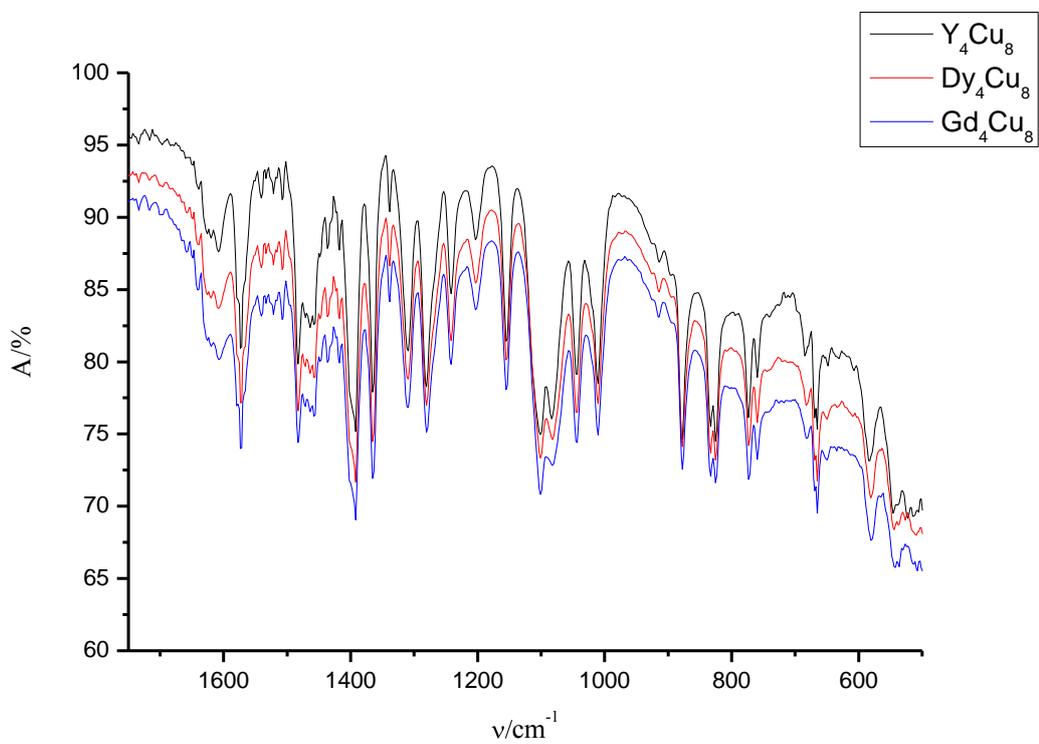


Annexe 10. IR spectre de  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Y}$ ): 4000-400 $\text{cm}^{-1}$  (a); 1750-400  $\text{cm}^{-1}$ (b)

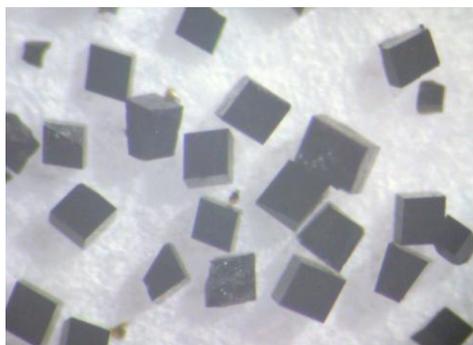
a



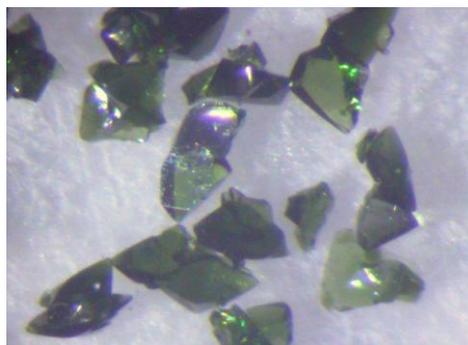
b



Annexe 11. Exemple de cristaux obtenus



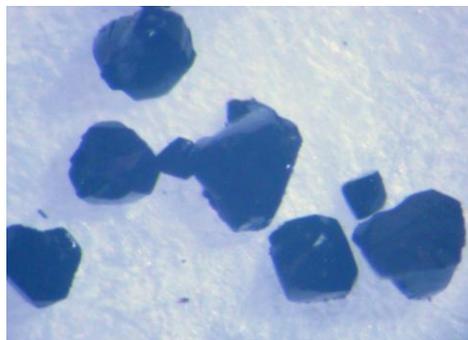
**[Lu<sub>3</sub>Cu<sub>8</sub>]**



**[Tb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]**

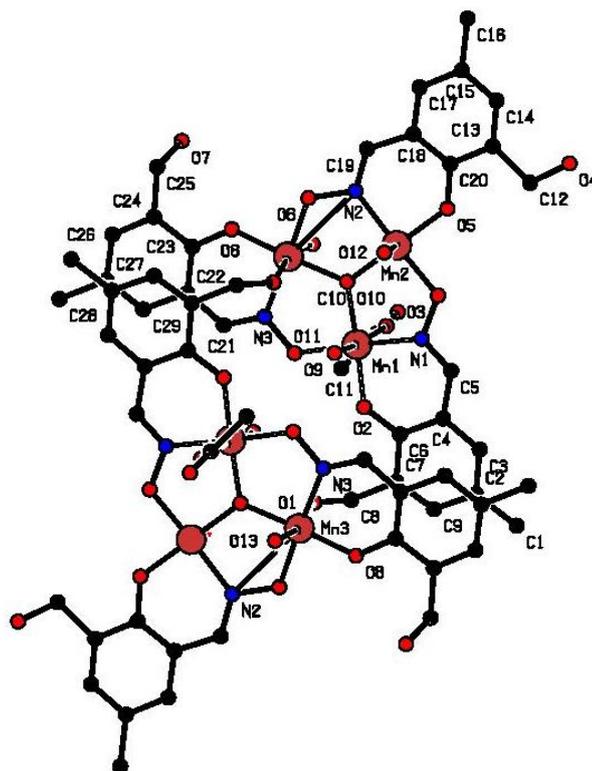


**[Dy<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>]**



**[Mn<sub>14</sub>]**

Annexe 12.  $[\text{Mn}_3(\text{Hoxime1})_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})]_n$



Les distances (Å) et les angles (°) interatomiques pour  $[\text{Mn}_3(\text{Hoxime1})_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})]_n$

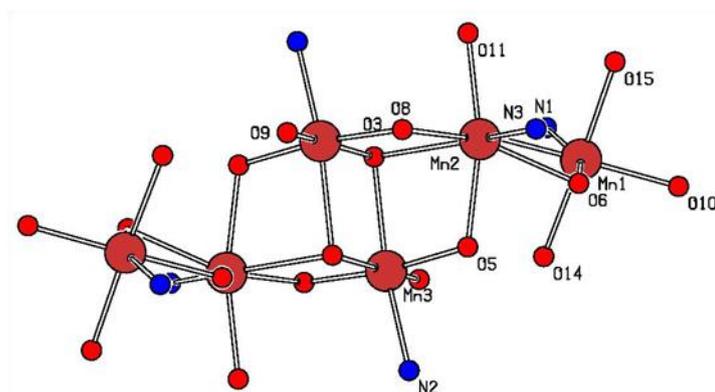
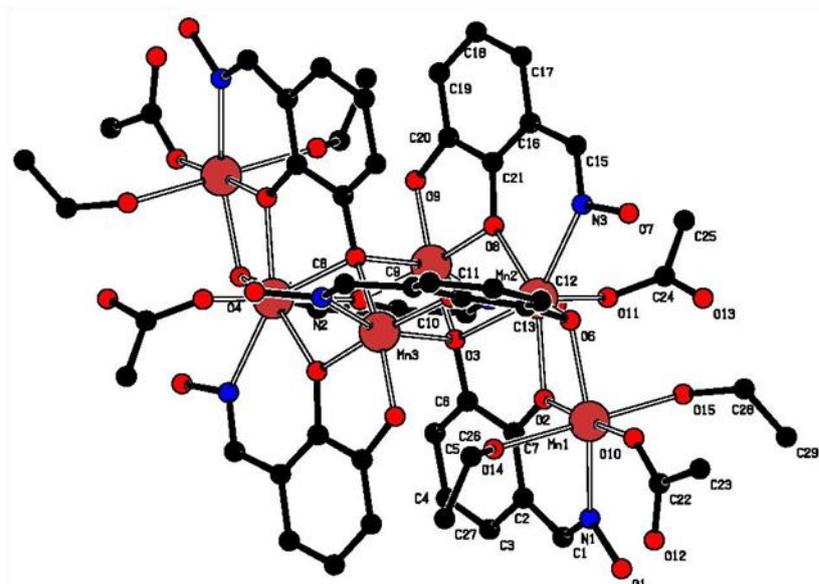
Mn1—O2	1.851 (7)	N1—C5	1.287 (13)
Mn1—O10	1.896 (6)	N2—C19	1.295 (12)
Mn1—O9	1.918 (7)	N3—C21	1.279 (12)
Mn1—N1	1.980 (9)	C1—C2	1.505 (15)
Mn1—O14	2.215 (7)	C2—C3	1.358 (15)
Mn1—O11	2.369 (7)	C2—C9	1.381 (15)
Mn2—O5	1.853 (7)	C3—C4	1.398 (14)
Mn2—O10	1.866 (6)	C4—C6	1.413 (15)
Mn2—O3	1.894 (7)	C4—C5	1.444 (15)
Mn2—N2	1.996 (8)	C6—C7	1.416 (13)
Mn2—O12	2.213 (8)	C7—C9	1.363 (14)
Mn2—O7i	2.455 (7)	C7—C8	1.512 (15)
Mn3—O8	1.857 (7)	C10—C11	1.52 (2)
Mn3—O10	1.886 (6)	C12—C13	1.54 (2)
Mn3—O6	1.916 (6)	C13—C14	1.355 (15)
Mn3—N3	1.995 (8)	C13—C20	1.389 (14)
Mn3—O13	2.237 (7)	C14—C15	1.371 (17)
Mn3—O1ii	2.286 (7)	C15—C17	1.354 (14)
O1—C8	1.441 (13)	C15—C16	1.531 (15)
O1—Mn3ii	2.286 (7)	C17—C18	1.401 (14)
O2—C6	1.333 (12)	C18—C20	1.388 (15)

O3—N1	1.371	(10)	C18—C19	1.455	(15)
O4—C12	1.279	(18)	C21—C22	1.431	(14)
O5—C20	1.337	(12)	C22—C23	1.412	(13)
O6—N2	1.398	(10)	C22—C28	1.434	(14)
O7—C25	1.441	(12)	C23—C24	1.405	(14)
O7—Mn2i	2.455	(7)	C24—C26	1.375	(15)
O8—C23	1.355	(12)	C24—C25	1.499	(13)
O9—N3	1.376	(9)	C26—C27	1.389	(15)
O14—C10	1.212	(16)	C27—C28	1.366	(14)
O15—C10	1.290	(16)	C27—C29	1.500	(15)
O2—Mn1—O10	174.8	(3)	O3—N1—Mn1	118.0	(6)
O2—Mn1—O9	87.0	(3)	C19—N2—O6	114.8	(8)
O10—Mn1—O9	92.1	(3)	C19—N2—Mn2	127.5	(8)
O2—Mn1—N1	91.0	(3)	O6—N2—Mn2	117.7	(5)
O10—Mn1—N1	89.8	(3)	C21—N3—O9	116.2	(8)
O9—Mn1—N1	177.3	(3)	C21—N3—Mn3	126.8	(7)
O2—Mn1—O14	96.3	(3)	O9—N3—Mn3	116.9	(6)
O10—Mn1—O14	88.8	(3)	C3—C2—C9	116.4	(10)
O9—Mn1—O14	97.6	(3)	C3—C2—C1	120.7	(12)
N1—Mn1—O14	84.3	(3)	C9—C2—C1	122.8	(10)
O2—Mn1—O11	91.4	(3)	C2—C3—C4	123.2	(11)
O10—Mn1—O11	83.5	(3)	C3—C4—C6	119.6	(10)
O9—Mn1—O11	90.5	(3)	C3—C4—C5	118.7	(11)
N1—Mn1—O11	87.9	(3)	C6—C4—C5	121.6	(10)
O14—Mn1—O11	169.0	(3)	N1—C5—C4	125.3	(11)
O5—Mn2—O10	173.6	(3)	O2—C6—C7	119.5	(10)
O5—Mn2—O3	87.3	(3)	O2—C6—C4	123.5	(9)
O10—Mn2—O3	92.4	(3)	C7—C6—C4	117.0	(10)
O5—Mn2—N2	90.6	(3)	C9—C7—C6	119.8	(10)
O10—Mn2—N2	89.7	(3)	C9—C7—C8	121.4	(10)
O3—Mn2—N2	177.8	(3)	C6—C7—C8	118.7	(10)
O5—Mn2—O12	90.2	(4)	O1—C8—C7	115.2	(9)
O10—Mn2—O12	96.2	(3)	C7—C9—C2	124.0	(10)
O3—Mn2—O12	91.9	(4)	O14—C10—O15	121.8	(13)
N2—Mn2—O12	88.6	(4)	O14—C10—C11	121.0	(14)
O5—Mn2—O7i	92.0	(3)	O15—C10—C11	117.1	(14)
O10—Mn2—O7i	81.6	(3)	O4—C12—C13	113.5	(17)
O3—Mn2—O7i	90.2	(3)	C14—C13—C20	120.8	(12)
N2—Mn2—O7i	89.4	(3)	C14—C13—C12	124.0	(12)
O12—Mn2—O7i	177.1	(4)	C20—C13—C12	115.0	(11)
O8—Mn3—O10	177.3	(3)	C15—C14—C13	122.9	(12)
O8—Mn3—O6	86.5	(3)	C17—C15—C14	117.2	(11)
O10—Mn3—O6	91.1	(3)	C17—C15—C16	120.3	(12)
O8—Mn3—N3	91.0	(3)	C14—C15—C16	122.6	(11)

