



HAL
open science

Elaboration de complexes d'ions 4f à partir de ligands β -dicétone : étude des propriétés de molécule-aimant et de luminescence

Djamila Guettas

► **To cite this version:**

Djamila Guettas. Elaboration de complexes d'ions 4f à partir de ligands β -dicétone : étude des propriétés de molécule-aimant et de luminescence. Chimie de coordination. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1169 . tel-01729588

HAL Id: tel-01729588

<https://theses.hal.science/tel-01729588>

Submitted on 12 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2017LYSE1169

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de
L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon ED206
Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue le 28 /09/2017, par :

Djamila Guettas

Elaboration de complexes d'ions $4f$ à partir de ligands β -dicétone : Étude des propriétés de molécule-aimant et de luminescence

Devant le jury composé de :

Bernot Kevin, Maitre de conférences HDR, ISC Rennes	Rapporteur
Marvaud Valérie, Directrice de Recherche, Université UPMC Paris	Rapporteur
Daniele Stéphane, Professeur, Université de Lyon	Examineur
Mathonière Corine, Professeur, Université de Bordeaux	Examinatrice
Duboc Carole, Directrice de Recherche, Université de Grenoble	Examinatrice
Pilet Guillaume, Maitre de conférences HDR, Université de Lyon	Directeur de thèse
Fateeva Alexandra, Maitre de conférences, Université de Lyon	Co-directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

«Tout obstacle renforce la determination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas»

Leonard De Vinci

« Dans la vie, rien n'est à craindre tout est comprendre »

Marie Curie

Remerciements

Presque trois ans se sont écoulés.....

La difficulté est de réaliser que c'est déjà fini. Faire de la recherche était un grand souhait qui a fini par se concrétiser. Comme on débute un conte, tout a commencé à Alger, en 2^{ème} année de Licence lorsque j'ai assisté à une conférence d'un professeur de l'université de Berlin il nous a tenu en haleine pendant 2 heures relatant son domaine de recherche et sa carrière en tant qu'enseignant-chercheur. J'ai retenu de cette séance : la simplicité, la générosité, la passion de ce professeur et l'importance de la recherche. Cette présentation m'a ouvert les yeux vers des nouveaux horizons : j'aspire pour le métier de chercheur. Pour ce faire j'ai appris que le doctorat était quasi-indispensable. A partir de là, j'ai commencé mon master à Alger et j'ai vite réalisé que les parcours professionnels étaient plus importants que ceux en recherche. Pour tenter d'aboutir à mon projet, il était nécessaire de partir à l'étranger. La France n'était pas bien loin.....Par contre la nouvelle aventure était bien loin de ma vie d'avant. Après un Master recherche, je suis enfin arrivée à l'Université Claude Bernard Lyon I pour m'inscrire à cette fameuse thèse de doctorat : mon aspiration devenait réalité.

Bien sûr, toute cette épopée a été marquée par de nombreuses personnes. En particuliers, les personnes qui, pendant ces trois dernières années, m'ont permis de réaliser ce travail de thèse.

Je souhaite tout d'abord adresser mes remerciements les plus sincères à Kevin Bernot et Valérie Marvaud, pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse, ainsi qu'à Corine Mathonière, Stéphane Daniele, et Carole Duboc d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Je suis reconnaissante à Guillaume Pilet pour m'avoir choisi parmi l'ensemble des candidats potentiels. Je le remercie également d'avoir cru en moi, de m'avoir soutenu et fait confiance durant ces trois années de thèse. Vous avez toujours fait de votre mieux afin que je puisse travailler dans des bonnes conditions, vous avez été gentil, agréable et attentionné, je n'oublierai jamais tous ces moments passés avec vous, merci pour tous.

Je souhaiterais remercier aussi Dominique Luneau de m'avoir accueilli dans son équipe. Merci aussi à Alexandra Fateeva pour ces conseils constructifs.

Un grand merci à Christian Reber de m'avoir accueilli dans son laboratoire à Montréal, merci aussi à sa doctorante Stéphanie Poirier pour son agréable accueil et toute son aide dans les mesures spectroscopiques.

J'aimerais également remercier Patricia Combier pour tout le travail administratif qu'elle a fait pour moi, cherchant toujours des solutions dans les meilleurs délais.

Merci à toi Paolo Larini pour ta bonne humeur, pour ton soutien et pour toute ton aide notamment en première année, j'ai apprécié nos discussions au tour de ces petites molécules organiques.

Un grand merci à Jean Bernard Tommasino cette personne représente la joie, la bonne humeur, la bienveillance dans l'équipe : tu as joué un rôle très important dans les bons comme dans les mauvais moments, et pour cela je te remercie infiniment mon cher JB, tu seras à jamais dans mon cœur.

Je remercie également tous les membres du LMI avec qui j'ai passé de bons moments : Yannick Tauran, Cédric Desroches, Laurence Bois, Catherine Journet, Mathieu Maillard. Les deux Laura, Nelly et Victor, la petite dernière Constance et tous les autres....

Je tiens à adresser ma plus profonde gratitude à Olivier Maury, pour son soutien, pour sa présence, son aide et ces précieux conseils. Il a joué un rôle important dans cette thèse et pour cela je lui serais toujours reconnaissante. Egalement, il y'a un an, j'ai eu la chance de rencontrer Olivier Cador, je le remercie grandement pour ces conseils et ces idées qui ont embelli et enrichi ce travail. Toujours disponible, je le remercie pour sa générosité, pour nos nombreux coups de téléphone, et pour sa patience pour les réponses apportées à mes questions, et cela, toujours de façon agréable et avec beaucoup d'humour. Je souhaiterai remercie Boris Le Guennic pour tous les calculs qu'il a réalisés sur mes complexes, je le remercie aussi pour ces conseils et sa bienveillance. Je tiens aussi à remercie François Riobé, pour son travail, sa gentillesse et sa patience. Et merci à Guglielmo Fernandez Garcia et Vincent Montigaud pour tous les calculs qu'ils ont réalisés sur nos différents complexes.

J'ai aussi rencontré durant ces trois ans de thèse, des collègues, mes collègues du grand bureau des doctorants qui se reconnaîtront ici. Nous avons ensemble partagé de bons moments, des moments souvent nécessaires, je vous remercie pour votre soutien, pour la bonne ambiance, et surtout, de m'avoir supporté avec mes blagues et mes humeurs. Je souhaiterai particulièrement remercier Brian, collègue et ami pour sa gentillesse. Et Fred, la première chose que je retiens de toi est ta générosité, ta sympathie et tes blagues. Ton aide fut très précieuse notamment dans la rédaction de ce manuscrit, merci à toi.

Evidemment, je ne peux pas oublier Gilles Lemerrier, Je ne pourrai jamais vous remercier assez pour tous ce que vous avez fait pour moi. Depuis le Master, vous avez cru en moi, vous m'avez soutenu, vous m'avez appris beaucoup en chimie. Votre présence fut essentielle lors de mon aventure en France au-delà de votre imagination. Vous êtes la plus belle personne que j'ai connue ici : je respecte le scientifique et l'humain en vous. Toute votre gentillesse et générosité, tous ces moments, resteront gravées à jamais dans ma mémoire.

Pour finir, je remercie mes parents et ma petite famille. Papa, maman merci d'avoir cru en moi, merci d'avoir toujours été là, vous êtes unique et exceptionnel. Tous les mots ne suffissent pas pour vous exprimer ma gratitude et la chance que j'ai de vous avoir. Je vous dois tout, cette thèse est un peu la vôtre.

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés entre les mois d'octobre 2015 et mai 2017 dans le cadre d'un doctorat dans l'équipe de Chimie Inorganique Moléculaire et Précurseurs du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) sous la direction du Dr. Guillaume Pilet.

L'ensemble des travaux traite la chimie de coordination des ions lanthanides avec les ligands de type β -dicétone et l'étude de leur propriétés spectroscopiques et magnétiques.

L'analyse des propriétés de luminescence ont été réalisées à l'Université de Montréal dans l'équipe de Christian Reber, et à l'École Normal Supérieur (ENS) de Lyon dans l'équipe d'Olivier Maury avec l'aide de François Riobé. Des calculs théoriques et quelques mesures magnétiques ont été effectuées en collaboration avec Boris LeGuennic, Fernandez Garcia Guglielmo, Vincent Montigaud et Olivier Cador de l'Université de Rennes 1.

Le manuscrit se décompose en cinq chapitres distincts. Les schémas, figures et tableaux sont numérotés de manière continue. Les annexes et la notation des références bibliographiques est propre à chaque chapitre, et regroupées à la fin de chacun d'eux. La numérotation des molécules est indépendante dans chaque chapitre. La description du matériel utilisé est détaillée à la fin du manuscrit.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Eléments de magnétisme, de magnétisme moléculaire et de spectroscopie	
I.1. Introduction : La chimie de coordination (magnétisme et luminescence).....	5
I.2. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques	5
I.2.1. Origine du magnétisme	5
I.2.2. Grandeurs caractéristiques	7
I.2.2.1. Susceptibilité magnétique	7
I.2.2.1.1. Susceptibilité diamagnétique.....	8
I.2.2.1.2. Susceptibilité paramagnétique	8
I.2.3. Les différents comportements magnétiques de la matière	9
I.3. Les molécules-aimants : SMMs.....	11
I.3.1. Généralités	11
I.3.2. Approche théorique de la molécule-aimant	12
I.3.2.1. Comportement en champ nul.....	13
I.3.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ externe.....	14
I.3.2.3. Relaxation de l'aimantation.....	15
I.3.2.4. Détermination du temps de relaxation	16
I.3.2.5. L'effet tunnel magnétique quantique	18
I.3.2.6. Les différents régimes de relaxation.....	19
I.4. Les ions lanthanides.....	19
I.4.1. Considérations générales sur les lanthanides.....	19
I.4.2. Propriétés électroniques des lanthanides	20
I.4.3. Spectroscopie électronique des ions lanthanides trivalents	21
I.4.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanides trivalents.....	24
I.4.5. Propriétés spectroscopiques des ions lanthanides trivalents.....	27
I.4.5.1. Processus de désactivation non radiative	29
I.4.5.2. Effet d'antenne	30
I.5. Les molécules-aimants à base d'ions lanthanide trivalents	30

I.5.1. Exemple de complexes de lanthanides molécules-aimants	31
I.6. Motivations et stratégies du travail	39
I.7. Références bibliographiques.....	41

Chapitre II : Synthèse des ligands à motif β -dicétone

II.1. Introduction	46
II.1.1. Généralités sur les ligands de type β -dicétone	47
II.2. Synthèse des ligands β -dicétones	48
II.2.1. Ligands mon(β -dicétone)	57
II.2.1.1. Ligands mono(β -dicétone) avec des motifs à effet d'antenne	49
II.2.1.2. Ligands mon(β -dicétone) contenant des chromophores « push-pull ».....	49
II.2.2. Ligands multi(β -dicétone)	50
II.2.2.1. Ligands bis(β -dicétone)	50
II.2.2.2. Ligands tris(β -dicétone).....	51
II.2.3. Les métallo-ligands	51
II.2.3.1. Complexe d'Iridium mono(β -dicétone)	51
II.2.3.2. Complexe de Nickel tétra(β -dicétone)	52
II.2.4. Ligands post-fonctionnalisables	52
II.3. Synthèse des complexes de lanthanides β -dicétones (<i>stratégies et résultats</i>)	53
II.4. Partie expérimentale.....	56
II.5. Références bibliographiques.....	67

Chapitre III : Synthèse et caractérisation d'une série de complexes multinucléaires à base d'ions lanthanide « contrôle de nuclearité »

III.1. Introduction	71
III.2. Les complexes nonanucléaires.....	72
III.2.1. Complexes nonanucléaires homonucléaires.....	73
III.2.1.1. Synthèse	73
III.2.1.2. Description structurale.....	73
III.2.1.3. Caractérisations magnétiques	74
III.2.2. Complexes nonanucléaires hétéronucléaires	77
III.2.2.1. Complexe nonanucléaires d'yttrium(III) dopé avec du dysprosium(III)	77
III.2.2.1.1. Synthèse	77

III.2.2.1.2. Description structurale.....	77
III.2.2.1.3. Caractérisations magnétiques.....	77
III.2.2.2. Complexe nonanucléaires d'euporium(III) dopé avec du terbium(III).....	79
III.2.2.2.1. Synthèse	79
III.2.2.2.2. Description structurale.....	79
III.2.2.2.3. Caractérisations photophysiques.....	81
III.3. Les complexes tétranucléaires.....	86
III.3.1. Synthèse.....	87
III.3.2. Description structurale.....	87
III.3.3. Etudes des propriétés magnétiques et spectroscopiques.....	89
III.4. Les complexes dinucléaires.....	90
III.4.1. Synthèse.....	91
III.4.2. Description structurale.....	91
III.4.3. Caractérisations magnétiques	93
III.4.4. Caractérisations photophysiques	98
III.5. Conclusion.....	101
III.6. Partie expérimentale.....	106
III.7. Annexes.....	108
III.8. Références bibliographiques.....	116
 Chapitre IV : Synthèse et caractérisation d'une série de complexes mono-nucléaires de lanthanide « contrôle de l'environnement de coordination »	
IV.1. Introduction.....	118
IV.2. Synthèse	119
IV.3. Description structurale	120
IV.3.1. Complexe $[Dy(L_N)_1]$	120
IV.3.2. Complexe $[Dy(L_N)_2]$	121
IV.3.3. Complexe $[Dy(L_N)_3]$	123
IV.3.4. Complexe $\{Dy(L_N)_3\}_n$	125
IV.4. Caractérisations magnétiques	127
IV.5 Conclusion	139
IV.6. Partie expérimentale	142

IV.7. Annexes	143
IV.8. Références bibliographiques	149
Chapitre V : Synthèse et caractérisation de complexes multinucléaires de lanthanides présentant un état fondamental non magnétique	
V.1. Introduction.....	151
V.2 Complexes trinucéaires de dysprosium(III)	154
V.2.1 Synthèses	156
V.2.2 Description structurale	156
V.2.3.1 Complexe $[Dy_3]_1$	156
V.2.3.2 Complexe $[Dy_3]_2$	158
V.2.3.3 Complexe $[Dy_3]_3$	159
V.2.3. Caractérisations magnétiques.....	161
V.3.3.1 Complexe $[Dy_3]_1$	161
V.3.3.2 Complexe $[Dy_3]_2$	164
V.3.3.3 Complexe $[Dy_3]_3$	166
V.4. Discussion de l'impact des structures des complexes $[Dy_3]$ sur les propriétés magnétiques.....	167
V.4 Complexe tétranucléaire de dysprosium(III).....	170
V.4.1 Synthèses	171
V.4.2 Description structurale.....	171
V.4.3 Caractérisations magnétiques.....	173
V.5. Conclusion	176
V.6. Partie expérimentale	179
V.7. Annexes	180
V.8. Références bibliographiques	188
Conclusion générale et perspectives	
Conclusion générale	191
Perspectives.....	195
Description de l'appareillage.....	200

Introduction générale

L'interaction entre cations métalliques et ligands est à l'origine de la chimie de coordination et peut engendrer de considérables propriétés pouvant être tout à fait originales telles le magnétisme, la luminescence, et la réactivité... Ces nombreuses caractéristiques laissent envisager un grand nombre d'applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie à la frontière avec d'autres sciences telles que la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique, ... Les fonctionnalités au sein de ces complexes sont apportées par le ligand ainsi que par l'ion métallique. Leur choix par le chimiste lors de la synthèse est donc crucial dans la sélection des propriétés visées.

Depuis la découverte du bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,¹ les métaux de transition ont connu et continuent d'avoir un grand succès dans la formation de complexes de coordination avec diverses applications (imagerie médicale, stockage d'information, catalyse...²⁻⁵). Ces dernières années ont également été marquées par le développement de complexes à base d'ions lanthanides qui prennent de plus en plus de place grâce à leurs fascinantes propriétés,⁶ offrant des utilisations aussi larges que celles des métaux de transition. Et pourtant, les lanthanides ont été longtemps déconsidérés. En effet, les premières études sur les propriétés magnétiques et électroniques des composés contenant des ions lanthanides remontent au début du vingtième siècle.⁷ Cependant, une enquête détaillée sur ces systèmes n'a débuté qu'au cours des années 50 et a permis de déterminer le cadre théorique approprié pour l'analyse de leurs propriétés.⁸⁻¹¹ Ainsi, la plupart des études reportées dans la littérature ancienne, qui impliquaient la spectroscopie optique, le magnétisme ou la résonance paramagnétique électronique (RPE), se cantonnaient à des systèmes inorganiques dans lesquels les ions lanthanides occupaient des sites de haute symétrie et où des ions paramagnétiques étaient utilisés pour doper des réseaux cristallins diamagnétiques.^{12,13} Les résultats étaient d'un intérêt modeste pour les chimistes inorganiciens qui ont continué longtemps d'ignorer les éléments des terres rares ou plutôt qui les considéraient comme d'un intérêt mineur comme l'illustre une publication de 1970 : « *Le lanthane n'a qu'un seul important état d'oxydation en solution aqueuse, l'état 3+. À quelques exceptions près, cela raconte toute l'histoire ennuyeuse des 14 autres lanthanides* ». ¹⁴

Cependant, l'expansion rapide et importante de la chimie de coordination et la chimie organométallique dans les années 80 a poussé les scientifiques à explorer d'avantage les éléments 4f, et ce n'est qu'à cette période-là que des revues plus spécialisées apparaissaient dans la littérature.¹⁵⁻¹⁷ Néanmoins, la réticence des chimistes à considérer les éléments des terres rares comme aussi intéressants que les éléments de transition a perduré au moins jusqu'au début des années 90, période où la disponibilité de puissantes techniques théoriques et expérimentales a permis une connaissance approfondie de ces systèmes. Par la suite, grâce à la découverte et l'étude de leurs propriétés remarquables, les cations lanthanides ont été mis en avant pour leur utilisation dans des applications de haute technologie. Ces éléments ont été dès lors utilisés dans des applications stratégiques telles que les lunettes optiques et les lasers, les télécommunications, l'éclairage et les écrans, les matériaux magnétiques, les disques durs,

les encres de sécurité et les labels de contrefaçon, la catalyse, les biosciences et la médecine, pour ne citer que quelques exemples.¹⁸ Bien que ces ions aient longtemps été considérés comme des acteurs mineurs dans la chimie de synthèse de complexes, ils ont désormais gagné leur place. En effet, les chimistes de coordination les insèrent aujourd'hui dans des molécules et des matériaux fonctionnels et polyfonctionnels élaborés.

Ces progrès font de la chimie de coordination des éléments 4f un champ de recherche mature et attrayant avec des perspectives presque illimitées. Désormais, la quête de nouveaux matériaux dans le but d'améliorer le caractère apporté par les éléments 4f ne cesse de s'intensifier. Dans ce cadre la compréhension précise de la relation structure cristalline-propriétés physique prend une importante place pour toujours améliorer les complexes élaborés. Par conséquent, il est toujours nécessaire de concevoir de nouvelles structures pour élargir la base de données disponible et ainsi améliorer les connaissances pour ensuite promouvoir les applications.

Le présent travail s'inscrit dans cette thématique en élaborant plusieurs complexes d'ions 4f tout en contrôlant finement leur nucléarités ou l'environnement des ions métalliques afin d'apporter plus d'informations sur la relation structure-propriétés. En effet, au cours de cette thèse, différents systèmes nucléaires originaux ont été élaborés et nous nous sommes particulièrement intéressés à la description et la compréhension des propriétés magnétiques et de luminescence en nous appuyant sur la structure cristalline de chacun d'entre eux. Les entités moléculaires ont été construites avec des ligands de type β -dicétone pouvant être fonctionnalisés en fonction de la propriété recherchée en continuité avec les travaux réalisés par l'équipe de recherche « *Chimie Inorganique Moléculaire et Précurseurs* » (responsables : Dr. Béragère Toury et Pr. Dominique Luneau) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Le plan du manuscrit se compose de cinq chapitres. Le chapitre I présente les fondamentaux des propriétés étudiées au cours de ce travail notamment le magnétisme de façon générale et détaille plus particulièrement le comportement des molécules-aimants à base d'ions lanthanides. Ont été aussi abordées au cours de ce premier chapitre les caractéristiques spectroscopiques des éléments 4f pour ensuite finir sur les motivations et la stratégie adoptée pour mener ce travail de recherche. Le chapitre II, quant à lui, a été consacré à la description et à la synthèse des ligands de type β -dicétone avec différentes fonctionnalisations constituant ainsi une large bibliothèque de molécules diketonates pouvant servir à la synthèse de complexes de coordination à partir d'éléments lanthanides. Dans cette partie la chimie organique employée pour former ces dernières a été détaillée pour tous les ligands, suivi de la stratégie employée pour former les complexes de lanthanide correspondants dans différentes nucléarités. Dans le chapitre III, des complexes polynucléaires sont présentés formés avec la plus simple des β -dicétones dans des conditions de synthèse similaires en jouant uniquement sur les nombres d'équivalents de base. La série met en évidence qu'il est possible de contrôler finement la nucléarité

finales des édifices moléculaires en jouant sur quelques paramètres lors de la synthèse. En effet, la série est composée de complexes dinucléaire, tétranucléaire et nonanucléaires. Leurs propriétés magnétiques et spectroscopiques ont aussi été étudiées pour essayer de les corréler à la nucléarité du complexe et donc à l'impact que peut avoir le nombre de centres métalliques au sein d'une architecture moléculaire sur les propriétés physiques des complexes. Le chapitre IV présente la synthèse et caractérisations magnétiques cette fois d'une série de quatre entités mononucléaires. Ces complexes à base d'ions lanthanides et construits à partir de β -dicétone ont été élaborés en variant le temps de réaction, la température de réaction ou la pression du milieu réactionnel. Le nombre de ligands constituant les complexes varie tout au long de la série, offrant ainsi des environnements de coordinations différents pour les centres $4f$. L'objectif de cette étude fut de mettre en avant le contrôle fin qu'il était possible de réaliser quant aux nombre de ligands coordonnant le centre métallique et ainsi étudier l'impact de ces différences sur le comportement de molécule-aimant des complexes de la série. Dans le chapitre V, le savoir-faire acquis du contrôle de nucléarité et de l'environnement des ions $4f$ illustrés dans les précédentes études a été mis à profit pour élaborer des complexes d'une nucléarité et d'une propriété magnétique choisie (l'arrangement toroïdal à l'état fondamental). Ce caractère fut une des importantes contributions des systèmes de lanthanide multinucléaires dans le domaine du magnétisme. Enfin le manuscrit de ce travail de thèse se finira sur une conclusion qui sera l'occasion de faire un bilan de ce travail, en rappelant les faits importants des différentes étapes de cette étude, et de discuter des perspectives ouvertes de ce travail de doctorat.

Références bibliographiques

- (1) Anonyme. *Misc. Berolinensa Incrementium Scientarium (Berlin)* **1710**, 377.
- (2) Wolfgang A. Herrmann, D. A., Ch Zybill, J. Okuda *Transition Metal Coordination Chemistry* 1992; Vol. 160
- (3) Deborah Zamble, M. R.-Ž., Henryk Kozłowski *The Biological Chemistry of Nickel*, 2017.
- (4) Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Verdaguer, M.; Train, C.; Paillard, C.; Dkhil, B.; Versace, C.; Bruno, R.; Armentano, D.; Pardo, E. *Journal of the American Chemical Society* **2017**.
- (5) Zhu, Y.-h.; Yin, Y.-b.; Yang, X.; Sun, T.; Wang, S.; Jiang, Y.-s.; Yan, J.-m.; Zhang, X.-b. *Angewandte Chemie International Edition*.
- (6) Moeller, T. In *Werner Centennial*; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 62, p 306.
- (7) Becquerel, J. *Le Radium* **1908**, 5, 5.
- (8) Stevens, K. W. H. *Proc. Phys. Soc* **1952**, 65, 209.
- (9) Wybourne, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*; John Wiley Sons Inc: New York London Sydney, 1965.
- (10) Judd, B. R. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* New York., 1963.
- (11) Thomas, K. S.; Singh, S.; Dieke, G. H. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 38, 2180.
- (12) A. Abragam, B. B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: Oxford, 1970.
- (13) G.H. Dieke, C. H. *Crosswhite Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*; Interscience Publishers: New York, 1968.
- (14) G.C. Pimentel, R. D. S. *Understanding Chemistry* San Francisco, CA, 1971.
- (15) Cacheris, W. P.; Nickle, S. K.; Sherry, A. D. *Inorganic Chemistry* **1987**, 26, 958.
- (16) Giri, V.; Indrasenan, P. *Polyhedron* **1983**, 2, 573.
- (17) Alyea, E. C.; Malek, A.; Vougioukas, A. E. *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, 60, 667.
- (18) Bünzli, J.-C. G. *Journal of Coordination Chemistry* **2014**, 67, 3706.

Chapitre I :

**Eléments de magnétisme, de magnétisme
moléculaire et de spectroscopie**

Sommaire

I.1. Introduction : La chimie de coordination (magnétisme et luminescence).....	5
I.2. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques	5
I.2.1. Origine du magnétisme	5
I.2.2. Grandeurs caractéristiques	7
I.2.2.1. Susceptibilité magnétique	7
I.2.2.1.1. Susceptibilité diamagnétique.....	8
I.2.2.1.2. Susceptibilité paramagnétique	8
I.2.3. Les différents comportements magnétiques de la matière	9
I.3. Les molécules-aimants : SMMs.....	11
I.3.1. Généralités.....	11
I.3.2. Approche théorique de la molécule-aimant	12
I.3.2.1. Comportement en champ nul.....	13
I.3.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ externe.....	14
I.3.2.3. Relaxation de l'aimantation.....	15
I.3.2.4. Détermination du temps de relaxation	16
I.3.2.5. L'effet tunnel magnétique quantique	18
I.3.2.6. Les différents régimes de relaxation.....	19
I.4. Les ions lanthanides.....	19
I.4.1. Considérations générales sur les lanthanides.....	19
I.4.2. Propriétés électroniques des lanthanides.....	20
I.4.3. Spectroscopie électronique des ions lanthanides trivalents	21
I.4.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanides trivalents.....	24
I.4.5. Propriétés spectroscopiques des ions lanthanides trivalents.....	27
I.4.5.1. Processus de désactivation non radiative	29
I.4.5.2. Effet d'antenne	30
I.5. Les molécules-aimants à base d'ions lanthanide trivalents	30
I.5.1. Exemple de complexes de lanthanides molécules-aimants	31
I.6. Motivations et stratégies du travail	39
I.7. Références bibliographiques.....	41

I.1. Introduction : La chimie de coordination (magnétisme et luminescence)

En chimie, un complexe de coordination résulte de l'association d'un cation métallique et de bases de Lewis en nombre supérieur à celui fixé par la valence normale du cation. Les anions sont pour la plupart des molécules organiques qui portent le nom de ligand (le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation). En jouant sur la nature du métal et des ligands, il est possible d'élaborer des matériaux qui peuvent être utilisés dans différents domaines. Dans celui du médical par exemple, le complexe de coordination [Co(salen)] (salen²⁻ = N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine) en présence d'une base pyridine ou l'imidazole, réagit avec le dioxygène selon une réaction réversible rapide qui permet d'imiter la fonction de l'hémoglobine et de la myoglobine.¹⁻³ Le bleu de Prusse, Fe₄[Fe(CN)₆]₃·14H₂O, découvert en 1704 par H. Diesbach,⁴ a fait l'objet de nombreuses études pour mettre en lumière ces propriétés magnétiques, spectroscopiques et capacités d'adsorption de CO₂ et SO₂.⁵ La littérature regorge d'exemples illustrant l'intérêt des complexes de coordination, qu'ils soient discrets ou étendus. La chimie de coordination est très flexible : varier la nature des éléments coordonnés permet de changer la structure obtenue et, avec elle, les propriétés chimiques des complexes.

Pour ce travail de thèse nous nous sommes intéressés aux complexes de coordination à base d'ion lanthanide (4f) avec les ligands de type β-dicétone et nous visons par ce choix deux propriétés : le magnétisme (principalement l'obtention de molécules-aimants) et la luminescence. Dans ce premier chapitre seront rappelés les fondamentaux des principaux sujets de ce travail de recherche. Dans un premier temps nous nous intéresserons au magnétisme moléculaire et tout particulièrement aux molécules-aimants. Ensuite, les structures électroniques des ions lanthanides seront rappelées et leur incidence sur le magnétisme et les propriétés spectroscopiques de leurs complexes seront soulignées. Enfin, nous expliquerons les motivations de ce travail et les stratégies que nous avons adoptées.

I.2. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques

I.2.1. Origine du magnétisme

Sentir la force de répulsion entre les mêmes pôles de deux aimants permanents, observer des lignes de champ magnétique qui se forment instantanément par la limaille de fer à l'approche d'un aimant, sont des expériences incroyables. Désormais, grâce à l'électromagnétisme et la mécanique quantique, nous possédons un modèle pour l'ensemble de ces phénomènes captivants. Pourtant plusieurs milliers d'années avant cette physique, le monde était déjà fasciné par les aimants naturels comme la pierre de magnétite qui représente le point de départ du magnétisme. Thalès de Milet, philosophe, scientifique (625-547 av. J.-C.) aurait été le premier à expérimenter l'attraction du fer par la pierre de magnétite. Mais comme souvent, un modèle mystique fut associé au magnétisme. Par exemple, Thalès avait une vision animiste et pensait que toutes les choses sont remplies d'un dieu. Un

autre exemple de la fascination engendrée par les phénomènes magnétiques est la théorie du magnétisme animal de Franz Anton Mesmer qui a fait l'objet de nombreuses polémiques et qui fut ensuite jugée malhonnête dès 1794 par l'Académie royale des sciences et la Société royale de Médecine. Cependant, le magnétisme est aussi à l'origine du travail de William Gilbert qui marqua le début de la révolution scientifique du XVII^{ème} siècle. Ainsi, l'histoire du magnétisme est le récit passionnant de la lente et difficile évolution d'un modèle physique et chimique capable d'expliquer des observations longtemps associées au créateur ou à la magie mais dont les applications pratiques ont bouleversé l'humanité. La compréhension des origines du magnétisme a commencé tardivement. Tout d'abord, au cours du XX^{ème} siècle, les travaux d'A. Werner qui décrivent la coordination des centres métalliques aux ligands ont apporté des réponses incontestables sur la stéréochimie des métaux *3d* et les modes de coordination des ligands.⁶ De ces travaux est ensuite née la théorie du champ cristallin (développée par H. Bethe et J. H. Van Vleck) expliquant la structure électronique des complexes métalliques *3d*.^{7,8} Cette théorie fait l'approximation que les interactions métal-ligand sont purement électrostatiques. L. E. Orgel couplera cette théorie aux orbitales moléculaires pour donner naissance à la théorie du champ des ligands, qui prend en compte les caractères covalent et ionique de liaisons métal-ligand.⁹ Les travaux d'Y. Tanabe et S. Sugano permettront par la suite de prévoir le peuplement des orbitales *d* en fonction du ligand et du métal utilisés (diagrammes de Tanabe-Sugano).¹⁰⁻¹² Ces recherches ont définitivement contribué au développement du magnétisme. Ainsi B. Bleaney et K. D. Bowers interprétèrent les propriétés magnétiques de l'acétate de cuivre(II) sans en connaître la structure.⁸ Pour expliquer leurs résultats, ils se sont en premier lieu basés sur un monomère de cuivre, mais l'interprétation n'était pas conforme à l'expérience. En proposant alors un modèle à deux centres métalliques couplés antiferromagnétiquement (un état singulet $S = 0$ et un état triplet $S = 1$), ils ont enfin pu reproduire les résultats expérimentaux. Un an plus tard, en 1953, leur inspiration fut confirmée, lorsque J. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoening publièrent la structure de l'acétate de cuivre(II) qui est effectivement un dimère de formule $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹³ représentant ainsi la première interprétation des propriétés magnétiques dans un complexe dinucléaire. En 1976, O. Kahn et B. Briat développèrent une nouvelle description des propriétés magnétiques de complexes moléculaires dinucléaires principalement basée sur une approche orbitale.¹⁴ Dans cette approche, les orbitales moléculaires ne sont pas décrites par la méthode C.L.A.O (Combinaisons Linéaire des Orbitales Atomiques), mais par une fonction d'onde d'Heitler-London (théorie de liaison de valence), développée par W. Heitler et F. London,¹⁵ qui indique que les électrons sont situés entre les atomes liés par une liaison de valence et non pas dans un groupe d'orbitales moléculaires qui peuvent s'étendre à la molécule entière. Les fonctions d'onde d'Heitler-London donnent des résultats plus précis, notamment au niveau de la relocalisation de la charge électronique lorsqu'une liaison est cassée. Le modèle d'O. Kahn et de B. Briat permit dès lors d'expliquer les propriétés magnétiques de nombreux complexes

moléculaires homonucléaires puis d'anticiper le comportement des complexes moléculaires hétéronucléaires. Ces travaux fondateurs ont ensuite permis au magnétisme moléculaire de se développer jusqu'à aujourd'hui.

Avant d'aller plus loin dans le magnétisme moléculaire, il convient de définir quelques notions fondamentales et d'expliquer leurs utilités dans l'interprétation des propriétés magnétiques.

I.2.2. Grandeurs caractéristiques

I.2.2.1. Susceptibilité magnétique

Les matériaux sont principalement caractérisés par leur susceptibilité magnétique,¹⁶ c'est-à-dire leur capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe.

$$\chi_u = \frac{\Delta \vec{M}}{\Delta \vec{H}} \quad \text{Equation 1}$$

avec χ_u , la susceptibilité magnétique (décrite par un tenseur symétrique d'ordre 2), \vec{M} l'aimantation (décrite par un vecteur) et \vec{H} , un champ magnétique externe (décrit par un tenseur axial). Si le champ est assez faible, alors χ devient indépendant de H et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi_u = \frac{M}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N_A \quad \text{Equation 2}$$

Où \bar{m} est le moment magnétique moyen par molécule et N_A le nombre d'Avogadro. Nous utiliserons la susceptibilité molaire définie par :

$$\chi_M = \frac{M_m}{m} \chi_u \quad \text{Equation 3}$$

Avec m et M_m étant, respectivement, la masse et la masse molaire de l'échantillon.