O10—Mn3—N3	91.4	(3)	C15—C17—C18	121.5	(11)
O6—Mn3—N3	177.5	(3)	C20—C18—C17	120.5	(11)
O8—Mn3—O13	92.7	(3)	C20—C18—C19	123.3	(9)
O10—Mn3—O13	86.2	(3)	C17—C18—C19	116.2	(10)
O6—Mn3—O13	93.5	(3)	N2—C19—C18	123.5	(10)
N3—Mn3—O13	87.0	(3)	O5—C20—C18	123.0	(10)
O8—Mn3—O1ii	97.6	(3)	O5—C20—C13	119.8	(11)
O10—Mn3—O1ii	83.8	(3)	C18—C20—C13	117.0	(10)
O6—Mn3—O1ii	93.0	(3)	N3—C21—C22	125.5	(9)
N3—Mn3—O1ii	86.9	(3)	C23—C22—C21	123.3	(9)
O13—Mn3—O1ii	168.1	(3)	C23—C22—C28	119.1	(9)
C8—O1—Mn3ii	140.2	(7)	C21—C22—C28	117.6	(9)
C6—O2—Mn1	131.4	(7)	O8—C23—C22	121.9	(9)
N1—O3—Mn2	119.6	(6)	O8—C23—C24	119.1	(9)
C20—O5—Mn2	131.1	(7)	C22—C23—C24	119.0	(10)
N2—O6—Mn3	119.1	(5)	C26—C24—C23	119.1	(9)
C25—O7—Mn2i	141.7	(7)	C26—C24—C25	119.2	(10)
C23—O8—Mn3	131.4	(6)	C23—C24—C25	121.5	(10)
N3—O9—Mn1	120.6	(5)	O7—C25—C24	112.1	(9)
Mn2—O10—Mn3	121.5	(3)	C24—C26—C27	123.5	(11)
Mn2—O10—Mn1	119.5	(3)	C28—C27—C26	118.1	(11)
Mn3—O10—Mn1	118.9	(3)	C28—C27—C29	120.5	(10)
C10—O14—Mn1	136.5	(9)	C26—C27—C29	121.5	(11)
C5—N1—O3	114.8	(9)	C27—C28—C22	121.0	(10)
C5—N1—Mn1	127.2	(8)			

Codes de la symétrie: (i)  $-x+1, -y, -z$ ; (ii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z$ .

Annexe 13.  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Hoxime3})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{EtOH})_4]$



Les distances (Å)	et les angles (°)	interatomiques	pour
Mn1—O10	2.105 (3)	O12—C22	1.242 (6)
Mn1—O2	2.104 (3)	O13—C24	1.225 (7)
Mn1—O6	2.176 (3)	O14—C26	1.443 (6)
Mn1—O15	2.201 (4)	O15—C28	1.453 (7)
Mn1—O14	2.217 (4)	C1—C2	1.451 (6)
Mn1—N1	2.259 (4)	C2—C3	1.411 (6)
Mn2—O2	2.123 (3)	C2—C7	1.402 (6)
Mn2—O11	2.197 (4)	C3—C4	1.367 (7)
Mn2—O8i	2.212 (3)	C4—C5	1.406 (6)
Mn2—O5	2.231 (3)	C5—C6	1.372 (6)
Mn2—O6	2.271 (3)	C6—C7	1.428 (6)
Mn2—N3i	2.298 (4)	C8—C9	1.468 (7)
Mn2—O3	2.367 (3)	C9—C14	1.394 (7)
Mn3—O5	1.891 (3)	C9—C10	1.404 (6)

Mn3—O8	1.892	(3)	C10—C11	1.386	(7)
Mn3—O9	1.909	(3)	C11—C12	1.391	(7)
Mn3—O3i	1.943	(3)	C12—C13	1.395	(6)
Mn3—N2	2.224	(4)	C13—C14	1.417	(7)
Mn3—O3	2.365	(3)	C15—C16	1.455	(7)
N1—C1	1.286	(6)	C16—C21	1.389	(6)
N1—O1	1.401	(5)	C16—C17	1.415	(6)
N2—C8	1.277	(6)	C17—C18	1.379	(7)
N2—O4	1.405	(5)	C18—C19	1.405	(7)
N3—C15	1.286	(6)	C19—C20	1.372	(6)
N3—O7	1.393	(5)	C20—C21	1.393	(6)
N3—Mn2i	2.298	(4)	C22—C23	1.509	(7)
O2—C7	1.310	(5)	C24—C25	1.503	(8)
O3—C6	1.366	(5)	C26—C27	1.439	(9)
O3—Mn3i	1.943	(3)	C28—C29	1.384	(14)
O5—C14	1.357	(5)	N1T—C3T1	1.486	(7)
O6—C13	1.344	(6)	N1T—C1T1	1.505	(6)
O8—C21	1.339	(5)	N1T—C2T1	1.503	(7)
O8—Mn2i	2.212	(3)	C1T1—C1T2	1.497	(8)
O9—C20	1.352	(5)	C2T1—C2T2	1.506	(7)
O10—C22	1.245	(6)	C3T1—C3T2	1.500	(9)
O11—C24	1.279	(6)			
O10—Mn1—O2	176.88	(13)	Mn2—O3—Mn3	91.79	(10)
O10—Mn1—O6	97.24	(13)	C14—O5—Mn3	127.3	(3)
O2—Mn1—O6	79.65	(11)	C14—O5—Mn2	116.2	(3)
O10—Mn1—O15	89.10	(15)	Mn3—O5—Mn2	110.72	(14)
O2—Mn1—O15	91.01	(13)	C13—O6—Mn1	115.6	(3)
O6—Mn1—O15	87.75	(13)	C13—O6—Mn2	112.7	(3)
O10—Mn1—O14	92.69	(14)	Mn1—O6—Mn2	97.35	(12)
O2—Mn1—O14	87.24	(12)	C21—O8—Mn3	113.0	(3)
O6—Mn1—O14	92.63	(12)	C21—O8—Mn2i	136.8	(3)
O15—Mn1—O14	178.11	(13)	Mn3—O8—Mn2i	109.19	(14)
O10—Mn1—N1	103.05	(14)	C20—O9—Mn3	111.1	(3)
O2—Mn1—N1	80.06	(12)	C22—O10—Mn1	137.8	(3)
O6—Mn1—N1	159.67	(13)	C24—O11—Mn2	122.6	(3)
O15—Mn1—N1	93.92	(14)	C26—O14—Mn1	130.4	(3)
O14—Mn1—N1	85.09	(13)	C28—O15—Mn1	128.1	(4)
O2—Mn2—O11	88.15	(13)	N1—C1—C2	125.5	(4)
O2—Mn2—O8i	135.66	(11)	C3—C2—C7	119.1	(4)
O11—Mn2—O8i	80.01	(12)	C3—C2—C1	117.2	(4)
O2—Mn2—O5	93.50	(11)	C7—C2—C1	123.6	(4)
O11—Mn2—O5	167.31	(13)	C4—C3—C2	122.3	(4)
O8i—Mn2—O5	90.11	(11)	C3—C4—C5	119.0	(4)
O2—Mn2—O6	77.12	(11)	C6—C5—C4	120.1	(4)

O11—Mn2—O6	119.73	(13)	O3—C6—C5	123.8	(4)
O8i—Mn2—O6	144.91	(11)	O3—C6—C7	114.6	(4)
O5—Mn2—O6	72.84	(11)	C5—C6—C7	121.5	(4)
O2—Mn2—N3i	146.26	(13)	O2—C7—C2	123.4	(4)
O11—Mn2—N3i	87.44	(14)	O2—C7—C6	118.6	(4)
O8i—Mn2—N3i	76.15	(13)	C2—C7—C6	117.9	(4)
O5—Mn2—N3i	97.97	(13)	N2—C8—C9	123.6	(4)
O6—Mn2—N3i	76.20	(12)	C14—C9—C10	119.0	(4)
O2—Mn2—O3	71.45	(11)	C14—C9—C8	124.2	(4)
O11—Mn2—O3	93.24	(12)	C10—C9—C8	116.7	(4)
O8i—Mn2—O3	66.82	(10)	C11—C10—C9	120.3	(5)
O5—Mn2—O3	75.44	(11)	C12—C11—C10	120.4	(4)
O6—Mn2—O3	133.23	(11)	C11—C12—C13	120.7	(5)
N3i—Mn2—O3	142.21	(12)	O6—C13—C12	122.0	(4)
O5—Mn3—O8	171.76	(14)	O6—C13—C14	119.6	(4)
O5—Mn3—O9	93.80	(13)	C12—C13—C14	118.4	(4)
O8—Mn3—O9	84.27	(13)	O5—C14—C9	123.2	(4)
O5—Mn3—O3i	98.60	(13)	O5—C14—C13	115.7	(4)
O8—Mn3—O3i	82.32	(13)	C9—C14—C13	121.0	(4)
O9—Mn3—O3i	165.26	(13)	N3—C15—C16	123.5	(4)
O5—Mn3—N2	85.84	(14)	C21—C16—C17	117.6	(4)
O8—Mn3—N2	102.36	(14)	C21—C16—C15	124.4	(4)
O9—Mn3—N2	98.16	(13)	C17—C16—C15	118.0	(4)
O3i—Mn3—N2	90.69	(13)	C18—C17—C16	120.5	(4)
O5—Mn3—O3	82.00	(12)	C17—C18—C19	120.7	(4)
O8—Mn3—O3	90.12	(12)	C20—C19—C18	119.0	(4)
O9—Mn3—O3	93.70	(12)	O9—C20—C19	123.5	(4)
O3i—Mn3—O3	80.25	(12)	O9—C20—C21	116.0	(4)
N2—Mn3—O3	163.53	(12)	C19—C20—C21	120.5	(4)
C1—N1—O1	111.0	(3)	O8—C21—C20	114.9	(4)
C1—N1—Mn1	129.6	(3)	O8—C21—C16	123.5	(4)
O1—N1—Mn1	119.3	(3)	C20—C21—C16	121.5	(4)
C8—N2—O4	111.9	(4)	O12—C22—O10	124.4	(5)
C8—N2—Mn3	124.4	(3)	O12—C22—C23	117.5	(4)
O4—N2—Mn3	123.6	(3)	O10—C22—C23	118.2	(4)
C15—N3—O7	112.1	(4)	O13—C24—O11	123.5	(5)
C15—N3—Mn2i	135.0	(3)	O13—C24—C25	118.9	(5)
O7—N3—Mn2i	112.8	(3)	O11—C24—C25	117.6	(5)
C7—O2—Mn1	134.7	(3)	C27—C26—O14	112.8	(5)
C7—O2—Mn2	120.0	(3)	C29—C28—O15	112.4	(8)
Mn1—O2—Mn2	104.39	(13)	C3T1—N1T—C1T1	112.9	(4)
C6—O3—Mn3i	132.3	(3)	C3T1—N1T—C2T1	112.7	(4)
C6—O3—Mn2	111.0	(3)	C1T1—N1T—C2T1	111.2	(4)
Mn3i—O3—Mn2	101.56	(13)	N1T—C1T1—C1T2	115.0	(4)

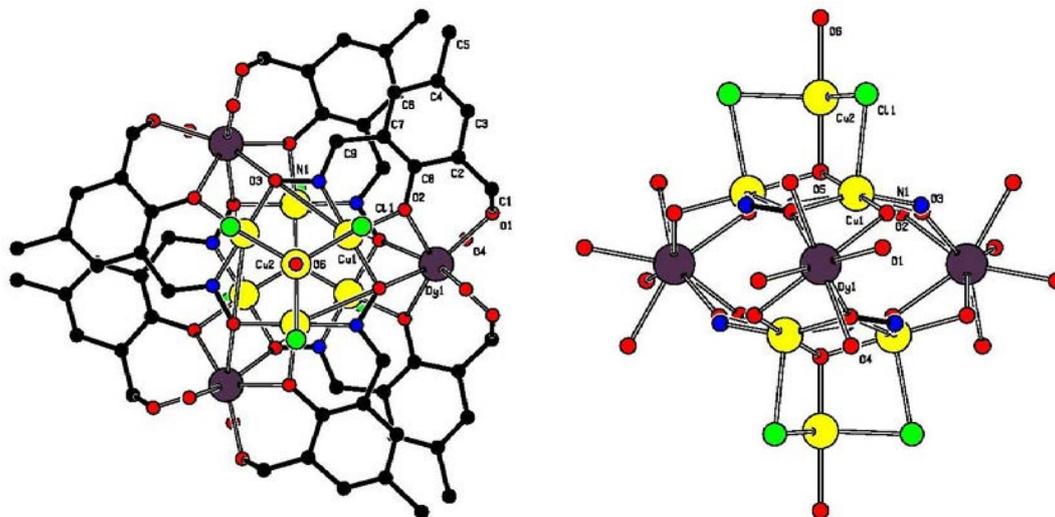
---

C6—O3—Mn3	112.6	(2)	C2T2—C2T1—N1T	113.2	(5)
Mn3i—O3—Mn3	99.75	(12)	N1T—C3T1—C3T2	113.0	(5)

---

Codes de la symétrie: (i)  $-x+2, -y, -z+1$ .

Annexe 14.  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8(\text{Hoxime1})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3$



Les distances (Å) et les angles (°) interatomiques pour  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8(\text{Hoxime1})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3$

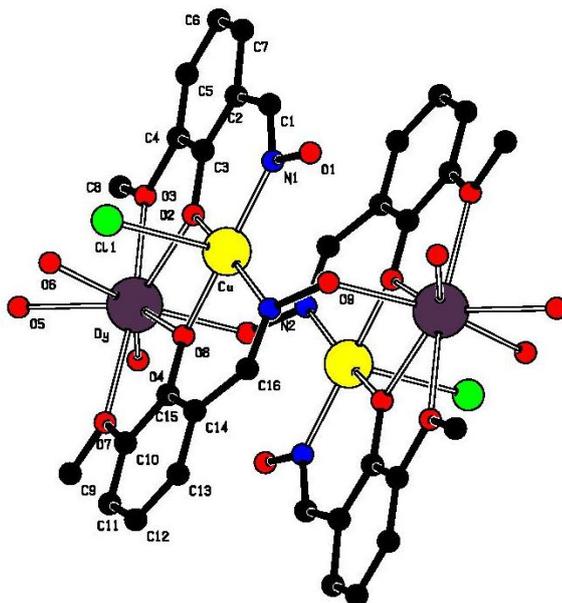
C1—C2	1.47	(4)	O1—Dy1ii	2.398	(13)
C1—O1	1.43	(3)	O2—Dy1ii	2.381	(12)
C2—C3	1.43	(4)	O2—Cu1i	1.978	(11)
C2—C8	1.33	(2)	O3—Cu1i	2.870	(9)
C3—C4	1.34	(5)	O3—Cu1	1.958	(11)
C4—C5	1.55	(3)	O3—Dy1	2.347	(9)
C4—C6	1.34	(4)	O4—Dy1	2.409	(14)
C6—C7	1.36	(2)	O5—Cu1i	1.938	(5)
C7—C8	1.41	(3)	O5—Cu1iii	1.938	(5)
C7—C9	1.44	(3)	O5—Cu1	1.938	(5)
C8—O2	1.33	(2)	O5—Cu2	1.931	(17)
C9—N1	1.300	(19)	O6—Cu2	1.93	(3)
N1—Cu1i	1.947	(11)	Cu1—Cu1iii	3.227	(3)
N1—O3	1.358	(14)	Cu1—Cu1i	3.227	(3)
N1—Cu1	2.847	(12)	Cu1—Cu2	3.088	(4)
Cl1—Cu1	2.594	(5)	Cu1—Dy1	3.407	(2)
Cl1—Cu2	2.339	(5)			
C2—C1—O1	110.4	(15)	N1—Cu1—O3iii	129.7	(3)
C1—C2—C3	118	(2)	N1iii—Cu1—Cu2	97.9	(4)
C1—C2—C8	121	(2)	O5—Cu1—Cu2	36.9	(5)
C3—C2—C8	121	(3)	N1—Cu1—Cu2	81.3	(3)
C2—C3—C4	121	(2)	O3iii—Cu1—Cu2	83.4	(2)
C3—C4—C5	120	(3)	N1iii—Cu1—Dy1	121.7	(4)
C3—C4—C6	116	(2)	O5—Cu1—Dy1	133.5	(2)
C5—C4—C6	124	(3)	N1—Cu1—Dy1	66.0	(2)
C4—C6—C7	125	(3)	O3iii—Cu1—Dy1	134.9	(2)
C6—C7—C8	118.6	(18)	Cu2—Cu1—Dy1	140.16	(7)

C6—C7—C9	118.1	(19)	Cu1—Cu2—Cu1i	63.00	(9)
C8—C7—C9	123.2	(15)	Cu1—Cu2—Cu1iii	63.00	(9)
C7—C8—C2	117.0	(19)	Cu1i—Cu2—Cu1iii	63.00	(9)
C7—C8—O2	122.7	(15)	Cu1—Cu2—Cl1	55.03	(13)
C2—C8—O2	120	(2)	Cu1i—Cu2—Cl1	110.16	(19)
C7—C9—N1	127.1	(18)	Cu1iii—Cu2—Cl1	108.49	(17)
C9—N1—Cu1i	123.8	(12)	Cu1—Cu2—Cl1i	108.49	(17)
C9—N1—O3	116.7	(14)	Cu1i—Cu2—Cl1i	55.03	(13)
Cu1i—N1—O3	119.5	(9)	Cu1iii—Cu2—Cl1i	110.16	(19)
C9—N1—Cu1	152.8	(13)	Cl1—Cu2—Cl1i	119.86	(2)
Cu1i—N1—Cu1	82.3	(4)	Cu1—Cu2—Cl1iii	110.16	(19)
O3—N1—Cu1	37.7	(6)	Cu1i—Cu2—Cl1iii	108.49	(17)
Cu1—Cl1—Cu2	77.33	(16)	Cu1iii—Cu2—Cl1iii	55.03	(13)
C1—O1—Dy1ii	120.6	(12)	Cl1—Cu2—Cl1iii	119.86	(2)
C8—O2—Dy1ii	131.9	(11)	Cl1i—Cu2—Cl1iii	119.86	(2)
C8—O2—Cu1i	123.9	(12)	Cu1—Cu2—O5	37.11	(6)
Dy1ii—O2—Cu1i	102.4	(4)	Cu1i—Cu2—O5	37.11	(6)
N1—O3—Cu1i	36.2	(6)	Cu1iii—Cu2—O5	37.11	(6)
N1—O3—Cu1	117.1	(8)	Cl1—Cu2—O5	92.12	(15)
Cu1i—O3—Cu1	81.5	(3)	Cl1i—Cu2—O5	92.12	(15)
N1—O3—Dy1	134.4	(9)	Cu1—Cu2—O6	142.89	(6)
Cu1i—O3—Dy1	153.7	(5)	Cu1i—Cu2—O6	142.89	(6)
Cu1—O3—Dy1	104.3	(4)	Cu1iii—Cu2—O6	142.89	(6)
Cu1i—O5—Cu1iii	112.8	(4)	Cl1—Cu2—O6	87.88	(15)
Cu1i—O5—Cu1	112.8	(4)	Cl1i—Cu2—O6	87.88	(15)
Cu1iii—O5—Cu1	112.8	(4)	Cl1iii—Cu2—O5	92.12	(15)
Cu1i—O5—Cu2	105.9	(5)	Cl1iii—Cu2—O6	87.88	(15)
Cu1iii—O5—Cu2	105.9	(5)	O5—Cu2—O6	179.994	
Cu1—O5—Cu2	105.9	(5)	Cu1iv—Dy1—Cu1	73.94	(6)
Cu1iii—Cu1—Cu1i	60.000	(8)	Cu1iv—Dy1—O4iv	85.4	(4)
Cu1iii—Cu1—Cl1	98.40	(14)	Cu1—Dy1—O4iv	132.7	(4)
Cu1i—Cu1—Cl1	99.78	(12)	Cu1iv—Dy1—O4	132.7	(4)
Cu1iii—Cu1—O2iii	151.5	(3)	Cu1—Dy1—O4	85.4	(4)
Cu1i—Cu1—O2iii	142.3	(3)	O4iv—Dy1—O4	136.1	(7)
Cl1—Cu1—O2iii	94.1	(4)	Cu1iv—Dy1—O1ii	106.6	(5)
Cu1iii—Cu1—O3	119.7	(3)	Cu1—Dy1—O1ii	148.7	(4)
Cu1i—Cu1—O3	61.6	(3)	O4iv—Dy1—O1ii	77.7	(6)
Cl1—Cu1—O3	104.7	(4)	O4—Dy1—O1ii	71.4	(6)
O2iii—Cu1—O3	81.1	(4)	Cu1iv—Dy1—O1iii	148.7	(4)
Cu1iii—Cu1—N1iii	61.0	(4)	Cu1—Dy1—O1iii	106.6	(5)
Cu1i—Cu1—N1iii	120.1	(4)	O4iv—Dy1—O1iii	71.4	(6)
Cl1—Cu1—N1iii	97.9	(4)	O4—Dy1—O1iii	77.7	(6)
O2iii—Cu1—N1iii	92.1	(5)	O1ii—Dy1—O1iii	89.0	(10)
O3—Cu1—N1iii	156.7	(5)	Cu1iv—Dy1—O2ii	34.5	(2)

Cu1iii—Cu1—O5	33.6	(2)	Cu1—Dy1—O2ii	99.7	(2)
Cu1i—Cu1—O5	33.6	(2)	O4iv—Dy1—O2ii	84.2	(5)
Cl1—Cu1—O5	84.6	(5)	O4—Dy1—O2ii	114.1	(5)
O2iii—Cu1—O5	174.8	(4)	O1ii—Dy1—O2ii	72.6	(5)
O3—Cu1—O5	94.4	(3)	Cu1iv—Dy1—O2iii	99.7	(2)
Cu1iii—Cu1—N1	96.2	(2)	Cu1—Dy1—O2iii	34.5	(2)
Cu1i—Cu1—N1	36.7	(2)	O4iv—Dy1—O2iii	114.1	(5)
Cl1—Cu1—N1	101.9	(3)	O4—Dy1—O2iii	84.2	(5)
O2iii—Cu1—N1	106.2	(4)	O1ii—Dy1—O2iii	152.2	(5)
O3—Cu1—N1	25.1	(3)	Cu1iv—Dy1—O3iv	33.9	(3)
Cu1iii—Cu1—O3iii	36.9	(2)	Cu1—Dy1—O3iv	68.2	(3)
Cu1i—Cu1—O3iii	95.8	(2)	O4iv—Dy1—O3iv	71.0	(4)
Cl1—Cu1—O3iii	102.2	(3)	O4—Dy1—O3iv	152.6	(4)
O2iii—Cu1—O3iii	115.3	(4)	O1ii—Dy1—O3iv	129.3	(5)
O3—Cu1—O3iii	147.2	(5)	Cu1iv—Dy1—O3	68.2	(3)
Cu1iii—Cu1—Cu2	58.50	(5)	Cu1—Dy1—O3	33.9	(3)
Cu1i—Cu1—Cu2	58.50	(5)	O4iv—Dy1—O3	152.6	(4)
Cl1—Cu1—Cu2	47.64	(12)	O4—Dy1—O3	71.0	(4)
O2iii—Cu1—Cu2	141.3	(3)	O1ii—Dy1—O3	116.1	(5)
O3—Cu1—Cu2	101.3	(3)	O1iii—Dy1—O2ii	152.2	(5)
Cu1iii—Cu1—Dy1	143.23	(4)	O1iii—Dy1—O2iii	72.6	(5)
Cu1i—Cu1—Dy1	99.94	(8)	O2ii—Dy1—O2iii	131.5	(5)
Cl1—Cu1—Dy1	116.15	(16)	O1iii—Dy1—O3iv	116.1	(5)
O2iii—Cu1—Dy1	43.0	(3)	O2ii—Dy1—O3iv	65.5	(4)
O3—Cu1—Dy1	41.9	(3)	O2iii—Dy1—O3iv	78.3	(4)
N1iii—Cu1—O5	93.1	(4)	O1iii—Dy1—O3	129.3	(5)
N1iii—Cu1—N1	151.8	(5)	O2ii—Dy1—O3	78.3	(4)
O5—Cu1—N1	69.3	(3)	O2iii—Dy1—O3	65.5	(4)
N1iii—Cu1—O3iii	24.3	(4)	O3iv—Dy1—O3	82.5	(6)
O5—Cu1—O3iii	69.9	(3)			

Codes de la symétrie: (i)  $-y+1, x-y, z$ ; (ii)  $-x+4/3, -x+y+2/3, -z+5/3$ ; (iii)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (iv)  $y+1/3, x-1/3, -z+5/3$ .

Annexe 15.  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2(\text{oxime2})_2(\text{Hoxime2})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$



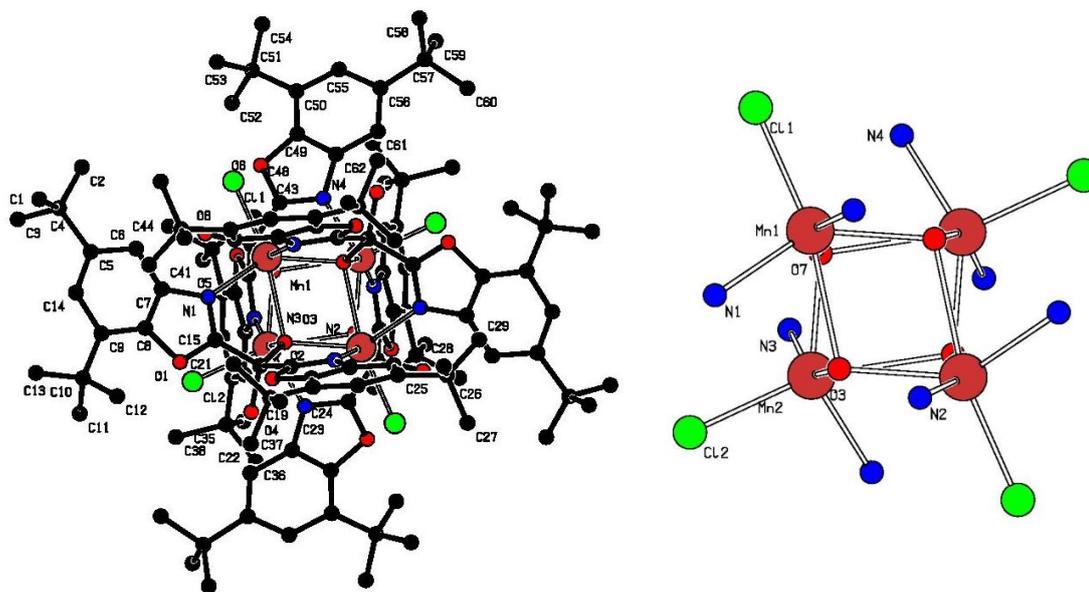
Les distances (Å) et les angles (°) interatomiques pour  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2(\text{oxime2})_2(\text{Hoxime2})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$