Le système d'unités utilisé dans le domaine du magnétisme moléculaire est le système cgs-uem, dans lequel le champ magnétique \vec{H} est exprimé en Oersted (Oe) et le champ d'induction magnétique \vec{B} en Gauss (G). Dans le vide, ces deux grandeurs sont liées par l'équation :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad \text{Equation 4}$$

Dans le système cgs-uem, la perméabilité μ_0 vaut 1 et H s'exprime en Oersted, en Tesla ou en Gauss. La susceptibilité molaire χ_M s'exprimera alors en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'aimantation en nombre de magnéton de Bohr par mole ($\mu_B N_A$).

La susceptibilité magnétique χ_M résulte de la somme de deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

I.2.2.1.1. Susceptibilité diamagnétique

Les complexes dont tous les électrons sont appariés (couches électroniques complètes) ne possèdent ni de moment de spin total ($S = 0$), ni de moment orbital total ($L = 0$). L'action d'un champ magnétique sur ces composés déforme le cortège électronique. Il en résulte un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Le champ magnétique repousse ainsi ces composés et ils sont alors qualifiés de « diamagnétiques ». Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation M s'opposant au champ magnétique H dans lequel ils sont plongés. La susceptibilité diamagnétique χ_{dia} , qui est négative et faible (de l'ordre de $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ne varie pas pour un système donné. C'est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitalaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière.¹⁷ De ce fait, tout composé présente une composante diamagnétique. Il est possible d'estimer des valeurs suffisamment précises de χ_{dia} pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés.¹⁸

I.2.2.1.2. Susceptibilité paramagnétique

A l'inverse, les composés ayant des couches ouvertes, c'est-à-dire possédant des électrons célibataires, tendent à être attirés par le champ magnétique et ont un comportement dit « paramagnétique », conséquence du spin de l'électron. Un complexe d'ions métalliques à couche ouverte présentera donc simultanément une contribution diamagnétique (intrinsèque) et une contribution paramagnétique (associées aux orbitales d ou f). Alors que le comportement magnétique recherché provient du paramagnétisme, la mesure expérimentale χ_M est la résultante de ces deux contributions magnétiques, et est définie par l'équation ci-dessous :

$$\chi_M = \chi_M^{dia} + \chi_M^{para} \quad \text{Equation 5}$$

où χ_M^{dia} est la susceptibilité diamagnétique molaire et χ_M^{para} est la susceptibilité paramagnétique molaire d'un composé. Comme décrit précédemment, Il est possible de calculer χ_M^{dia} par les tables proposées par Pascal;¹⁸ χ_M^{para} devient alors accessible par l'expérience. Sa valeur est positive et généralement supérieure en valeur absolue à χ_M^{dia} . En l'absence d'interaction magnétique entre les spins, χ_M^{para} est fonction de l'inverse de la température, suivant la loi de Curie :

$$\chi_M^{para} = \frac{C}{T} \quad \text{Equation 6}$$

Avec :

$$C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad \text{Equation 7}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, g_e est le rapport gyromagnétique de l'électron, μ_B est le magnéton de Bohr, k_B est la constante de Boltzmann, et S est le spin.

I.2.3. Les différents comportements magnétiques de la matière

Les propriétés magnétiques des matériaux sont d'origine presque purement électronique, certes la contribution des noyaux atomiques est également présente mais son intensité reste largement inférieure à celle de la contribution électronique. Il résulte de la contribution des deux phénomènes : le diamagnétisme et le paramagnétisme mentionnées précédemment.

Dans la matière, les centres paramagnétiques peuvent interagir entre eux et donner lieu à trois comportements différents : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme (Figure I.1).

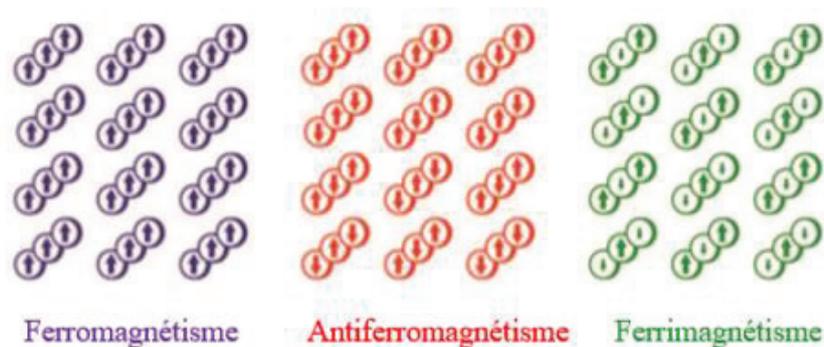


Figure I.1 : Les différents comportements magnétiques issus des interactions entre les spins.¹⁹

Lorsqu'il existe des interactions entre les spins, les composés magnétiques révèlent les propriétés d'une des trois catégories à très basse température.

Les composés dits "ferromagnétiques", à l'inverse des composés "antiferromagnétiques", présentent un alignement parallèle des spins électroniques adjacents en l'absence de champ magnétique externe. Ils possèdent alors une aimantation non nulle en champ nul, correspondant à la résultante des moments magnétiques microscopiques. La température de Curie caractérise le passage d'un comportement ferromagnétique à un comportement paramagnétique.

Le ferrimagnétisme est quant à lui un cas particulier d'antiferromagnétisme. Comme dans ce dernier cas, les spins adjacents sont de différentes valeurs et s'alignent de façon antiparallèle. Pour le composé ferrimagnétique en l'absence de champ magnétique externe, le moment magnétique est induit par la différence de valeur entre ces spins. Un exemple illustrant cette catégorie, est la magnétite, qui est formée par l'enchaînement d'ions Fe^{III} ($S = 5/2$) et d'ions Fe^{II} ($S = 2$).

Il est possible de généraliser la loi de Curie pour rendre compte de ces interactions, en remplaçant dans l'équation 7, T par le paramètre $(T-\theta)$, obtenant ainsi la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_M^{\text{para}} = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Equation 8}$$

θ est la constante de Weiss, paramètre intrinsèque de chaque composé (lié à l'interaction et aux spins en jeu). Ainsi un profil spécifique de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la

température va être observé pour chacun de ces trois comportements. La simple représentation de χ en fonction de T ne donnant pas de différences très marquées entre les composés (Figure I.2, à gauche), la représentation du produit χT en fonction de la température T est généralement utilisée. Pour un matériau ferromagnétique, $\chi_M T$ croît lorsque la température diminue, tandis que pour un matériau antiferromagnétique, $\chi_M T$ décroît lorsque la température diminue. Enfin, pour un matériau paramagnétique, $\chi_M T$ est tout simplement indépendant de la température. (Figure I.2 à droite).

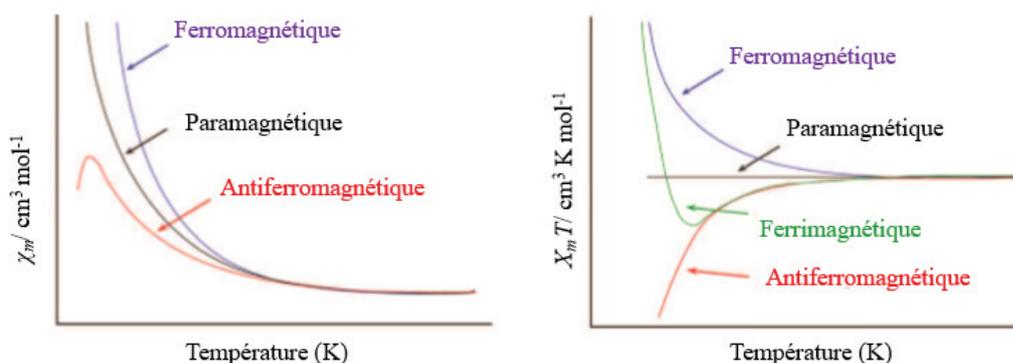


Figure I.2 : Représentation des différents profils de comportement magnétique en fonction de la température. $\chi = f(T)$ (à gauche). $\chi T = f(T)$ (à droite).¹⁹

La notion d'aimant

Un aimant est un matériau ferromagnétique possédant une température de Curie élevée (supérieure à 300 K). La rémanence de l'aimantation dans ce cas est à l'origine de l'apparition d'un phénomène d'hystérèse magnétique (Figure I.3). Pour annuler cette aimantation rémanente, un nouveau champ magnétique externe de direction opposée (appelé champ coercitif et noté H_c) est appliqué. Ce qui traduit le retard (ou déphasage) de l'inversion de l'aimantation suite à l'inversion du champ magnétique. Cette hystérèse peut être plus ou moins ouverte (Figure I.3), en effet, plus l'interaction entre les moments magnétiques est forte, plus ces derniers résistent à changer d'orientation sous l'effet du champ, et donc, plus l'hystérèse est ouverte.

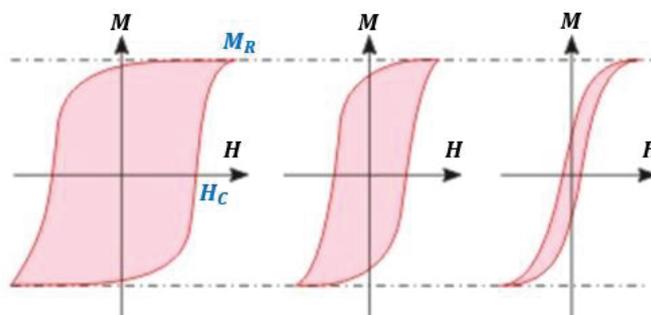


Figure I.3 : Représentation schématique d'une hystérèse magnétique, avec M , l'aimantation, H , l'intensité du champ appliqué, M_R , l'aimantation rémanente, et H_c , le champ coercitif. L'évolution des hystérèses de gauche à droite est caractéristique d'interactions entre moments magnétiques microscopique devenant de plus en plus faibles par rapport à leur interaction avec le champ magnétique externe.²⁰

Ainsi, l'interaction des moments magnétiques microscopiques entre eux ou avec un champ magnétique externe est à l'origine de l'aimantation non nulle dans un matériau paramagnétique. De ce fait, si les atomes ou molécules qui constituent le matériau sont isolés les uns des autres, le matériau perd toutes ses propriétés magnétiques. Tout comme dans l'exemple précédent, l'existence d'une aimantation rémanente ainsi que l'observation d'un phénomène d'hystérèse magnétique ne sont plus possibles dans un matériau ferromagnétique, on parle dans ce cas d'aimant classique dont l'aimantation spontanée est une propriété de l'état solide.

Dans ce cadre, au début des années 1990 avec le développement de l'électronique de spin et des approche top-down, une nouvelle classe de matériaux magnétiques a vu le jour, à savoir, les molécules-aimants ou Single Molecule Magnet (SMM) en anglais dont l'aimantation spontanée, est appelée dans ce cas blocage de l'aimantation.²¹ Ces molécules sont caractérisées par un comportement de type aimant à l'échelle moléculaire, ce qui veut dire qu'elles conservent ce comportement même isolées les unes des autres. Cette catégorie de molécules est détaillée dans la partie suivante.

I.3. Les molécules-aimants : SMMs

I.3.1. Généralités

En 1980, T. Lis, en synthétisant le composé polynucléaire de formule $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$,²² a ouvert un champ de recherche très actif : celui des molécules-aimants (*Single Molecule Magnets*, SMMs). En effet, l'étude des molécules-aimants a commencé avec l'exploration du magnétisme de ce maintenant célèbre Mn_{12} . Les analyses magnétiques de ce dernier ont mis en évidence la présence d'une hystérèse magnétique.²³ Ce qui confirme le caractère aimant de cette molécule. Comme mentionné précédemment, et à la différence des aimants classiques, ce n'est pas une propriété collective de l'état solide mais la propriété de la molécule unique, d'où l'appellation « *Single-Molecule Magnets* » (en anglais) ou molécule-aimants (en français). Les complexes illustrés dans la Figure I.4 sont des exemples de molécules-aimants connus dans la littérature.

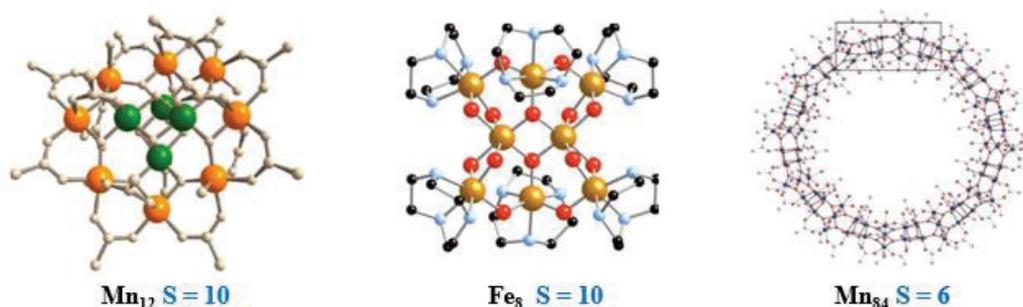


Figure I.4 : Quelques exemples de molécules-aimants (SMM) avec leur nucléarité et le spin de l'état fondamental.

Les ions des métaux de transition ont été souvent utilisés pour élaborer des molécules-aimants particulièrement l'ion Mn^{III} réputé pour sa forte anisotropie, nous verrons plus tard que cette propriété est importante dans l'obtention des molécules-aimants. Ce comportement a alors été détecté dans des complexes de manganèse de différentes nucléarités (dinucléaires de Mn^{III} ,²⁴ des cubanes Mn_4 ,²⁵⁻²⁷ Mn_6 ,^{28,29} Mn_7 ,^{30,31} Mn_8 ,³² Mn_9 ,³³ Mn_{10} ,³⁴ Mn_{18} ,³⁵ Mn_{19} ,³⁶ Mn_{22} ,³⁷ Mn_{25} ,³⁸ Mn_{26} ,³⁹ Mn_{30} ,⁴⁰ jusqu'à Mn_{84} ⁴¹) Ce dernier n'est pas le seul de sa série, d'autres ions $3d$ ont été utilisés comme le Fe^{III} , Ni^{II} , Co^{II} formant aussi des complexes molécules-aimants de nucléarité variable : Fe_4 , Fe_{10} , Fe_{19} ,^{42,43} Ni_4 , Ni_8 , Co_4 .⁴⁴⁻⁴⁶ Ce même phénomène a aussi été observé au sein des complexes hétéro-nucléaires comme le Mn_8Fe_4 ⁴⁷ et la liste est encore longue et continue de s'allonger de jour en jour.

Dans ce qui suit, nous expliquerons la physique à l'origine des molécules-aimants, puis nous dresserons un état de l'art dans le domaine.

1.3.2. Approche théorique de la molécule-aimant

Comme mentionné précédemment, la plupart des molécules-aimants sont des complexes de coordination : les ions métalliques sont reliés par des ligands et forment un « cœur magnétique ». Ces ions métalliques sont couplés par des interactions d'échange et les ligands périphériques isolent magnétiquement les molécules les unes des autres, rendant les interactions d'échange entre molécules-aimants négligeables par rapport aux interactions intramoléculaires. Ainsi, les mesures macroscopiques donnent accès aux propriétés d'une seule molécule.

Dans ces systèmes (molécules-aimants) les niveaux d'énergie sont peuplés selon la loi de Maxwell-Boltzmann, et chaque niveau énergétique est caractérisé par sa valeur de spin et sa multiplicité $2S + 1$. A très basse température, seul l'état fondamental de spin S_T est peuplé ($k_B T$ est petit comparé aux énergies de couplage, k_B est la constante de Boltzmann et T , la température). Dans ce cas il est considéré que la molécule se comporte comme un spin géant. De plus, les molécules-aimants possèdent une anisotropie magnétique qui trouve son origine dans la structure électronique unique de ce type de molécules et caractérise les orientations préférentielles du moment magnétique de la molécule.⁴⁸ Dans ce cas, deux paramètres caractérisent l'état fondamental : le spin total S_T , et les anisotropies magnétiques axiales et rhombiques (transversale) : D et E , respectivement. Le modèle le plus simple utilisé pour décrire les propriétés d'une molécule-aimant à basse température quand seul l'état fondamental S_T est peuplé est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_T^2 + E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H} \quad \text{Equation 9}$$

avec S_T le spin de l'état fondamental ; S_{Tx} , S_{Ty} , S_{Tz} représentant les trois composantes de \vec{S}_T ; D et E les constantes d'anisotropie axiale et rhombique qui peuvent être déterminées par des mesures magnétiques ou par spectroscopie RPE. Les deux premiers termes de l'Hamiltonien correspondent à la

levée de dégénérescence en champ nul tandis que le dernier terme décrit l'énergie Zeeman associée à l'application du champ magnétique externe \vec{H} (levée de dégénérescence en champ). La levée de dégénérescence en champ nul (*Zero Field Splitting* en anglais, notée ZFS) résulte du couplage spin-orbite et/ou de distorsions géométriques à prendre en compte pour des ions métalliques de spin $S \geq 1$.

Les anisotropies magnétiques D et E reflètent le type de symétrie autour du centre magnétique. Pour la symétrie cubique, D et E sont égaux à zéro alors que E est nul dans le cas de symétrie axiale.⁴⁹ Le signe de D est critique puisqu'il détermine le type d'anisotropie magnétique associé au multiplet S_T . Un signe positif implique que l'état le plus bas m_S ($m_S = 0$ pour un spin entier, $m_S = \pm 1/2$, pour S_T demi entier) aura l'énergie la plus basse et que donc les phénomènes magnétiques associés aux molécules-aimants ne peuvent pas être observés. En revanche, une valeur négative pour D signifie que les états $m_S = \pm S_T$ seront les plus stables. Ce sont donc les micro-états de spin les plus élevés qui constituent l'état fondamental et qui vont donner au complexe ses propriétés magnétiques. Cette dernière situation ($D < 0$) (Figure I.5) est une exigence fondamentale pour les molécules-aimants puisqu'elle a pour effet de lever la dégénérescence du multiplet de spin et ceci même en l'absence de champ magnétique externe. Cette levée de dégénérescence de spin donne $2S+1$ micro-états m_S séparés en énergie ($m_S = \pm S_T ; \pm (S_T-1) ; \pm (S_T-2) \dots$). Elle garantit ainsi le caractère binaire du système magnétique.

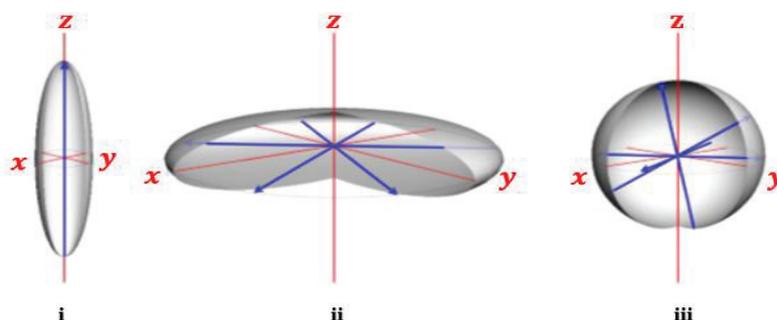


Figure I.5 : Représentation schématique des différentes formes d'anisotropie magnétique possibles : fortement axiale (i) et planaire (ii). La limite isotrope est représentée en (iii). Les flèches bleues représentent des orientations possibles/préférentielles du moment magnétique pour chaque type d'anisotropie représenté. Les axes rouges correspondent quant à eux aux axes du repère xyz.⁵⁰

Pour comprendre le mécanisme d'une molécule-aimant, nous allons décrire le comportement de ce système (composé magnétique en présence de la seule anisotropie uniaxiale, $E = 0$) sous champ nul et sous l'effet d'un champ magnétique externe.

I.3.2.1. Comportement en champ nul

Dans le cas de l'anisotropie uniaxiale et en l'absence de champ magnétique, tous les micro-états sont doublement dégénérés (doublets de Kramers dans le cas des spins demi-entiers). Les niveaux m_S sont répartis schématiquement de part et d'autre d'une parabole (deux puits) représentant une barrière d'énergie (Figure I.6). Les niveaux restent dégénérés par paires $\pm m_S$ (excepté pour $m_S = 0$ dans le cas où

S_T est un nombre entier). Dans cette situation, à l'état d'équilibre et à basse température, les états pour lesquels $|m_S|$ est le plus grand seront les seuls peuplés. La différence d'énergie Δ_E en champ nul (Figure I.6) entre les états de plus basse énergie et ceux de plus haute énergie est donc : $\Delta_E = |D|S_T^2$ pour $2S_T$ pair et $\Delta_E = |D|(S_T^2 - \frac{1}{4})$ pour S_T impair. Dans cette situation, sans champ magnétique, la moitié des molécules de l'échantillon est dans le niveau $m_S = +S_T$ (« spin up »), et l'autre moitié est dans le niveau $m_S = -S_T$ (« spin down ») de telle sorte que l'aimantation de l'échantillon est nulle.

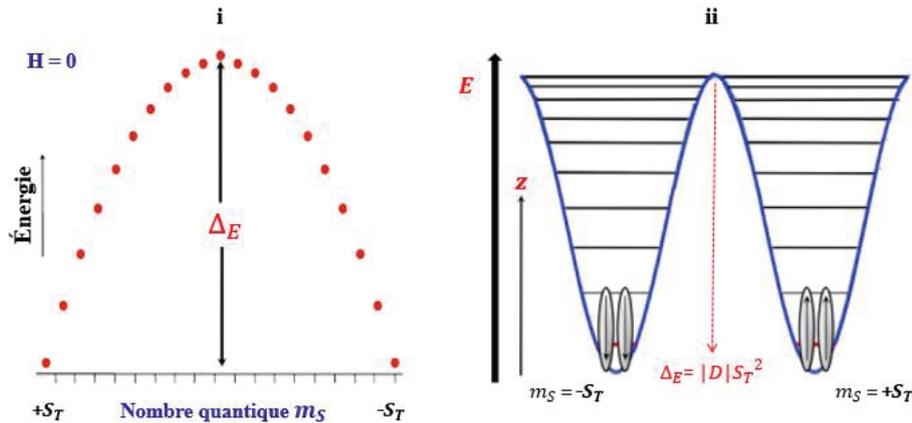


Figure I.6 : i) Distribution des états d'un spin libre sur une barrière parabolique en champ nul. ii) Même représentation avec des puits d'énergie, chaque molécule-aimant (flèche) est bloquée dans les états $m_S = \pm S_T$. Comme l'anisotropie est uniaxiale, le spin possède une direction favorisée (l'axe z, dit de facile aimantation) et cette dernière minimise son énergie. Dans ce cas, pour passer d'un état à un autre, le spin doit franchir la barrière d'énergie Δ_E . Le retour à l'état d'équilibre dans ce cas se fait par activation thermique (on reviendra sur ce thème plus loin).

1.3.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ externe

Sous champ magnétique externe H avec $D < 0$, l'état fondamental de spin S_T peut-être décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 - g\mu_B \vec{S}_T \cdot H \quad \text{Equation 10}$$

Et si le champs magnétique H est parallèle à l'axe de l'anisotropie (l'axe z), les niveaux d'énergie des $2S + 1$ états, en fonction de m_S et H sont décrits par :

$$E = Dm_S^2 - g\mu_S M_S \cdot H \quad \text{Equation 11}$$

L'application de cette équation pour différents valeurs de champs appliqué suivant l'axe de facile aimantation (longitudinal H_z), nous construisons le diagramme de Zeeman (Figure I.7) qui représente l'évolution des niveaux d'énergie avec le champ appliqué, mais aussi l'effet du champ magnétique sur la levée de dégénérescence des états $\pm m_S$.

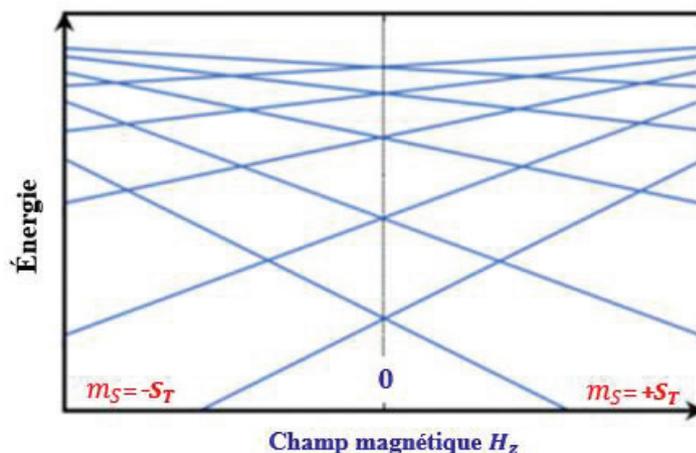


Figure 1.7 : Diagramme Zeeman.⁵¹

Le diagramme montre que les niveaux $m_S > 0$ sont stabilisés par un champ positif et les niveaux $m_S < 0$ sont déstabilisés.

Ainsi quand un champ magnétique suivant $z(H_z)$ est appliqué, tous les spins vont s'aligner parallèlement au champ créant une aimantation $M \neq 0$, les molécules-aimants passent donc dans l'état d'énergie le plus stable qui est l'état $m_S = +S_T$ (Figure 1.8).

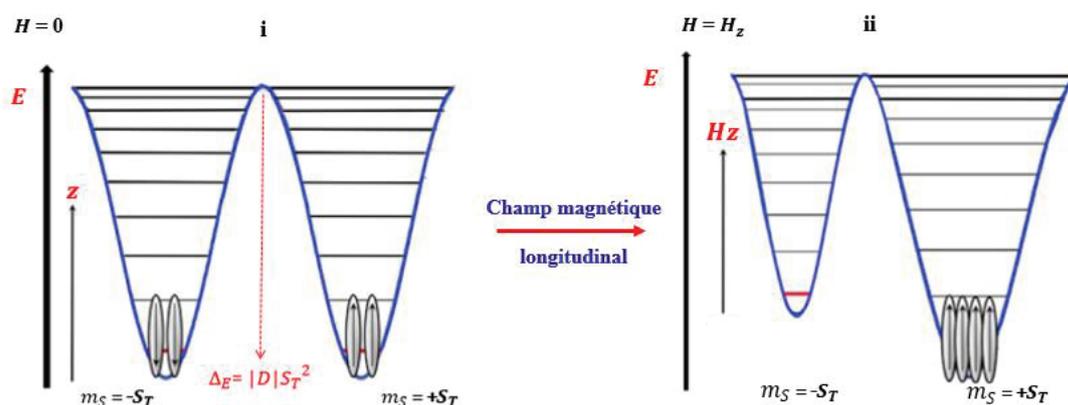


Figure 1.8 : L'application d'un champ magnétique suivant $z (H_z)$, peuple sélectivement le puits de l'état $m_S = +S_T$ ce dernier est stabilisé, ($m_S = -S_T$ est déstabilisé).

1.3.2.3. Relaxation de l'aimantation

Nous avons montré que d'un point de vue énergétique, l'anisotropie axiale est souvent schématisée par un double puits séparé par une barrière d'énergie (Δ_E) où chacun des minima correspond à une orientation possible du moment magnétique (Figure.1.6). A champ nul, la moitié des molécules-aimants ont leur aimantation orientée suivant l'axe de facile aimantation dans une direction, et l'autre moitié dans la direction opposée. Sous un champ magnétique (orientation selon l'axe de facile aimantation : longitudinal H_z), tous les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ, créant ainsi une aimantation $M \neq 0$. Les deux puits de potentiels sont alors dissymétriques (Figure.1.8 à droite). Lorsque le champ magnétique est coupé, le système retourne à son état d'équilibre d'aimantation nulle

suivant une dynamique propre à chaque composé. La barrière d'énergie séparant les deux puits empêche le retour immédiat de l'aimantation vers la situation d'équilibre, et plus cette barrière sera grande, plus la relaxation par activation thermique sera lente :

$$M(t) = M_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad \text{Equation 12}$$

où M_0 est l'aimantation saturée à $t = 0$, $M(t)$ est l'aimantation au temps t et τ est le temps de relaxation. Ce temps de relaxation dépend de la température et suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta_E/k_B T) \quad \text{Equation 13}$$

Où Δ_E est la hauteur de la barrière, k_B la constante de Boltzmann et τ_0 le facteur pré-exponentiel déterminé expérimentalement qui dépend principalement de l'environnement de la molécule-aimant.

1.3.2.4. Détermination du temps de relaxation :

Le temps de relaxation défini précédemment est le critère important pour une molécule-aimant. Il correspond au temps de retour à l'état non magnétique, et plus il est long, meilleure est la molécule-aimant. Le temps de relaxation peut être sondé par les mesures de la susceptibilité alternative χ_{ac} , mesuré à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. L'échantillon, sous champ statique nul, est perturbé par un champ magnétique (typiquement entre 1 et 5 Oe) oscillant à une fréquence ν_{exp} de faible amplitude. Si, à la température mesurée, le temps de relaxation τ de la molécule est faible comparé au temps caractéristique de l'expérience τ_{exp} qui est défini selon l'équation 14, alors la réponse du composé est en phase avec l'oscillation et seulement une composante réelle de la susceptibilité χ' est observée.

$$\tau_{exp} = \frac{1}{2\pi \nu_{exp}} \quad \text{Equation 14}$$

Dans le cas inverse ($\tau > \tau_{exp}$) l'aimantation ne peut plus suivre instantanément l'oscillation du champ et il en résulte un déphasage de la réponse de l'échantillon qui se traduit par l'apparition d'une composante imaginaire de la susceptibilité, χ'' qui est obligatoirement positive. Dans cet état la susceptibilité magnétique χ_{ac} prend une valeur réelle, χ' , et imaginaire suivant la formule :

$$\chi_{ac} = \chi' + i\chi'' \quad \text{Equation 15}$$

A température fixe et en variant la fréquence (ou inversement) un maximum apparaît sur la courbe χ'' pour $\tau = \tau_{exp}$. Ensuite à partir de la valeur de ce maximum, on peut déduire le temps de relaxation et la barrière d'énergie. Il existe donc deux façons de mesurer la dynamique d'une molécule-aimant.

Fixer la fréquence ν_{exp} et faire varier la température, exemple $[Mn(L-tart)_2]^{5-52}$ (Figure I.9)

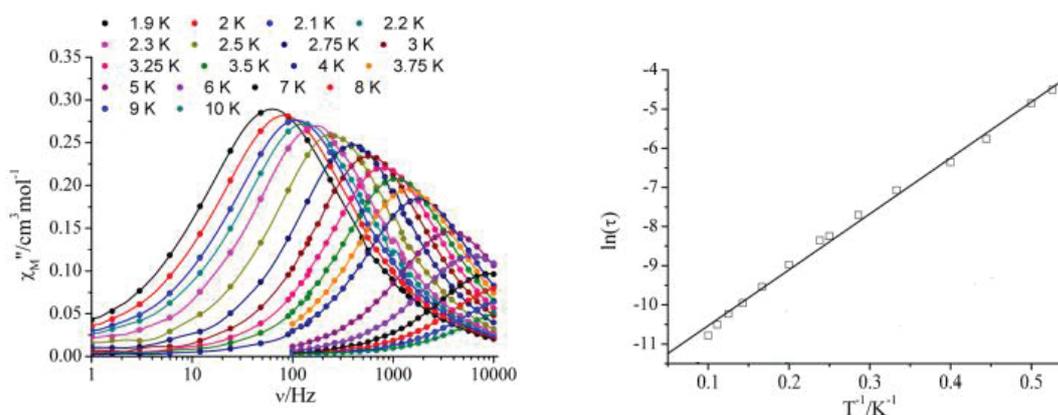


Figure I. 9 : Susceptibilité imaginaire pour le composé $[Mn(L-tart)_2]^{5-}$ dépendance en fréquence à différentes températures.

Fixer la température et faire varier la fréquence du champs ac, exemple du $[Mn_3O(Et\ salox)_3(bppo)(MeOH)(H_2O)_3](NO_3)_{0.5}(Et-Hsalox)_{0.5}\cdot MeOH\cdot H_2O$.⁵³ (Figure I.10)

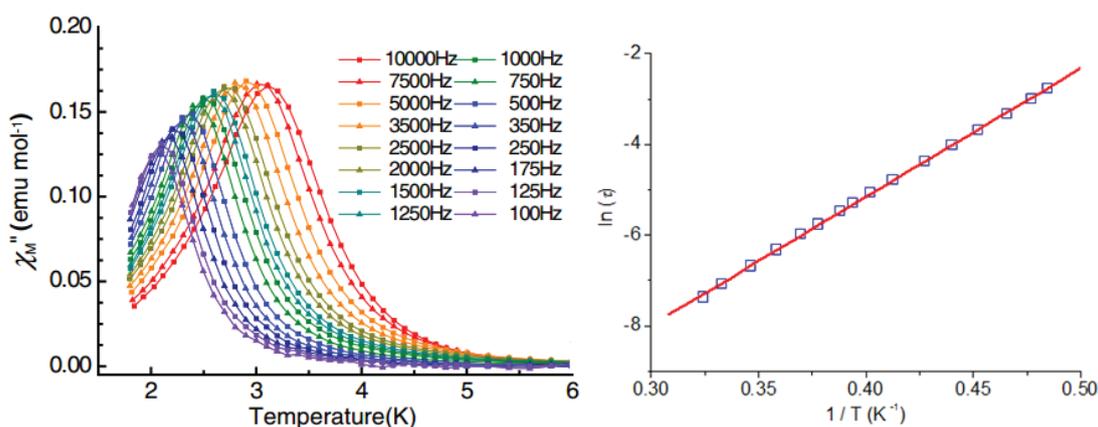


Figure I. 10 : Susceptibilité imaginaire pour le composé $[Mn_3O(Et\ salox)_3(bppo)(MeOH)(H_2O)_3](NO_3)_{0.5}(EtHsalox)_{0.5}\cdot MeOH\cdot H_2O$ dépendance en température à différentes fréquences.

Le maximum des courbes $\chi'' = f(T)$ à différentes fréquences, correspondant à la température de blocage T_c .

A partir de ces donnée, deux points sont extraits des courbes : T_B qui correspond au maximum des courbes χ'' en fonction de la fréquence et ν_B le maximum pour les courbes $\chi'' = f(T)$.

Ainsi, par la relation $\tau = 1/(2\pi \nu_B)$ le temps de relaxation est déduit à chaque température T_B . La forme de la courbe $\ln(\tau) = f(1/T_B)$ peut donner une information sur la nature de la relaxation, si cette dernière montre un comportement linéaire (cas des deux exemples précédents), le paramétrage des données peut se faire selon la loi d'Arrhenius (équation 13), l'énergie d'activation Δ_E correspond dans ce cas à la pente de la droite, le retour à l'équilibre se fait ainsi par activation thermique. Les exemples dans la littérature montrant ce régime de relaxation sont nombreux. Cependant revenir à l'état non-

magnétique peut se faire *via* un autre processus : par effet tunnel en champ nul (ou « *Quantum Tunneling Magnetization* » - QTM pour l'appellation anglaise).

I.3.2.5. L'effet tunnel magnétique quantique :

Dans ce qui précède, la dynamique des molécules-aimants a été étudiée en considérant l'hamiltonien simplifié (équation 10) prenant en compte uniquement la contribution de l'anisotropie uniaxiale ($E = 0$). Pour comprendre le processus de l'effet tunnel, il faut revenir vers l'expression globale (équation 1) qui se compose des deux anisotropies magnétiques D et E (axiale et rhombique respectivement). En présence d'une anisotropie uniaxiale, l'hamiltonien commute avec le spin S_z et le croisement des niveaux m_s dans le diagramme de Zeeman s'effectue à une valeur fixe (Figure I.11). Mais, en réalité, pour les molécules-aimant, il existe toujours une contribution rhombique qui ne peut pas être négligée. L'effet de cette dernière se traduit par la levée de dégénérescence lors du croisement des niveaux m_s . Cela implique la présence d'un écart d'énergie entre les deux niveaux (Figure I.11 ; à droite) s'appelant écart tunnel ou encore splitting tunnel. Il en résulte que les valeurs d'énergie à ces croisements ne sont plus égales et il y a une répulsion des niveaux, appelée aussi anti-croisement, ou croisement évité (Figure I.11 ; à droite). Plus on s'approche d'un anticroisement, plus il y a mélange des états propres qui caractérisent le système loin du croisement, et les nombres quantiques m_s ne sont plus les bons nombres quantiques. C'est au niveau de l'anti-croisement, que le passage du spin d'un état à l'autre se fait par effet tunnel. Pour illustrer les propos précédents, sur la (Figure I.11 ; à gauche) est représenté le diagramme d'énergie obtenu par diagonalisation exacte dans le cas d'un complexe Mn_4 , ($S = 9/2$, $D = 0,71$ K, $E = 0,03$ K).⁵⁴ Le champ externe H est appliqué suivant l'axe de facile aimantation z . Le graphique de droite de la figure représente un agrandissement de l'anti-croisement en champ nul, entre les états fondamentaux $+9/2$ et $-9/2$. Cela illustre le fait que l'aimantation (ici $-9/2$ dans l'exemple) peut se réorienter plus facilement (vers le $+9/2$ dans l'exemple), accélérant ainsi la relaxation de l'aimantation.

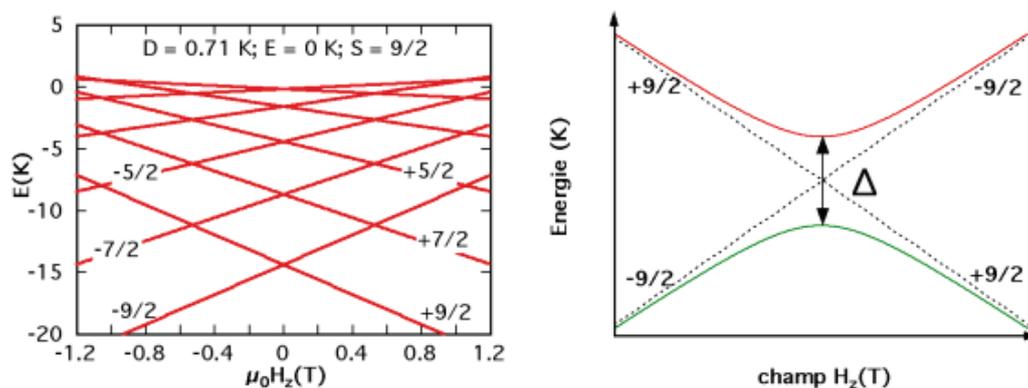


Figure I.11 : À gauche : diagramme Zeeman des 10 états d'énergie du multiplet $S = 9/2$ de Mn_4 . À droite : anti-croisement en champ nul, entre les états $-9/2$ et $+9/2$.⁵⁴

I.3.2.6. Les différents régimes de relaxation

Pour le retour à l'état d'équilibre dans le cas d'une molécule-aimant, Il existe trois régimes de relaxation (Figure I.12) qui sont effectifs dans différents domaines de température :

(i) **Un régime haute température**, la molécule est caractérisée par la barrière d'énergie induite par l'anisotropie. Dans cette situation la probabilité pour que les états qui se trouvent en haut de la barrière soient peuplés, est non négligeable et une transition thermique au-dessus de la barrière est possible. C'est la relaxation par activation thermique (vu précédemment) qui obéit à la loi d'Arrhenius. (ii) **Un régime basse température**, dans ce cas, les états en haut de la barrière deviennent de moins en moins peuplés et le retournement par activation thermique de moins en moins probable. L'effet tunnel peut devenir alors prédominant et le comportement (la position et la hauteur des sauts de l'aimantation) devient indépendant de la température. (iii) **Un régime intermédiaire** appelé l'effet tunnel thermiquement activé qui correspond à un mélange complexe des deux processus précédents où les deux modes de relaxation sont en compétition ou en conjonction (effet tunnel dans un état peuplé thermiquement).

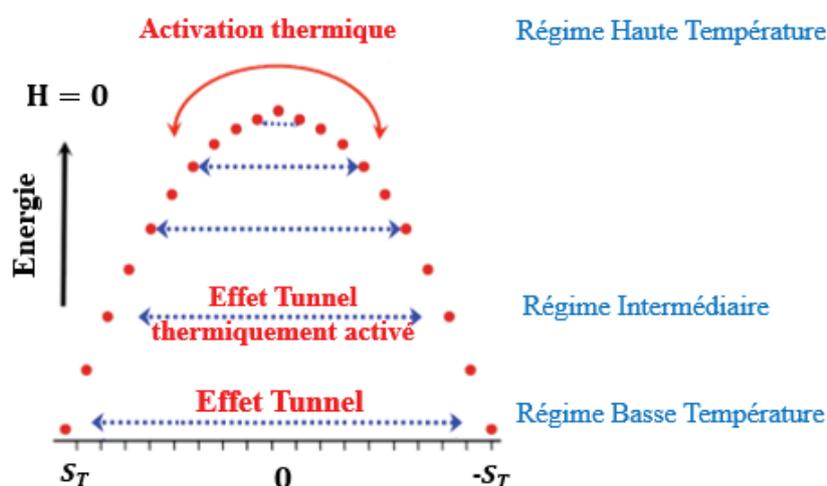


Figure I.12 : Diagramme schématisant les trois régimes du retournement de l'aimantation en champ nul, dans le cas d'une molécule-aimant de spin S_T .

Dans ce travail de thèse, pour élaborer des molécules-aimants, nous nous sommes focalisés sur les ions lanthanides dont les propriétés sont illustrées en détails ci-dessous, suivi par quelques exemples de molécule-aimant à base d'ion $4f$ présents dans la littérature.

I.4. Les ions lanthanides

I.4.1. Considérations générales sur les lanthanides

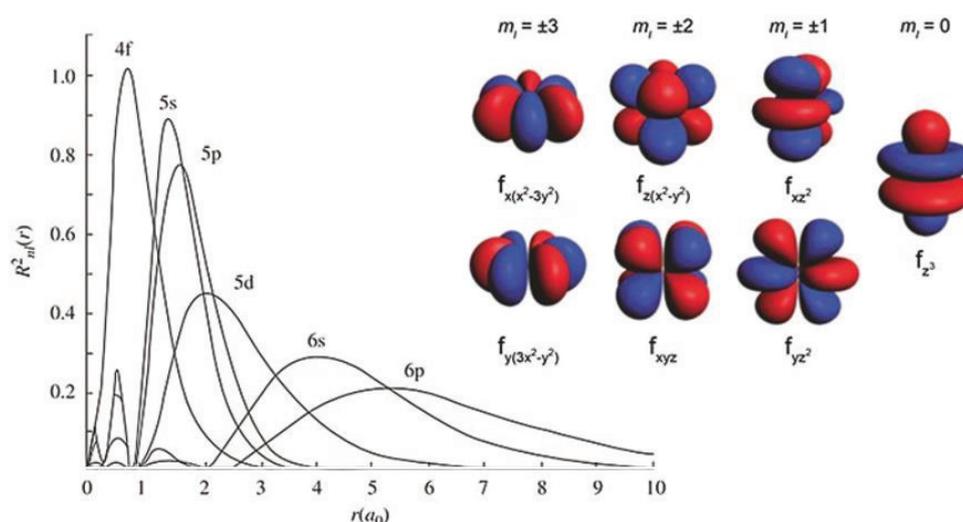
Les éléments chimiques compris entre le lanthane et le lutécium en plus de l'yttrium et le scandium, composent la série des lanthanides, nommés aussi les terres rares. Malgré cette appellation,

ils sont relativement répandus dans la croûte terrestre avec une abondance naturelle semblable à celle des métaux de transition. Ils sont particulièrement rencontrés sous la forme de deux minerais, la bastnäsite ($\text{Ln,Y,ScCO}_3\text{F}$) et la monazite (LnPO_4). Les propriétés chimiques des lanthanides étant très similaires, leur séparation dans les minerais est difficile. Leur extraction fait appel à des procédés en plus d'être complexes et coûteux, ils s'accompagnent de rejets toxiques (métaux lourds, uranium, acide sulfurique) représentant alors un risque pour la santé et l'environnement. Pourtant, grâce à leur utilisation dans le domaine des hautes technologies,⁵⁵ les lanthanides ont été élus « métaux stratégiques du 21^e ». Ils sont en effet présents dans les matériaux pour l'optique (les lasers, fibres optiques, luminophores),⁵⁶ en tant que sonde biologique,⁵⁷ ou comme marqueurs anti-contrefaçons ou bien des composants électroniques (smartphones, tablettes et ordinateur). Enfin, le domaine thérapeutique est aussi un domaine où l'utilisation des lanthanides est importante, notamment la radiothérapie et la curiethérapie.⁵⁸

I.4.2. Propriétés électroniques des lanthanides

Les lanthanides sont constitués de 15 éléments dont le numéro atomique va de 57 à 71. Leur configuration électronique à l'état fondamental est soit de la forme : $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, soit $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$, avec n allant de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. D'une manière générale, les atomes de lanthanide ont tendance à perdre trois électrons et à présenter un état de valence stable +III (Ln^{III}) dans des complexes de coordination avec une configuration $[\text{Xe}]4f^n$. Les électrons de la couche 4f sont particulièrement difficiles à arracher du fait d'un potentiel d'ionisation élevé, et donc aucun autre degré d'oxydation que le degré (III) n'est stable pour les ions lanthanide, à l'exception du cérium et l'ytterbium. Les degrés d'oxydation +IV et +II sont néanmoins également stabilisés lorsque leur couche 4f se retrouve soit vide soit pleine.

Dans la série des lanthanides, la taille de l'ion varie (quantifiée à l'aide du rayon ionique, [Tableau I.1](#)). Ce dernier décroît régulièrement du début à la fin de la série. Ce phénomène est appelé « contraction des lanthanides » et provient de l'augmentation de la charge nucléaire et donc de l'attraction des électrons 4f ([Figure I.13](#)) par le noyau. Par conséquent, elles sont très peu sensibles aux perturbations extérieures et participent peu à la liaison avec les ligands.



[Figure I.13](#) : représentation des densités radiales des orbitales 4f, 5s, 5p, 5d et 6s pour l'ion cérium (III), ainsi que la représentation des sept orbitales 4f.⁵⁹

I.4.3. Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalentes

Plusieurs états quantiques sont associées aux ions lanthanides car comme leur sous couche 4f est partiellement remplie avec n électrons non nécessairement appariés, différentes occupations sont possibles pour les sept orbitales, et le nombre N de configurations est donné par l'équation suivante :

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{Equation 16}$$

En raison de la répulsion interélectronique, ces différents états quantiques peuvent être trouvés à différentes énergies : on parle de levée partielle de dégénérescence ([Figure I.15](#)). Les états de même énergie sont regroupés sous un même terme spectroscopique noté ^{2S+1}L . Chacun de ces termes reste dégénéré $2L + 1$ fois (L et S , sont les nombres quantiques, associés aux opérateurs des moments angulaires orbital et de spin \vec{L} et \vec{S} de l'ion). Aussi, les électrons de la couche 4f sont également soumis à l'effet du couplage spin-orbite. En effet, certains des lanthanides, comparés aux autres métaux, montrent le plus grand couplage spin-orbite ([Tableau I.1](#)). Cet effet a pour conséquence la levée partielle de la dégénérescence des termes spectroscopiques ^{2S+1}L en niveaux notés $^{2S+1}L_J$ qui sont dégénérés $2J + 1$ fois avec J le nombre quantique associé à l'opérateur de moment angulaire total \vec{J} . On rappelle que

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, selon le modèle de Russell-Saunders ⁶⁰ et $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Les énergies des niveaux $^{2S+1}L_J$ peuvent être définies par l'équation suivante :

$$E(^{2S+1}L_J) = \left(\frac{\lambda}{2}\right) [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)] \quad \text{Equation 17}$$

λ est la constante du couplage spin-orbite. Le multiplet J le plus bas est appelé le multiplet fondamental (terme associé à l'état fondamental).

Tableau I.1. L'ordre de grandeur de la dégénérescence du champ cristallin par rapport aux énergies de répulsion électronique et du couplage LS (cm^{-1}).⁶¹

GROUPES	SOUS - COUCHE	REPULSION ELECTRONIQUE	COUPLAGE SPIN-ORBITE (LS)	CHAMP CRISTALLIN (CF)
FE	3d	10^5	10	10^3
PD, PT	4d, 5d	10^4	10^2	10^4
LANTHANIDE	4f	10^5	10^3	10^2

La dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ peut-être aussi partiellement levée par l'effet de l'environnement (ligand) : c'est l'effet du champ cristallin. Les états obtenus sont appelés micro-états ou niveaux de Stark. Pour n (nombre d'électron) impair, les niveaux sont doublement dégénérés et on parle de doublets de Kramers. En revanche, cette double dégénérescence n'est pas assurée pour un nombre pair d'électrons $4f$. Les différents micro-états issus d'un même niveau spectroscopique $^{2S+1}L_J$ sont caractérisés par les valeurs M_J et vecteurs $|J, M_J\rangle$ propres de l'opérateur scalaire \hat{J}_z associé, qui à chaque moment angulaire \vec{J} associe sa projection sur l'axe de quantification Z . Pour un complexe donné, en fonction de la symétrie de l'environnement et de la nature des ligands, les niveaux Stark sont décrit par une combinaison linéaire des états $|J, M_J\rangle$. Aussi le terme niveaux de Stark revient souvent dans la spectroscopie des lanthanides (Figure. I.14) dans la mesure où c'est l'éclatement Stark qui va être à l'origine des bandes caractéristiques fines des spectres d'émission et d'absorption des complexes à base d'ions $4f$.

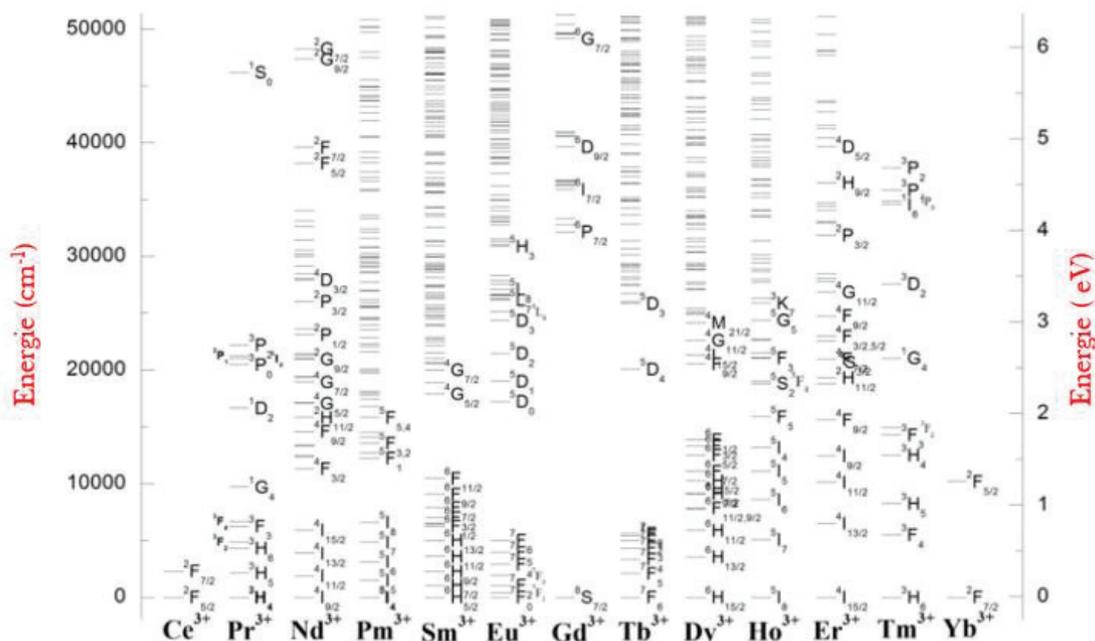


Figure I.14 : Diagramme de Dieke illustrant la structure fine des niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$ des ions lanthanide trivalents.⁶²

Enfin, la levée de dégénérescence des niveaux de Stark est possible par l'application d'un champ magnétique externe qui interagit avec le moment magnétique associé à chaque micro-état par effet Zeeman. Ainsi, l'énergie séparant les micro-états d'un même niveau de Stark varie selon la direction et l'intensité du champ appliqué.

La Figure. I.15 suivante résume tous les effets décrits précédemment et donne approximativement les valeurs d'énergie séparant les différents états/micro-états.

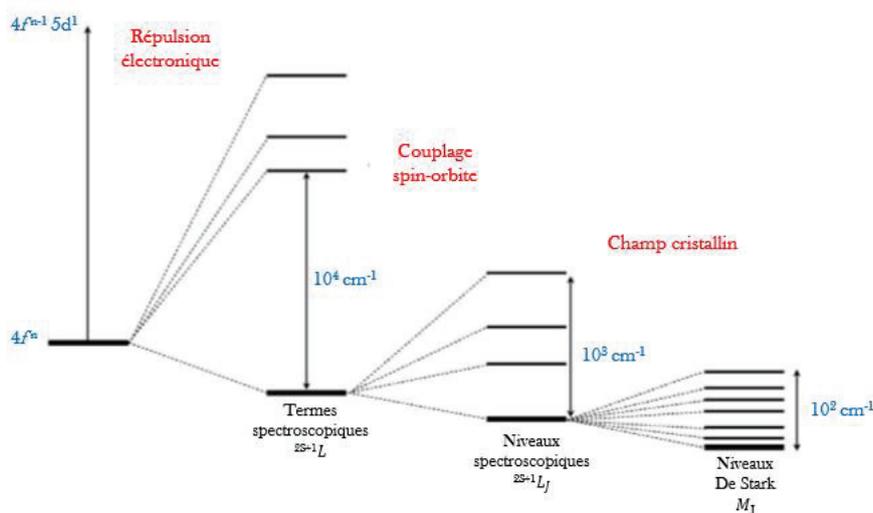


Figure I. 15 : Représentation schématique du spectre électronique d'un ion lanthanide trivalent.⁶³

I.4.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents

Les ions lanthanides trivalents sont caractérisés par un moment magnétique intense, une forte anisotropie intrinsèque (sauf l'euprium(III) qui possède un état fondamental non magnétique et le gadolinium(III) qui est isotrope). Ces propriétés sont liées à la coexistence du couplage spin-orbite et des effets du champ cristallin, faisant ainsi de ces ions des candidats de choix pour la synthèse de molécules caractérisées par une forte anisotropie magnétique indispensable pour pouvoir observer un comportement de molécule-aimant.

Grace au fort couplage spin-orbite, pour les ions lanthanides (exceptés l'Eu^{III} et Sm^{III}), le niveau fondamental est bien séparé du premier niveau excité. Par conséquent, pour décrire les propriétés magnétiques de ces ions 4f, l'état fondamental est uniquement considéré et caractérisé par le nombre quantique J .⁶⁴ Pour un lanthanide donné, le terme associé à l'état fondamental peut être facilement déterminé par les règles de Hund.^{64,65}

1. La valeur de S est maximale mais doit être compatible avec le principe d'exclusion de Pauli.
2. La valeur de L est maximale dans la mesure permise par la règle (1).
3. Pour les ions dont la sous-couche est à moins qu'à moitié remplie $J = |L - S|$, autrement $J = |L + S|$.

L'interaction par couplage des moments angulaires orbital et de spin ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) introduit une dépendance de la réponse paramagnétique à l'orientation. Ainsi, pour un ion magnétique dans un champ appliqué H , le moment magnétique associé au moment orbital et de spin est respectivement donné par $\vec{\mu}_L = -\mu_B L$ et $\vec{\mu}_S = -2\mu_B S$. Le moment total correspond à $\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$ qui n'est notablement pas colinéaire avec \vec{J} . Il est plutôt incliné vers le spin en raison de leurs différents facteurs gyromagnétiques g appelé tenseur de Landé dans le cas de l'électron. Comme le montre la [Figure.I.16](#) L'anisotropie intrinsèque est dans ce cas caractérisée par le tenseur de Landé qui relie le moment angulaire total et le moment magnétique, telle que :

$$\vec{\mu}_J = -g\mu_B \vec{J} \quad \text{Equation 18}$$

Les valeurs propres du tenseur g (g_x, g_y, g_z) caractérisent la forme et l'amplitude de l'anisotropie : si $g_x \approx g_y > g_z \approx 0$, l'anisotropie est planaire; si $g_x \approx g_y \approx 0 < g_z$, l'anisotropie est axiale; enfin si $g_x \approx g_y \approx g_z$, il n'y a pas d'anisotropie.

Certains ions lanthanide possèdent un fort moment magnétique dont l'intensité peut être évaluée de façon effective en projetant $\vec{\mu}_J$ sur le vecteur \vec{J} , de sorte que $(L + 2S) \cdot \vec{J} = g_J \vec{J}^2$. On obtient ainsi un moment magnétique effectif donné par :

$$\vec{\mu}^{eff} = g_J \mu_B \vec{J} \quad \text{Equation 19}$$

Avec

$$g_J = \frac{1}{2} + \frac{3S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{Equation 20}$$

Et son intensité est donc donnée par :

$$\vec{\mu}^{Eff} \approx g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Equation 21}$$

A partir de l'équation 1.4, la valeur effective pour la composante g_z du tenseur d'anisotropie est donnée par :

$$g_z^{Eff} \approx 2g_J |M_J| \quad \text{Equation 22}$$

Dans le cadre du modèle du spin effectif 1/2, l'anisotropie est d'autant plus axiale lorsque g_z^{Eff} est élevée.

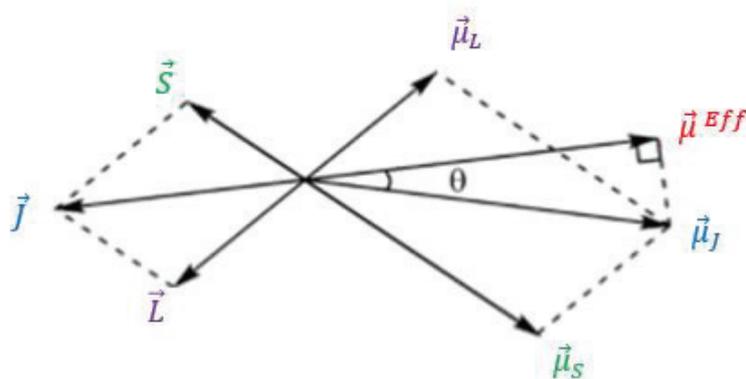


Figure I.16 : Représentation schématique des moments angulaires \vec{S} , \vec{L} et \vec{J} , et des moments magnétiques associés.

Le Tableau I.3 suivant donne les valeurs de g_J et les intensités des moments magnétiques effectifs des ions $4f$.¹⁶

Symbole	Terme spectroscopique	g_J	μ^{eff} (μ_B)	$\chi_M T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ce ³⁺	² F _{5/2}	6/7	2.54	0.80
Pr ³⁺	³ H ₄	4/5	3.58	1.60
Nd ³⁺	⁴ I _{9/2}	8/11	3.62	1.64
Pm ³⁺	⁵ I ₄	3/5	2.68	0.90
Sm ³⁺	⁶ H _{5/2}	2/7	0.85	0.09
Eu ³⁺	⁷ F ₀	0	0	0.00
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2}	2	7.94	7.88
Tb ³⁺	⁷ F ₆	3/2	9.72	11.82
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2}	4/3	10.65	14.17
Ho ³⁺	⁵ I ₈	5/4	10.61	14.07
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}	6/5	9.58	11.48
Tm ³⁺	³ H ₆	7/6	7.56	7.15
Yb ³⁺	² F _{7/2}	8/7	4.54	2.57

Cependant, dans un complexe, l'anisotropie magnétique est liée à une anisotropie de la densité $4f$. En effet, lorsqu'un ion lanthanide trivalent est coordonné, l'anisotropie magnétique de l'entité moléculaire résultante dépend de l'agencement de la densité $4f$ à la perturbation provoquée par le champ électrostatique créée par les ligands (champ cristallin).⁶⁶ La forme de cette densité $4f$ est caractérisée soit d'*oblate* ou de *prolate* (Figure I.17).

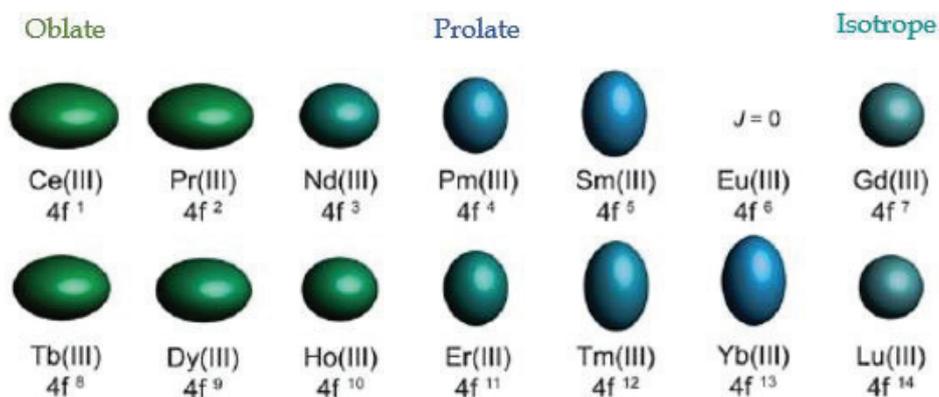


Figure I.17 : Représentation schématique de la densité électronique $4f$ des ions lanthanide trivalents.⁴⁸

Cet effet de forme (prolate et oblate) a été utilisé pour synthétiser et optimiser des aimants permanents au cours des dernières années. Remarquablement, en 2011, J. R. Long et J. D. Rinehart ont étendu l'étude au domaine des molécules-aimants en développant un modèle simple pour prédire les architectures des ligands à haute symétrie qui généreront une forte anisotropie magnétique pour une variété d'ions $4f$.⁴⁸ Par exemple, pour stabiliser l'état propre $M_J = |\pm 15/2\rangle$ de l'ion dysprosium(III) qui possède une densité $4f$ de forme oblate (Figure I.17), un environnement de type sandwich est souhaité. Les environnements de type sandwich correspondent notamment au environnement de symétrie D_{4d} (antiprisme à base carrée), C_{2v} ou encore D_{2d} . (Figure I.18, à gauche). En revanche, pour un ion prolate comme l'Er(III), une géométrie de coordination équatoriale est préférable afin de minimiser le contact des nuages d'électrons avec la densité électronique axiale des éléments f ⁶⁷ comme le montre la Figure I.18 (à droite).

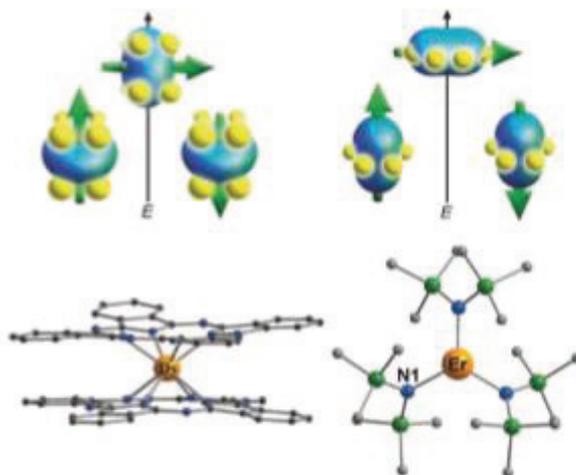


Figure I.18 : Configurations de faible et de haute énergie en fonction de la distorsion de la densité des orbitales f par rapport à l'environnement de champ cristallin cas oblate (gauche) et prolate (droite).⁶⁷

I.4.5. Propriétés spectroscopiques des ions lanthanide trivalents

En plus de fascinantes propriétés magnétiques, de nombreux ions lanthanides présentent une luminescence remarquable,^{68,69} de l'ultra-violet au proche infra-rouge. Cette émission est souvent faible et les bandes sont très fines et caractéristiques des transitions $f-f$. Cependant, comme nous le verrons plus loin, l'intensité émise peut être considérablement amplifiée par le choix d'un ligand organique approprié (par exemple une β -dicétone, phénanthroline, éther couronne...).

Le mécanisme de luminescence (Figure I.19) d'un complexe d'ions lanthanide est le suivant : un ligand coordinant le lanthanide est excité par une source lumineuse et atteint un état singulet, à partir duquel il peut revenir directement et radiativement vers l'état fondamental (fluorescence du ligand), ou poursuivre un chemin non radiatif vers son état triplet. Dans ce cas, il peut soit retourner radiativement vers l'état fondamental (phosphorescence), ou alternativement, subir un croisement inter-système non radiatif vers un état excité proche de l'ion Ln(III), d'où il peut retourner à l'état fondamental soit par émission non radiative (nous reviendrons sur cela plus tard), soit par fluorescence impliquant une transition $f-f$.

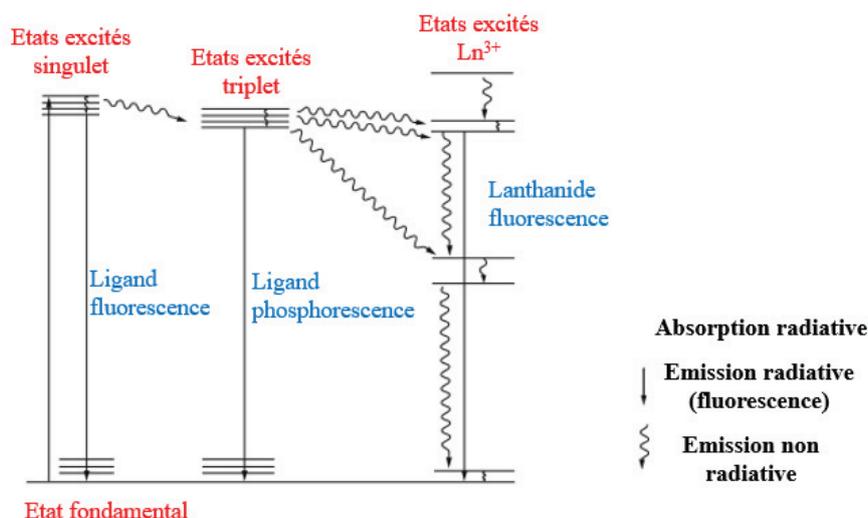


Figure I.19: Processus de luminescence des complexes 4f.

Certains ions Ln(III) ont un état excité légèrement plus bas en énergie que celui de l'état triplet du ligand associé et présentent ainsi une forte luminescence. C'est notamment le cas de l'Eu(III) et le Tb(III), et éventuellement d'autres ions comme le Sm(III), Dy(III), Yb(III). Par contre le La(III) et Lu(III) n'ont pas d'état excité f^n , le Gd(III) quant à lui, tous ces états excités sont plus bas que ceux des états triplets du ligand.