Dy—O9i	2.302 (3)	O3—C8	1.468 (5)
Dy—O2	2.325 (3)	O7—C10	1.370 (5)
Dy—O8	2.334 (3)	O7—C9	1.411 (6)
Dy—O6	2.338 (3)	O8—C15	1.329 (5)
Dy—O4	2.354 (3)	O9—Dyi	2.302 (3)
Dy—O5	2.388 (3)	C1—C2	1.445 (6)
Dy—O7	2.446 (3)	C2—C3	1.391 (6)
Dy—O3	2.457 (3)	C2—C7	1.405 (6)
Dy—Cu	3.4605 (5)	C3—C4	1.428 (6)
Cu—O8	1.953 (3)	C4—C5	1.354 (7)
Cu—O2	1.955 (3)	C5—C6	1.390 (8)
Cu—N2	1.962 (3)	C6—C7	1.350 (8)
Cu—N1	1.982 (4)	C10—C11	1.328 (6)
Cu—Cl1	2.7275 (11)	C10—C15	1.385 (6)
N1—C1	1.265 (6)	C11—C12	1.405 (7)
N1—O1	1.388 (4)	C12—C13	1.356 (7)
N2—C16	1.293 (5)	C13—C14	1.378 (6)
N2—O9	1.390 (4)	C14—C15	1.412 (5)
O2—C3	1.333 (5)	C14—C16	1.438 (6)
O3—C4	1.398 (6)		
O9i—Dy—O2	82.81 (10)	N2—Cu—Dy	129.03 (11)
O9i—Dy—O8	80.99 (9)	N1—Cu—Dy	130.84 (11)
O2—Dy—O8	65.16 (9)	Cl1—Cu—Dy	93.63 (3)
O9i—Dy—O6	155.30 (10)	C1—N1—O1	112.2 (4)
O2—Dy—O6	76.62 (11)	C1—N1—Cu	127.3 (3)

O8—Dy—O6	78.05	(11)	O1—N1—Cu	120.4	(3)
O9i—Dy—O4	66.37	(10)	C16—N2—O9	115.1	(3)
O2—Dy—O4	137.81	(10)	C16—N2—Cu	126.6	(3)
O8—Dy—O4	131.75	(11)	O9—N2—Cu	118.3	(3)
O6—Dy—O4	138.25	(11)	C3—O2—Cu	127.5	(3)
O9i—Dy—O5	136.42	(10)	C3—O2—Dy	124.9	(3)
O2—Dy—O5	129.63	(11)	Cu—O2—Dy	107.59	(13)
O8—Dy—O5	135.15	(11)	C4—O3—C8	115.9	(4)
O6—Dy—O5	68.26	(11)	C4—O3—Dy	119.6	(2)
O4—Dy—O5	70.36	(10)	C8—O3—Dy	124.4	(3)
O9i—Dy—O7	95.59	(11)	C10—O7—C9	116.4	(4)
O2—Dy—O7	129.48	(10)	C10—O7—Dy	119.5	(3)
O8—Dy—O7	64.75	(10)	C9—O7—Dy	124.0	(3)
O6—Dy—O7	87.20	(14)	C15—O8—Cu	127.2	(2)
O4—Dy—O7	83.46	(12)	C15—O8—Dy	123.4	(2)
O5—Dy—O7	84.38	(12)	Cu—O8—Dy	107.33	(12)
O9i—Dy—O3	87.76	(11)	N2—O9—Dyi	120.6	(2)
O2—Dy—O3	65.35	(10)	N1—C1—C2	125.9	(4)
O8—Dy—O3	130.19	(10)	C3—C2—C7	119.3	(5)
O6—Dy—O3	95.83	(14)	C3—C2—C1	123.2	(4)
O4—Dy—O3	84.58	(11)	C7—C2—C1	117.4	(5)
O5—Dy—O3	83.19	(12)	O2—C3—C2	124.7	(4)
O7—Dy—O3	165.06	(10)	O2—C3—C4	117.1	(4)
O9i—Dy—Cu	81.39	(6)	C2—C3—C4	118.2	(4)
O2—Dy—Cu	32.59	(7)	C5—C4—O3	126.0	(4)
O8—Dy—Cu	32.60	(7)	C5—C4—C3	121.0	(5)
O6—Dy—Cu	73.91	(8)	O3—C4—C3	113.0	(4)
O4—Dy—Cu	147.59	(7)	C4—C5—C6	119.7	(5)
O5—Dy—Cu	142.04	(8)	C7—C6—C5	120.9	(5)
O7—Dy—Cu	97.02	(7)	C6—C7—C2	120.8	(5)
O3—Dy—Cu	97.87	(8)	C11—C10—O7	125.6	(4)
O8—Cu—O2	79.86	(12)	C11—C10—C15	120.3	(4)
O8—Cu—N2	89.52	(14)	O7—C10—C15	114.0	(4)
O2—Cu—N2	164.81	(13)	C10—C11—C12	120.4	(5)
O8—Cu—N1	169.89	(13)	C13—C12—C11	120.9	(5)
O2—Cu—N1	91.06	(14)	C12—C13—C14	119.4	(5)
N2—Cu—N1	98.50	(15)	C13—C14—C15	119.5	(4)
O8—Cu—Cl1	91.69	(8)	C13—C14—C16	116.6	(4)
O2—Cu—Cl1	95.89	(8)	C15—C14—C16	123.3	(4)
N2—Cu—Cl1	95.25	(9)	O8—C15—C10	117.7	(4)
N1—Cu—Cl1	93.67	(10)	O8—C15—C14	122.7	(4)
O8—Cu—Dy	40.08	(8)	C10—C15—C14	119.6	(4)
O2—Cu—Dy	39.82	(9)	N2—C16—C14	124.4	(4)

Codes de la symétrie: (i)  $-x, -y+2, -z$ .

Annexe 16. [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]



Les distances (Å) et les angles (°) interatomiques pour [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]

Mn1—O7	2.1510 (17)	C16—C17i	1.527 (5)
Mn1—N1	2.207 (4)	C17—C16i	1.527 (5)
Mn1—O3i	2.211 (2)	C18—C31	1.375 (5)
Mn1—N2	2.235 (3)	C18—C19	1.388 (4)
Mn1—Cl1	2.4134 (11)	C19—C24	1.381 (6)
Mn1—O3	2.526 (2)	C19—C20	1.529 (6)
Mn2—O3	2.1682 (19)	C20—C21	1.459 (6)
Mn2—O7	2.196 (2)	C20—C23	1.470 (5)
Mn2—N4	2.201 (3)	C20—C22	1.507 (12)
Mn2—N3	2.282 (2)	C24—C25	1.388 (6)
Mn2—Cl2	2.4119 (14)	C25—C30	1.399 (4)
N1—C15	1.299 (5)	C25—C26	1.553 (6)
N1—C7	1.423 (5)	C26—C27	1.521 (7)
N2—C17	1.281 (5)	C26—C29	1.522 (8)
N2—C31	1.409 (4)	C26—C28	1.536 (5)
N3—C46	1.266 (5)	C30—C31	1.368 (5)
N3—C32	1.418 (4)	C32—C33	1.361 (6)
N4—C48	1.291 (6)	C32—C45	1.375 (5)
N4—C62	1.407 (6)	C33—C34	1.396 (4)
O1—C15	1.341 (5)	C34—C39	1.403 (5)
O1—C8	1.405 (4)	C34—C35	1.527 (7)
O2—C17	1.355 (4)	C35—C38	1.496 (8)
O2—C18	1.409 (4)	C35—C36	1.513 (6)
O3—C16	1.379 (5)	C35—C37	1.556 (5)
O3—Mn1i	2.211 (2)	C39—C40	1.364 (6)

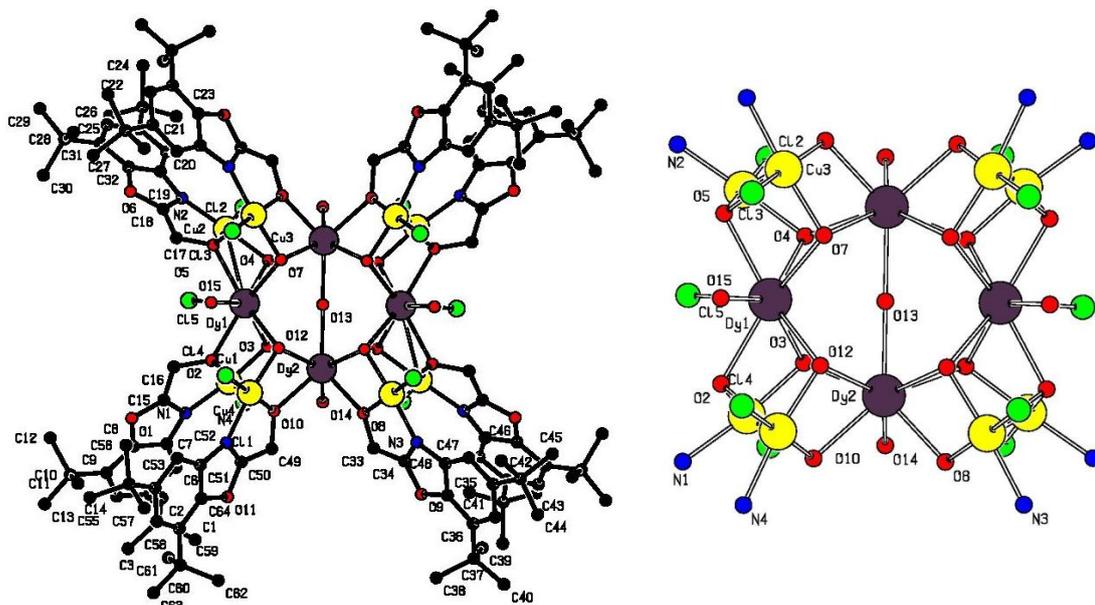
O4—C16	1.395	(6)	C40—C45	1.385	(4)
O5—C46	1.350	(3)	C40—C41	1.523	(6)
O5—C45	1.406	(4)	C41—C43	1.531	(8)
O6—C48	1.363	(4)	C41—C44	1.530	(5)
O6—C49	1.394	(6)	C41—C42	1.544	(5)
O7—C47	1.382	(3)	C46—C47	1.530	(5)
O8—C47	1.396	(4)	C47—C48i	1.492	(6)
C1—C4	1.517	(6)	C48—C47i	1.492	(6)
C2—C4	1.449	(9)	C49—C50	1.375	(6)
C3—C4	1.526	(9)	C49—C62	1.377	(5)
C4—C5	1.561	(6)	C50—C55	1.381	(6)
C5—C14	1.383	(8)	C50—C51	1.531	(5)
C5—C6	1.410	(6)	C51—C52	1.526	(7)
C6—C7	1.388	(5)	C51—C53	1.528	(5)
C7—C8	1.349	(7)	C51—C54	1.537	(7)
C8—C9	1.389	(6)	C55—C56	1.417	(5)
C9—C14	1.393	(6)	C56—C61	1.380	(7)
C9—C10	1.524	(8)	C56—C57	1.519	(8)
C10—C13	1.510	(6)	C57—C58	1.534	(7)
C10—C11	1.516	(7)	C57—C59	1.538	(6)
C10—C12	1.539	(5)	C57—C60	1.549	(5)
C15—C16	1.515	(5)	C61—C62	1.377	(7)
O7—Mn1—N1	109.38	(11)	C31—C18—O2	108.4	(3)
O7—Mn1—O3i	81.40	(8)	C19—C18—O2	127.6	(4)
N1—Mn1—O3i	138.46	(10)	C24—C19—C18	111.9	(4)
O7—Mn1—N2	154.98	(11)	C24—C19—C20	124.4	(3)
N1—Mn1—N2	90.24	(13)	C18—C19—C20	123.7	(4)
O3i—Mn1—N2	73.59	(10)	C21—C20—C23	111.5	(5)
O7—Mn1—C11	95.69	(6)	C21—C20—C22	106.0	(6)
N1—Mn1—C11	102.06	(9)	C23—C20—C22	107.0	(6)
O3i—Mn1—C11	117.03	(8)	C21—C20—C19	110.4	(4)
N2—Mn1—C11	95.12	(9)	C23—C20—C19	113.3	(4)
O7—Mn1—O3	75.73	(7)	C22—C20—C19	108.4	(5)
N1—Mn1—O3	70.17	(10)	C19—C24—C25	126.6	(3)
O3i—Mn1—O3	74.36	(12)	C24—C25—C30	118.3	(4)
N2—Mn1—O3	97.66	(11)	C24—C25—C26	122.6	(3)
C11—Mn1—O3	165.01	(7)	C30—C25—C26	119.1	(4)
O3—Mn2—O7	82.78	(9)	C27—C26—C29	108.7	(4)
O3—Mn2—N4	107.90	(8)	C27—C26—C28	107.9	(4)
O7—Mn2—N4	140.04	(14)	C29—C26—C28	109.4	(5)
O3—Mn2—N3	155.54	(12)	C27—C26—C25	107.6	(5)
O7—Mn2—N3	72.78	(10)	C29—C26—C25	112.2	(4)
N4—Mn2—N3	90.75	(9)	C28—C26—C25	110.8	(4)
O3—Mn2—C12	94.21	(8)	C31—C30—C25	116.9	(4)