Dans les complexes à base d'ion 4f, l'émission de photons provient des transitions entre les micro-états d'un multiplet excité $^{2S'+1}L'_J$ et les micro-états du multiplet fondamental $^{2S+1}L_J$ (Figure I.15). L'émission correspond alors à une image de la structure électronique de ces micro-états. Ces transitions sont gouvernées par des règles de sélection basées sur (i) le dipôle électrique ($\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$ et $\Delta J \leq 6$); (ii) le dipôle magnétique ($\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$ et $\Delta J = 0, \pm 1$) et (iii) le quadrupôle électrique ($\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ et $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$) propre aux états impliqués.⁷⁰

Les ions Tb(III) et Eu(III) ont des temps de vie raisonnables (autour de la milliseconde) et émettent dans le visible. De ce fait, ce sont les ions les plus utilisés en tant que sondes luminescentes pour l'analyse et le diagnostic biomédical. Ils luminescent avec des couleurs vertes et rouges, respectivement. Pour le terbium, les principales émissions sont associées aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_n$ ($n = 6-0$), la $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ étant la plus forte, tandis que pour Eu(III) les transitions luminescentes se limitent aux $^5D_4 \rightarrow ^7F_n$ ($n = 6-0$); les transitions vers 7F_1 , 7F_2 et 7F_3 étant les plus utiles. L'analyse détaillée de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'euporium est d'un intérêt tout particulier puisqu'elle fournit des informations sur la coordination de l'ion Eu(III).^{71,72} Il a ainsi été montré que l'énergie de cette transition est en corrélation avec l'effet néphélauxétique induit par le ligand.⁷³ En effet, après complexation, cette transition subit un shift qui est fonction de la nature des atomes coordonnants du ligand et de l'environnement qu'il crée autour de

l'ion métallique. Ainsi, pour un environnement donné, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se situe à une énergie précise et la présence de plusieurs maxima sur le spectre d'excitation de cette transition sera la preuve de l'existence de plusieurs environnements chimiques pour l'ion Eu(III) . D'autre part, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est très peu intense, car elle est doublement interdite selon la règle de Laporte (un réarrangement d'électrons au sein d'une même sous-couche et s'opère entre des états ayant une valeur de J nulle). Dans le cas où la bande propre à cette transition présente une intensité relativement importante, cela est une indication de la relaxation des règles de sélection par mélange de fonctions d'onde. Dans le cas contraire, cela signifiera que l'ion Eu(III) se trouve dans un environnement de basse symétrie (absence de centre de symétrie). Ainsi à partir de l'apparence (intensité et nombre de composante) de la bande correspondante à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, il est possible de déterminer précisément la symétrie du site dans lequel l'ion se trouve.

I.4.5.1 Processus de désactivation non radiative

Nous avons vu précédemment que pour un complexe à base d'ion $4f$ luminescent, l'électron de l'état excité du lanthanide revient vers l'état fondamental par fluorescence. Cependant, il existe une autre voie pour la désactivation de cet état excité. C'est la désactivation non radiative, qui est sous la forme d'un transfert d'énergie vibratoire à des molécules d'eau en particulier. Plus généralement cette désactivation est liée aux oscillateurs O-H du solvant et aux vibrations du ligand (O-H, N-H, C-H) se traduisant par un rendement quantique intrinsèque faible. La figure 1.20 illustre ce processus. Ce "quenching" de la luminescence peut être minimisée en utilisant des ligands multidentates qui excluent les molécules d'eau de la sphère de coordination du métal ou par des ligands qui ont tendance à encapsuler l'ion lanthanide.

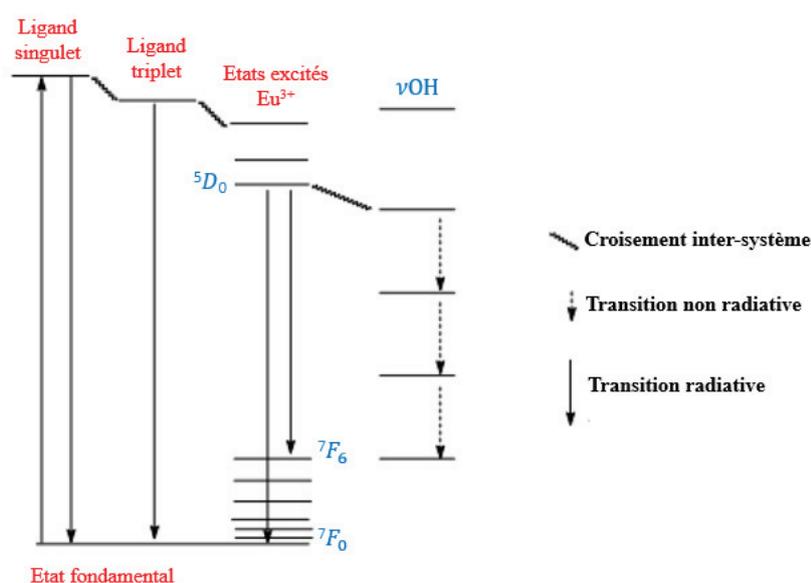


Figure 1.20 : Processus du quenching de la luminescence du complexe d' Eu(III) .

I.4.5.2. Effet d'antenne

Comme nous l'avons vu, la luminescence des lanthanides est intrinsèquement faible (transitions interdites par les règles de Laporte) et la désactivation par transfert vibratoire peut par ailleurs réduire encore plus l'émission. Il est toutefois possible d'augmenter le signal observé en utilisant un chromophore adéquat comme ligand. Ce dernier jouera alors le rôle d'une antenne : il absorbera un rayonnement d'une longueur d'onde convenable (330-440 nm) qu'il pourra ensuite transférer au lanthanide et ainsi l'exciter vers l'état émissif (Figure I.21). Parmi les ligands qui ont été le plus utilisés au cours des 20 dernières années, on retrouve le tris(bipyridyle)cryptand de Lehn,⁷⁴ les calixarènes ainsi que les macrocycles de phénanthridine substitués.⁷⁵ Le chromophore n'a pas besoin d'être directement lié au lanthanide mais doit être proche des atomes coordinants pour obtenir un meilleur transfert.

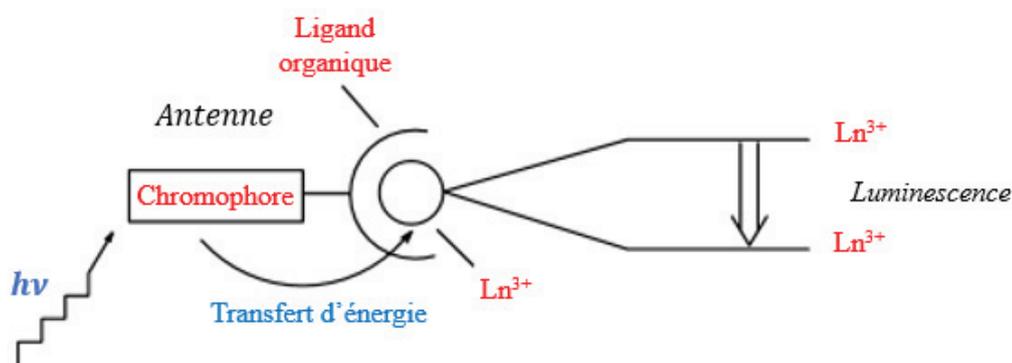


Figure I.21 : Schéma représentatif du transfert d'énergie par effet d'antenne.

I.5. Les molécules-aimants à base d'ions lanthanide trivalents

Considérant les applications dans le stockage et le traitement de l'information haute densité,⁷⁶ l'informatique quantique⁷⁷ et la spintronique moléculaire,^{78,79} les molécules-aimants sont devenues un domaine de recherche qui ne cesse de se développer. La physique fondamentale à la base de ce comportement a intensifié les recherches interdisciplinaires dans ce secteur. Le chimiste a ainsi pour objectif d'utiliser la compréhension des facteurs responsables des propriétés de molécule-aimant pour créer des ensembles moléculaires qui se comporteraient comme des aimants moléculaires. Comme cela a été évoqué précédemment, les deux facteurs importants qui semblent être directement liés aux propriétés de molécule-aimant sont l'état fondamental de spin (S_T) et l'anisotropie uniaxiale (D). En effet, ces deux éléments conduisent à une barrière d'énergie $\Delta_E = |D|S_T^2$ pour S_T pair et $\Delta_E = |D|(S_T^2 - \frac{1}{4})$ pour S_T impair. Chimiquement ces deux ingrédients (S_T et D) peuvent être maximisés par différentes stratégies. Par exemple, générer des couplages ferromagnétiques dans un système permet d'augmenter le spin de l'état fondamental. Pour cette raison, les recherches ont été orientées dans un premier temps vers l'obtention de complexes polynucléaires de métaux de transition. Le spin le plus

élevé atteint jusqu'à présent correspond au complexe $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3\eta_1N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN_6$ (avec $H_3L = 2,6$ -bis(hydroxyméthyl)-4-méthylphénol) $S_T = 83/2$.⁸⁰ Cependant, il est important de noter que depuis la première molécule aimant découverte en 1993, la barrière énergétique a augmenté seulement de ~ 15 K pour les complexes multinucléaires à base des métaux de transition.⁸¹ En conséquence, il est évident que la stratégie qui consiste à augmenter le spin total pourrait ne pas nécessairement produire des molécules-aimants avec une barrière d'énergie Δ_E élevée. Les orientations actuelles favorisent l'anisotropie magnétique sans pour autant chercher à augmenter le spin total. Pour cela, un gros travail est réalisé sur les systèmes mononucléaires pour accroître leur anisotropie. Cette stratégie développée pour les ions $3d$ ⁸²⁻⁸⁵ est particulièrement efficace avec les ions lanthanide à forte anisotropie. En effet, lorsque les ions lanthanide sont incorporés dans des molécules-aimants à base de métaux de transition,⁸⁶ la barrière d'énergie est fortement améliorée et de nombreux nouveaux phénomènes magnétiques ont été découverts.

Pour terminer ce chapitre bibliographique, nous souhaitons présenter les grandes familles de molécules-aimants à base d'ions lanthanide trivalents. Cette partie n'a pas vocation à passer en revue dans le détail leurs propriétés magnétiques et leurs performances en tant que molécules-aimants, mais plutôt à donner au lecteur un aperçu de la diversité des architectures rencontrées. Ces molécules-aimants peuvent en effet se présenter sous forme de molécule isolée ou de structures plus complexes incluant plusieurs ions lanthanide trivalents mais aussi sous forme de chaînes.

I.5.1. Exemple de complexes lanthanides molécules-aimants (de mono- à multi-nucléaires)

L'histoire des molécules-aimants à base d'ions $4f$ a commencé en 2003 lorsque T. Ishikawa et ses collègues ont rapporté la première classe de molécule-aimant contenant des ions lanthanide.⁸⁷ Remarquablement, le complexe de terbium(III) formé avec la phtalocyanine (*Pc*) présente clairement une relaxation lente d'aimantation en dessous de 50 K avec une barrière d'énergie de 331 K (Figure I.22) ce qui dépasse de loin celle du complexe Mn_{12} .

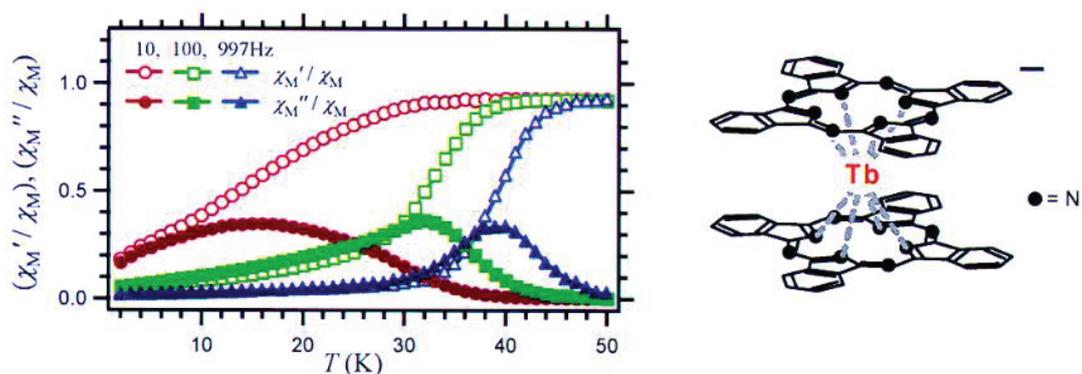


Figure I.22 : représentation du premier complexe molécule-aimant à base d'ion lanthanide $[Pc_2Tb]$.⁸⁷

L'ion lanthanide trivalent est pris en sandwich entre deux ligands dérivés de la phtalocyanine engendrant un environnement N_8 de symétrie D_{4d} autour de l'ion lanthanide avec une géométrie de type antiprisme à base carrée. Comme nous l'avons décrit précédemment, cette géométrie est importante pour les ions lanthanides avec une densité électronique de forme oblate car elle permet un bon éclatement des niveaux d'énergie et évite les couplages entre niveaux M_J n'offrant ainsi que peu de chemins de relaxation à l'aimantation. Cette relaxation s'en trouve alors fortement réduite, expliquant ainsi les hautes barrières énergétiques trouvées.

Suite au travail d'Ishikawa, des études plus poussées sur des espèces redox, hétérotopiques et multi-sandwich de cette classe de complexes⁸⁸⁻⁹¹ ont été réalisées et un record de barrière d'énergie a ainsi été obtenu (938 K).⁹² Diverses formes cristallines de complexes bis(phtalocyaninato) comprenant des espèces neutres, cationiques et anioniques peuvent être obtenues en contrôlant les réactions redox à la surface du ligand (Figure I.23). En effet, ces ligands possèdent deux degrés d'oxydation stables, di-anionique et radical-anion, conduisent à des complexes globalement chargés -1, 0 ou +1. En fonction de cette charge, l'architecture antiprisme est plus ou moins comprimée avec une distance entre les deux ligands plus petite pour une charge globale +1 que -1. Ceci permet alors de mieux moduler la structure électronique du complexe et de contrôler ainsi son magnétisme sans introduire un site métallique supplémentaire.⁹³

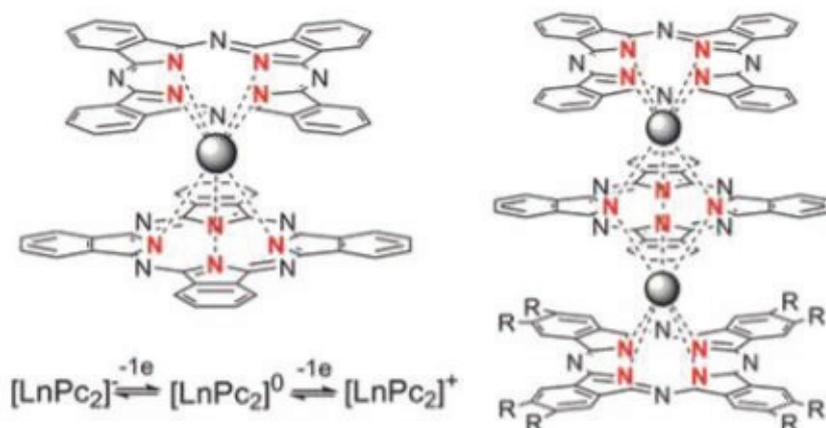


Figure I.23 : Schémas représentant les structures des complexes à base d'ions $4f$ avec deux ou trois ligands phtalocyanine (Pc).⁹²

Il est à noter qu'un grand nombre de dérivés de phtalocyanine ont été isolés en remplaçant tout ou partie des atomes d'hydrogène des cycles benzéniques.⁹⁴

Outre les dérivés de la phtalocyanine, différents ligands cycliques ont été utilisés pour reproduire ces structures de type sandwich (environnement de symétrie D_{4d}) tels que le ligand DOTA⁴⁻ (l'acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacétique).⁹⁵⁻⁹⁷ Le premier complexe $4f$ à base de ce ligand fut reporté par R. Sessoli *et al.*⁹⁷ Dans ce complexe, le ligand DOTA encapsule l'ion métallique : les quatre

atomes d'azote et d'oxygène du ligand sont impliqués dans la coordination en plus d'un autre atome d'oxygène apporté par une molécule d'eau (environnement N_4O_5). L'environnement possède donc une symétrie D_{4d} caractérisée par un polyèdre en forme d'antiprisme à base carrée.

Evidemment, la liste des complexes mononucléaires molécules-aimants pour ces systèmes est encore très longue. Cependant, à ce jour, les résultats les plus significatifs dans ce domaine concernent les complexes avec des ligands organométalliques cycliques qui présentent non seulement les plus grandes barrières d'énergie mais aussi des températures de blocage très élevée (T_B). Par rapport aux complexes de coordination O- ou N-, les systèmes organométalliques fournissent des environnements chimiques spéciaux en raison de leur forte basicité. Ceci conduit potentiellement à champ cristallin fort et plus axial autour des ions lanthanide ce qui améliore systématiquement les propriétés magnétiques. Actuellement, les espèces les plus étudiées sont les systèmes coordonnés par les ligands aromatiques chargés négativement. Principalement le pentaméthylcyclopentadiène (Cp^-) et le cyclooctatetraène (COT^{2-}). Le premier exemple a été reporté par S. Gao *et al.*,^{98,99} [Cp^*LnCOT], au début des années 2010 ($Ln = Tb^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}, Er^{III}, Tm^{III}, Y^{III}$; $Cp^* = C_5Me_5^-$, $COT = C_8H_8^{2-}$). Le complexe [Cp^*ErCOT] proposé par S. D. Jiang *et al.*,⁶⁵ est la meilleure molécule-aimant à base de ce ligand. Ce dernier est formé par les deux ligands arrangés parallèlement, l'Erbium(III) se trouvant en position centrale (Figure I.24). Il présente une barrière d'énergie de l'ordre de 323 K. C'est sur ce complexe qu'ont eu lieu les premières expériences pour déterminer l'orientation de l'axe facile d'aimantation ainsi que les composantes du tenseur associé.^{100,101}

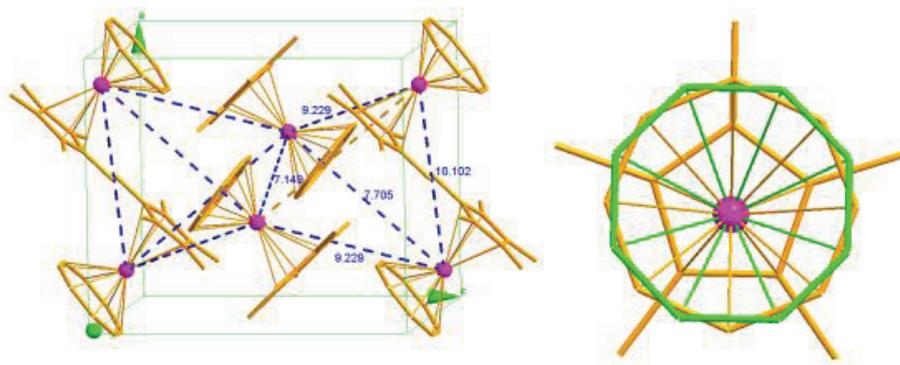


Figure I.24 : schéma représentant le composé [Cp^*ErCOT]. La sphère mauve représente l'ion $Er(III)$, et les anneaux jaune ou vert sont les ligands aromatiques.¹⁰²

M. Murugesu *et al.*^{102,103} ont publié durant la même période un complexe avec cette fois l'ion $4f$ pris en sandwich entre deux ligands COT^{2-} . J. R. Long *et al.*¹⁰⁴ ont mis ensuite en évidence l'existence d'une hystérèse ouverte jusqu'à 10 K pour le complexe d'Erbium(III) dérivé de cette série.

En plus des molécules cycliques, les ligands de type β -dicétone sont les plus utilisés pour former des molécules-aimants à base d'ions lanthanides.

En effet, l'équilibre *céto*-énolique (tautomérie) dans une β -dicétone conduit à la forme déprotonée dans une plage de pH appropriée. Ainsi, la β -dicétone peut agir comme un ligand bidentate pour se coordiner avec un ion lanthanide et former des complexes d'ions lanthanide stables. En fait, de tels complexes ont été largement étudiés dans d'autres domaines, en particulier la photoluminescence où les β -dicétone sont reconnues comme des sensibilisateurs efficaces pour obtenir une forte émission des ions lanthanide.¹⁰⁵ Dans le domaine du magnétisme moléculaire, tout a véritablement commencé en 2010, lorsque S. Gao et al.¹⁰⁶ ont reporté le complexe dysprosium(III) tris(β -dicétone) $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. La géométrie locale du cation au sein de l'architecture moléculaire de ce complexe est proche de la symétrie D_{4d} et possède ainsi de remarquables propriétés de molécule-aimant (Figure I.25).

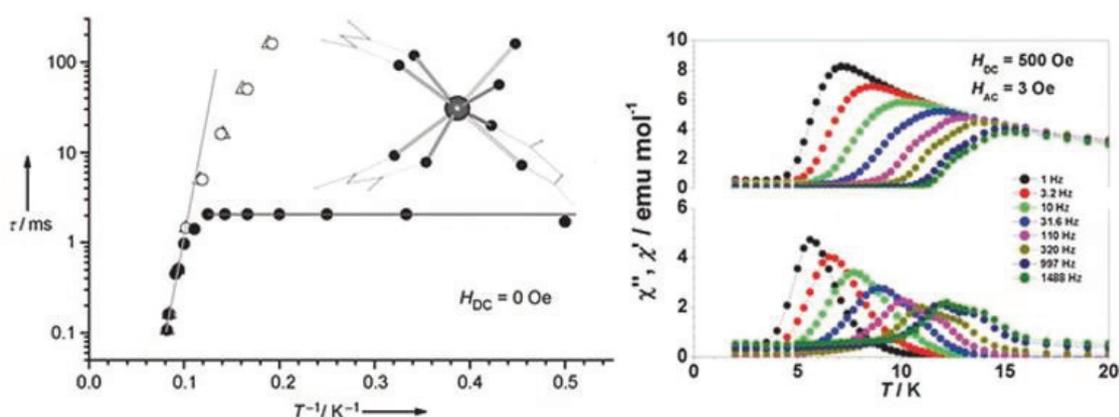


Figure I.25 : Mesures magnétiques du complexe $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (à droite mesure de la susceptibilité ac en fonction de la température) (à gauche temps de relaxation).¹⁰⁶

Par la suite, une modulation des propriétés molécules-aimants de ce complexe a été réalisée par le remplacement des deux molécules d'eau coordonnées à l'ion central. Dans la majorité des cas, la première sphère de coordination est complétée soit par un ligand bidentate neutre de type bipyridine (Figure I.26) soit par deux ligands monodentes de type nitronyl nitroxyde.¹⁰⁷ La symétrie D_{4d} dans ces cas est souvent conservée et dans un tel environnement l'ion dysprosium(III) est le plus utilisé pour favoriser les propriétés de molécule-aimant.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ La série de complexes a été par la suite étendue avec la fonctionnalisation du ligand bidentate ce qui a permis d'apporter différentes propriétés en plus du magnétisme, telles que la luminescence, la conductivité électronique et/ou l'oxydoréduction.¹¹⁰

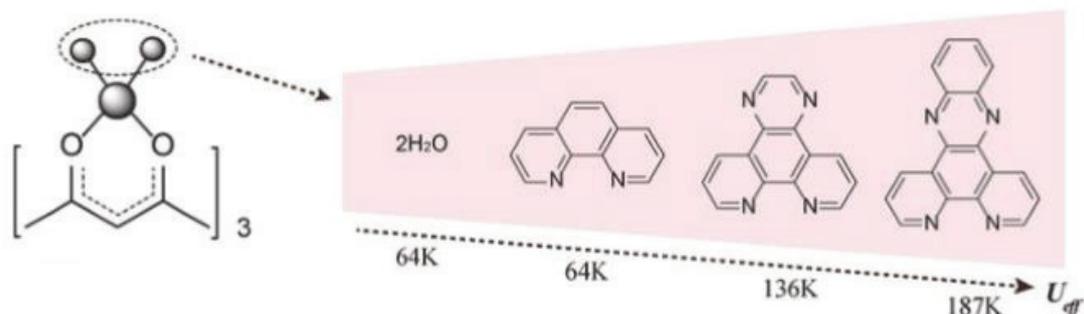


Figure I.26 : Evolution de la barrière d'énergie pour les différentes modifications du complexe $[Dy(acac)_3(H_2O)_2]$.¹⁰⁷

L'autre stratégie pour améliorer d'avantage les propriétés des complexes mononucléaires à base de ligands de type β -dikétone a été de les coupler chimiquement entre eux. Jusqu'à présent, la méthode la plus efficace consiste à ajouter aux systèmes réactionnels contenant les sels de lanthanide β -dikétonate, des ligands pontant, notamment le sel de lanthanide hfac (Hexafluoroacetylacétone). Et selon le choix du ligand pontant, différentes structures sont possibles.

Le ligand H_2O ¹¹¹ peut être lui aussi utilisé pour connecter entre elles deux unités $Dy(hfac)_3$ et donner ainsi naissance au complexe $[Dy(hfac)_3H_2O(4\text{-styryl-pyridine})]_2$ (Figure I.27 ; à gauche).¹¹² Les deux ions dysprosium(III) possèdent un environnement O_8 de symétrie D_{4d} (anti-prisme à base carrée). Cette symétrie est conservée dans le cas du pont pyrazine.¹¹³ (Figure I.27 ; à droite).

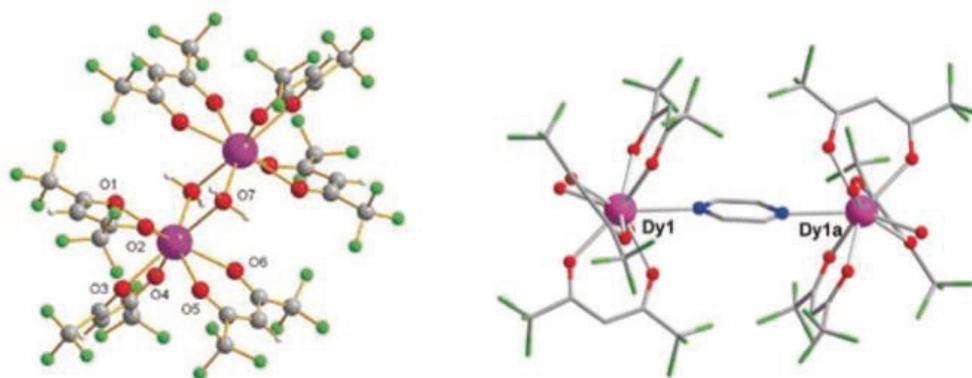


Figure I.27 : Structures des deux complexes $[Dy(hfac)_3H_2O(4\text{-styryl-pyridine})]_2$ (à gauche, pont H_2O) $[Dy(hfac)_3(H_2O)_2]_2(\mu_2\text{-pz})\cdot pz]_2$ (à droite pont pyrazine).^{112,113}

Les ligands pyridine-N-oxyde à base de TTF (*tetrathiafulvalene*) ont aussi été utilisés pour cette catégorie de complexes (Figure I.28) et un grand nombre de complexes à base d'ions $Dy(III)$ ou $Yb(III)$ présentant une relaxation lente de l'aimantation ont été isolés. Parallèlement, les propriétés électrochimiques et de luminescence de ces complexes ont également été largement étudiées fournissant potentiellement de bons candidats pour la conception de matériaux multifonctionnels.^{110,114}

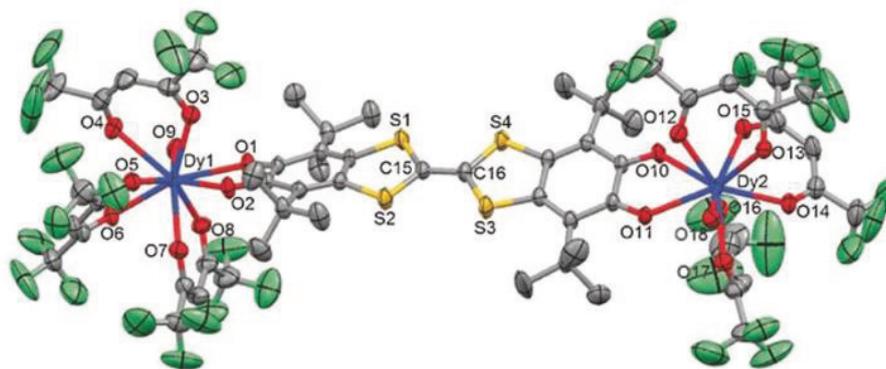


Figure I.28 : structure cristalline du système Dy₂ β-diketonate pontée par quinone-tétrathiafulvalène quinone.¹¹²

En plus de ceux formés par les β-dicétones, d'autres systèmes binucléaires existent dans la littérature. Par exemple, dans les complexes reportés par Layfield et al.,¹¹⁵ ce sont deux unités DyCp*₂ qui sont reliées entre elles par des ponts de type μ-BTA où BTAH = 1H-1,2,3-benzotriazole, μN(H)pmMe₂ avec NH₂pmMe₂ = 2-amino-4,6-diméthylpyrimidine.

Enfin, les propriétés magnétiques les plus importantes pour un complexe binucléaire d'ions lanthanide ont été reportés en 2011 par J. R. Long *et al.*^{116,117} Ces derniers ont utilisé comme pont le radical N₂³⁻ synthétisant ainsi le complexe [(Me₃Si)₂N]₂(THF)Ln₂(μ-η²:η²-N₂) (Ln = Gd, Dy, and Tb). Les ions lanthanide présentent alors une coordinance cinq et sont localisés dans un environnement pseudo-tétraédrique. Ce complexe possède à ce jour la température de fonctionnement la plus élevée (14 K) et le dérivé gadolinium montre la constante de couplage gadolinium-radical la plus importante jamais rapportée (-27 cm⁻¹).

Parallèlement aux ligands servant de pont pour connecter entre eux les ions métalliques, la seconde stratégie pouvant être suivie est celle qui met à profit des ligands polydentes avec suffisamment de positions coordinantes pour pouvoir se lier à plusieurs ions à la fois.¹¹⁸⁻¹²⁰ Dans ce cas, les ligands les plus utilisés sont de type ortho-vaniline, base de Schiff ou encore hydrazone (Figure I.29). Les complexes ainsi obtenus sont relativement planaires et font souvent intervenir un ligand NO₃⁻ en position apicale des ions lanthanide trivalents.

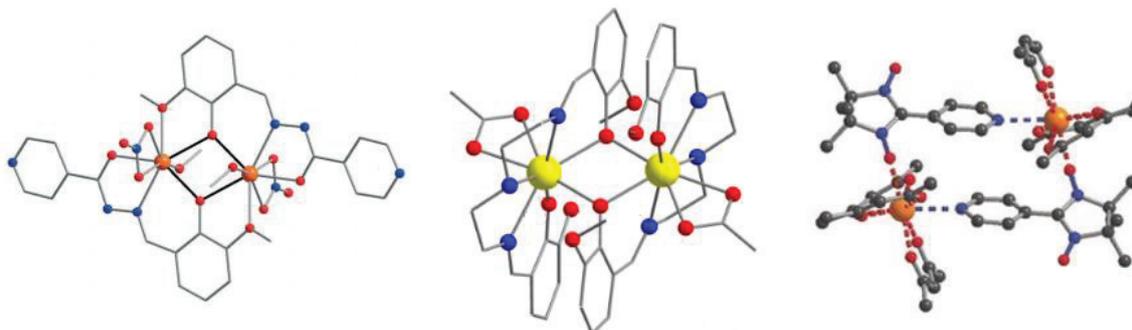


Figure I.29 : Exemples de complexes de lanthanides molécules-aimants formés avec des ligands polydentes.¹²¹⁻¹²³

A partir de ces mêmes ligands polydentes, il est aussi possible de former des complexes avec de plus forte nuclearités.¹²⁴⁻¹²⁶ La plus grande difficulté dans ces systèmes polynucléaire est cependant le contrôle de l'anisotrope magnétique pour chaque centre métallique. Cependant, des efforts considérables ont été consacrés à ce domaine et des résultats remarquables ont été obtenus à cet égard. Notamment, le complexe $[Dy_4K_2]$ (Figure I.30 ; à gauche) reporté par R. Winpenny et *al.* a donné lieu à un record pour une barrière d'énergie dans le cas de complexes polynucléaires à base d'ions lanthanide (692 K).¹²⁷ Ceci montre bien le grand potentiel des complexes multinucléaires d'ions lanthanide pour l'élaboration de molécules-aimants efficaces. De plus, en dehors de leur performance magnétique déjà citées, ces recherches actives en chimie de coordination ont apporté des contributions importantes au domaine du magnétisme avec, entre autres, la découverte de nouveaux phénomènes magnétiques. En particulier le complexe $[Dy_3(\mu_3-OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]Cl_3$, (Figure I.30 ; à droite) ou L est un ligand *o*-vaniline, publié par A. Powell et *al.*¹²⁸ en 2006 qui montre un état fondamental non-magnétique dû à l'arrangement toroïdal des axes d'anisotropies (nous reviendrons dessus dans le chapitre V).¹²⁸ Ce comportement observé a été expliqué par L. Chibotaru *et al.*^{129,130} ainsi que par J. Luzon *et al.*¹³¹ à l'aide d'études *ab initio*.

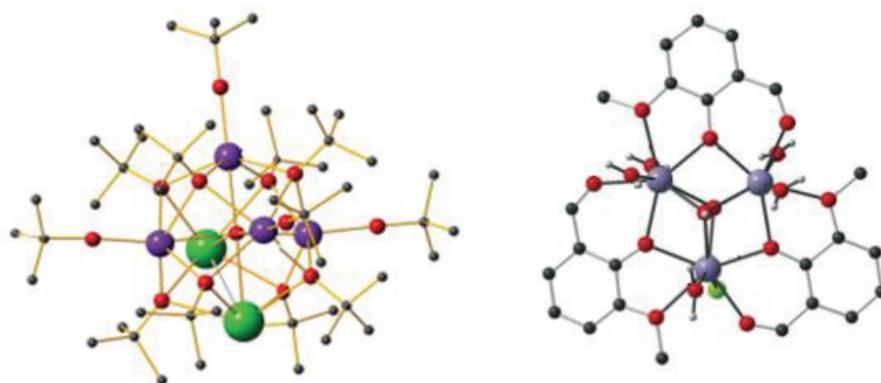


Figure I.30 : Représentation de la structure chimique (à gauche) du complexe $[Dy_4K_2O(OtBu)_{12}]^{127}$ et (à droite) du composé toroïdal $[Dy_3(\mu_3-OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]Cl_3$.¹²⁸

D'autres architectures de complexes multinucléaires d'ion 4f sont présentées dans la Figure I.31

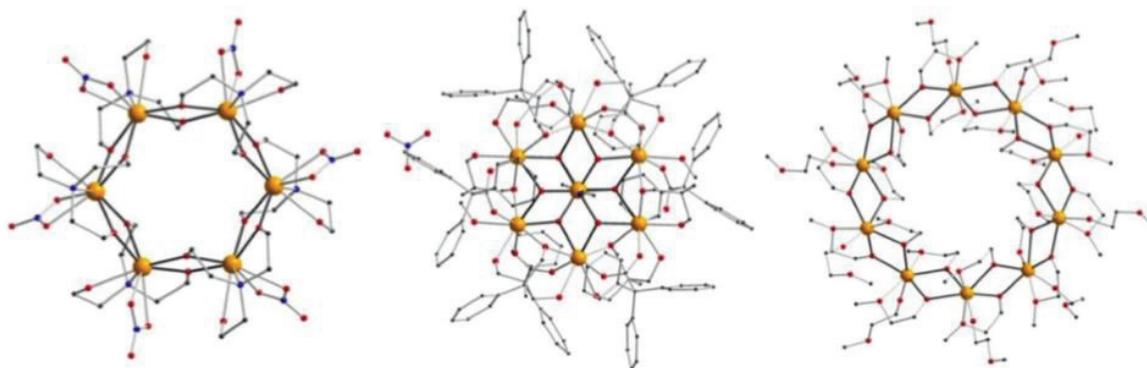


Figure I. 31 : Représentation de la structure chimique de complexes de lanthanide de nuclearité élevée, avec par ordre croissant de nuclearité, le complexe $[Dy_6(teaH)_6(NO_3)_6]_8MeOH$,¹³¹ le complexe $[Dy_7(OH)_6(thmeH_2)_5(thmeH)(tpa)_6(MeCN)_2] \cdot (NO_3)_2$,¹³² et le complexe $[Dy_{10}(OC_2H_4OCH_3)_{30}]$.¹³³

En utilisant des ligands polydentes, il est aussi possible d'obtenir des complexes polymétalliques sous forme de chaînes.^{134,135} Chaque unité élémentaire contient alors un ion lanthanide trivalent. D'un point de vue magnétisme, ces chaînes peuvent être vues soit comme un ensemble de molécule-aimant qui n'interagissant pas ou bien comme un complexe à part entière où le comportement magnétique est le résultat des interactions entre les différents ions lanthanide. Dans ce dernier cas, on évoquera alors le terme de chaîne-aimant (SCM, Single Chain Magnets).

Li B. Zhang et *al.*¹³⁶ ont par exemple reporté le complexe $[Dy(L)_3(H_2O)(CH_3OH)]$ où L est un ligand dérivé de l'acide benzoïque (Figure I.32) et où le dysprosium(III) est localisé dans un environnement O_8 . Les mesures magnétiques mettent en évidence dans ce cas que l'origine de la relaxation d'aimantation est purement moléculaire.

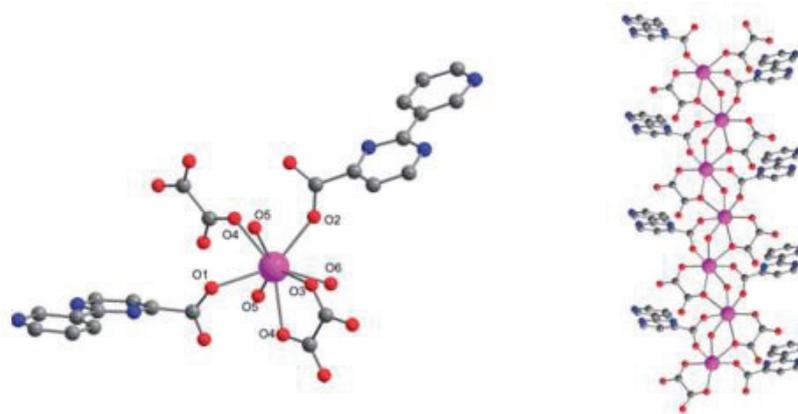


Figure I. 32 : Structures cristallines du complexe $[Dy(L)_3(H_2O)(CH_3OH)]$, (à droite) environnement de coordination du Dy_1 et (à gauche) la chaîne 1D.¹³⁶

Le groupe de D. Gatteschi¹³⁷ a reporté quant à lui la première chaîne-aimant de type ion lanthanide-radical $[Dy(hfac)_3(NITPhOPh)]^{\bullet}$ (Figure I.33). Ils ont par la suite étendu leur étude sur toute une famille de complexes $[M(hfac)_3(NITPhOPh)]^{\bullet}$ avec $M = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ et Yb . Dans ce cas, seules les

chaînes de *Dy*, *Tb* et *Ho* se comportent comme des chaînes-aimants avec des barrières d'énergie de 69, 45 et 34 K, respectivement.¹³⁸

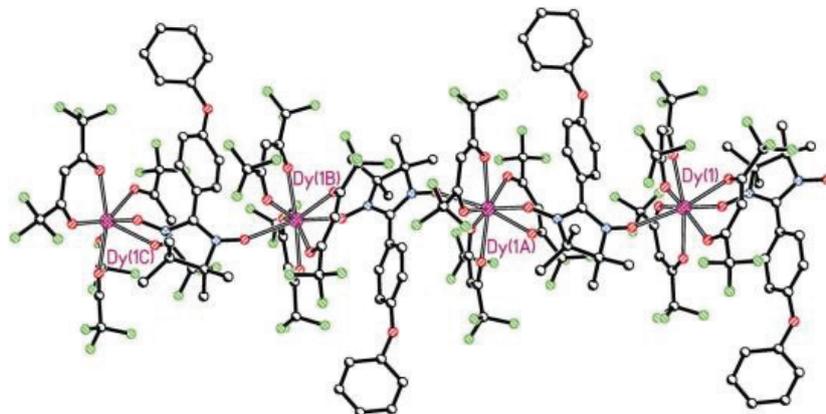


Figure I. 33 : Structure moléculaire de la chaîne aimant $[Dy(hfac)_3(NITPhOPh)]\cdot$.¹³⁷

I.6.Motivations et stratégies du travail

Ainsi, nous avons vu que le comportement molécule-aimant et les propriétés spectroscopiques pouvaient être modulés par variation de structure et de nature de ligand. Dans cette démarche, l'idée est de construire à partir des ions 4*f* différents systèmes mono et multi-nucléaires et étudier l'influence des changements sur leurs propriétés magnétiques et de luminescence. Dans ce cadre le choix du ligand est important, ce dernier doit offrir plusieurs modes de coordination et être facilement fonctionnalisable pour pouvoir incorporer différents motifs dans l'objectif d'exacerber les propriétés étudiées. Par ces raisons et en continuité avec les travaux réalisés au sein de notre équipe de recherche, notre choix s'est orienté vers les ligands de type β-dicéto qui seront détaillés dans la chapitre suivant (chapitre II). La stratégie est donc, à partir de ces molécules et les ions lanthanides, de former différentes séries de complexes et au sein d'une série donnée, de contrôler le plus de paramètres possibles (ligand, nuclearité, symétrie, environnement de coordination) par les moyens de synthèse. Ce contrôle fin permettra ainsi de pouvoir ensuite correctement interpréter l'influence des changements et l'évolution des propriétés des édifices moléculaires dans une même série.

I.7. Références bibliographiques

- (1) Calderazzo, F.; Floriani, C.; Salzmann, J. J. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1966**, *2*, 379.
- (2) Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *Chemical Reviews* **1979**, *79*, 139.
- (3) A. E. Martell, D. T. S. *Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals* Plenum Press, New York and London, 1988.
- (4) Woodward, J. *Philos. Trans* **1724**, *33*, 15.
- (5) Thallapally, P. K.; Motkuri, R. K.; Fernandez, C. A.; McGrail, B. P.; Behrooz, G. S. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 4909.
- (6) Bowman-James, K. *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 671.
- (7) Tanabe, Y.; Sugano, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **1956**, *11*, 864.
- (8) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1952**, *214*, 451.
- (9) J. N. van Niekerk, F. R. L. S. a. J. H. T. *Acta Crystallographica* **1953**.
- (10) Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 753.
- (11) Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 766.
- (12) Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1956**, *11*, 864.
- (13) Van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L. *Acta Crystallographica* **1953**, *6*, 227.
- (14) Kahn, O.; Briat, B. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72*, 268.
- (15) Heitler, W.; London, F. *Z. Physik* **1927**, *44*, 455.
- (16) Kahn, O. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1994**, *98*, 1208.
- (17) Smart, L., Moore, E. *Introduction à la chimie du solide*, 1995; Vol. 275.
- (18) Bain, G. A.; Berry, J. F. *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- (19) Maurer, J. A. *Institute of Technology, Pasadena* **2003**.
- (20) Young, H. D. *Sears and Zemansky's university physics*, 1898.
- (21) Sessoli, R. *Nature* **2017**, *543*, 189.
- (22) Lls, T. *Acta Crystallographica* **1980**, *B36*, 2042.
- (23) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 3403.
- (24) Miyasaka, H.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Lecren, L.; Bonhomme, C.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2801.
- (25) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 3963.
- (26) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5873.
- (27) Roubeau, O.; Clérac, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 4315.
- (28) K. Brechin, E.; C. Huffman, J.; Christou, G.; Yoo, J.; Nakano, M.; N. Hendrickson, D. *Chemical Communications* **1999**, 783.
- (29) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Whittaker, A. G.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5272.
- (30) Taguchi, T.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 199.
- (31) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Poole, K. M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; O'Brien, T. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 9831.
- (32) Taguchi, T.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 10579.
- (33) Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1845.
- (34) Wu, G.; Huang, J.; Sun, L.; Bai, J.; Li, G.; Cremades, E.; Ruiz, E.; Clérac, R.; Qiu, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8580.

- (35) Brechin, E. K.; Boskovic, C.; Wernsdorfer, W.; Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Sañudo, E. C.; Concolino, T. R.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9710.
- (36) Ruiz, E.; Cauchy, T.; Cano, J.; Costa, R.; Tercero, J.; Alvarez, S. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7420.
- (37) Brockman, J. T.; Stamatatos, T. C.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9160.
- (38) Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4766.
- (39) Stamatatos, T. C.; Nastopoulos, V.; Tasiopoulos, A. J.; Moushi, E. E.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10081.
- (40) Soler, M.; Rumberger, E.; Folting, K.; Hendrickson*, D. N.; Christou*, G. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1365.
- (41) Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 2169.
- (42) Romakh, V. B.; Therrien, B.; Süss-Fink, G.; Shul'pin, G. B. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3166.
- (43) Stamatatos, T. C.; Christou, A. G.; Mukherjee, S.; Poole, K. M.; Lampropoulos, C.; Abboud, K. A.; O'Brien, T. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9021.
- (44) Sobota, P.; Olejnik, Z.; Utko, J.; Lis, T. *Polyhedron* **1993**, *12*, 613.
- (45) Bell, M.; Edwards, A. J.; Hoskins, B. F.; Kachab, E. H.; Robson, R. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 3603.
- (46) Brown, E. J.; Duhme-Klair, A.-K.; Elliott, M. I.; Thomas-Oates, J. E.; Timmins, P. L.; Walton, P. H. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1392.
- (47) Pablico-Lansigan, M. H.; Hickling, W. J.; Japp, E. A.; Rodriguez, O. C.; Ghosh, A.; Albanese, C.; Nishida, M.; Van Keuren, E.; Fricke, S.; Dollahon, N.; Stoll, S. L. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9040.
- (48) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chemical Science* **2011**, *2*, 2078.
- (49) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discussions* **2011**, *148*, 229.
- (50) Zhang, P.; Zhang, L.; Tang, J. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 3923.
- (51) Lévy, L.-P. *Magnétisme et supraconductivité* 1997.
- (52) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 13.
- (53) Po-Yeng Feng, C.-I. Y., Po-Jung Huang, Gene-Hsiang Lee, Hui-Lien Tsai *Inorganic Chemistry Communications* **2015**, *55*.
- (54) Raluca, T., 2014.
- (55) Eliseeva, S. V.; Bunzli, J.-C. G. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 1165.
- (56) Bunzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1939.
- (57) Haquin, V.; Etienne, M.; Daignebonne, C.; Freslon, S.; Calvez, G.; Bernot, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Mitchell, M. R.; Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. V.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3464.
- (58) Yang, D.; Ma, P. a.; Hou, Z.; Cheng, Z.; Li, C.; Lin, J. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 1416.
- (59) Rinehart JD, L. J. *Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets*, 2011.
- (60) ZB, G. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* Elsevier, Amsterdam, 1978; Vol. vol 1.
- (61) Peng Zhang, Jinkui T. *Lanthanide Single Molecule Magnets* 2016.
- (62) Dieke, G. H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, 1968.
- (63) Hanninen, P. a. H., H *Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, 2011.
- (64) KHJ, B. *Physics of magnetism and magnetic materials*, 2003.

- (65) Benelli C, G. D. *Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals*, 2002.
- (66) Morrish, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*, 2001.
- (67) Zhang, P.; Zhang, L.; Wang, C.; Xue, S.; Lin, S.-Y.; Tang, J. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4484.
- (68) Pointillart, F.; Jung, J.; Berraud-Pache, R.; Le Guennic, B.; Dorcet, V.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Guyot, Y.; Decurtins, S.; Liu, S.-X.; Ouahab, L. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 5384.
- (69) Shuvaev, S.; Utochnikova, V.; Marciniak, L.; Freidzon, A.; Sinev, I.; Van Deun, R.; Freire, R. O.; Zubavichus, Y.; Grunert, W.; Kuzmina, N. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 3121.
- (70) Nieboer, E. J., C. K.; Peacock, R. D.; Reisfeld, R. *Rare earths*, 1975.
- (71) C. Howell, R.; V. N. Spence, K.; A. Kahwa, I.; J. Williams, D. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 2727.
- (72) Chang, C. A.; Wu, B. H.; Hsiao, C.-H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 1339.
- (73) Zucchi, G., Scopelliti, Rosario, Pittet, Pierre-Andre, G. Bunzli, Jean-Claude, D. Rogers, Robin *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 931.
- (74) Zucchi, G.; Scopelliti, R.; Pittet, P.-A.; G. Bunzli, J.-C.; D. Rogers, R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 931.
- (75) Rodriguz-Ubis, J.-C.; Alpha, B.; Plancherel, D.; Lehn, J.-M. *Helvetica Chimica Acta* **1984**, *67*, 2264.
- (76) Andrews, P. C.; Deacon, G. B.; Frank, R.; Fraser, B. H.; Junk, P. C.; MacLellan, J. G.; Massi, M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Silberstein, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 744.
- (77) Burrows, A. D. M., Mary F. Renouf, Catherine L. Richardson, Christopher Warren, Anna J. Warren, John E. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 4153.
- (78) Toyoda, R.; Tsuchiya, M.; Sakamoto, R.; Matsuoka, R.; Wu, K.-H.; Hattori, Y.; Nishihara, H. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 15103.
- (79) Dudek, M.; Clegg, J. K.; Glasson, C. R. K.; Kelly, N.; Gloe, K.; Gloe, K.; Kelling, A.; Buschmann, H.-J.; Jolliffe, K. A.; Lindoy, L. F.; Meehan, G. V. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 1697.
- (80) Mameri, S.; Ako, A. M.; Yesil, F.; Hibert, M.; Lan, Y.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 4326.
- (81) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2006.
- (82) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat Chem* **2013**, *5*, 577.
- (83) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1224.
- (84) Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 18115.
- (85) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Reken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chemical Science* **2013**, *4*, 125.
- (86) Ma, Y.-S.; Song, Y.; Tang, X.-Y.; Yuan, R.-X. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6262.
- (87) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8694.
- (88) Ishikawa, N. S., Miki. Wernsdorfer, Wolfgang *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2931.
- (89) Ishikawa, N. M., Yoshifumi Takamatsu, Satoshi, Tadahiko Koshihara, Shin-ya *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10217.
- (90) Ishikawa, N., Sugita, Miki, Tanaka, Naohiro, Ishikawa, Tadahiko, Koshihara, Shin-ya, Kaizu, Youkoh *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5498.
- (91) Pugh, T. C., Nicholas F. Layfield, Richard A. *Chemical Science* **2017**, *8*, 2073.

- (92) Ganivet, C. R.; Ballesteros, B.; de la Torre, G.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Torres, T. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 1457.
- (93) Cornia, A.; Rigamonti, L.; Boccedi, S.; Clerac, R.; Rouzies, M.; Sorace, L. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 15191.
- (94) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6009.
- (95) Jung J, C. O., Bernot K, Pointillart F, Luzon J, Le Guennic B *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**.
- (96) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P.-E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1606.
- (97) Ren, M., Bao, Song-Song, Ferreira, Rute A. S., Zheng, Li-Min, Carlos, Luis D. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 7621.
- (98) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4730.
- (99) Jiang, S.-D., Liu, Shan-Shan, Zhou, Li-Nan, Wang, Bing-Wu, Wang, Zhe-Ming, Gao, Song *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3079.
- (100) Perfetti, M.; Cucinotta, G.; Boulon, M.-E.; El Hallak, F.; Gao, S.; Sessoli, R. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 14051.
- (101) Boulon, M.-E., Cucinotta, Giuseppe, Liu, Shan-Shan, Jiang, Shang-Da, Ungur, Liviu, Chibotaru, Liviu F., Gao, Song, Sessoli, Roberta *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 13726.
- (102) Ungur, L.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 4413.
- (103) Le Roy, J. J., Jeletic, Matthew, Gorelsky, Serge I., Korobkov, Ilia, Ungur, Liviu, Chibotaru, Liviu F., Murugesu, Muralee *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3502.
- (104) Meihaus, K. R.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 17952.
- (105) C, H. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications.* , 2010.
- (106) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Su, G.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7448.
- (107) Chen, G.-J.; Guo, Y.-N.; Tian, J.-L.; Tang, J.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P.; Cheng, P.; Liao, D.-Z. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 2484.
- (108) Wang, Z.-G.; Lu, J.; Gao, C.-Y.; Wang, C.; Tian, J.-L.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P. *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *27*, 127.
- (109) Zhang, P.; Jung, J.; Zhang, L.; Tang, J.; Le Guennic, B. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1905.
- (110) Pointillart, F., Le Gal, Yann, Golhen, Stéphane, Cador, Olivier, Ouahab, Lahcène *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 10397.
- (111) Xie, Q.-W.; Wu, S.-Q.; Shi, W.-B.; Liu, C.-M.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 11309.
- (112) Yi, X.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Poneti, G.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Sessoli, R. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11379.
- (113) Ma, Y., Xu, Gong-Feng, Yang, Xi, Li, Li-Cun, Tang, Jinkui, Yan, Shi-Ping, Cheng, Peng, Liao, Dai-Zheng *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8264.
- (114) Pointillart, F., Klementieva, Svetlana, Kuropatov, Viacheslav, Le Gal, Yann, Golhen, Stephane, Cador, Olivier, Cherkasov, Vladimir, Ouahab, Lahcene *Chemical Communications* **2012**, *48*, 714.
- (115) Layfield, R. A.; McDouall, J. J. W.; Sulway, S. A.; Tuna, F.; Collison, D.; Winpenny, R. E. P. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 4442.
- (116) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14236.
- (117) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Nat Chem* **2011**, *3*, 538.
- (118) Anwar, M. U.; Tandon, S. S.; Dawe, L. N.; Habib, F.; Murugesu, M.; Thompson, L. K. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 1028.
- (119) Habib, F.; Murugesu, M. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3278.

- (120) Long, J.; Habib, F.; Lin, P.-H.; Korobkov, I.; Enright, G.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5319.
- (121) Poneti, G.; Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Wernsdorfer, W.; Gatteschi, D. *Chemical Communications* **2007**, 1807.
- (122) Habib, F.; Brunet, G.; Vieru, V.; Korobkov, I.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13242.
- (123) Zhang, P.; Zhang, L.; Lin, S.-Y.; Xue, S.; Tang, J. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 4587.
- (124) Langley, S. K.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3947.
- (125) Alexandropoulos, D. I.; Cunha-Silva, L.; Pham, L.; Bekiari, V.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3220.
- (126) Zou, L.; Zhao, L.; Chen, P.; Guo, Y.-N.; Guo, Y.; Li, Y.-H.; Tang, J. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 2966.
- (127) Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. *Nat Chem* **2013**, *5*, 673.
- (128) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1729.
- (129) Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4126.
- (130) Ungur, L.; Van den Heuvel, W.; Chibotaru, L. F. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1224.
- (131) Baniodeh, A.; Magnani, N.; Brase, S.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 6343.
- (132) Sharples, J. W.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Schnack, J.; Palacios, E.; Evangelisti, M. **2014**, *5*, 5321.
- (133) Westin, L. G.; Kritikos, M.; Caneschi, A. *Chemical Communications* **2003**, 1012.
- (134) Han, T.; Leng, J.-D.; Ding, Y.-S.; Wang, Y.; Zheng, Z.; Zheng, Y.-Z. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 13480.
- (135) Bartolome, E., Bartolome, J., Melnic, S., Prodius, D., Shova, S., Arauzo, A., Luzon, J., Badia-Romano, L., Luis, F., Turta, C. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 10999.
- (136) Tian, J.; Li, B.; Zhang, X.; Li, X.; Li, X.; Zhang, J. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 8504.
- (137) Wang, Y., Fan, Zhe, Yin, Xiaoying, Wang, Shuping Yang, Shutao, Zhang, Jianjun, Geng, Lina, Shi, Shikao *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 148.
- (138) Bernot, K., Bogani, Lapo, Caneschi, Andrea, Gatteschi, Dante, Sessoli, Roberta *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7947.

Chapitre II :

Synthèse des ligands à motif β -dicétone

Sommaire

II.1. Introduction	46
II.1.1. Généralités sur les ligands de type β -dicétone	47
II.2. Synthèse des ligands β -dicétones	48
II.2.1. Ligands mon(β -dicétone)	57
II.2.1.1. Ligands mono(β -dicétone) avec des motifs à effet d'antenne	49
II.2.1.2. Ligands mon(β -dicétone) contenant des chromophores « push-pull »	49
II.2.2. Ligands multi(β -dicétone)	50
II.2.2.1. Ligands bis(β -dicétone)	50
II.2.2.2. Ligands tris(β -dicétone)	51
II.2.3. Les métallo-ligands	51
II.2.3.1. Complexe d'Iridium mono(β -dicétone)	51
II.2.3.2. Complexe de Nickel tétra(β -dicétone)	52
II.2.4. Ligands post-fonctionnalisables	52
II.3. Synthèse des complexes de lanthanides β -dicétones (<i>stratégies et résultats</i>)	53
II.4. Partie expérimentale	56
II.5. Références bibliographiques	67

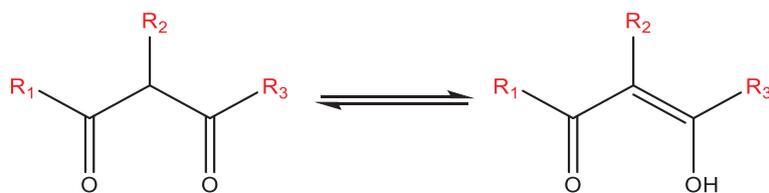
Les 1,3-dicétones, fréquemment appelés les β -dicétones, sont une des familles de ligands la plus étudiée pour l'obtention de complexes d'ions lanthanides, aimants moléculaires et/ou luminescents.¹ Nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse à tirer avantage de la modularité des β -dicétones et à élargir ainsi la gamme des complexes pouvant être obtenus. Dans ce cadre, en plus des 1,3-dicétones classiques, nous avons élaboré une bibliothèque de ligands de type β -dicétone. Dans ce chapitre seront illustrés les différents ligands ciblés ainsi que la voie organique utilisée pour leur synthèse.

II.1. Introduction

II.1.1 Généralités sur les ligands de type β -dicétone

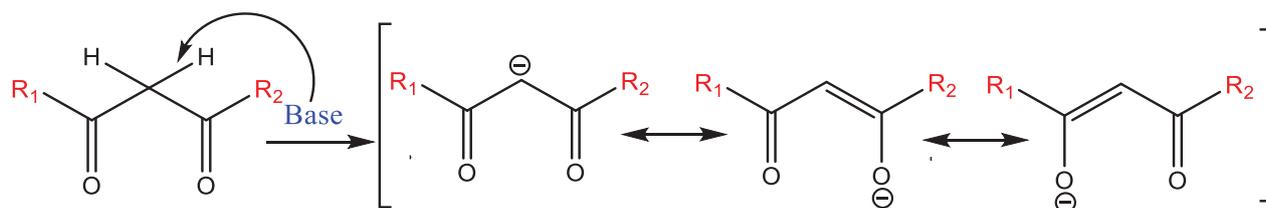
Les β -dicétones portent deux groupements carbonyles qui sont séparés par un atome de carbone (carbone en α). Dans la plupart de ces ligands, les substituants sur le carbone α sont des atomes d'hydrogène. On ne connaît que très peu d'exemples de complexes de terres rares de β -dicétones α -substitués. A l'inverse, de multiples substitutions peuvent être envisagées sur les carbones 1 et 5, par des groupements alkyles, alkyles-fluoré, ou des groupements aromatiques ou hétéroaromatiques. La plus simple des β -dicétones est l'acétylacétone (Hacac) où les substituants sur les deux groupes carbonyle sont des méthyles. Toutes les autres β -dicétones peuvent être considérées comme dérivées de l'acétylacétone par substitution des deux méthyles terminaux.

Le choix des groupements fonctionnels influence fortement les propriétés des complexes de terres rares correspondants. Par exemple, des chaînes alkyles ramifiées telles que le tert-butyle augmentent la solubilité dans les solvants organiques et la volatilité des complexes finaux.² Les groupements alkyles perfluorés quant à eux augmentent l'acidité du proton du carbone en α par leur fort effet inductif attracteur.³ Enfin, les β -dicétones avec des fonctions aromatiques ont une absorption de la lumière plus forte que les dérivés aliphatiques, essentiellement due à la plus forte conjugaison électronique.⁴ Ces groupements fonctionnels ont également une influence sur la position des niveaux d'énergie du ligand (états singulets et triplets). Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I), la position du triplet est importante car c'est l'un des facteurs déterminants pour les propriétés de luminescence.⁴ De nombreux complexes de β -dicétone à base de terres rares luminescents sont fonctionnalisés à la fois par un groupement donneur d'électron et par un groupement receveur d'électron, tels que ceux construits à partir de la benzoyltrifluoroacétone ou de la 2-éther-trifluoroacétone.⁵ En solution, les molécules de type β -dicétone présentent un tautomérisme céto-énoïl (Figure II.1). En 1984, L. Emsley⁶ a largement étudié les formes céto-énoïl des β -dicétones. Il a pu montrer que l'équilibre dépend de divers facteurs tels que les substituants, le solvant, la température et la présence d'autres espèces en solution qui sont capables de former des liaisons hydrogène.

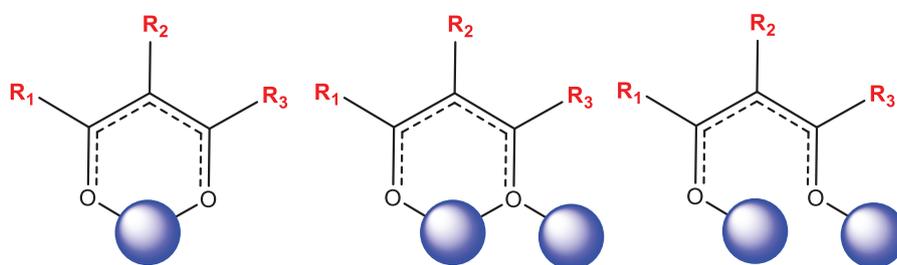
Figure II.1 : Equilibre céto-énolique des β -dicétone en solution.

Nous verrons plus tard que cet équilibre joue un rôle important dans la formation des complexes à base d'ions $4f$.

Pour former ces complexes, la β -dicétone est utilisée sous sa forme déprotonée. Le proton est arraché du carbone en α (si la β -dicétone est dans la forme céto) ou du groupement alcool (si la β -dicétone est en forme d'énol) et son acidité dépend principalement des substituants. Les groupements accepteurs d'électrons augmentent l'acidité, alors que les groupements donneurs la diminuent. En raison de la présence des deux groupements carbonyle, le proton sur le carbone α est assez acide et il peut être éliminé par des bases relativement faibles. Des exemples de bases utilisées pour la déprotonation des β -dicétones sont : l'ammoniac, la pyridine, la triéthylamine, ... A noter, la charge négative du ligand est alors délocalisée (Figure II.2).

Figure II.2 : Ligands β -dicétones et ses formes de résonance.

Sous cette forme, le ligand possède différents modes de coordination, pouvant donner lieu à des complexes mono ou multinucléaires (Figure II.3), et c'est exactement ce qui est recherché dans ce travail de thèse.

Figure II.3: Les différents modes de coordination d'une β -dicétone sous sa forme déprotonée.

II.2. Synthèses des ligands β -dicétones

La première étape dans notre travail de recherche fut consacrée principalement à la synthèse de toute une bibliothèque de ligands de type β -dicétone fonctionnalisés par différents groupements.

Ces derniers ont été incorporés dans le but d'exacerber les propriétés du complexe final ou d'associer au sein du futur complexe une nouvelle propriété, cette dernière venant s'ajoutant aux propriétés intrinsèques des ions lanthanide.

La synthèse des ligands β -dicétones s'est faite par condensation de Claisen.⁷ C'est une réaction formant une liaison carbone-carbone à partir de deux esters ou encore entre un ester et un composé carbonyle en présence d'une base forte. Le mécanisme général de cette réaction est illustré en Figure II.4.

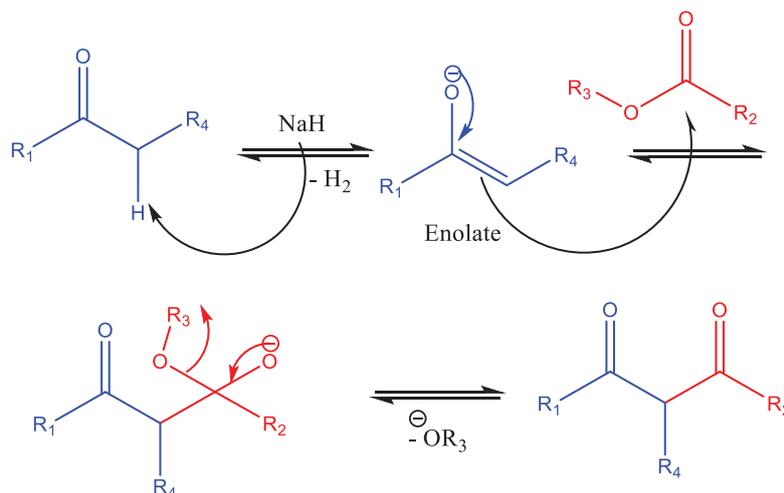


Figure II.4 : Mécanisme de la réaction de Claisen entre un ester et une cétone.

La condensation de Claisen pour nos composés se fait entre une méthylcétone déprotonée et un ester éthylique ou méthylique. En général, les rendements varient de 20 à 86%. Dans le mode opératoire général, la cétone est ajoutée goutte à goutte à une suspension d'hydrure de sodium dans du tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère inerte, suivie par l'addition de l'ester. La β -dicétone est isolée par traitement acide, ensuite purifiée sur colonne de silice ou par recristallisation, la purification étant généralement l'étape la plus complexe. Suivant ce mode opératoire, plusieurs catégories de ligands β -dicétones ont été synthétisées :

- Ligands mono-sites (une seule pince coordinante β -dicétone).
- Ligands multi-sites (deux/trois pinces coordinante β -dicétone).
- Les métallo-ligands.
- Ligands post-fonctionnalisables.

Ces catégories sont détaillées ci-dessous :

II.2.1. Ligands mono(β -dicétone) : une seule pince coordinante

Comme nous l'avons vu précédemment, la 2,4-pentanedione est le plus simple ligand mono(β -dicétone). Ce dernier a été préparé par L. Claisen il y a plus de 100 ans. Ses propriétés et d'importantes applications ont été révisées avec élégance par G.J. Reedijk.⁸ Evidemment la littérature regorge d'autres exemples de ligands mono(β -dicétone).^{9,10} Les entités moléculaires obtenues via ces derniers ont été

largement étudiées dans plusieurs domaines,⁸ en particulier, pour le magnétisme et la photoluminescence. Dans ce dernier cas, les β -dicétones ont été reconnues comme sensibilisateurs efficaces pour atteindre de fortes intensités d'émissions pour les ions lanthanides.¹¹ Les β -dicétones sont alors fonctionnalisées par des motifs à effet d'antenne (voir chapitre I) appelés chromophores. En effet, la nature interdite des transitions $f-f$ dans les ions lanthanides trivalents entraîne une intensité très faible des bandes d'absorption centrées sur le métal. En conséquence, il faut coordonner un chromophore approprié à l'ion lanthanide et compter sur le transfert d'énergie afin d'obtenir une excitation efficace de l'ion métallique.⁴ Les plus utilisés sont les dérivés 1,10-phénanthroline.¹²⁻¹⁶ Il est possible de retrouver aussi des dérivés du 1,4,7-triazacyclononane¹⁷ et bien d'autres qui ont en commun des motifs aromatiques ou triazacyclononane. Pour exacerber les propriétés spectroscopiques des complexes à base de lanthanides, nous avons choisi comme antennes les motifs pyridine, phényle et nitrobenzène. Nous avons ainsi élaboré la série de ligands suivante.

II.2.1.1 Ligands mono(β -dicétone) avec des motifs à effet d'antenne :

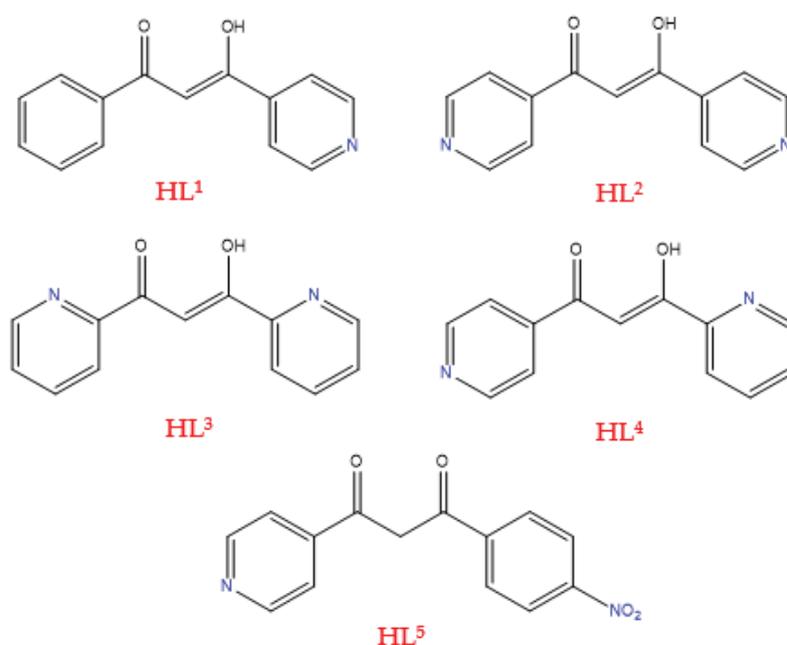


Figure II.5 : Série de ligands de type β -dicétone avec motif à effet d'antenne.