O7—Mn2—Cl2	118.45	(7)	C30—C31—C18	122.2	(3)
N4—Mn2—Cl2	99.48	(13)	C30—C31—N2	130.6	(4)
N3—Mn2—Cl2	98.26	(10)	C18—C31—N2	107.3	(4)
C15—N1—C7	103.2	(4)	C33—C32—C45	121.4	(3)
C15—N1—Mn1	118.0	(3)	C33—C32—N3	131.1	(3)
C7—N1—Mn1	138.5	(3)	C45—C32—N3	107.4	(3)
C17—N2—C31	105.4	(3)	C32—C33—C34	117.9	(4)
C17—N2—Mn1	112.8	(2)	C33—C34—C39	117.5	(4)
C31—N2—Mn1	141.5	(3)	C33—C34—C35	121.4	(4)
C46—N3—C32	104.8	(3)	C39—C34—C35	120.9	(3)
C46—N3—Mn2	112.5	(2)	C38—C35—C36	110.8	(6)
C32—N3—Mn2	142.2	(3)	C38—C35—C34	108.1	(4)
C48—N4—C62	105.7	(4)	C36—C35—C34	111.6	(4)
C48—N4—Mn2	118.4	(4)	C38—C35—C37	110.6	(5)
C62—N4—Mn2	135.6	(4)	C36—C35—C37	105.9	(4)
C15—O1—C8	103.4	(3)	C34—C35—C37	109.8	(5)
C17—O2—C18	102.7	(3)	C40—C39—C34	126.5	(3)
C16—O3—Mn2	122.6	(3)	C39—C40—C45	112.4	(3)
C16—O3—Mn1i	116.38	(19)	C39—C40—C41	124.6	(3)
Mn2—O3—Mn1i	105.86	(9)	C45—C40—C41	122.9	(4)
C16—O3—Mn1	110.07	(19)	C40—C41—C43	108.2	(4)
Mn2—O3—Mn1	93.06	(7)	C40—C41—C44	109.4	(4)
Mn1i—O3—Mn1	105.35	(12)	C43—C41—C44	110.7	(4)
C46—O5—C45	102.9	(3)	C40—C41—C42	111.2	(4)
C48—O6—C49	105.4	(3)	C43—C41—C42	108.7	(5)
C47—O7—Mn1	122.59	(17)	C44—C41—C42	108.5	(4)
C47—O7—Mn2	118.4	(3)	C32—C45—C40	124.2	(4)
Mn1—O7—Mn2	103.57	(9)	C32—C45—O5	107.8	(3)
C2—C4—C1	110.6	(7)	C40—C45—O5	128.0	(3)
C2—C4—C3	108.6	(6)	N3—C46—O5	117.0	(3)
C1—C4—C3	106.6	(5)	N3—C46—C47	123.6	(3)
C2—C4—C5	113.8	(5)	O5—C46—C47	119.3	(3)
C1—C4—C5	109.6	(4)	O7—C47—O8	115.1	(3)
C3—C4—C5	107.3	(6)	O7—C47—C48i	108.8	(4)
C14—C5—C6	119.9	(4)	O8—C47—C48i	111.5	(3)
C14—C5—C4	121.4	(5)	O7—C47—C46	106.5	(3)
C6—C5—C4	118.7	(5)	O8—C47—C46	104.4	(3)
C7—C6—C5	115.0	(5)	C48i—C47—C46	110.3	(3)
C8—C7—C6	122.5	(4)	N4—C48—O6	113.7	(5)
C8—C7—N1	108.8	(4)	N4—C48—C47i	125.3	(4)
C6—C7—N1	128.6	(5)	O6—C48—C47i	121.0	(4)
C7—C8—C9	125.5	(4)	C50—C49—C62	125.3	(6)
C7—C8—O1	108.1	(4)	C50—C49—O6	128.0	(5)
C9—C8—O1	126.4	(5)	C62—C49—O6	106.7	(4)

C8—C9—C14	111.4	(5)	C49—C50—C55	112.5	(4)
C8—C9—C10	124.9	(4)	C49—C50—C51	122.6	(6)
C14—C9—C10	123.7	(5)	C55—C50—C51	124.8	(4)
C13—C10—C11	109.4	(6)	C52—C51—C53	110.4	(5)
C13—C10—C9	113.8	(4)	C52—C51—C50	110.0	(3)
C11—C10—C9	107.9	(4)	C53—C51—C50	109.1	(3)
C13—C10—C12	107.9	(4)	C52—C51—C54	107.8	(4)
C11—C10—C12	107.9	(4)	C53—C51—C54	108.4	(4)
C9—C10—C12	109.8	(5)	C50—C51—C54	111.0	(5)
C5—C14—C9	125.7	(5)	C50—C55—C56	125.7	(4)
N1—C15—O1	116.5	(3)	C61—C56—C55	117.5	(6)
N1—C15—C16	124.2	(5)	C61—C56—C57	123.1	(5)
O1—C15—C16	119.3	(4)	C55—C56—C57	119.4	(4)
O3—C16—O4	115.1	(3)	C56—C57—C58	109.0	(5)
O3—C16—C15	108.9	(3)	C56—C57—C59	112.3	(5)
O4—C16—C15	110.9	(5)	C58—C57—C59	108.3	(6)
O3—C16—C17i	106.5	(4)	C56—C57—C60	111.6	(5)
O4—C16—C17i	104.5	(3)	C58—C57—C60	108.2	(5)
C15—C16—C17i	110.7	(3)	C59—C57—C60	107.2	(4)
N2—C17—O2	116.2	(3)	C62—C61—C56	119.1	(5)
N2—C17—C16i	123.2	(3)	C49—C62—C61	120.0	(5)
O2—C17—C16i	120.4	(4)	C49—C62—N4	108.4	(5)
C31—C18—C19	124.0	(4)	C61—C62—N4	131.6	(4)

Codes de la symétrie: (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ .

Annexe 17.  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8\text{L1}_8(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_3\text{-OH})_8\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$



Les distances (Å) et les angles (°) interatomiques pour  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8\text{L1}_8(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_3\text{-OH})_8\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$

Dy1—Cu1	3.3566 (16)	C5—C6	1.414 (14)
Dy1—Cu2	3.2925 (16)	C5—C14	1.375 (15)
Dy1—Cl5	2.838 (3)	C6—C7	1.390 (15)
Dy1—O2	2.398 (6)	C7—C8	1.352 (14)
Dy1—O3	2.398 (7)	C8—C9	1.395 (14)
Dy1—O4	2.377 (6)	C9—C10	1.508 (14)
Dy1—O5	2.413 (6)	C9—C14	1.392 (16)
Dy1—O7	2.430 (6)	C10—C11	1.534 (17)
Dy1—O12	2.416 (7)	C10—C12	1.529 (16)
Dy1—O13	2.883 (3)	C10—C13	1.535 (15)
Dy1—O15	2.415 (7)	C15—C16	1.489 (14)
Dy2—Cu3i	3.3613 (15)	C17—C18	1.484 (15)
Dy2—O4i	2.437 (6)	C19—C20	1.341 (16)
Dy2—O7i	2.382 (6)	C19—C32	1.379 (14)
Dy2—Cu4	3.3847 (15)	C20—C21	1.374 (15)
Dy2—O3	2.431 (6)	C21—C22	1.544 (16)
Dy2—O8	2.316 (7)	C21—C26	1.395 (15)
Dy2—O10	2.367 (6)	C22—C23	1.512 (16)
Dy2—O12	2.397 (7)	C22—C24	1.518 (16)
Dy2—O13	2.3708 (10)	C22—C25	1.535 (16)
Dy2—O14	2.425 (7)	C26—C27	1.397 (16)
Cu1—Cl1	2.260 (3)	C27—C28	1.528 (14)
Cu1—N1	1.955 (8)	C27—C32	1.396 (13)
Cu1—O2	2.017 (7)	C28—C29	1.514 (17)

Cu1—O3	1.922	(6)	C28—C30	1.502	(17)
Cu1—O10	2.457	(7)	C28—C31	1.514	(19)
Cu2—O8i	2.868	(9)	C33—C34i	1.482	(14)
Cu2—C12	2.261	(3)	C35—C36	1.382	(13)
Cu2—C15	2.996	(3)	C35—C48	1.391	(15)
Cu2—N2	1.977	(8)	C36—C37	1.526	(15)
Cu2—O4	1.921	(7)	C36—C41	1.398	(15)
Cu2—O5	2.003	(7)	C37—C38	1.523	(16)
Cu3—O8i	1.971	(8)	C37—C39	1.531	(17)
Cu3—C33i	2.870	(10)	C37—C40	1.526	(16)
Cu3—C13	2.263	(3)	C41—C42	1.406	(15)
Cu3—N3	1.978	(8)	C42—C43	1.538	(14)
Cu3—O5	2.301	(7)	C42—C47	1.394	(14)
Cu3—O7	1.953	(7)	C43—C44	1.515	(15)
Cu4—C14	2.265	(3)	C43—C45	1.532	(15)
Cu4—N4	1.990	(9)	C43—C46	1.525	(16)
Cu4—O2	2.345	(7)	C47—C48	1.400	(15)
Cu4—O10	2.006	(7)	C49—C50	1.467	(15)
Cu4—O12	1.955	(6)	C51—C52	1.386	(17)
Cu4—C49	2.866	(11)	C51—C64	1.388	(16)
Cu4—N5	2.753	(12)	C52—C53	1.395	(16)
N1—C7	1.421	(13)	C53—C54	1.531	(19)
N1—C15	1.268	(14)	C53—C58	1.398	(19)
N2—C18	1.258	(14)	C54—C55	1.532	(19)
N2—C19	1.426	(13)	C54—C56	1.50	(2)
N3—C34	1.311	(14)	C54—C57	1.52	(2)
N3—C48	1.399	(12)	C58—C59	1.388	(19)
N4—C50	1.322	(15)	C59—C60	1.524	(18)
N4—C51	1.397	(13)	C59—C64	1.387	(14)
O1—C8	1.403	(12)	C60—C61	1.512	(19)
O1—C15	1.334	(11)	C60—C62	1.541	(19)
O2—C16	1.444	(11)	C60—C63	1.514	(17)
O5—C17	1.454	(11)	C65—C66	1.50	(2)
O6—C18	1.339	(12)	C65—N5	1.18	(2)
O6—C32	1.387	(12)	C67—C68	1.47	(2)
O8—C33	1.376	(12)	C67—N6	1.19	(2)
O9—C34	1.333	(11)	C74—C73	1.44	(3)
O9—C35	1.386	(12)	C74—C75	1.52	(4)
O10—C49	1.371	(12)	C69—C70	1.39	(3)
O11—C50	1.343	(12)	C69—N7	1.10	(3)
O11—C64	1.399	(14)	C75—N10	1.29	(4)
C1—C4	1.486	(16)	C71—N8	1.10	(3)
C2—C4	1.546	(19)	C71—C72	1.45	(4)
C3—C4	1.542	(15)	C73—N9	1.04	(3)

C4—C5	1.536	(16)		
Cu1—Dy1—Cu2	115.80	(4)	Cu1—N1—C15	113.2 (7)
Cu1—Dy1—Cl5	64.50	(7)	C7—N1—C15	105.3 (8)
Cu2—Dy1—Cl5	57.94	(7)	Cu2—N2—C18	112.1 (7)
Cu1—Dy1—O2	36.45	(17)	Cu2—N2—C19	140.3 (7)
Cu2—Dy1—O2	130.02	(16)	C18—N2—C19	106.8 (8)
Cl5—Dy1—O2	72.74	(17)	Cu3—N3—C34	111.8 (6)
Cu1—Dy1—O3	34.15	(15)	Cu3—N3—C48	143.4 (7)
Cu2—Dy1—O3	106.69	(17)	C34—N3—C48	104.8 (8)
Cl5—Dy1—O3	79.26	(16)	Cu4—N4—C50	110.9 (7)
O2—Dy1—O3	68.7	(2)	Cu4—N4—C51	143.6 (8)
Cu1—Dy1—O4	108.50	(17)	C50—N4—C51	105.4 (9)
Cu2—Dy1—O4	35.13	(16)	C8—O1—C15	103.6 (8)
Cl5—Dy1—O4	77.10	(17)	Cu4—O2—Dy1	100.1 (2)
O2—Dy1—O4	141.8	(2)	Cu4—O2—Cu1	98.0 (3)
O3—Dy1—O4	83.3	(2)	Dy1—O2—Cu1	98.6 (3)
Cu1—Dy1—O5	135.34	(16)	Cu4—O2—C16	111.2 (6)
Cu2—Dy1—O5	37.23	(18)	Dy1—O2—C16	131.1 (5)
Cl5—Dy1—O5	71.66	(18)	Cu1—O2—C16	112.5 (6)
O2—Dy1—O5	121.6	(2)	Dy2—O3—Dy1	100.5 (3)
O3—Dy1—O5	142.6	(2)	Dy2—O3—Cu1	112.3 (3)
Cu1—Dy1—O7	155.63	(15)	Dy1—O3—Cu1	101.4 (3)
Cu2—Dy1—O7	79.71	(16)	Dy2i—O4—Dy1	101.1 (3)
Cl5—Dy1—O7	136.58	(17)	Dy2i—O4—Cu2	120.0 (3)
O2—Dy1—O7	145.1	(2)	Dy1—O4—Cu2	99.5 (3)
O3—Dy1—O7	126.0	(2)	Cu3—O5—Dy1	100.5 (2)
Cu1—Dy1—O12	75.51	(16)	Cu3—O5—Cu2	105.8 (3)
Cu2—Dy1—O12	160.34	(16)	Dy1—O5—Cu2	96.0 (3)
Cl5—Dy1—O12	138.67	(17)	Cu3—O5—C17	110.9 (6)
O2—Dy1—O12	68.9	(2)	Dy1—O5—C17	128.5 (5)
O3—Dy1—O12	73.1	(2)	Cu2—O5—C17	112.5 (6)
Cu1—Dy1—O13	94.03	(14)	C18—O6—C32	104.2 (8)
Cu2—Dy1—O13	96.79	(15)	Dy1—O7—Dy2i	101.2 (3)
Cl5—Dy1—O13	125.3	(3)	Dy1—O7—Cu3	111.1 (3)
O2—Dy1—O13	119.45	(15)	Dy2i—O7—Cu3	101.2 (3)
O3—Dy1—O13	61.6	(2)	Dy2—O8—Cu3i	103.0 (3)
Cu1—Dy1—O15	110.25	(17)	Dy2—O8—Cu2i	93.1 (2)
Cu2—Dy1—O15	109.49	(17)	Cu3i—O8—Cu2i	88.5 (3)
Cl5—Dy1—O15	104.70	(18)	Dy2—O8—C33	139.6 (6)
O2—Dy1—O15	73.8	(2)	Cu3i—O8—C33	117.0 (6)
O3—Dy1—O15	139.2	(2)	Cu2i—O8—C33	93.7 (6)
O4—Dy1—O5	67.9	(2)	C34—O9—C35	104.2 (8)
O4—Dy1—O7	72.7	(2)	Cu1—O10—Dy2	97.5 (2)
O5—Dy1—O7	68.5	(2)	Cu1—O10—Cu4	94.8 (2)