Dans cette série les fonctions ont été incorporées des deux côtés extrêmes de la β -dicétone. Seuls les ligands HL² et HL³ existent dans la littérature. Ces derniers sont très peu utilisés dans la coordination des ions $4f$: à notre connaissance un seul article figure en bibliographie.¹⁸

II.2.1.2 Ligands mono(β -dicétone) contenant des chromophore push-pull :

Comme nous l'avons vu précédemment, utiliser un chromophore à effet d'antenne est souvent la voie la plus empruntée pour la sensibilisation des ions $4f$. Cependant, plusieurs autres mécanismes

peuvent être opérationnels, soit en impliquant l'état singulet du ligand,^{19,20} ou les états de transfert de charge métal vers ligand (MLCT),⁴ ou bien ceux de transfert de charge intra-ligand (ILCT).²¹⁻²³ L'un des défis dans la conception des sensibilisateurs pour les ions lanthanides, en particulier ceux destinés à la bioanalyse et la bioimagerie, est de déplacer la longueur d'onde d'excitation de l'UV vers la gamme visible dans le but d'éviter l'endommagement des biomolécules par la lumière UV. Une des approches adoptées est d'incorporer à la fois un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons dans le ligand. Cela crée une absorption à faible énergie due au transfert de charge intra-ligand. Ce sont des ligands dit « push-pull ». Dans ce cadre nous avons synthétisé deux molécules β -dicétones, fonctionnalisées de part et d'autre par un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons (Figure II.6).

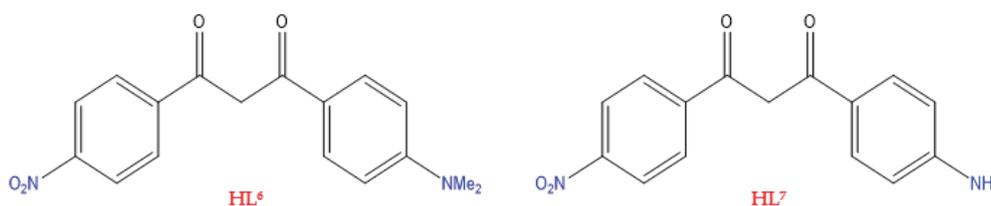


Figure II.6 : ligands de type β -dicétone avec motifs Push-pull.

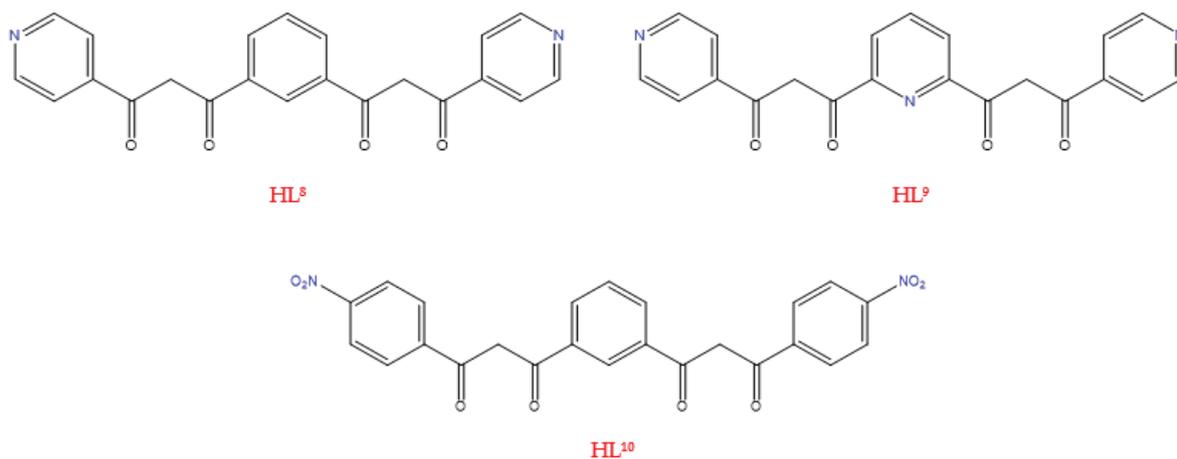
Le premier ligand type β -dicétone avec motifs push-pull (HL⁶ : le groupement donneur Phenyl-NMe₂ et accepteur Phenyl-NO₂) a été synthétisé en 2008 par J.C. Bunzli.²⁴ Un complexe mononucléaire a été obtenu par coordination de ce dernier par un ion 4f. L'avantage principal de cette entité organique est sa basse énergie d'absorption qui s'étend à la région du visible et permet d'exciter le complexe à une longueur d'onde de 550 nm. L'idée est de synthétiser de nouveaux complexes 4f avec différentes nuclearités *via* ce ligand, ainsi que son analogue original (HL⁷).

II.2.2. Ligands multi(β -dicétone) : deux/trois pinces coordinantes

Parallèlement, pour favoriser l'élaboration de complexes présentant de grandes nucléarités, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ligands contenant plus d'une pince coordinante de type β -dicétone.

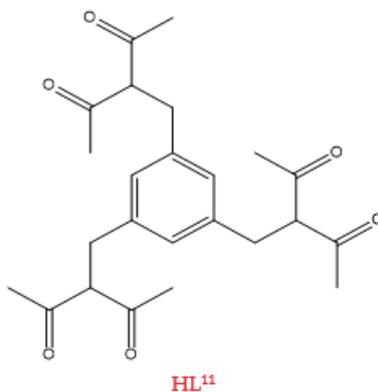
II.2.2.1 Ligands bis(β -dicétone) :

Au sein de cette série, tous les ligands sont originaux avec la fonctionnalisation en position latérale du ligand par des motifs à effet d'antenne homologues à ceux incorporés dans les précédents exemples (motifs aromatiques : pyridine, phényle, nitrobenzène). Très peu de complexes de lanthanides à base de ce type de ligands existent dans la littérature.^{25,26} Parmi ces derniers, seuls les complexes à base du ligands BTP (1,3-bis(4,4,4-trifluoro-1,3-dioxobutyl)phényle) ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.^{27,28}

Figure II.7 : Série de ligands bis(β -dicétone).

II.2.2.2 Ligands tris(β -dicétone) :

Pour compléter la série des multi(β -dicétones), un ligand composé de trois pinces coordinantes a été synthétisé et dont la synthèse est reportée dans la littérature.²⁹ Ce dernier, complexant des métaux de transition, offre différentes architectures à haute nucléarité.²⁹ A l'inverse des β -dicétones précédentes élaborées par condensation de Claisen, le tris(β -dicétone) (Figure II.8) est synthétisé par substitution nucléophile de trois acétylacétones déprotonées sur un motif tris(bromométhyl)benzène.

Figure II.8 : Structure du ligand tris(β -dicétone) : 1,3,5-bis[(acetylaceton3yl)méthyl]benzène.

II.2.3. Les métallo-ligands

Les ligands dans cette catégorie se composent d'un complexe de coordination à base de métaux de transition, fonctionnalisé d'une ou plusieurs pinces coordinantes de type β -dicétone. L'objectif dans ce cas est d'associer au complexe à base d'ions lanthanide de nouvelles propriétés (de la multifonctionnalité). A ce sujet, deux ligands ont été élaborés :

II.2.3.1 Complexe d'Iridium mono(β -dicétone)

Le complexe cyclo-métallé d'Iridium à base de dipyrriine nous a été fourni dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Stéphane Baudron du Laboratoire de Tectonique Moléculaire (Université de Strasbourg). Ce dernier possède d'excellentes propriétés de phosphorescence (luminescent dans la fenêtre biologique). Le concept est, par condensation de Claisen, d'accrocher une β -dicétone sur la partie estérifiée du complexe (HL¹², Figure II.9). La stratégie consiste à apporter, en plus des propriétés spectroscopiques et/ou magnétiques de l'ion 4f à coordonner sur la pince dicarboxylée, les propriétés du complexe d'Iridium(III).^{30,31} Certaines interactions entre l'Ir et l'ion 4f pourraient permettre d'exacerber les propriétés originelles de chacun des constituants.

II.2.3.2 Complexe de Nickel tetra(β -dicétone) :

La synthèse de ce deuxième métallo-ligand s'est faite en collaboration avec Dr. Alexandra Fateeva. Nous sommes partis du complexe Nickel-porphyrine connu pour ses propriétés catalytiques.³²⁻³⁵ Un ligand tétra-(β -dicétone) est formé par condensation de la phénylétanone sur les quatre positions estérifiées de la porphyrine-Nickel(II) (HL¹³, Figure II.9).

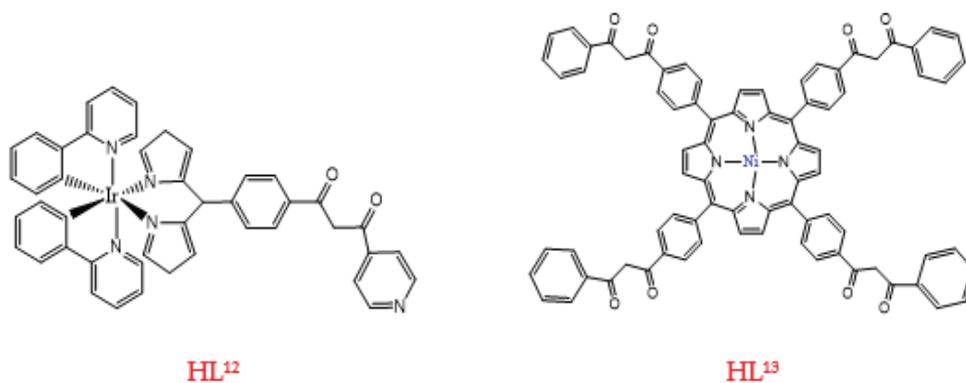


Figure II.9: Structures des métallo-ligands β -dicétones.

II.2.4. Ligands post-fonctionnalisables :

Des ligands portant une ou deux pinces β -dicétone ainsi que des groupements fonctionnalisables (brome, double ou triple liaison terminale) sur la position centrale ou sur une /deux extrémités de la β -dicétone ont été synthétisés en plus de tous ceux présentés auparavant. L'idée développée ici, par le biais de ces ligands originaux, est de pouvoir fonctionnaliser la partie organique du complexe final, après les réactions de chimie de coordination, sans pour autant modifier la nucléarité finale des clusters inorganiques. Il sera ainsi possible de (i) modifier les propriétés du complexe existant ; (ii) d'apporter une autre propriété au complexe formé ; (iii) de connecter entre eux plusieurs complexes isolés. Les ligands post-fonctionnalisables synthétisés sont illustrés en Figure II.10.

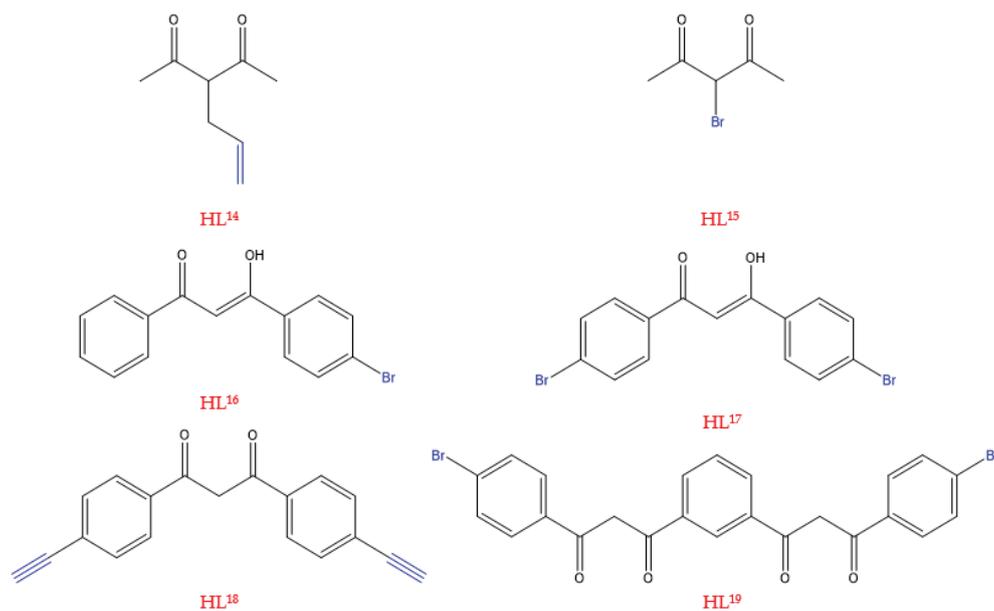
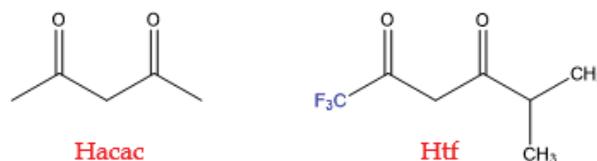


Figure II.10: Structures des ligands post-fonctionnalisables.

En plus des ligands β -dicétones présentés préalablement dans les quatre catégories, nous avons utilisé deux ligands de source commerciale (Figure II.11).

Figure II.11: Ligands β -dicétones commerciaux.

Les synthèses détaillées des ligands et leurs caractérisations ont été regroupées dans la partie expérimentale jointe à ce chapitre.

II.3. Synthèse des complexes lanthanides β -dicétones (*stratégies et résultats*)

A partir de ces différents ligands synthétisés, des réactions de chimie de coordination ont été engagées. En effet, la deuxième étape dans cette thèse fut consacrée à la synthèse de nouveaux complexes d'ions lanthanides construits à partir des ligands ayant des motifs β -dicétone préparés préalablement. L'objectif fut principalement de construire des complexes multinucléaires afin d'optimiser les propriétés magnétiques et de luminescence de ces derniers. Dans ce cas, connaître précisément la structure cristalline du complexe final se révèle d'une importance primordiale pour pouvoir établir une étude systématique de la corrélation qui peut exister entre l'architecture du complexe et les propriétés observées. Le meilleur moyen, dans ce cas, est de réaliser des synthèses dans des conditions favorisant la formation de monocristaux. Evidemment, il n'existe pas de règle ou de protocole général pour former ces derniers car différents phénomènes, qui ne sont pas évidents à

contrôler, peuvent intervenir (température, l'humidité du milieu, empilement cristallin du complexe final (1D, 2D ou 3D), ...). Cependant, quelques méthodes sont souvent employées telles que l'évaporation lente du solvant, la diffusion lente liquide-liquide ou par tension de vapeur ou bien le refroidissement lent. D'autres méthodes existent aussi mais sont moins utilisées telles que la sublimation, la convection ou l'ionisation sans oublier les méthodes hydro ou solvothermales. Aussi, pour éviter les problèmes de solubilité, il est préférable de réaliser la cristallisation dans le milieu réactionnel du complexe.

Pour la formation des cristaux de nos complexes d'ions lanthanides à base des ligands β -dicétones décrits précédemment, nous nous sommes focalisés en particulier sur les trois méthodes suivantes : refroidissement et évaporation lente du solvant ainsi que la diffusion par vapeur saturante.

Les synthèses ont été faites dans des solvants assez volatiles tels que le méthanol et/ou le dichlorométhane. Les sels de départ utilisés sont des chlorures, des perchlorates ou des nitrates de lanthanides hydratés solubles dans ces solvants. Ci-dessous est décrit le mode opératoire général utilisé pour obtenir ces complexes d'ions lanthanide. Bien sûr, dans certains cas, nous avons été contraints de modifier quelques conditions pour avoir de meilleurs résultats. Les détails de ces modifications sont indiqués dans les chapitres correspondants.

L'étape cruciale lors de la synthèse de chimie de coordination est celle de la déprotonation de la β -dicétone utilisée, étape où l'équilibre céto-enol intervient. Sous sa forme énol, la β -dicétone est plus facilement déprotonable que sous la forme céto. Or ces deux positions sont affectées par la nature des substituants comme nous l'avons décrit plus haut dans ce chapitre. Effectivement, les groupements alcène ou bromé sur le carbone α favorisent la forme céto (cas du ligand HL¹¹ (tris(β -dicétone)) et des deux ligands post-fonctionnalisables substitués en position centrale (HL¹⁴ et HL¹⁵)). Plus la polarité du solvant est moindre, plus le pourcentage en forme énol est élevé. Ce dernier diminue avec l'augmentation de la température. Dès lors nous avons travaillé principalement à température ambiante pour la déprotonation des ligands β -dicétones. Pour les molécules bis(β -dicétone) et les métallo-ligands dont la substitution est asymétrique, la forme céto est largement majoritaire. Une base donc plus forte que dans le cas précédent est nécessaire pour déprotoner ces derniers. De plus ces ligands comportent des groupements à effet donneurs d'électrons diminuant ainsi en plus l'acidité du proton en carbone α . Néanmoins les milieux fortement basiques favorisent aussi l'apparition des hydroxydes de lanthanides dont nous voulons nous affranchir. La formation de ces derniers est irréversible et rend la coordination des ligands impossible. Pour y remédier ; deux stratégies ont été suivies :

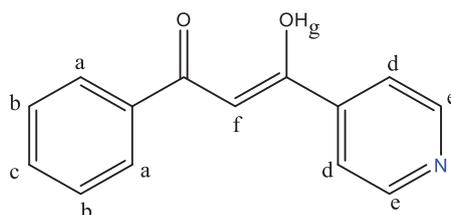
- Ajouter les bis(β -dicétone) et les métallo-ligands sous forme de sels de sodium à la solution métallique : cette méthode n'a donné aucun résultat.
- Incorporer lors de la synthèse dans la solution contenant les ligands β -dicétones mentionnés précédemment et le sel de lanthanide, la 1,10-phenanthroline comme un deuxième ligand

(ligand bloquant) pour satisfaire le nombre de coordination des ions lanthanides et améliorer ainsi la stabilité thermique du complexe : cette stratégie a permis d'éviter la formation des hydroxydes de lanthanide. Cependant le produit brut isolé est différent des éléments de départ, la coordination a bien eu lieu, mais ce dernier est difficilement caractérisable (très peu soluble, absence de cristaux).

Les résultats de la coordination concernant la catégorie des métallo-ligands et les bis(β -dicétone) ainsi que le tris(β -dicétone) ne sont pas concluants. La difficulté à former des cristaux est un grand handicap pour les caractérisations physiques sachant que ce sont principalement des ligands multidentates ayant pour but de former des complexes à forte nucléarité. Connaître précisément l'architecture de ces derniers est donc indispensable pour la suite des caractérisations (magnétisme et luminescence). Ainsi, pour la suite des travaux décrits au cours de ce manuscrit, nous nous sommes avant tout consacrés aux complexes dont les structures cristallines avaient pu être obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal. Les résultats sont illustrés dans les prochains chapitres. Les essais d'obtention de monocristaux pour tous les complexes non décrits dans ce manuscrit sont toujours à l'étude.

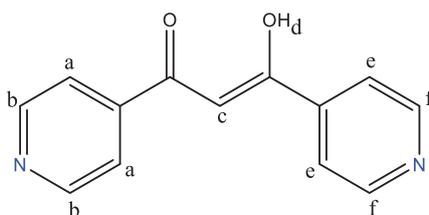
II.4. Partie expérimentale

1-phenyl-3-(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione : HL^1

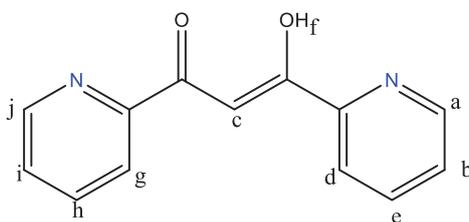


Dans un ballon de 100 mL, sous atmosphère argon, le 1-phénylpropane-1-one (1 g, 7.3 mmol, 1 équivalent) est dissous dans 30 mL de tétrahydrofurane anhydre. A cette solution (0.43 g, 18 mmol, 2.5 équivalent) d'hydrure de sodium sont ajoutés. Le tout est alors maintenu sous agitation pendant 30 min. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C et l'éthyle pyridine-4-carboxylate (1.10 g, 7.3 mmol, 1 équivalent) est additionné goutte à goutte à la solution. Après retour à température ambiante, la réaction est laissée 24h à 70°C. Un mélange de 40 mL d'eau froide et 20 mL d'acide acétique glacial est ajouté au milieu réactionnel. Un précipité de couleur jaune pâle est formé. Ce dernier est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau froide et laissé sécher (rendement = 82%). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) : 16.34 (s, 1H, H_g) ; 8.92 (d, $J = 7.92$, 2H, H_e) ; 8.37 (d, $J = 8.87$, 2H, H_a) ; 8.04 (d, $J = 8.52$, 2H, H_d) ; 7.67 (t, $J = 7.65$ Hz, 1H, H_c) ; 7.55 (t, $J = 4$ Hz, 2H, H_b) ; 7.03 (s, 1H, H_f). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) : 191.8 (CO), 184.3 (COH), 134.7 (2CH), 133.5 (2CH), 131.8, 152.3, 144.3 (2CH), 112.8 (2CH), 100.07 (CH méthine).

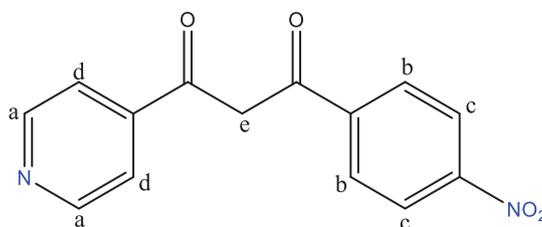
1,3-di(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione : HL^2



À une suspension de 0,35 g de NaH (15 mmol, 3 équivalents) dans 50 mL de tétrahydrofurane anhydre est ajoutée une solution de 0.72 g de 4-acétylpyridine (6 mmol, 1.2 équivalents). Le mélange est maintenu sous agitation et atmosphère inerte à température ambiante pendant 1h. Ensuite 0.75 g (5 mmol, 1 équivalent) de méthyl-isonicotinate est ajouté et le mélange réactionnel est laissé sous argon et agitation pendant 28h à 70°C. De l'eau est enfin ajoutée à la solution. Après neutralisation du mélange, 0.62 g d'un solide jaunâtre est collecté (rendement = 86%). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ (ppm) : 15.43 (s, 1H, H_d) ; 8.84 (dd, $J = 8.65$ Hz, 4H, $H_{b,f}$) ; 8.03 (dd, $J = 8.62$ Hz, 4H, $H_{a,e}$) ; 7.46 (s, 1H, H_c).

1,3-di(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione : **HL³**

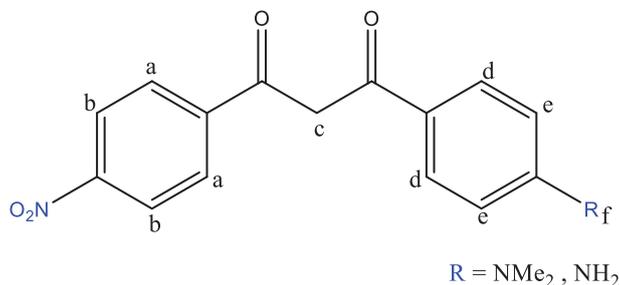
(0.73 g, 6 mmol, 1 équivalent) d'acétyl-pyridine et 0.21 g d'hydrure de sodium (9 mmol, 1.5 équivalent) dans 50 mL de tétrahydrofurane. La solution est maintenue sous agitation et atmosphère inerte jusqu'à obtention d'une solution de couleur marron foncé, puis une solution de 0.74 g (5.4 mmol, 0.9 équivalents) de methyl picolinate dissout dans 5 mL ajouté durant 15 min et laissé pour deux nuits. Le produit est ensuite hydrolysé, le pH est ajusté à 7 par addition d'acide acétique, 0.44 g d'un solide jaune pâle est récupéré après filtration, et lavage à l'eau et à l'hexane et séchage sous vide (rendement 60%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) : 15.13 (s, 1H, H_d), 8.97 (dd, $J = 8.62$ Hz, 8.54 Hz, 1H, H_j); 8.36 (dd, $J = 8.04$ Hz, 8.12 Hz, 1H, H_d); 8.27 (dd, $J = 6.34$ Hz, 6.54 Hz, 1H, H_g), 8.01 (m, 2H, $\text{H}_{h,i}$); 7.62 (m, 3H, $\text{H}_{a,b,e}$); 8.27 (dd, $J = 8.32$ Hz, 8.76 Hz, 1H, H_g), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm): 198.2 (COH), 186.7 (CO), 154.7, 153.5 (C), 148.9, 146.5, 137.5, 128, 122.2, 120.7, 120.6 (CH-Ar), 98.17 (CH méthine).

1-(4-nitrophenyl)-3-(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione : **HL⁵**

À une solution de 30 mL de tétrahydrofurane 0.11 g d'hydrure de sodium (5 mmol, 1 équivalent) et (0.6 g, 5 mmol, 1 équivalent) de 4-acétylpyridine sont ajoutés, le tout étant maintenu sous agitation et sous atmosphère inerte. Au bout de 15 min, une solution contenant 5 mL de THF anhydre et (1.8 g, 10 mmol, 2 équivalent) du 4-nitrobenzoate de méthyle est ajoutée goutte à goutte à 0°C puis laissée sous agitation à 70°C pendant une nuit. La réaction est ensuite stoppée avec de l'eau froide et de l'acide acétique est ajoutés goutte à goutte jusqu'à apparition d'un solide. Ce dernier est filtré, lavé à l'eau et ensuite purifié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole 20%, CH_2Cl_2 80%). Le produit est collecté sous forme d'huile jaunâtre (rendement = 42%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) : 8.97 (dd, $J = 8.68$ Hz, 8.87 Hz, 2H, H_a); 8.39 (dd, 2H, H_b); 7.96 (dd, $J = 7.82$ Hz, 7.50 Hz, 2H, H_d); 8.49 (dd, $J = 6.69$ Hz, 8.91

Hz, 2H, H_c), 3.15 (s, 1H, H_e).RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm): 193 (CO), 190 (CO), 150.9 (2CH), 142.3 (C), 141.9 (2C), 135.2 (2C), 122.58 (2CH), 117.5 (2CH), 98.17 (CH₂ méthylène).

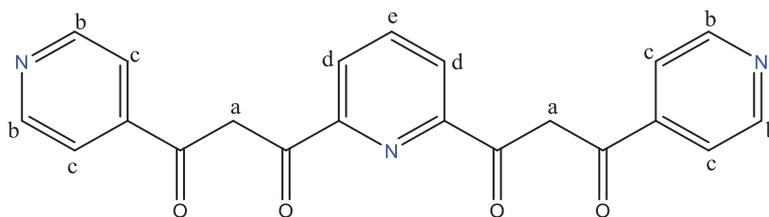
1-(4-aminophenyl)-3-(4-nitrophenyl)propane-1,3-dione : HL⁶⁻⁷



La réaction se fait sous argon. Le NaH (0.11 g, 2.52 mmol) est mis en suspension dans du THF anhydre (4 mL) à température ambiante. Ensuite est ajouté le 4-(diméthylamino)acétophénone/4'-Aminoacetophenone (1.53 mmol), le tout étant maintenu sous agitation à température ambiante pendant 10 min. Ceci est suivi par l'addition de 4-nitrobenzoate de méthyle (0.3 g, 1.66 mmol) goutte à goutte pendant 15 min. La couleur du mélange réactionnel change alors instantanément, passant d'incolore à orange. Le mélange réactionnel est agité à 0°C pendant 30 minutes puis 3h à température ambiante. La réaction est ensuite stoppée avec du méthanol, concentrée et mise en suspension dans l'eau. L'acide acétique est ajouté jusqu'à pH = 7 et le produit est enfin extrait avec du CH₂Cl₂ et la phase organique séchée avec du MgSO₄. Un solide brut est récupéré après évaporation et purification sur colonne (éluant CH₂Cl₂). Trois sous-produits ont été collectés de la colonne. Pour séparer les impuretés du produit principal, 10 mL d'éthanol sont ajoutés, la solution est laissée une nuit au frigo (5°C). Un précipité est récupéré par filtration et lavé avec une solution froide d'éthanol. La perte de produit est minimale en raison de sa très faible solubilité dans l'éthanol (Rendement 31%). RMN ¹H (DMSO (d⁶), 300 MHz): Le composé est présent sous la forme d'un mélange d'énol 95% et de cétone.

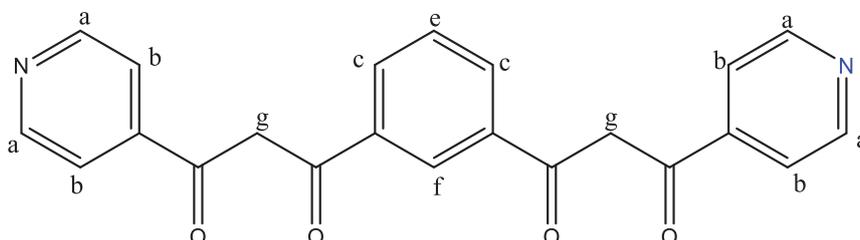
Signaux énoïques : δ = 8.15 (s, 4 H), 8.00 (d, J = 8.62 Hz, 2 H), 7.38 (s, 1 H, méthine CH), 6.87 (dd, J = 8.69 Hz, 8.43 Hz, 2 H), 3.01 (s, 6 H) ppm/4.71 (s, 2 H) ppm ; signaux cétones : δ = 8,10 (dd, J = 7.98 Hz, 7.94 Hz, 2 H), 7.74 (dd, J = 8.02 Hz, 8.17 Hz, 2 H), 6.59 (dd, J = 6.67 Hz, 6.54 Hz, 2 H), 4.80 (s, 2 H, méthylène CH₂), 3.04 (s, 6 H) ppm/4.68 (s, 2 H) ppm. RMN ¹³C (DMSO (d⁶), 300 MHz) : δ (ppm): 179, 146.3, 141.3 (2C), 131.9, 109.1 (2C), 115 (2C), 112.9 (2C), 105.9 (2C), 81.7, 30.5 (2C (NMe₂)).

3,3'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione): HL⁹



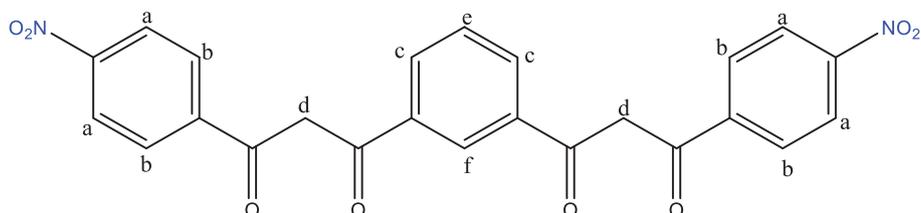
Dans un ballon à trois cols équipé d'un condenseur à reflux, le diméthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (5 mmol), 100 ml de THF et (0.47 g, 20 mmol) le NaH sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 70°C. Un solide jaune est formé par ajout d'une solution contenant le 4-acétylpyridine (1.32 g, 11 mmol) et 20 mL de THF. La réaction est maintenue sous agitation pendant 8h et le mélange est ensuite refroidi à 5°C dans un bain de glace pour éviter l'hydrolyse de l'ester. Après refroidissement, toujours sous agitation la suspension est neutralisée par une solution de 10% HCl ajoutée goutte à goutte. Le mélange a été filtré et purifié sur colonne de silice (éluant CH_2Cl_2). Le solide est récupéré et est recristallisé plusieurs fois dans le méthanol (rendement 38%). RMN ^1H (DMSO (d^6), 300 MHz): δ (ppm): 9.54 (dd, , $J = 8.55$ Hz, 8.54 Hz, 4H, H_b), 8.10 (t, $J = 6,76$ Hz, 2H, H_a), 7.72 (dd, $J = 8.04$ Hz, 8.19 Hz, 4H, H_c), 7.29 (t, $J = 6,76$ Hz, 1H, H_e), 4.69 (s, 4H, H_a). RMN ^{13}C (DMSO (d^6), 300 MHz): δ (ppm): 193.8 (2C), 180.3 (2C), 152.7(2C), 151.5 (4C), 141.8 (2C), 139.3, 125.3(2C), 110.8 (4C), 49 (2C).