O4—Dy1—O12	127.8	(2)	Dy2—O10—Cu4	101.1	(3)
O5—Dy1—O12	143.7	(2)	Cu1—O10—C49	107.5	(6)
O7—Dy1—O12	84.7	(2)	Dy2—O10—C49	133.5	(6)
O4—Dy1—O13	62.5	(2)	Cu4—O10—C49	114.8	(6)
O5—Dy1—O13	118.78	(15)	C50—O11—C64	104.4	(9)
O7—Dy1—O13	64.4	(2)	Dy1—O12—Dy2	101.0	(3)
O12—Dy1—O13	65.4	(2)	Dy1—O12—Cu4	112.2	(3)
O4—Dy1—O15	137.5	(2)	Dy2—O12—Cu4	101.6	(3)
O5—Dy1—O15	72.5	(2)	Dy2i—O13—Dy2	174.2	(7)
O7—Dy1—O15	79.1	(2)	Dy2i—O13—Dy1	89.54	(8)
O12—Dy1—O15	79.0	(2)	Dy2—O13—Dy1	89.43	(7)
O13—Dy1—O15	130.0	(3)	Dy2i—O13—Dy1i	89.43	(8)
Cu3i—Dy2—O4i	74.49	(16)	Dy2—O13—Dy1i	89.54	(8)
Cu3i—Dy2—O7i	34.75	(16)	Dy1—O13—Dy1i	159.6	(5)
O4i—Dy2—O7i	72.4	(2)	C3—C4—C2	106.5	(10)
Cu3i—Dy2—Cu4	100.56	(4)	C3—C4—C1	109.4	(10)
O4i—Dy2—Cu4	173.07	(16)	C2—C4—C1	110.4	(11)
O7i—Dy2—Cu4	100.71	(16)	C3—C4—C5	110.7	(10)
Cu3i—Dy2—O3	173.01	(17)	C2—C4—C5	108.3	(10)
O4i—Dy2—O3	109.0	(2)	C1—C4—C5	111.6	(10)
O7i—Dy2—O3	139.7	(2)	C4—C5—C6	116.8	(9)
Cu4—Dy2—O3	75.37	(17)	C4—C5—C14	123.5	(10)
Cu3i—Dy2—O8	34.84	(19)	C6—C5—C14	119.7	(10)
O4i—Dy2—O8	74.9	(3)	C5—C6—C7	116.0	(10)
O7i—Dy2—O8	69.1	(2)	N1—C7—C6	131.2	(9)
Cu4—Dy2—O8	103.9	(2)	N1—C7—C8	107.1	(9)
O3—Dy2—O8	151.2	(2)	C6—C7—C8	121.8	(10)
Cu3i—Dy2—O10	108.86	(16)	O1—C8—C7	108.1	(8)
O4i—Dy2—O10	150.4	(2)	O1—C8—C9	127.1	(9)
O7i—Dy2—O10	127.5	(2)	C7—C8—C9	124.7	(10)
Cu4—Dy2—O10	35.56	(17)	C8—C9—C10	123.0	(10)
O3—Dy2—O10	71.2	(2)	C8—C9—C14	112.7	(10)
Cu3i—Dy2—O12	100.56	(17)	C10—C9—C14	124.3	(10)
O4i—Dy2—O12	140.7	(2)	C9—C10—C11	110.1	(9)
O7i—Dy2—O12	81.8	(2)	C9—C10—C12	109.2	(9)
Cu4—Dy2—O12	34.46	(15)	C11—C10—C12	109.2	(10)
O3—Dy2—O12	72.8	(2)	C9—C10—C13	112.1	(10)
Cu3i—Dy2—O13	106.9	(2)	C11—C10—C13	109.1	(10)
O4i—Dy2—O13	70.1	(2)	C12—C10—C13	107.1	(9)
O7i—Dy2—O13	73.8	(3)	C9—C14—C5	125.1	(10)
Cu4—Dy2—O13	107.4	(2)	O1—C15—N1	115.9	(9)
O3—Dy2—O13	69.5	(2)	O1—C15—C16	121.5	(9)
Cu3i—Dy2—O14	110.34	(17)	N1—C15—C16	122.6	(9)
O4i—Dy2—O14	74.9	(2)	C15—C16—O2	105.4	(8)

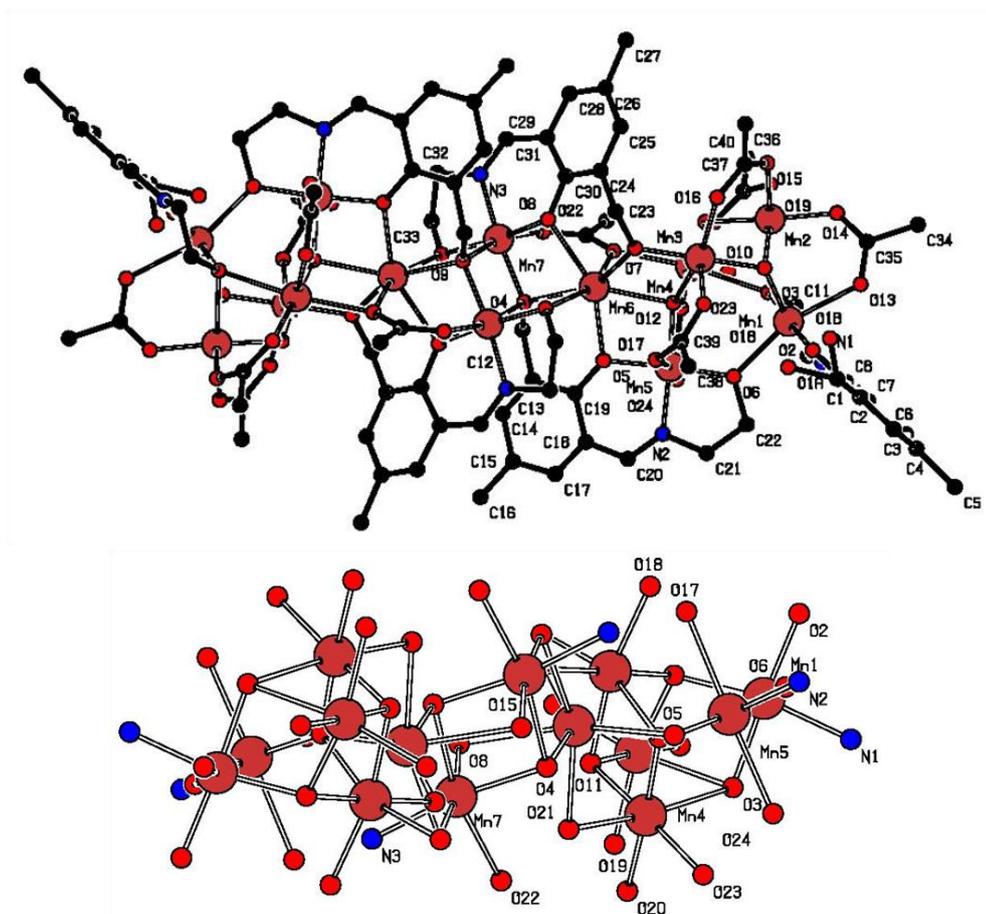
O7i—Dy2—O14	137.8	(2)	O5—C17—C18	105.6	(8)
Cu4—Dy2—O14	111.66	(17)	C17—C18—O6	121.1	(10)
O3—Dy2—O14	76.6	(2)	C17—C18—N2	123.6	(9)
O8—Dy2—O10	91.3	(2)	O6—C18—N2	115.2	(10)
O8—Dy2—O12	122.8	(3)	N2—C19—C20	131.6	(9)
O10—Dy2—O12	68.7	(2)	N2—C19—C32	105.1	(9)
O8—Dy2—O13	134.96	(19)	C20—C19—C32	123.3	(9)
O10—Dy2—O13	132.24	(16)	C19—C20—C21	118.3	(10)
O12—Dy2—O13	74.6	(3)	C20—C21—C22	122.8	(10)
O8—Dy2—O14	77.2	(3)	C20—C21—C26	117.7	(11)
O10—Dy2—O14	76.5	(2)	C22—C21—C26	119.5	(10)
O12—Dy2—O14	139.3	(2)	C21—C22—C23	111.2	(9)
O13—Dy2—O14	118.4	(4)	C21—C22—C24	109.5	(10)
Dy1—Cu1—Cl1	133.56	(9)	C23—C22—C24	109.4	(10)
Dy1—Cu1—N1	123.9	(3)	C21—C22—C25	109.3	(9)
Cl1—Cu1—N1	97.9	(3)	C23—C22—C25	106.8	(11)
Dy1—Cu1—O2	44.94	(17)	C24—C22—C25	110.7	(10)
Cl1—Cu1—O2	174.0	(2)	C21—C26—C27	126.3	(10)
N1—Cu1—O2	81.4	(3)	C26—C27—C28	123.9	(9)
Dy1—Cu1—O3	44.5	(2)	C26—C27—C32	112.0	(9)
Cl1—Cu1—O3	93.8	(2)	C28—C27—C32	124.0	(10)
N1—Cu1—O3	168.1	(3)	C27—C28—C29	111.4	(10)
O2—Cu1—O3	86.8	(3)	C27—C28—C30	108.0	(10)
Dy1—Cu1—O10	88.16	(15)	C29—C28—C30	109.0	(12)
Cl1—Cu1—O10	104.31	(19)	C27—C28—C31	108.7	(9)
N1—Cu1—O10	100.7	(3)	C29—C28—C31	109.0	(12)
O2—Cu1—O10	81.7	(3)	C30—C28—C31	110.7	(13)
O3—Cu1—O10	78.3	(2)	C27—C32—O6	129.0	(9)
Dy1—Cu2—O8i	85.02	(15)	C27—C32—C19	122.3	(10)
Dy1—Cu2—Cl2	134.21	(9)	O6—C32—C19	108.7	(8)
O8i—Cu2—Cl2	101.90	(17)	C34i—C33—O8	107.9	(8)
Dy1—Cu2—Cl5	53.39	(6)	C34i—C33—Cu3i	70.2	(5)
O8i—Cu2—Cl5	138.24	(17)	C33i—C34—O9	123.3	(9)
Cl2—Cu2—Cl5	109.79	(11)	C33i—C34—N3	121.1	(9)
Dy1—Cu2—N2	123.9	(3)	O9—C34—N3	115.6	(9)
O8i—Cu2—N2	103.9	(3)	O9—C35—C36	128.0	(10)
Cl2—Cu2—N2	98.6	(3)	O9—C35—C48	108.2	(8)
Cl5—Cu2—N2	97.6	(3)	C36—C35—C48	123.7	(10)
Dy1—Cu2—O4	45.40	(19)	C35—C36—C37	121.3	(9)
O8i—Cu2—O4	71.2	(2)	C35—C36—C41	114.0	(10)
Cl2—Cu2—O4	93.6	(2)	C37—C36—C41	124.7	(9)
Cl5—Cu2—O4	80.1	(2)	C36—C37—C38	110.0	(9)
N2—Cu2—O4	167.6	(4)	C36—C37—C39	109.5	(9)
Dy1—Cu2—O5	46.80	(18)	C38—C37—C39	110.3	(10)

O8i—Cu2—O5	74.8	(2)	C36—C37—C40	111.4	(10)
Cl2—Cu2—O5	176.6	(2)	C38—C37—C40	109.0	(10)
Cl5—Cu2—O5	73.4	(2)	C39—C37—C40	106.5	(11)
N2—Cu2—O5	81.7	(3)	C36—C41—C42	124.5	(9)
O4—Cu2—O5	86.0	(3)	C41—C42—C43	121.8	(9)
Dy2i—Cu3—O8i	42.2	(2)	C41—C42—C47	119.4	(9)
Dy2i—Cu3—C33i	67.4	(2)	C43—C42—C47	118.7	(9)
O8i—Cu3—C33i	25.3	(3)	C42—C43—C44	112.2	(9)
Dy2i—Cu3—Cl3	135.99	(8)	C42—C43—C45	108.6	(9)
O8i—Cu3—Cl3	167.2	(3)	C44—C43—C45	108.0	(9)
C33i—Cu3—Cl3	150.9	(2)	C42—C43—C46	111.1	(9)
Dy2i—Cu3—N3	124.1	(2)	C44—C43—C46	108.7	(10)
O8i—Cu3—N3	82.0	(3)	C45—C43—C46	108.1	(9)
C33i—Cu3—N3	56.8	(3)	C42—C47—C48	117.2	(10)
Cl3—Cu3—N3	97.1	(3)	C47—C48—N3	131.7	(10)
Dy2i—Cu3—O5	88.89	(17)	C47—C48—C35	121.1	(9)
O8i—Cu3—O5	90.3	(3)	N3—C48—C35	107.2	(9)
C33i—Cu3—O5	93.8	(3)	O10—C49—C50	108.3	(9)
Cl3—Cu3—O5	102.50	(19)	Cu4—C49—C50	70.7	(6)
N3—Cu3—O5	96.1	(3)	C49—C50—O11	123.8	(10)
Dy2i—Cu3—O7	44.03	(19)	C49—C50—N4	121.6	(9)
O8i—Cu3—O7	85.5	(3)	O11—C50—N4	114.5	(10)
C33i—Cu3—O7	110.8	(3)	N4—C51—C52	131.3	(11)
Cl3—Cu3—O7	96.0	(2)	N4—C51—C64	107.5	(10)
N3—Cu3—O7	166.7	(3)	C52—C51—C64	121.2	(10)
O5—Cu3—O7	79.2	(2)	C51—C52—C53	117.0	(12)
Dy2—Cu4—Cl4	137.14	(9)	C52—C53—C54	120.6	(12)
Dy2—Cu4—N4	123.2	(3)	C52—C53—C58	119.3	(12)
Cl4—Cu4—N4	96.5	(3)	C54—C53—C58	120.1	(11)
Dy2—Cu4—O2	88.13	(16)	C53—C54—C55	110.5	(12)
Cl4—Cu4—O2	99.93	(19)	C53—C54—C56	113.2	(11)
N4—Cu4—O2	101.5	(3)	C55—C54—C56	108.1	(15)
Dy2—Cu4—O10	43.32	(17)	C53—C54—C57	108.2	(13)
Cl4—Cu4—O10	175.2	(2)	C55—C54—C57	106.2	(12)
N4—Cu4—O10	81.6	(3)	C56—C54—C57	110.4	(15)
O2—Cu4—O10	84.8	(3)	C53—C58—C59	125.6	(11)
Dy2—Cu4—O12	43.9	(2)	C58—C59—C60	123.9	(10)
Cl4—Cu4—O12	96.4	(2)	C58—C59—C64	112.6	(11)
N4—Cu4—O12	167.0	(3)	C60—C59—C64	123.4	(12)
O2—Cu4—O12	78.0	(3)	C59—C60—C61	108.5	(10)
O10—Cu4—O12	85.4	(3)	C59—C60—C62	109.0	(10)
Dy2—Cu4—C49	66.53	(19)	C61—C60—C62	108.5	(13)
Cl4—Cu4—C49	151.0	(2)	C59—C60—C63	111.4	(12)
N4—Cu4—C49	56.9	(3)	C61—C60—C63	109.6	(11)