3,3'-(1,3-phenylene)bis(1-(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione) : HL⁸

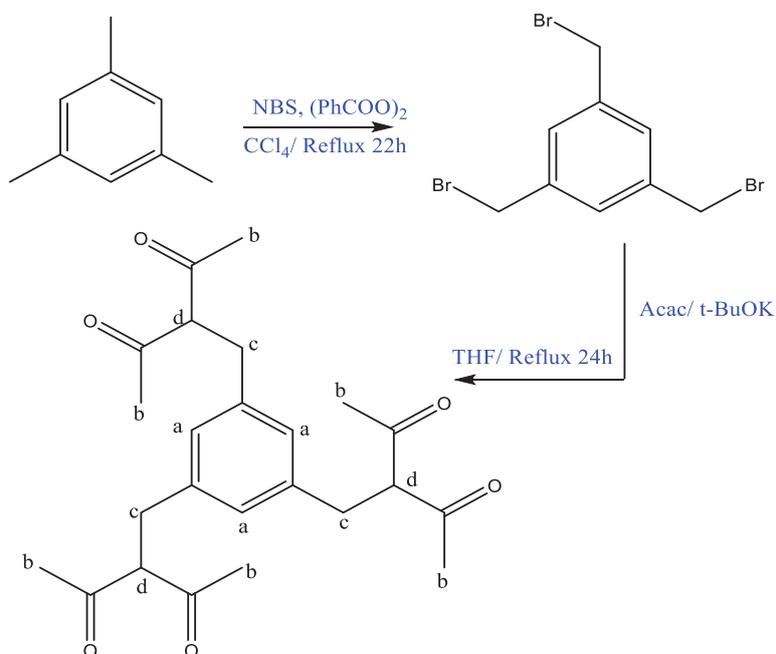


Dans un ballon de 250 mL contenant de NaH (0.47 g, 20 mmol), 5 mmol de diméthyl isophthalate sont dissoutes dans 100 mL de THF. Le mélange, sous agitation, est chauffé à 70°C pendant 30 min. Un solide jaune se forme après l'ajout d'une solution contenant le 4-acétylpyridine (1.32 g, 11 mmol) et 20 mL de THF. La réaction est maintenue sous agitation pendant 9h puis le mélange est refroidi à 5°C dans un bain de glace pour éviter l'hydrolyse de l'ester. Après refroidissement, toujours sous agitation la suspension est neutralisée par une solution de 10% HCl ajoutée goutte à goutte. Le mélange est ensuite filtré puis enfin purifié sur une colonne de silice (éluant CH_2Cl_2). Le solide est récupéré et recristallisé plusieurs fois dans le méthanol (Rendement 39%). RMN ^1H (DMSO (d^6), 300 MHz) : δ (ppm): 9.55 (dd. 4H, H_a), 8.05 (dd. 2H, H_c), 7.72 (dd. 4H, H_b), 7.27 (t. 1H, H_e), 7.18 (s. 1H, H_f), 4.61 (s, 4H, H_g). RMN ^{13}C (DMSO (d^6), 300 MHz) : δ (ppm): 193.2 (2C), 179 (2C), 149 (2C), 146.7 (4C), 140.2 (2C), 139, 127, 119.3(2C), 83.8 (4C), 47 (2C).

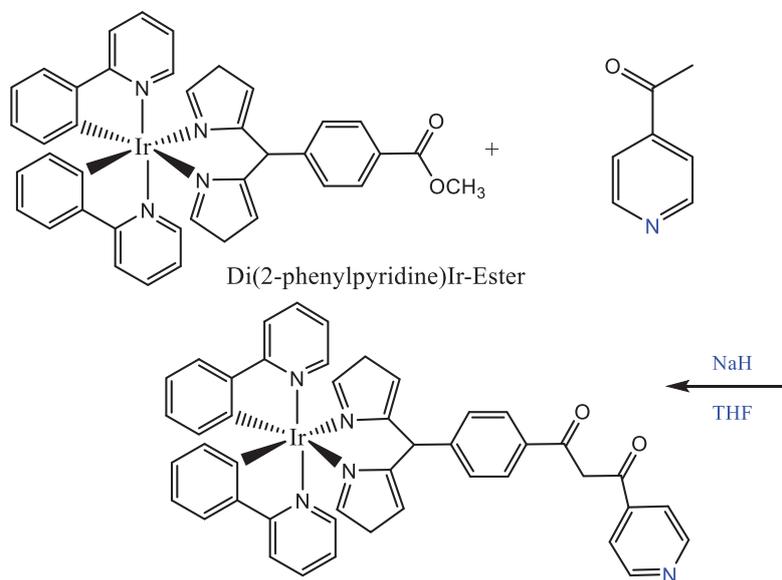
3,3'-(1,3-phenylene)bis(1-(4-nitrophenyl)propane-1,3-dione) : HL¹⁰



La réaction se fait sous argon. Le NaH (0.07 g, 3 mmol, 1.5 équivalents) est mis en suspension dans du THF anhydre (20 mL) à température ambiante. Ensuite est ajouté le 4-nitrobenzoate de méthyle (0.18 g, 1 mmol, 0.5 équivalent), le tout étant maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5 min. Suit l'addition de 1,3-diacetylbenzène (0.36 g, 2 mmol, 1 équivalent) goutte à goutte pendant 30 min. La couleur du mélange réactionnel change instantanément passant d'incolore à orange. A partir de ce moment-là, le mélange réactionnel est agité à 0°C pendant 30 minutes puis pendant 5h à température ambiante. La réaction est ensuite stoppée avec du méthanol puis le mélange est concentré et mis en suspension dans l'eau. L'acide acétique est ajouté jusqu'à atteindre un pH = 7. Le produit est alors extrait avec CH₂Cl₂ et la phase organique est séparée et séchée avec du MgSO₄. Un solide brut est récupéré après évaporation et purification sur colonne (éluant CH₂Cl₂). Trois sous-produits ont été collectés de la colonne. Pour séparer les impuretés du produit principal, 10 mL d'éthanol sont ajoutés et la solution est laissée une nuit au frigo (5° C) pour former un précipité qui est récupéré par filtration et lavé avec une solution froide d'éthanol. La perte de produit est minime en raison de sa très faible solubilité dans l'éthanol (Rendement 31%). RMN ¹H (DMSO (d⁶), 300 MHz) : δ (ppm): 8.48-8.32 (m, 8H, H_{a,b}), 8.01 (dd, J = 7.41 Hz, 7.54 Hz, 2H, H_c), 7.28 (m, 1H, H_e), 7.71 (t, J = 5.43 Hz, 1H, H_f), 4.53 (s, 4H, H_d). RMN ¹³C (DMSO (d⁶), 300 MHz) : δ (ppm): 192.9 (2C), 178 (2C), 144 (2C), 142.3 (2C), 140.6 (4C), 139 (2C), 130.5, 127.7, 122.3 (2C), 80.2 (4C), 45 (2C). ESI-MS (m/z): 461.4 [(Bis β -dicétoL₃)⁺].

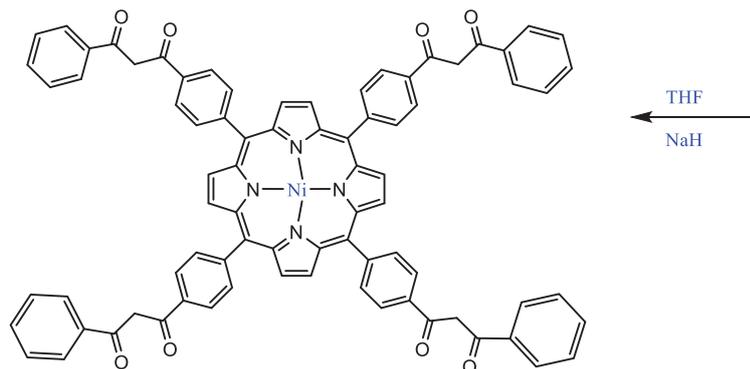
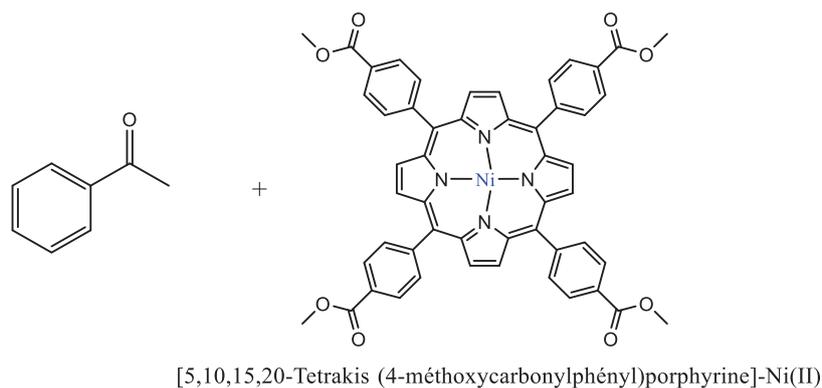
1,3,5-Tris(2-acetyl-3-oxobut-1-yl)benzene : HL¹¹

Un mélange réactionnel contenant du mesitylène (1 ml, 7.2 mmol), du NBS (4.48 g, 25 mmol) et une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle dans CCl₄ (100 ml) est chauffé à reflux pendant 6h à 70°C. Après l'achèvement du temps de réaction, le solide formé a été éliminé par filtration à température ambiante et le filtrat lavé à l'eau, extrait avec du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium. Le produit brut est purifié sur colonne en utilisant 5% d'acétate d'éthyle et 95 % d'hexane comme éluant. Un solide jaune qui correspond au 1,3,5-tribromomesitylène est récolté. 2.12 g de ce dernier sont alors dissous dans 100 mL de dioxane anhydre et à cette solution est ajouté 18.6 mmol d'acétylacétone et 18 mmol de tert-Butylate de potassium. Le tout est maintenu sous atmosphère d'argon et sous agitation à reflux pendant 3h. Le mélange réactionnel est filtré et le solvant est éliminé par distillation du filtrat sous vide. Le résidu est alors dissous dans CH₂Cl₂ et lavé plusieurs fois avec de l'eau. La phase organique est séchée avec du MgSO₄. Après évaporation, un solide blanc est récolté. (Rendement 76%). RMN ¹H (DMSO (d⁶), 300 MHz). δ (ppm): 16.37 (s, 2H) ; 8.03-7.83 (m, 3H) ,3.70 (dd, J = 8.68 Hz, 8.59 Hz, 2H) ;3.33 (s, 4H); 2.80 (s, 6H); 1.96 (s,3H). RMN ¹³C (DMSO (d⁶), 300 MHz). δ (ppm): 189.8 (6CO), 128 (3C), 119.2 (3CH), 61.1 (3CH), 31.1 (3CH₂), 22.3 (6CH₃). ESI-MS (m/z): 415.8 [(Tri β -dicétoL₁)⁺].

Di(2-phenylpyridine)Ir-1-phenylpropane-1,3-dione : HL¹²

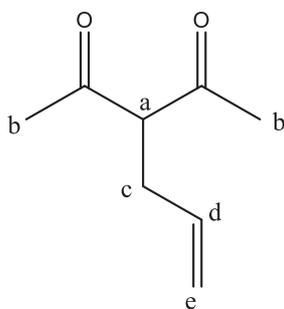
Dans un ballon de 50 mL, sous atmosphère d'argon, 0,02 g de NaH est ajouté à une solution de 4-acétylpyridine (0.12 g, 1 mmol) dans 20 mL THF. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1h à 40°C. Ensuite ce mélange est ajouté goutte à goutte à une solution du complexe Ir-Ester (0.31 g, 0.4 mmol) solubilisé dans 10 mL de THF anhydre. Une fois l'ajout terminé, le mélange réactionnel est laissé sous agitation 24h à 80°C. La solution est ensuite neutralisée et un précipité rouge se forme. Ce dernier est récupéré et lavé plusieurs fois à l'eau et laissé sécher sous vide pendant une nuit. (Rendement 78%). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz). δ (ppm): 7.9 (m,3H), 7.75 (m, 5H), 7.61-7.14 (m, 7H), 7-6.58 (m,15H), 6.28 (m,4H), 4.83 (s, 2H). ESI-MS (m/z): 785.2 [(Metalo β -dicétoL₂)⁺].

[5,10,15,20-Tetrakis(4-(1-phenylpropane-1,3-dione)phenyl)porphyrin]-Ni(II) : HL¹³



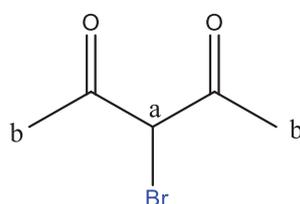
Sous atmosphère d'argon, 0,39 g de NaH est ajouté à une solution d'acétophénone (1.92 g, 16 mmol) dans 50 mL THF. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1h à 40°C et ensuite ajouté en petites fractions toutes les heures à une solution de [5,10,15,20-Tetrakis(4-méthoxycarbonylphényl)porphyrine]-Ni(II) (0.9 g, 1mmol) solubilisé dans 50 mL de THF anhydre. Une fois l'ajout terminé, le mélange réactionnel est laissé 24h à 80°C sous agitation. La solution résultante est alors filtrée, l'acide acétique étant ajouté au filtrat jusqu'à pH = 7 formant un précipité de couleur vert foncé. Ce dernier est récupéré et lavé plusieurs fois à l'eau et laissé sécher sous vide pendant une nuit. (Rendement 56%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz). δ (ppm): 8.82-8.78 (m, 16H); 8.38-8.25 (m, 24H); 8.07-8.12 (m, 12H). ESI-MS (m/z): 1191.6 [(Metallo β -dicéto L_1) $^+$].

3-allylpentane-2,4-dione : HL¹⁴



À une solution de bromure de tetrabutylammonium (0.32 g, 1 mmol) et PdCl_2 (0.007 mg, 0.04 mmol) dans de l'eau (10 mL) est ajouté 0.25 mg d'allyl acétate, acétylacétone (0.1 g, 1 mmol) et K_2CO_3 (0.41 g, 3 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation et reflux pendant 10h. Le produit obtenu est ensuite extrait avec de l'éther (3x20 mL), la phase organique étant lavée avec de l'eau et séchée avec du MgSO_4 . Le solvant est ensuite évaporé et le produit brut récupéré. Ce dernier est purifié sur colonne (gel de silice, 10% éther, 90% hexane) une huile jaunâtre correspondant au produit désiré étant récupérée avec un rendement de 39%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm): 6.02 (m, 1H, H_d), 5.80-5.72 (m, 2H, H_e), 5.04 (t, $J = 6,65$ Hz, 1H, H_a), 2.49 (m, 2H, H_c), 2.06 (s, 6H, H_b). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm): 209 (2C=O), 140, 78.1, 27 (3C). ESI-MS (m/z): 140.9 [(PF β -dicéto L_1) $^+$].

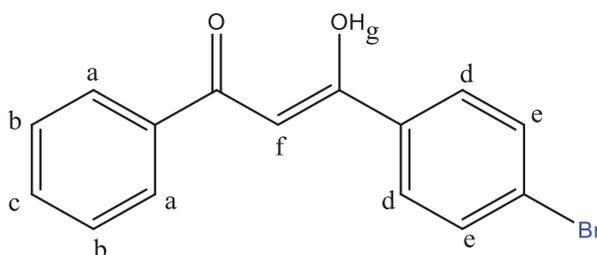
3-bromopentane-2,4-dione : HL 15



Dans un ballon de 25 mL, 0.26 g de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (1 mmol) dans une solution de 10 mL de chloroforme, sont ajoutées goutte à goutte 4 mmol de bromine. La solution est ensuite lavée à l'eau. Une solution diluée d'acide sulfurique est ensuite ajoutée à la phase organique en plusieurs fractions pour être ensuite lavée à l'eau et séché sur MgSO_4 . Après évaporation et séchage sous vide, une huile qui correspond au ligand ciblé est récoltée. (Rendement = 68 %).

RMN ^1H (DMSO (d^6), 300 MHz): δ (ppm): 5.17 (s, 1H, H_a), 2.41 (s, 6H, H_b). RMN ^{13}C (DMSO (d^6), 300 MHz): δ (ppm): 204 (2C=O), 140, 74, 22.9 (2C).

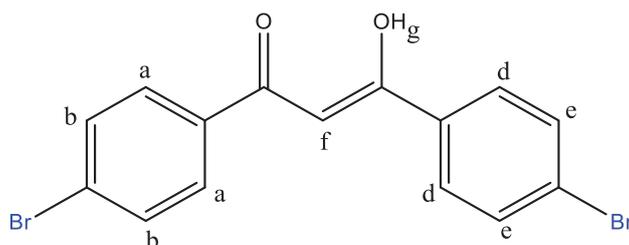
3-(4-bromophenyl)-3-hydroxy-1-phenylprop-2-en-1-one : HL 16



Dans un ballon de 50 mL, sous atmosphère argon, l'acétophénone (0.12 g, 1 mmol, 1 équivalent) est dissous dans 20 mL de THF. A cette solution du NaH (0.023 g, 1 équivalent) est ajouté, le tout étant maintenu à 0°C sous agitation. Du methyl 4-bromobenzoate (0.21 g, 1 mmol, 1 équivalent) est alors ajouté. Après retour à température ambiante, le mélange est lavé à l'eau glacé et neutralisé avec de

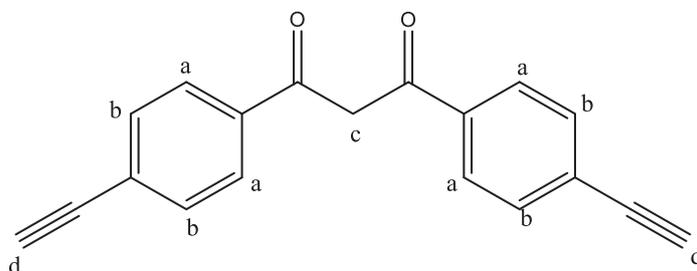
l'acide acétique. Après évaporation du THF, un précipité se forme et ce dernier est filtré et lavé à l'eau. Une poudre légèrement marronnâtes, correspondant au produit désiré, est obtenue (rendement = 68%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) : 15.82 (s, 1H, H_g); 7.71 (dd, , $J = 7.82$ Hz, 7.82 Hz, 2H, H_a); 7.63-7.43 (m, 6H, $\text{H}_{b,c,f,e}$), 7.15 (dd, , $J = 6.69$ Hz, 6.71 Hz, 2H, H_e). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm): 173.2 (CO), 170 (COH), 132 (3CH), 125.3 (2C), 122.3 (2CH), 121.9 (2CH), 119 (C-Br), 92.8 (1C).

1,3-bis(4-bromophenyl)-3-hydroxyprop-2-en-1-one : **HL¹⁷**



Dans un ballon de 50 mL, sous atmosphère argon, le 4-bromoacetophénone (0.59 g, 3 mmol, 1 équivalent) est dissous dans 30 mL de tétrahydrofurane anhydre. A cette solution de l'hydrure de sodium (0.07 g, 3 mmol, 1 équivalent) est ajouté et le tout est maintenu sous agitation pendant 30 min. Le mélange réactionnel est alors refroidi à 0°C et du méthyl 4-bromobenzoate (0.64 g, 3 mmol, 1 équivalent) est additionné goutte à goutte à la solution. Après retour à température ambiante, la réaction est laissée sous agitation pendant 24h à 70°C. Un mélange de 40 mL d'eau froide et 20 mL d'acide acétique glacial est enfin ajouté au milieu réactionnel pour former un précipité de couleur marron. Ce dernier est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau froide et laissé sécher (Rendement = 62%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) : 15.25 (s, 1H, H_g); 7.56 (dd, , $J = 8.32$ Hz, 8.32 Hz, 2H, H_a); 7.41-7.39 (m, 4H, $\text{H}_{b,e}$), 7.09 (dd, , $J = 6$ Hz, 6 Hz, 2H, H_e). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm): 173 (CO), 170.3 (COH), 132.1 (2CH), 124.8 (2C), 120.1 (2CH), 121 (2CH), 118.8 (C-Br), 92 (1C).

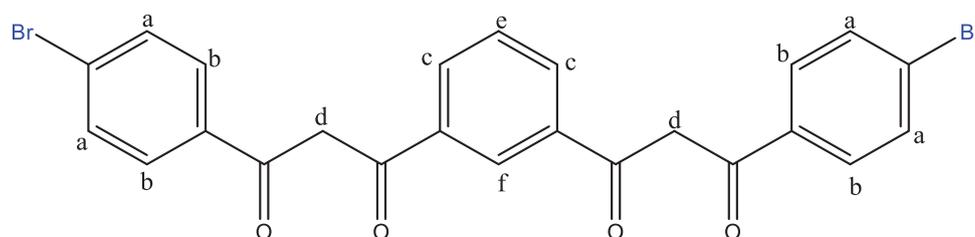
1,3-bis(4-éthynylphényl)propane-1,3-dione : **HL¹⁸**



Un mélange contenant le 1,3-bis(4-bromophenyl)-3-hydroxyprop-2-en-1-one synthétisé précédemment (1 g, 2.61 mmol), du $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.05 g, 0.078 mmol), du CuI (0.015g, 0.078 mmol), et du triméthylsilyl acétylène (1.1 mL, 7.83 mmol) ainsi que de la phénylacétylène (0,6 mmol, 0,9 équivalent)

sont dissouts dans 50 mL de Et_3N et laissés sous agitation à 80°C pendant 24h. Après le retour à température ambiante de la solution résultante, un précipité de sels d'ammonium se forme et est éliminé par filtration. Le résidu est purifié à l'aide une colonne de silice (éluant THF). Un solide de couleur gris se forme après évaporation du solvant. Ce précipité est re-dissout dans 10 mL de THF auquel une solution de KOH (0.45 g, 8.03 mmol) dans 10 mL de CH_3OH est ajoutée. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2h à température ambiante. La solution est ensuite concentrée sous vide et le produit brut obtenu purifié sur colonne de silice (90% éther de pétrole, 10% acétate d'éthyle) pour donner une poudre blanche verdâtre. (rendement 65%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) : 7.97 (dd, $J = 8\text{Hz}, 8\text{Hz}, 4\text{H}, \text{H}_a$); 7.63 (dd, $J = 8.34\text{ Hz}, 8.41\text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_b$); 6.85 (s, 2H, H_c), 3.27 (s, 2H, H_d). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz). δ (ppm): 184.7 (2CO), 135 (2C), 132.3 (4CH), 127 (4CH), 127.3 (2C), 93.5 (C), 82.8 (2C), 80.2 (2C). ESI-MS (m/z): 272.6 [(PF β -dicéto $_5$) $^+$].

3,3'-(1,3-phenylene)bis(1-(4-bromophenyl)propane-1,3-dione) : **HL¹⁹**



Dans un ballon de 250 mL contenant (0.47 g, 20 mmol) de NaH, 5 mmol de dimethyl isophthalate sont dissouts dans 100 mL de THF. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 30 min sous agitation magnétique. Un solide jaune est formé par ajout d'une solution contenant le 4-bromoacetophenone (2,1 g, 11 mmol) et 20 mL de THF. La réaction est maintenue sous agitation pendant 9h et ensuite refroidie à 5°C dans un bain de glace pour éviter l'hydrolyse de l'ester. Après refroidissement, toujours sous agitation, la suspension est neutralisée par une solution de 10% HCl ajoutée goutte à goutte. Le mélange est alors filtré et purifié sur une colonne de silice (éluant CH_2Cl_2). Le solide est enfin récupéré et recristallisé plusieurs fois dans le méthanol (rendement 49%). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz). δ (ppm): 8.19 (dd, $J = 5.56\text{ Hz}, 5\text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_c$), 7.85 (dd, $J = 8\text{Hz}, 8.04\text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_b$), 7.70-7.68 (m, 5H, $\text{H}_{a,f}$), 7.59 (t, $J = 8.31\text{ Hz}, 8.34\text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}_e$), 3.20 (s, 4H, H_d). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz). δ (ppm): 193.1 (2CO), 192.8 (2CO), 143.3 (2C), 133.8 (2C), 133 (2CH), 131.9 (4CH), 128 (4CH), 127.5 (2C-Br), 126.8 (CH), 94.8 (2CH $_2$).

II.5. Références bibliographiques

- (1) J.J, E. *Less-Common Met* **1985**, *110*, 267.
- (2) Zhu, L. Y.; Wang, Z. F.; He, H.; Tian, G. *RSC Advances* **2016**, *6*, 96531.
- (3) Yin, H.; Zabula, A. V.; Schelter, E. J. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 6313.
- (4) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 1048.
- (5) Zhu, T.; Chen, P.; Li, H.; Sun, W.; Gao, T.; Yan, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 16136.
- (6) Emsley, J. *Complex Chemistry. Structure and Bonding* **1984**, *57*, 147.
- (7) Claparède, L. C. a. A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1881**, *14*, 2460.
- (8) Guillem Aromía, P. G., Jan Reedijk *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 964.
- (9) Bi, Y.; Guo, Y.-N.; Zhao, L.; Guo, Y.; Lin, S.-Y.; Jiang, S.-D.; Tang, J.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 12476.
- (10) Atwood, D. A. *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, 2013.
- (11) *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*, 2010.
- (12) van der Tol, E. B.; van Ramesdonk, H. J.; Verhoeven, J. W.; Steemers, F. J.; Kerver, E. G.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4*, 2315.
- (13) Mason, J. *Magnetic Resonance in Chemistry* **1990**, *28*, 737.
- (14) Piguet, C.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1622.
- (15) Piguet, C.; Bünzli, J. C. G.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G.; Williams, A. F. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8197.
- (16) Martin, N.; Bünzli, J.-C. G.; McKee, V.; Piguet, C.; Hopfgartner, G. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 577.
- (17) Soulié, M.; Latzko, F.; Bourrier, E.; Placide, V.; Butler, S. J.; Pal, R.; Walton, J. W.; Baldeck, P. L.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Zwier, J. M.; Lamarque, L.; Parker, D.; Maury, O. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 8636.
- (18) Andrews, P. C.; Deacon, G. B.; Frank, R.; Fraser, B. H.; Junk, P. C.; MacLellan, J. G.; Massi, M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Silberstein, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 744.
- (19) Yang, C.; Fu, L.-M.; Wang, Y.; Zhang, J.-P.; Wong, W.-T.; Ai, X.-C.; Qiao, Y.-F.; Zou, B.-S.; Gui, L.-L. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 5010.
- (20) Wang, C.; Yan, B. *Journal of Fluorescence* **2011**, *21*, 1239.
- (21) Tsaryuk, V. I.; Zhuravlev, K. P.; Zolin, V. F.; Kudryashova, V. A.; Legendziewicz, J.; Szostak, R. *Journal of Applied Spectroscopy* **2007**, *74*, 51.
- (22) Ghorai, U. K.; Roy, R.; Mazumder, N.; Saha, S.; Das, S.; Chattopadhyay, K. K. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 4210.
- (23) Puntus, L. N.; Chauvin, A.-S.; Varbanov, S.; Bünzli, J.-C. G. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007*, 2315.
- (24) Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Gumy, F.; Bünzli, J.-C. G. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 1523.
- (25) Hongju Tian, R. T., and Mingming Zhao *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2013**, *2*, R33.
- (26) Chaoyou Tao, X. Y., Qiang Yin, Hongwei Yan, Wei Ni, Lianghong Yan, Lin Zhang *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2012**, *97*, 197.
- (27) Hou, Y.; Shi, J.; Chu, W.; Sun, Z. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3063.
- (28) Shi, J.; Hou, Y.; Chu, W.; Shi, X.; Gu, H.; Wang, B.; Sun, Z. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 5013.
- (29) S. N. Podyachev, S. N. S., A. K. Galiev, A. R. Mustafina, V. V. Syakaev, R. R. Shagidullin, I. Bauer, and A. I. Konovalova *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2006**, *55*, 2000.
- (30) Bronner, C.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 8659.

- (31) Bronner, C.; Veiga, M.; Guenet, A.; De Cola, L.; Hosseini, M. W.; Strassert, C. A.; Baudron, S. A. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 4041.
- (32) Stolzenberg, A. M.; Stershic, M. T. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1614.
- (33) Nahor, G. S.; Neta, P.; Hambright, P.; Robinson, L. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 4415.
- (34) Ware, R. A.; Wei, J. *Journal of Catalysis* **1985**, *93*, 100.
- (35) Han, Y.; Wu, Y.; Lai, W.; Cao, R. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 5604.

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation d'une série de complexes multinucléaires à base d'ions lanthanide « contrôle de nuclearité »

Sommaire

III.1. Introduction	71
III.2. Les complexes nonanucléaires	72
III.2.1. Complexes nonanucléaires homonucléaires	73
III.2.1.1. Synthèse	73
III.2.1.2. Description structurale	73
III.2.1.3. Caractérisations magnétiques	74
III.2.2. Complexes nonanucléaires hétéronucléaires	77
III.2.2.1. Complexe nonanucléaires d'yttrium(III) dopé avec du dysprosium(III)	77
III.2.2.1.1. Synthèse	77
III.2.2.1.2. Description structurale	77
III.2.2.1.3. Caractérisations magnétiques	77
III.2.2.2. Complexe nonanucléaires d'euporium(III) dopé avec du terbium(III)	79
III.2.2.2.1. Synthèse	79
III.2.2.2.2. Description structurale	79
III.2.2.2.3. Caractérisations photophysiques	81
III.3. Les complexes tétranucléaires	86
III.3.1. Synthèse	87
III.3.2. Description structurale	87
III.3.3. Etudes des propriétés magnétiques et spectroscopiques	89
III.4. Les complexes dinucléaires	90
III.4.1. Synthèse	91
III.4.2. Description structurale	91
III.4.3. Caractérisations magnétiques	93
III.4.4. Caractérisations photophysiques	98
III.5. Conclusion	101
III.6. Partie expérimentale	106
III.7. Annexes	108
III.8. Références bibliographiques	115

III.1. Introduction

Comme cela a été évoqué au cours du chapitre I, dans le cas des molécules-aimants, tout est une histoire de barrière d'énergie. Plus cette dernière est élevée, plus le retour à l'état d'équilibre (Figure I.1) est lent et la molécule reste aimantée longtemps. Cette barrière d'énergie dépend de D (l'anisotropie) et S_T (le spin) selon la relation (pour un spin entier) : $\Delta_E = |D|S_T^2$. Logiquement pour augmenter Δ_E et accéder ainsi à des propriétés de molécule-aimant de plus en plus intéressantes, il est nécessaire théoriquement d'avoir une anisotropie D importante et/ou un haut spin S_T . Comme cela a été évoqué précédemment, chimiquement, ces deux ingrédients (S_T et D) peuvent être maîtrisés par différentes stratégies. Le spin peut être maximisé avec succès en générant des systèmes couplés de façon ferromagnétique.¹⁻⁴ En revanche, la maximisation de D est plus complexe. Pour diverses raisons liées aux origines du domaine et aux pratiques de synthèse, l'objectif principal des chercheurs a, dans un premier temps, été orienté vers la maximisation du spin total S_T . L'approche la plus fructueuse dans cette direction s'est révélée être la construction d'entités polynucléaires de métaux de transition avec des interactions ferromagnétiques prédominantes entre les centres magnétiques voisins. A titre d'exemple, un complexe hexanucléaire $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_6]$ de manganèse⁵ possède un spin plus élevé et une barrière plus importante ($S_T = 12$, $D = -0.43$, $\Delta_E = 62 \text{ cm}^{-1}$) comparés au fameux complexe Mn_{12} ($S_T = 10$, $D = -0.46$, $\Delta_E = 46 \text{ cm}^{-1}$) à l'origine de la thématique sur les molécules-aimants. Dans ce cadre, en supposant que maximiser le spin total est le moyen le plus simple pour augmenter la barrière d'énergie, des complexes avec de plus grandes nuclearités ont été synthétisés.⁶⁻⁸ Cependant, les propriétés magnétiques de ces derniers semblent être inférieures aux attentes initiales. Par exemple, le groupe d'Annie Powell⁹ a synthétisé un complexe présentant dix-neuf centres manganèses avec un record de $S_T = 83/2$. Malgré un spin plus élevé que les complexes mentionnés précédemment, ce dernier ne présente aucune propriété de molécule-aimant. Ainsi les exemples contredisant la thèse des complexes à haut spin conduisant à une importante barrière d'énergie sont nombreux.⁶ Par la suite, les recherches se sont alors tournées vers la valeur de l'anisotropie. Néanmoins, une fois encore c'est ambigu, par exemple les composés précédents (Mn_{12} , Mn_6) montrent que la valeur de l'anisotropie au sein de ces complexes est inversement proportionnelle à la valeur de la barrière d'énergie observée, cette dernière ne dépassant pas une 60aine de cm^{-1} . Parallèlement, des complexes avec un seul centre manganèse(III)^{8,10,11} peuvent atteindre des valeurs de barrière d'énergie autour de 20 cm^{-1} avec de plus fortes valeurs d'anisotropie (jusqu'à 10 fois plus).¹² Pour expliquer ce fait, il est nécessaire de revenir à la connexion fondamentale qui existe entre l'anisotropie et le spin ainsi qu'à l'expression utilisée pour décrire la barrière d'énergie. Les travaux de F. Neese¹² montrent qu'en réalité l'anisotropie et le spin évoluent de façon conjuguée certes mais surtout de façon inverse, l'anisotropie dépendant essentiellement de l'inverse du carré du spin. De ce fait, la barrière d'énergie est en fait globalement indépendante du spin. Sachant que cette dernière dépend principalement de l'architecture de l'entité

polynucléaire formée, le contrôle de la nucléarité de l'édifice moléculaire final se révèle d'une importance primordiale pour moduler les propriétés de molécule-aimant.

Dans ce chapitre III, nous proposons une analyse de l'impact de la nucléarité sur les propriétés physiques (en particulier le comportement de molécule-aimant) d'une série de complexes multinucléaires à base d'ions lanthanide. Afin de limiter les paramètres variant, nous avons réalisé cette étude sur des complexes formés à partir du Dy(III) et avec le même ligand. Nous avons alors choisi la plus simple des β -dicétones (acétylacétone « Hacac »), ce dernier n'engendrant pas d'importants encombrements stériques et permettant alors d'isoler des complexes avec une grande nucléarité. Par le biais du contrôle de différents paramètres lors de la synthèse de chimie de coordination. Ainsi, nous avons pu élaborer trois différentes familles polynucléaires (Figure III.1).