O2—Cu4—C49	96.8	(3)	C62—C60—C63	109.8	(11)
O10—Cu4—C49	25.7	(3)	O11—C64—C51	108.1	(9)
Dy2—Cu4—N5	66.4	(3)	O11—C64—C59	127.5	(11)
Cl4—Cu4—N5	97.0	(4)	C51—C64—C59	124.4	(11)
N4—Cu4—N5	95.4	(3)	C66—C65—N5	176.5	(16)
O2—Cu4—N5	154.4	(3)	C65—N5—Cu4	107.1	(12)
O10—Cu4—N5	78.8	(4)	C68—C67—N6	173	(3)
O12—Cu4—C49	110.2	(3)	C70—C69—N7	175	(4)
O12—Cu4—N5	81.1	(3)	C74—C75—N10	172	(5)
C49—Cu4—N5	76.6	(4)	N8—C71—C72	174	(4)
Dy1—Cl5—Cu2	68.66	(7)	C74—C73—N9	169	(4)
Cu1—N1—C7	141.2	(7)			

Codes de la symétrie: (i)  $-x+1, y, -z+3/2$ .

Annexe 18.  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{L}^{\text{sf}})_4(\text{HL}^{\text{sf}})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$



Les distances (Å) et les angles (°) interatomiques pour  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{L}^{\text{sf}})_4(\text{HL}^{\text{sf}})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$

Mn1—O2	1.873 (7)	O6—C22	1.435 (12)
Mn1—O10	1.898 (7)	O7—C23	1.431 (11)
Mn1—O3	1.914 (7)	O8—C30	1.353 (11)
Mn1—N1	1.945 (9)	O9—C33	1.443 (11)
Mn1—O6	2.234 (6)	O9—Mn6i	2.429 (7)
Mn1—O13	2.327 (9)	O13—C35	1.251 (16)
Mn1—Mn2	3.030 (2)	O14—C35	1.206 (15)
Mn2—O11	1.865 (6)	O15—C37	1.256 (15)
Mn2—O14	1.922 (8)	O16—C37	1.283 (14)
Mn2—O10	1.935 (7)	O17—C39	1.245 (12)
Mn2—O19	1.965 (7)	O18—C39	1.277 (11)
Mn2—O15	2.104 (9)	O19—C41	1.261 (13)
Mn2—O3	2.423 (7)	O20—C41	1.222 (12)
Mn2—Mn3	2.818 (2)	O21—C43	1.277 (11)
Mn2—Mn4	3.003 (2)	O22—C43	1.250 (12)
Mn3—O10	1.892 (7)	O23—C45	1.251 (14)

Mn3—O7	1.904	(6)	O24—C45	1.240	(13)
Mn3—O18	1.984	(6)	C1—C2	1.46	(2)
Mn3—O11	2.000	(7)	C2—C3	1.343	(19)
Mn3—O16	2.156	(6)	C2—C8	1.439	(15)
Mn3—O12	2.183	(6)	C3—C4	1.35	(2)
Mn3—Mn4	3.043	(2)	C4—C6	1.41	(2)
Mn4—O12	1.851	(6)	C4—C5	1.58	(2)
Mn4—O11	1.888	(6)	C6—C7	1.448	(17)
Mn4—O23	1.926	(7)	C7—C8	1.388	(17)
Mn4—O20	1.981	(7)	C7—C9	1.443	(18)
Mn4—O21	2.258	(6)	C10—C11	1.468	(16)
Mn4—O3	2.361	(7)	C12—C13	1.502	(12)
Mn5—O12	1.840	(6)	C13—C14	1.378	(12)
Mn5—O6	1.887	(6)	C13—C19	1.393	(13)
Mn5—O5	1.918	(6)	C14—C15	1.415	(14)
Mn5—N2	1.972	(7)	C15—C17	1.400	(13)
Mn5—O24	2.204	(8)	C15—C16	1.500	(13)
Mn5—O17	2.255	(7)	C17—C18	1.370	(13)
Mn5—Mn6	3.187	(2)	C18—C20	1.425	(13)
Mn6—O7	2.083	(6)	C18—C19	1.449	(13)
Mn6—O4	2.195	(6)	C21—C22	1.516	(14)
Mn6—O5	2.244	(6)	C23—C24	1.526	(14)
Mn6—O21	2.302	(7)	C24—C30	1.366	(15)
Mn6—O12	2.377	(6)	C24—C25	1.404	(14)
Mn6—O8	2.354	(6)	C25—C26	1.405	(16)
Mn6—O9i	2.429	(7)	C26—C28	1.370	(16)
Mn6—Mn7	3.205	(2)	C26—C27	1.503	(14)
Mn7—O8	1.878	(6)	C28—C29	1.437	(13)
Mn7—O9	1.870	(6)	C29—C30	1.425	(14)
Mn7—O4	1.967	(6)	C29—C31	1.414	(14)
Mn7—N3	1.981	(8)	C32—C33	1.523	(14)
Mn7—O4i	2.224	(7)	C34—C35	1.544	(17)
Mn7—O22	2.232	(7)	C36—C37	1.529	(16)
Mn7—Mn7i	3.194	(3)	C38—C39	1.501	(15)
N1—C9	1.309	(14)	C40—C41	1.496	(17)
N1—C10	1.487	(14)	C42—C43	1.500	(16)
N2—C20	1.262	(11)	C44—C45	1.51	(2)
N2—C21	1.507	(12)	N1A—C1A1	1.08	(3)
N3—C31	1.276	(12)	C1A1—C1A2	1.43	(4)
N3—C32	1.472	(13)	N2A—C2A1	0.95	(3)
O1A—C1	1.44	(2)	C2A1—C2A2	1.18	(4)
O1B—C1	1.19	(2)	N3A—C3A1	0.98	(3)
O2—C8	1.312	(13)	C3A1—C3A3	1.42	(4)
O3—C11	1.419	(13)	C3A1—C3A2	1.76	(4)

O4—C12	1.442	(11)	N4A—C4A1	1.16	(4)
O4—Mn7i	2.224	(7)	C4A1—C4A2	1.61	(4)
O5—C19	1.336	(10)			
O2—Mn1—O10	96.9	(3)	O8—Mn7—O4	87.1	(3)
O2—Mn1—O3	175.6	(3)	O9—Mn7—O4	98.1	(3)
O10—Mn1—O3	85.7	(3)	O8—Mn7—N3	92.6	(3)
O2—Mn1—N1	92.4	(3)	O9—Mn7—N3	84.2	(3)
O10—Mn1—N1	163.6	(3)	O4—Mn7—N3	169.8	(3)
O3—Mn1—N1	84.2	(3)	O8—Mn7—O4i	86.8	(3)
O2—Mn1—O6	86.1	(3)	O9—Mn7—O4i	83.4	(3)
O10—Mn1—O6	108.3	(3)	O4—Mn7—O4i	80.9	(3)
O3—Mn1—O6	96.4	(3)	N3—Mn7—O4i	109.3	(3)
N1—Mn1—O6	85.7	(3)	O8—Mn7—O22	90.9	(3)
O2—Mn1—O13	84.4	(3)	O9—Mn7—O22	100.1	(3)
O10—Mn1—O13	87.9	(3)	O4—Mn7—O22	86.7	(3)
O3—Mn1—O13	92.2	(3)	N3—Mn7—O22	83.1	(3)
N1—Mn1—O13	79.5	(3)	O4i—Mn7—O22	167.4	(2)
O6—Mn1—O13	162.1	(3)	O8—Mn7—Mn7i	86.0	(2)
O2—Mn1—Mn2	128.0	(2)	O9—Mn7—Mn7i	90.4	(2)
O10—Mn1—Mn2	38.2	(2)	O4—Mn7—Mn7i	43.42	(19)
O3—Mn1—Mn2	53.1	(2)	N3—Mn7—Mn7i	146.8	(3)
N1—Mn1—Mn2	126.4	(3)	O4i—Mn7—Mn7i	37.44	(16)
O6—Mn1—Mn2	124.96	(18)	O22—Mn7—Mn7i	130.06	(18)
O13—Mn1—Mn2	72.6	(2)	O8—Mn7—Mn6	46.67	(19)
O11—Mn2—O14	176.5	(3)	O9—Mn7—Mn6	140.2	(2)
O11—Mn2—O10	84.9	(3)	O4—Mn7—Mn6	42.31	(18)
O14—Mn2—O10	98.6	(3)	N3—Mn7—Mn6	133.9	(2)
O11—Mn2—O19	89.0	(3)	O4i—Mn7—Mn6	91.54	(17)
O14—Mn2—O19	87.7	(3)	O22—Mn7—Mn6	77.98	(17)
O10—Mn2—O19	162.5	(3)	Mn7i—Mn7—Mn6	64.10	(5)
O11—Mn2—O15	91.2	(3)	C9—N1—C10	122.0	(10)
O14—Mn2—O15	88.2	(4)	C9—N1—Mn1	126.9	(8)
O10—Mn2—O15	97.1	(3)	C10—N1—Mn1	111.0	(7)
O19—Mn2—O15	99.4	(3)	C20—N2—C21	123.0	(8)
O11—Mn2—O3	85.4	(3)	C20—N2—Mn5	127.5	(6)
O14—Mn2—O3	95.9	(3)	C21—N2—Mn5	109.5	(6)
O10—Mn2—O3	72.0	(3)	C31—N3—C32	122.3	(8)
O19—Mn2—O3	91.2	(3)	C31—N3—Mn7	124.8	(7)
O15—Mn2—O3	168.8	(3)	C32—N3—Mn7	111.7	(6)
O11—Mn2—Mn3	45.1	(2)	C8—O2—Mn1	128.3	(7)
O14—Mn2—Mn3	138.2	(3)	C11—O3—Mn1	112.3	(6)
O10—Mn2—Mn3	42.0	(2)	C11—O3—Mn4	122.1	(6)
O19—Mn2—Mn3	134.1	(2)	Mn1—O3—Mn4	120.2	(3)
O15—Mn2—Mn3	84.9	(2)	C11—O3—Mn2	128.3	(7)

O3—Mn2—Mn3	85.06	(17)	Mn1—O3—Mn2	87.8	(3)
O11—Mn2—Mn4	37.13	(19)	Mn4—O3—Mn2	77.7	(2)
O14—Mn2—Mn4	143.0	(3)	C12—O4—Mn7	115.7	(5)
O10—Mn2—Mn4	85.48	(19)	C12—O4—Mn6	115.8	(5)
O19—Mn2—Mn4	79.9	(2)	Mn7—O4—Mn6	100.6	(3)
O15—Mn2—Mn4	128.0	(2)	C12—O4—Mn7i	121.7	(5)
O3—Mn2—Mn4	50.20	(16)	Mn7—O4—Mn7i	99.1	(3)
Mn3—Mn2—Mn4	62.93	(5)	Mn6—O4—Mn7i	100.5	(3)
O11—Mn2—Mn1	97.8	(2)	C19—O5—Mn5	125.8	(6)
O14—Mn2—Mn1	85.2	(3)	C19—O5—Mn6	134.5	(6)
O10—Mn2—Mn1	37.3	(2)	Mn5—O5—Mn6	99.6	(3)
O19—Mn2—Mn1	128.2	(2)	C22—O6—Mn5	113.6	(6)
O15—Mn2—Mn1	131.4	(2)	C22—O6—Mn1	120.1	(5)
O3—Mn2—Mn1	39.14	(16)	Mn5—O6—Mn1	124.9	(3)
Mn3—Mn2—Mn1	69.44	(5)	C23—O7—Mn3	125.0	(5)
Mn4—Mn2—Mn1	75.98	(5)	C23—O7—Mn6	121.4	(5)
O10—Mn3—O7	178.7	(3)	Mn3—O7—Mn6	112.3	(3)
O10—Mn3—O18	88.2	(3)	C30—O8—Mn7	128.3	(6)
O7—Mn3—O18	92.9	(3)	C30—O8—Mn6	123.7	(5)
O10—Mn3—O11	82.4	(3)	Mn7—O8—Mn6	97.8	(3)
O7—Mn3—O11	96.4	(3)	C33—O9—Mn7	108.5	(6)
O18—Mn3—O11	167.5	(3)	C33—O9—Mn6i	128.3	(6)
O10—Mn3—O16	89.2	(3)	Mn7—O9—Mn6i	103.6	(3)
O7—Mn3—O16	91.3	(3)	Mn1—O10—Mn3	123.3	(3)
O18—Mn3—O16	97.5	(3)	Mn1—O10—Mn2	104.5	(3)
O11—Mn3—O16	90.7	(3)	Mn3—O10—Mn2	94.8	(3)
O10—Mn3—O12	97.9	(3)	Mn2—O11—Mn4	106.3	(3)
O7—Mn3—O12	81.3	(3)	Mn2—O11—Mn3	93.6	(3)
O18—Mn3—O12	99.6	(2)	Mn4—O11—Mn3	102.9	(3)
O11—Mn3—O12	73.7	(2)	Mn5—O12—Mn4	128.8	(4)
O16—Mn3—O12	161.7	(3)	Mn5—O12—Mn3	124.6	(3)
O10—Mn3—Mn2	43.2	(2)	Mn4—O12—Mn3	97.6	(3)
O7—Mn3—Mn2	135.8	(2)	Mn5—O12—Mn6	97.4	(2)
O18—Mn3—Mn2	131.01	(19)	Mn4—O12—Mn6	108.9	(3)
O11—Mn3—Mn2	41.34	(18)	Mn3—O12—Mn6	93.1	(2)
O16—Mn3—Mn2	79.60	(19)	C35—O13—Mn1	125.6	(8)
O12—Mn3—Mn2	94.01	(17)	C35—O14—Mn2	130.0	(8)
O10—Mn3—Mn4	85.1	(2)	C37—O15—Mn2	122.8	(7)
O7—Mn3—Mn4	93.7	(2)	C37—O16—Mn3	126.4	(7)
O18—Mn3—Mn4	133.90	(19)	C39—O17—Mn5	128.9	(6)
O11—Mn3—Mn4	37.22	(18)	C39—O18—Mn3	127.9	(6)
O16—Mn3—Mn4	127.91	(19)	C41—O19—Mn2	126.7	(7)
O12—Mn3—Mn4	37.09	(16)	C41—O20—Mn4	130.6	(8)
Mn2—Mn3—Mn4	61.50	(5)	C43—O21—Mn4	131.9	(7)

O12—Mn4—O11	84.4	(3)	C43—O21—Mn6	128.4	(6)
O12—Mn4—O23	101.2	(3)	Mn4—O21—Mn6	98.4	(3)
O11—Mn4—O23	173.6	(3)	C43—O22—Mn7	129.9	(7)
O12—Mn4—O20	172.3	(3)	C45—O23—Mn4	134.3	(7)
O11—Mn4—O20	88.4	(3)	C45—O24—Mn5	129.5	(7)
O23—Mn4—O20	85.8	(3)	O1B—C1—O1A	66.8	(14)
O12—Mn4—O21	81.3	(3)	O1B—C1—C2	117.8	(17)
O11—Mn4—O21	94.8	(3)	O1A—C1—C2	124.0	(13)
O23—Mn4—O21	89.1	(3)	C3—C2—C1	118.6	(12)
O20—Mn4—O21	102.0	(3)	C3—C2—C8	121.4	(14)
O12—Mn4—O3	89.9	(3)	C1—C2—C8	120.0	(12)
O11—Mn4—O3	86.7	(3)	C4—C3—C2	123.1	(14)
O23—Mn4—O3	90.3	(3)	C3—C4—C6	119.1	(13)
O20—Mn4—O3	87.0	(3)	C3—C4—C5	119.4	(17)
O21—Mn4—O3	170.9	(2)	C6—C4—C5	121.5	(19)
O12—Mn4—Mn2	95.80	(19)	C4—C6—C7	118.9	(15)
O11—Mn4—Mn2	36.60	(19)	C8—C7—C6	120.1	(12)
O23—Mn4—Mn2	138.6	(2)	C8—C7—C9	123.8	(10)
O20—Mn4—Mn2	76.8	(2)	C6—C7—C9	116.1	(13)
O21—Mn4—Mn2	130.89	(18)	O2—C8—C7	124.7	(10)
O3—Mn4—Mn2	52.05	(18)	O2—C8—C2	118.1	(11)
O12—Mn4—Mn3	45.33	(19)	C7—C8—C2	117.2	(11)
O11—Mn4—Mn3	39.8	(2)	N1—C9—C7	122.8	(11)
O23—Mn4—Mn3	145.0	(2)	N1—C10—C11	106.8	(10)
O20—Mn4—Mn3	127.2	(2)	O3—C11—C10	109.6	(10)
O21—Mn4—Mn3	94.07	(19)	O4—C12—C13	113.9	(7)
O3—Mn4—Mn3	81.22	(17)	C14—C13—C19	120.5	(8)
Mn2—Mn4—Mn3	55.56	(5)	C14—C13—C12	119.7	(8)
O12—Mn5—O6	96.1	(3)	C19—C13—C12	119.4	(8)
O12—Mn5—O5	87.6	(3)	C13—C14—C15	121.8	(9)
O6—Mn5—O5	174.9	(3)	C17—C15—C14	117.3	(8)
O12—Mn5—N2	174.5	(3)	C17—C15—C16	121.6	(9)
O6—Mn5—N2	85.5	(3)	C14—C15—C16	121.0	(9)
O5—Mn5—N2	90.4	(3)	C18—C17—C15	122.7	(9)
O12—Mn5—O24	96.1	(3)	C17—C18—C20	117.7	(9)
O6—Mn5—O24	93.7	(3)	C17—C18—C19	119.0	(9)
O5—Mn5—O24	89.3	(3)	C20—C18—C19	123.3	(8)
N2—Mn5—O24	89.0	(3)	O5—C19—C13	119.8	(8)
O12—Mn5—O17	88.7	(3)	O5—C19—C18	121.4	(8)
O6—Mn5—O17	90.2	(3)	C13—C19—C18	118.7	(8)
O5—Mn5—O17	86.4	(3)	N2—C20—C18	124.5	(9)
N2—Mn5—O17	86.0	(3)	N2—C21—C22	106.5	(8)
O24—Mn5—O17	173.4	(3)	O6—C22—C21	108.9	(8)
O12—Mn5—Mn6	47.7	(2)	O7—C23—C24	111.5	(8)

O6—Mn5—Mn6	138.0	(2)	C30—C24—C25	119.7	(10)
O5—Mn5—Mn6	43.97	(18)	C30—C24—C23	120.1	(9)
N2—Mn5—Mn6	128.5	(2)	C25—C24—C23	120.1	(10)
O24—Mn5—Mn6	108.6	(2)	C26—C25—C24	121.3	(10)
O17—Mn5—Mn6	71.5	(2)	C25—C26—C28	118.4	(9)
O7—Mn6—O4	147.5	(2)	C25—C26—C27	123.4	(11)
O7—Mn6—O5	129.0	(2)	C28—C26—C27	118.1	(11)
O4—Mn6—O5	79.2	(2)	C26—C28—C29	122.1	(10)
O7—Mn6—O21	99.4	(3)	C30—C29—C28	116.8	(9)
O4—Mn6—O21	90.4	(2)	C30—C29—C31	124.8	(9)
O5—Mn6—O21	98.1	(2)	C28—C29—C31	118.3	(9)
O7—Mn6—O12	73.3	(2)	O8—C30—C24	116.8	(9)
O4—Mn6—O12	138.8	(2)	O8—C30—C29	121.8	(9)
O5—Mn6—O12	68.5	(2)	C24—C30—C29	121.2	(9)
O21—Mn6—O12	70.3	(2)	N3—C31—C29	125.2	(9)
O7—Mn6—O8	80.2	(2)	N3—C32—C33	105.7	(8)
O4—Mn6—O8	71.2	(2)	O9—C33—C32	107.6	(8)
O5—Mn6—O8	150.3	(2)	O14—C35—O13	126.4	(12)
O21—Mn6—O8	79.6	(2)	O14—C35—C34	117.4	(13)
O12—Mn6—O8	135.3	(2)	O13—C35—C34	116.2	(13)
O7—Mn6—O9i	88.5	(2)	O15—C37—O16	125.4	(10)
O4—Mn6—O9i	72.4	(2)	O15—C37—C36	121.3	(11)
O5—Mn6—O9i	93.2	(2)	O16—C37—C36	113.3	(12)
O21—Mn6—O9i	157.2	(2)	O18—C39—O17	125.4	(10)
O12—Mn6—O9i	132.5	(2)	O18—C39—C38	114.3	(9)
O8—Mn6—O9i	80.7	(2)	O17—C39—C38	120.1	(9)
O7—Mn6—Mn5	95.28	(17)	O20—C41—O19	125.5	(11)
O4—Mn6—Mn5	115.28	(17)	O20—C41—C40	117.7	(11)
O5—Mn6—Mn5	36.40	(16)	O19—C41—C40	116.7	(10)
O21—Mn6—Mn5	92.47	(16)	O22—C43—O21	124.2	(10)
O12—Mn6—Mn5	34.93	(15)	O22—C43—C42	117.0	(9)
O8—Mn6—Mn5	170.06	(16)	O21—C43—C42	118.8	(9)
O9i—Mn6—Mn5	108.15	(15)	O24—C45—O23	125.8	(11)
O7—Mn6—Mn7	115.67	(18)	O24—C45—C44	117.6	(12)
O4—Mn6—Mn7	37.10	(16)	O23—C45—C44	116.4	(12)
O5—Mn6—Mn7	114.94	(16)	N1A—C1A1—C1A2	177	(3)
O21—Mn6—Mn7	76.16	(16)	N2A—C2A1—C2A2	164	(4)
O12—Mn6—Mn7	146.34	(17)	N3A—C3A1—C3A3	156	(3)
O8—Mn6—Mn7	35.48	(15)	N3A—C3A1—C3A2	144	(3)
O9i—Mn6—Mn7	81.15	(15)	C3A3—C3A1—C3A2	59	(2)
Mn5—Mn6—Mn7	148.20	(6)	N4A—C4A1—C4A2	157	(3)
O8—Mn7—O9	168.1	(3)			

Codes de la symétrie: (i)  $-x+3/2$ ,  $-y+1/2$ ,  $-z+1/2$ .



---

## Molecular Magnets based on polymetallic clusters

### *Synthesis, crystal structures and magnetic properties*

---

The Single-Molecule Magnets (SMMs) are polymetallic complexes containing unpaired electrons that have the remarkable property to behave individually as magnets. Synthesized according to the methods of coordination chemistry they have become the subject of intense multidisciplinary research at the interface of chemistry and physics. In this context our thesis was focused on the synthesis of several series of new polynuclear complexes and their characterization by X-ray diffraction and magnetic measurements. The obtained results are discussed in this manuscript.

The first chapter presents the theoretical approach and scientific advances in the field of molecular magnets.

The second chapter describes the coordination compounds obtained using the oxime-based ligands: two homonuclear complexes,  $[\text{Mn}_3]_n$  and  $[\text{Mn}_6]$ , and two heteronuclear series,  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  and  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Tb, Y}$ ). According to the magnetic studies  $[\text{Mn}_3]_n$ ,  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]$  and  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  behave as SMM.

The third chapter is related to a tetranuclear  $[\text{Mn}_4]$  cluster and a series of dodecanuclear benzoxazoles-based complexes  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd, Y}$ ). The magnetic measurements made on  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  showed the characteristic behavior of a SMM.

The final chapter presents a valence-mixed  $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III}}$   $[\text{Mn}_{14}]$  complex with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions between manganese ions obtained using a Schiff base ligand.

To conclude the main obtained results will be discussed and some perspectives opened by our work will be proposed.

**Keywords:** coordination chemistry, molecular magnetism, polynuclear complexes, molecular magnets, heterometallic complexes, benzoxazoles, oximes, lanthanides, transition metals



---

# Молекулярные магниты на основе полиметаллических кластеров

## *Синтез, кристаллические структуры и магнитные свойства*

---

Мономолекулярные Магниты (Single-Molecule Magnets – SMMs, англ.) представляют собой полиметаллические комплексы, содержащие неспаренные электроны, которые обладают уникальной способностью проявлять себя в качестве индивидуальных магнитов. Синтезированные в соответствии с современными методами координационной химии, мономолекулярные магниты стали предметом интенсивного исследования в области химии и физики. Данная диссертация была направлена на синтез новых полиядерных кластеров переходных и редкоземельных металлов, обладающих свойствами мономолекулярных магнитов, а также изучение их кристаллических структур и магнитных свойств. Полученные результаты представлены в данной диссертации.

В первой главе описаны теоретический и практический подход, а также некоторые научные достижения в области молекулярных магнитов.

Вторая глава направлена на синтез и изучение координационных соединений на основе оксимов: два гомоядерных комплекса :  $[\text{Mn}_3]$ ,  $[\text{Mn}_6]$  и две гетероядерные серии :  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]$  и  $[\text{Ln}_3\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ). Согласно магнитным исследованиям,  $[\text{Mn}_3]_n$ ,  $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]$  и  $[\text{Dy}_3\text{Cu}_8]$  проявляют свойства SMM.

В третьей главе представлены четырехъядерный кластер  $[\text{Mn}_4]$  и серия гетерометаллических двенадцатиядерных комплексов  $[\text{Ln}_4\text{Cu}_8]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Y}$ ), синтезированных на основе бензоксазолов. Исследование магнитных свойств комплекса  $[\text{Dy}_4\text{Cu}_8]$  показало, что данное соединение относится к классу SMM.

Заключительная глава отражает синтез и исследование комплекса смешанной валентности  $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III}}$   $[\text{Mn}_{14}]$ , полученного на основе Шиффового основания.

Все основные полученные результаты, а также некоторые перспективы, будут предложены в заключении данной диссертации.

**Ключевые слова:** координационная химия, молекулярный магнетизм, полиядерные комплексы, молекулярные магниты, гетерометаллические комплексы, бензоксазолы, оксимы, лантаниды, переходные металлы