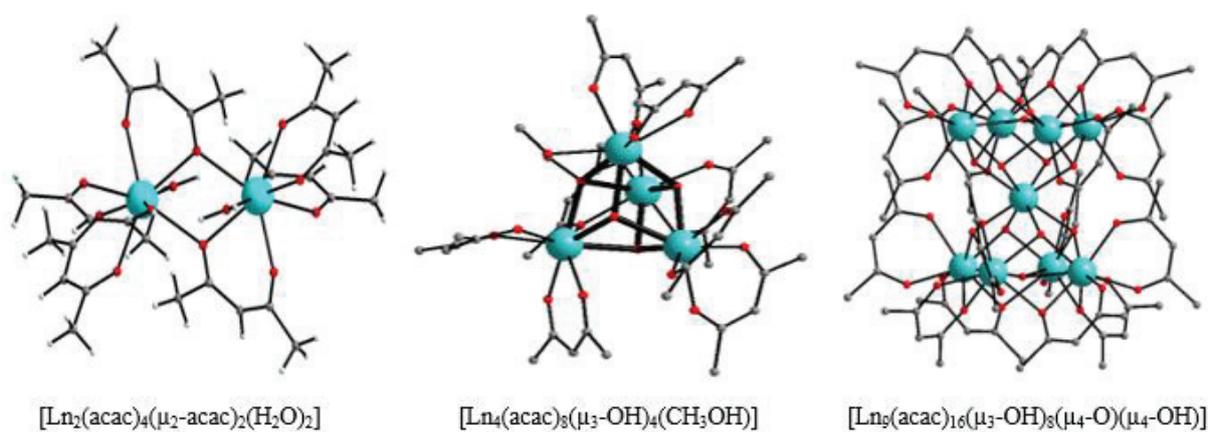


Figure III.1 : Structures des complexes multinucléaires synthétisés avec l'Hacac, de gauche à droite $[Ln_2]$, $[Ln_4]$ et $[Ln_9]$.

Les complexes $[Ln_9]$, $[Ln_4]$ et $[Ln_2]$ ont été synthétisés à température ambiante en jouant sur deux paramètres : (i) le pH de la solution et (ii) le ratio de quantité de matière entre le sel métallique et le ligand. Les complexes synthétisés ont été récupérés sous forme de cristaux dans leur milieu de synthèse pour pouvoir accéder à leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal. La structure permettra d'expliquer les propriétés observées (magnétisme, luminescence) et de pouvoir corréler toutes ces caractérisations.

III.2. Les complexes nonanucléaires

Il est important de préciser que la structure cristalline de ces complexes nonanucléaires $[Ln_9]$ a été précédemment décrite par notre équipe de recherche.¹³ Est présentée au cours de ce chapitre une nouvelle étude de ces complexes en continuité avec ce qui a été fait auparavant. Nous avons travaillé dans un premier temps des complexes $[Ln_9]$ homonucléaires et, par la suite, différents ions lanthanides ont été intégrés dans le complexe (dopage moléculaire, complexes hétéronucléaires).

III.2.1. Complexes nonanucléaires homonucléaires

III.2.1.1. Synthèse

Le sel métallique d'ions lanthanide (1 équivalent) est solubilisé dans un minimum de méthanol. Sous agitation magnétique sont ajoutés simultanément 2 équivalents d'Hacac et 3 équivalents de triéthylamine. Immédiatement après l'ajout de ces deux éléments, la solution est placée au réfrigérateur (5°C). Après 48h à cette température, des cristaux incolores et transparents d'excellente qualité pour des études par diffraction des rayons X sont obtenus.

III.2.1.2. Description structurale

Les complexes nonanucléaires sont tous isostructuraux de formule affinée $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figure III.2 ; à gauche). Les structures cristallisent dans le groupe d'espace tétragonal P4/n. Les conditions d'enregistrement des données de diffraction ainsi que les longueurs et les angles de liaison des complexes $[\text{Ln}_9]$ étudiés sont rassemblées dans l'annexe de ce chapitre. L'unité asymétrique est composée de trois atomes Ln(III), un sur une position spéciale de Wickoff (2c, position métallique centrale) et deux sur des positions générales (8g, positions métalliques périphériques). Elle est complétée de quatre entités déprotonés acac^- servant de ligands terminaux, deux groupements $\mu_3\text{-OH}^-$ connectant les positions périphériques et centrale entre elles et de deux groupements $\mu_4\text{-OH}^- / \mu_4\text{-O}^{2-}$ sur des positions désordonnées à 50% (pour assurer la neutralité de l'ensemble) reliant les atomes métalliques des positions périphériques entre eux. Les complexes nonanucléaires peuvent alors être vus comme des pyramides à base carrée $[\text{Ln}_5]$ mettant en commun leur sommet de la pyramide (Figure III.2 ; à droite). Les groupements $\mu_3\text{-OH}^-$ viennent alors coiffer les quatre faces triangulaires de chacune des pyramides et les groupements $\mu_4\text{-OH}^- / \text{O}^{2-}$ coiffent celles des bases carrées.

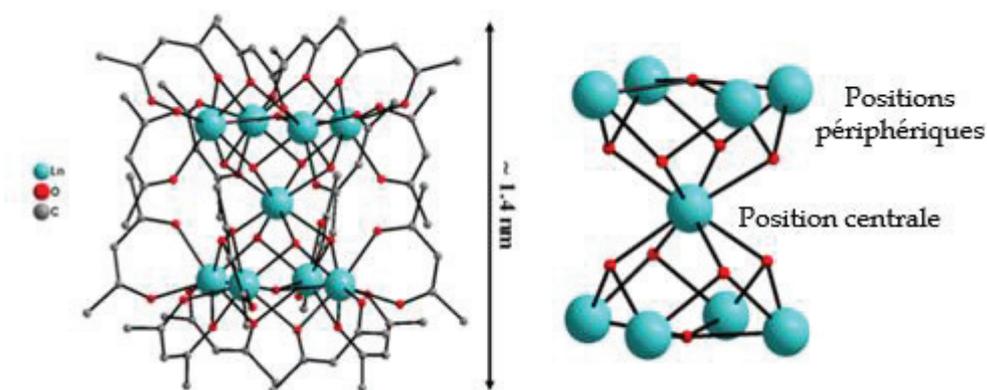


Figure III.2: (à gauche) Structure du complexe nano- $[\text{Ln}_9(\text{acac})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})]$. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté ; (à droite) vue simplifiée du complexe $[\text{Ln}_9]$ présentant les positions métalliques centrales et périphériques.

Les complexes $[Ln_9]$ sont bien isolés les uns des autres au sein de l'empilement cristallin puisque la plus courte distance, de centre à centre pour chaque complexe, est égale à 14,22 Å (Figure III.3).

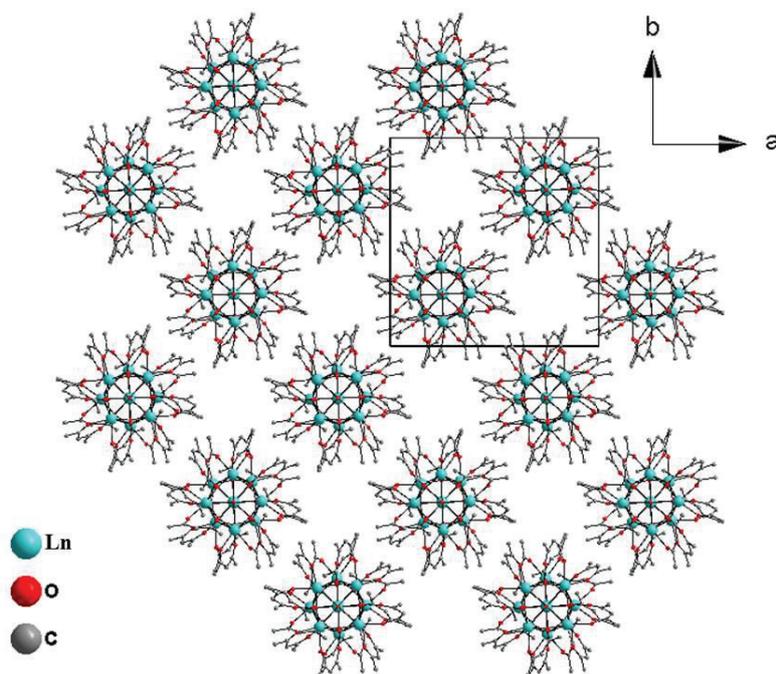


Figure III.3 : Projection selon la direction [010] de la maille de l'empilement cristallin des complexes $[Ln_9]$. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

III.2.1.3. Caractérisations magnétiques

Le dysprosium(III), le terbium(III) et l'ytterbium(III) sont les ions lanthanides les plus utilisés pour former des molécules-aimants.¹⁴⁻¹⁷ En partant de ces derniers, nous avons tenté de synthétiser les complexes $[Ln_9]$ correspondants. Uniquement le $[Dy_9]$ et $[Tb_9]$ ont pu être isolés et caractérisés. Nous allons dans ce qui suit étudier les propriétés magnétiques de ces deux composés. Nous aborderons tout d'abord l'étude des propriétés magnétiques statiques de ces systèmes (sous forme d'échantillons polycristallins) par des mesures *dc* à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID entre 2 K et 300 K. Cette étude permet dans un premier temps de caractériser les interactions magnétiques qui peuvent exister entre les centres métalliques porteurs des spins. Puis, des mesures dynamiques *ac* obtenues avec le même appareillage seront présentées à basse température afin d'étudier la relaxation de l'aimantation dans ces systèmes. Cette dernière technique consiste à appliquer un champ magnétique oscillant et à regarder comment le système suit le champ appliqué, en mesurant la susceptibilité magnétique *ac* définie par $\chi_{ac} = \chi'$ (réelle) + $i\chi''$ (imaginaire) en fonction de la température en champ nul ou en présence d'un champ statique à différentes fréquences.

➤ Mesures *dc*

Les produits χT vs T des deux complexes $[Dy_9]$ et $[Tb_9]$ sont présentés en Figure III.4 (à gauche). A 300 K, les χT pour $[Dy_9]$ et $[Tb_9]$ sont de 128,92 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de 98,75 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement,

proches des valeurs théoriques de $127,53 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $106,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, attendues pour neuf ions Dy(III) et neuf ions Tb(III) magnétiquement indépendants. Au refroidissement, le produit χT décroît pour atteindre les valeurs respectives de $63,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $49,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K. Ce comportement indique le dépeuplement des sous-niveaux Stark par effet du champ cristallin. Le faible couplage antiferromagnétique entre les centres métalliques peut également contribuer à ce comportement mais ne peut pas être facilement quantifié en raison du fort moment orbitalaire des ions dysprosium(III) et terbium(III) en général.¹⁸ L'aimantation des composés $[\text{Dy}_9]$ et $[\text{Tb}_9]$ a été mesurée à 2 K (Figure III.4 ; à droite). Les valeurs obtenues sont de $48,7 \mu_B$ pour le $[\text{Dy}_9]$ et $41,88 \mu_B$ pour le $[\text{Tb}_9]$.

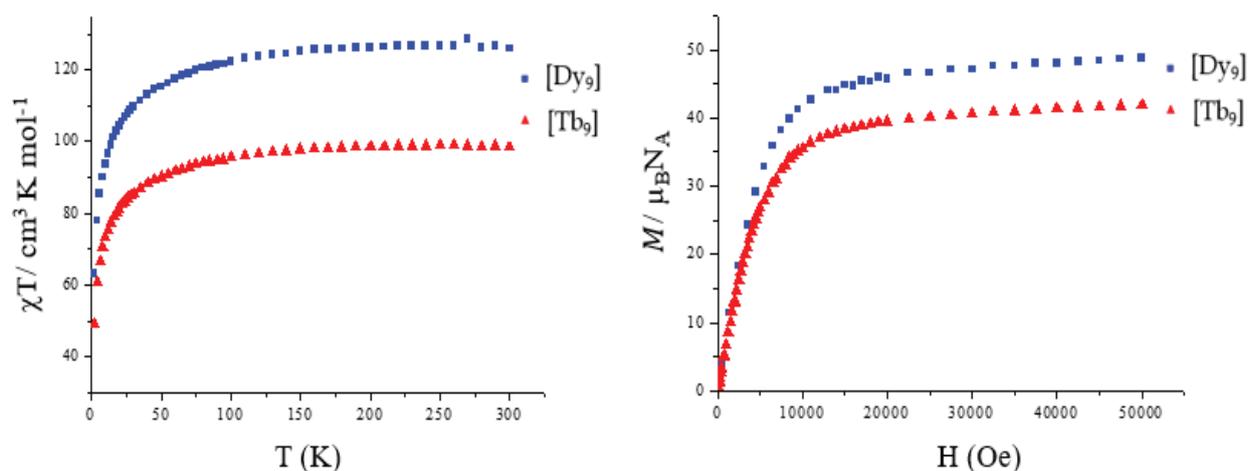


Figure III.4 : (à gauche) courbe χT vs T ; (à droite) les courbes d'aimantation en fonction du champ pour les complexes $[\text{Dy}_9]$ et $[\text{Tb}_9]$.

➤ Mesures *ac*

Des mesures *ac* à basse température ont été réalisées sur les deux composés précédents. En ce qui concerne le complexe $[\text{Tb}_9]$, l'absence de signal hors phase en absence et en présence de champ statique montre que ce dernier ne présente pas le comportement caractéristique d'une molécule-aimant. Pour le complexe $[\text{Dy}_9]$, le résultat est le même sans l'application d'un champ magnétique externe. En revanche, lorsque ce dernier est de 1 000 Oe, les mesures de susceptibilité montrent une composante hors-phase (χ'') indiquant ainsi un comportement de molécule-aimant induit par le champ (Figure III.5). L'effondrement du signal (χ'') en fonction de la fréquence est signe d'une relaxation rapide de l'aimantation. Sachant que différents types d'interactions sont possibles entre les ions dysprosium(III) au sein du complexe nonanucléaire, l'accélération de la relaxation peut être dans ce cas la conséquence de l'ensemble de ces interactions¹⁹ et/ou à la présence d'un effet tunnel important.

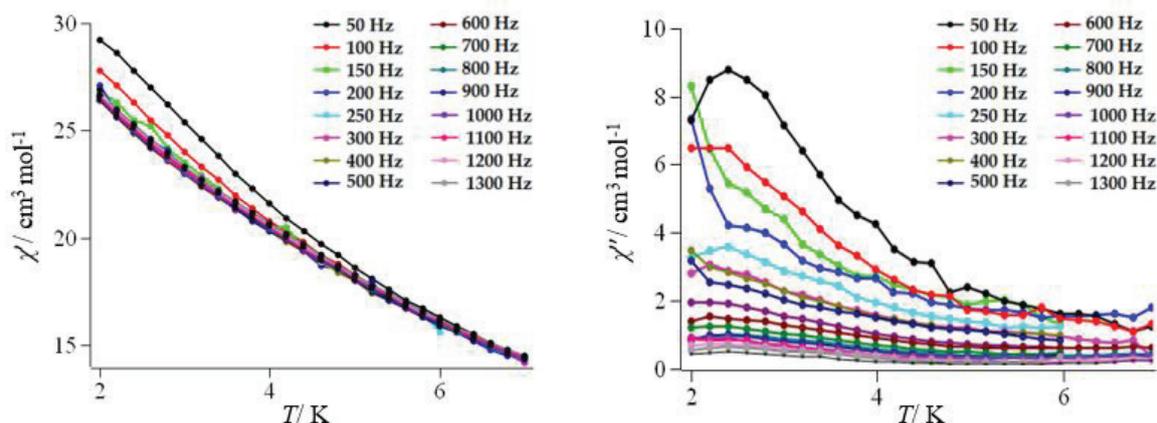


Figure III.5 : (à gauche) courbe AC des susceptibilités réelle et imaginaire (à droite) pour le $[Dy_9]$, $H = 1000$ Oe.

En regard des différents paramètres impliqués, apporter une explication à un résultat magnétique observé dans une entité moléculaire comportant plusieurs sites magnétiques est très compliqué. Pour simplifier et essayer de comprendre les différents phénomènes mis en jeu, il serait intéressant d'isoler un seul ion Dy(III) au sein d'une matrice d'ions diamagnétiques pour cette structure polynucléaire. Une étude des données structurales approfondie de la structure cristalline des $[Ln_9]^{13}$ montre que la position métallique centrale offre 20% plus de volume d'occupation que la position périphérique (Figure III.6).

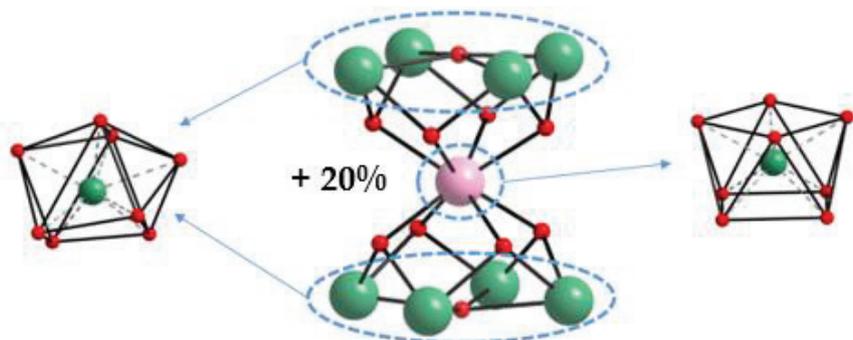


Figure III.6 : Structure $[Ln_9]$ mettant en valeur les deux positions cristallographiques (centrale et périphérique).

Parallèlement, il est reconnu que tout au long de la série des lanthanides, les propriétés physiques sont similaires, le seul paramètre structural variant est la taille de l'ion (rayon ionique). Ce dernier décroît en effet régulièrement du lanthane (1,03 Å) au lutécium (0,86 Å). Connaissant ces deux paramètres (rayon ionique, volume d'occupation), l'idée fut d'isoler un ion dysprosium(III) en position centrale et dopé le complexe par un autre ion métallique de rayon ionique moins important et si possible diamagnétique. Théoriquement, un dopage comprenant 10 % dysprosium(III) et 90% yttrium(III), le premier étant plus volumineux (0,93 Å) que le second (0,90 Å), mènera à une position centrale préférentiellement occupée par un ion Dy(III), les positions périphériques étant occupées prioritairement par l'ion Y(III). La caractérisation du complexe hétéronucléaire formé et les mesures réalisées sont décrits ci-dessous.

III.2.2. Complexes nonanucléaires hétéronucléaires

III.2.2.1. Complexe nonanucléaires d'yttrium(III) dopé avec du dysprosium(III)

III.2.2.1.1. Synthèse

Dans du méthanol, 0,1 équivalent de sel de dysprosium(III) est ajouté et agité jusqu'à solubilisation totale. Sont ensuite additionnés simultanément 2 équivalents d'Hacac et 3 équivalents de triéthylamine. Enfin les 0,9 équivalents de sel d'yttrium(III) sont additionnés. Après une longue agitation, la solution est placée au réfrigérateur (5°C). 48h plus tard, des cristaux incolores d'excellente qualité sont obtenus.

III.2.2.1.2. Description structurale

L'yttrium(III) ayant 39 électrons alors que le dysprosium(III) en possède 66, il a été possible de résoudre et d'affiner le désordre statistique Y/Dy sur les positions métalliques du complexe (périphérique et centrale). Comme mentionné précédemment, l'idée recherchée ici est que seule la position centrale de cette architecture soit occupée par un atome de Dy(III) pour mettre en évidence les propriétés de cet environnement particulier. Le rayon ionique de l'yttrium(III) (0,90 Å) étant inférieur à celui du dysprosium(III) (0,93 Å), ce premier devrait occuper préférentiellement la position métallique périphérique alors que le dernier devrait être localisé tout d'abord sur la position métallique centrale. Comme attendu, le complexe cristallise dans le groupe d'espace tétragonal P4/n et il est isostructural à la structure présentée en tout début de ce chapitre. Les longueurs de liaison Y-O, Dy-O sont en parfait accord avec celles attendues pour ce complexe (Tableau III.1 ; Annexe). De même, les angles de liaison Y-O-Y et Y-O-Dy sont proches des valeurs attendues (Tableau III.2 ; Annexe). La résolution et l'affinement de la structure cristalline et plus particulièrement du désordre statistique Y/Dy sur les positions métalliques a permis de mettre en évidence que (i) les positions périphériques sont exclusivement occupées par des ions Y(III) ; (ii) la position centrale est quant à elle occupée par des ions Dy(III) à 96%. En plus des caractérisations par diffraction des rayons X sur monocristal, l'homogénéité de la poudre a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure III.1 ; Annexe) et l'homogénéité du dopage a été confirmée par l'analyse dispersive en énergie (EDS). Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.7 de l'Annexe.

III.2.2.1.3. Caractérisations magnétiques

➤ Mesures dc

La Figure III.7 à droite est une représentation graphique du χT en fonction de la température (mesures réalisées à 1 000 Oe) du complexe $[Y_8Dy_1]$ décrit ci-dessus. Le produit χT décroît quand la température diminue de 14,03 cm³ K mol⁻¹ à 300 K (valeur en accord avec un Dy(III) seul) à 10,89 cm³ K mol⁻¹ à 2 K. Nous avons aussi étudié l'aimantation en fonction du champ à 2 K. Cette dernière atteint

une valeur de $5,07\mu_B$ à 5 T. (Figure III.7 ; à droite (en encart)). Les courbes des deux composantes étudiées (χT et M) représentent un comportement classique d'un complexe mononucléaire de dysprosium(III) confirmant davantage l'homogénéité du dopage réalisé.

➤ *Mesures ac*

Les susceptibilités χ' et χ'' en fonction de la température à différentes fréquences ont ensuite elles aussi été étudiées. En absence de champ externe, aucun signal n'est observé. Cependant à 1 000 Oe le composé présente une relaxation lente d'aimantation (molécule-aimant induite par le champ) (Figure III.7).

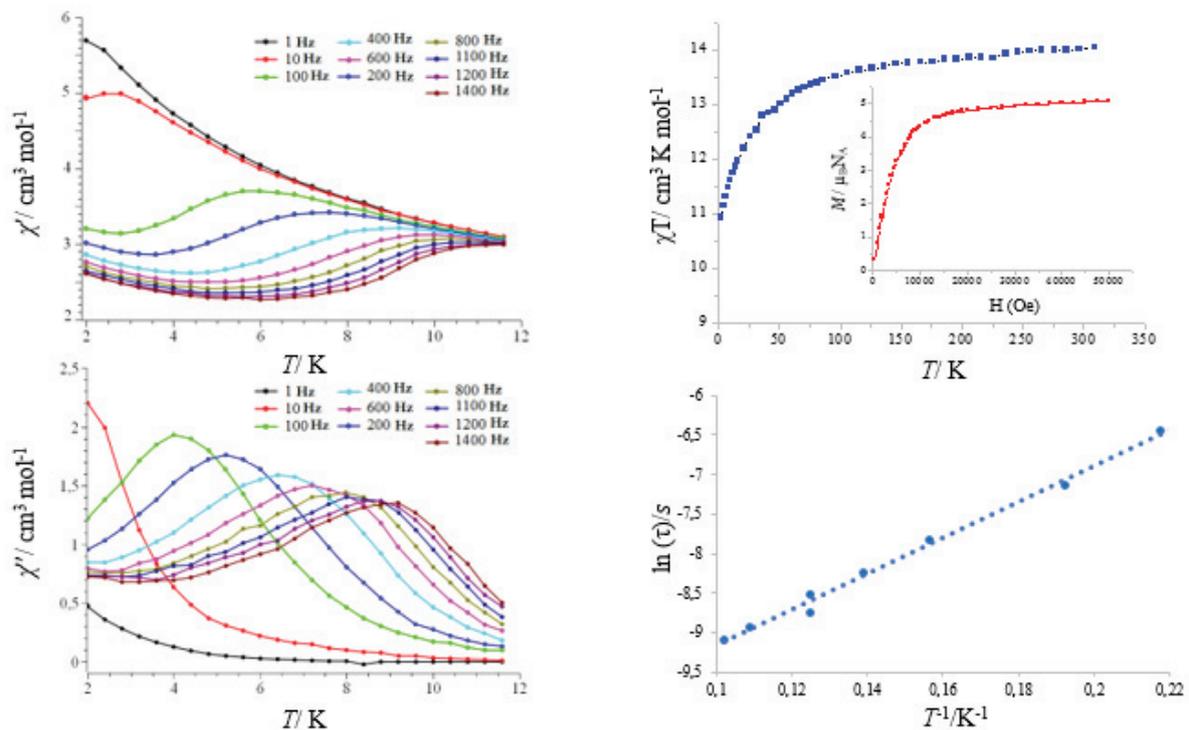


Figure III. 7 : (à gauche) courbe ac des susceptibilités réelle (en haut) et imaginaire (en bas) ; (à droite) les courbes représentent : (en haut) la courbe χT v T (encart la courbe d'aimantation) du composé $[Dy_1Y_8]$, (en bas) représentation du temps de relaxation en fonction de la température ($\ln(\tau) = f(1/T)$, bas), le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius.

Le temps de relaxation a par la suite été extrait en trouvant la fréquence caractéristique du système à partir du maximum de χ'' en fonction de la température. Les données expérimentales décrivant une droite peuvent être modélisées par la loi d'Arrhenius $\ln(\tau) = f(1/T)$ (Voir chapitre I). Le paramétrage des données donnent une barrière d'énergie de 22,4 K avec $\tau_0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ s ($R^2 = 0,992$).

Pour résumer, nous sommes partis d'un système comportant neuf ions Dy(III), $[Dy_9]$, vers un système mononucléaire de dysprosium(III) par dopage de l'équivalent d'Y(III). Le comportement de molécule-aimant induit par le champ est amélioré par le fait d'isoler un Dy(III) (position centrale) au sein de la structure nonanucléaire (positions périphériques diamagnétiques). Cette étude a donc permis de

démontrer qu'au cœur du complexe polynucléaire, ce sont bien les interactions entre les ions métalliques qui accélèrent la relaxation d'aimantation du système (cas du complexe $[Dy_9]$).

En plus des propriétés magnétiques, entre autres celles étudiées précédemment, certains ions lanthanides peuvent aussi présenter des propriétés spectroscopiques telles que celles de luminescence. Ainsi, à la suite de cette première étude, l'objectif était de mettre à profit cette technique de dopage moléculaire du complexe nonanucléaire à d'autres ions 4f pour accéder aussi à des entités moléculaires présentant des propriétés spectroscopiques. Dans ce cas précis, le dopage le plus efficace est celui alliant les ions europium(III) et terbium(III).

III.2.2.2. Complexes nonanucléaires d'euporium(III) dopé avec du terbium(III)

Dans le but d'étudier l'évolution des propriétés de luminescence en fonction du dopage moléculaire et donc des pourcentages en europium(III) et en terbium(III) au sein du complexe nonanucléaire, une série de complexes dopés de formule $[Eu_{9-x}Tb_x]$ a été synthétisée.

III.2.2.2.1. Synthèse

Des complexes de formule brute $[Eu_{9-x}Tb_x(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)] \cdot H_2O$ avec x qui varie de 1 à 8 ont été synthétisés selon le protocole suivant : les sels $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Eu^{3+}$ et Tb^{3+}) (1 équivalent) et l'acétylacétone (2 équivalents) sont solubilisés dans 5 mL de méthanol. La solution obtenue est maintenue sous agitation magnétique à température ambiante et en présence de triéthylamine comme base pendant quelques minutes (3 équivalents). Des cristaux incolores sont obtenus après trois jours à une température de 5°C. Les rapports de quantité de matière Eu/Tb ont été contrôlés en faisant varier les proportions correspondantes de sels de lanthanide. Cinq ratios molaires Eu:Tb (%:%) différents ont été testés : 90:10, formule théorique $[Eu_{8.1}Tb_{0.9}]$; 75:25 $[Eu_{6.75}Tb_{2.25}]$; 50:50 $[Eu_{4.5}Tb_{4.5}]$; 25:75 $[Eu_{2.25}Tb_{6.75}]$ et 10:90 $[Eu_{0.9}Tb_{8.1}]$.

III.2.2.2.2. Description structurale

Les densités électroniques de l'euporium(III) et du terbium(III) étant très proches (63 et 65 électrons respectivement), il était donc impossible de suivre le dopage au sein du complexe et de sa structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal (impossibilité de résoudre le désordre statistique Eu/Tb). Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre (Figure III.8) montrent néanmoins que la structure nonanucléaire est conservée dans les différents dopages.

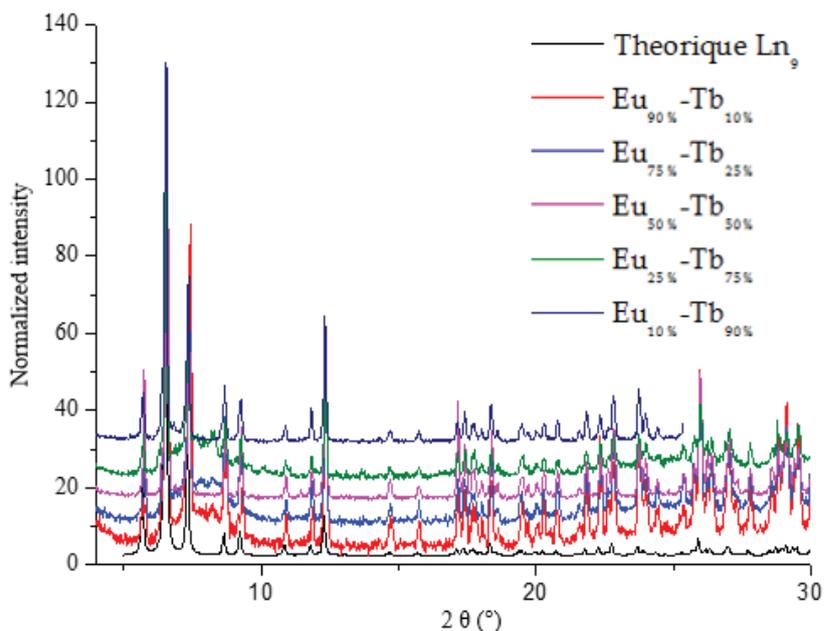


Figure III.8 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre des complexes $[Eu_{9-x}Tb_x]$ avec x égal à 0,9 (dopage à 10%) / 2,25 (dopage à 25%) / 4,50 (dopage à 50%) / 6,75 (dopage à 75%) et 8,10 (dopage à 90%), le diffractogramme théorique simulé à partir des données cristallographiques obtenues de la structure cristalline du complexe $[Eu_9]$.

Parallèlement, la composition chimique d'un grand nombre de monocristaux obtenus dans le cas de différents dopages a été vérifiée par l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP). Ces mesures indiquent que les dopages obtenus suivent parfaitement les dopages théoriques et tentés lors de la synthèse. Les techniques sont détaillées dans l'Annexe et les résultats sont regroupés dans les Tableaux III.1 et 2.

Tableau.III.1 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des dosages Eu/Tb obtenus par EDS.

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales		
% Eu/Tb	Formule	% Eu/Tb	Formule	Max/Min % Eu/Tb
90:10	$[Eu_{8,10}Tb_{0,90}]$	89:11	$[Eu_{8,01}Tb_{0,99}]$	91-88:9-12
75:25	$[Eu_{6,25}Tb_{2,25}]$	73:27	$[Eu_{6,60}Tb_{2,40}]$	79-69:21-31
50:50	$[Eu_{4,50}Tb_{4,50}]$	47:53	$[Eu_{4,20}Tb_{4,80}]$	55-42:45-58
25:75	$[Eu_{2,25}Tb_{6,25}]$	26:74	$[Eu_{2,35}Tb_{6,65}]$	29-21:71-79
10:90	$[Eu_{0,90}Tb_{8,10}]$	7:93	$[Eu_{0,64}Tb_{8,36}]$	8-6:92-94

Tableau.III.2 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des dosages Eu/Tb obtenus par ICP OES

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales	
% Eu/Tb	Formule	% Eu/Tb	Formule
90:10	$[Eu_{8,10}Tb_{0,90}]$	92:8	$[Eu_{8,28}Tb_{0,72}]$
75:25	$[Eu_{6,25}Tb_{2,25}]$	77:23	$[Eu_{6,93}Tb_{2,07}]$
50:50	$[Eu_{4,50}Tb_{4,50}]$	51:49	$[Eu_{4,59}Tb_{4,41}]$
25:75	$[Eu_{2,25}Tb_{6,25}]$	26:74	$[Eu_{2,34}Tb_{6,66}]$
10:90	$[Eu_{0,90}Tb_{8,10}]$	8:92	$[Eu_{0,72}Tb_{8,28}]$

En se basant sur les données de la structure, la position métallique centrale offre un espace d'accueil 20% plus grand que les positions périphériques, l'ion Eu(III) plus volumineux (0,95 Å) que l'ion Tb(III) (0,92 Å) aura dans ce cas tendance à occuper préférentiellement la position centrale métallique du complexe [Ln₉]. Dans ce cas, les ions Tb(III) occuperont prioritairement les positions métalliques périphériques.

III.2.2.2.3. Caractérisations photophysiques

Pour faciliter l'identification des différentes bandes d'émissions des complexes dopés, nous avons en premier lieu étudié la luminescence des complexes purs (homonucléaires) [Eu₉] et [Tb₉]. La synthèse de ces deux complexes est présentée dans la partie expérimentale. L'étude spectroscopique a été réalisée sur monocristal à l'aide d'un spectromètre couplé à un microscope d'imagerie à l'Université de Montréal dans l'équipe du Pr. Christian Reber, et sur poudres polycristallines au moyen d'un fluoromètre à l'ENS de Lyon dans l'équipe du Dr. Olivier Maury.

Les spectres d'émission sur monocristal à température ambiante des complexes correspondants sont présentés dans la [Figure III.9](#). Le spectre d'émission du complexe [Eu₉] est composé des transitions caractéristiques $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) avec la plus intense située à 614 nm correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. La transition la plus haute en énergie $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est par nature insensible à l'effet du champ cristallin ($J = 0$). Par conséquent, un seul site émissif présentera une seule bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Dans le cas présent, le zoom sur cette transition ([Figure III.9 ; à gauche en encart](#)) montre clairement la présence de deux transitions (dédoublage de la bande) pour tous les cristaux mesurés indépendamment de leur orientation. Ce résultat est la signature de deux espèces émettrices différentes et s'explique par les deux environnements cristallographiques différents des atomes d'euporium(III) en positions centrale et périphériques au sein du complexe nonanucléaire. D'autre part, l'émission du complexe [Tb₉] est composée des sept transitions caractéristiques $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) dominées par la transition la plus intense $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ à 550 nm ([Figure III.9 ; à droite](#)). Comme attendu, la sensibilité relativement faible du terbium(III) à l'effet du champ cristallin ne permet pas d'identifier les deux sites émissifs.

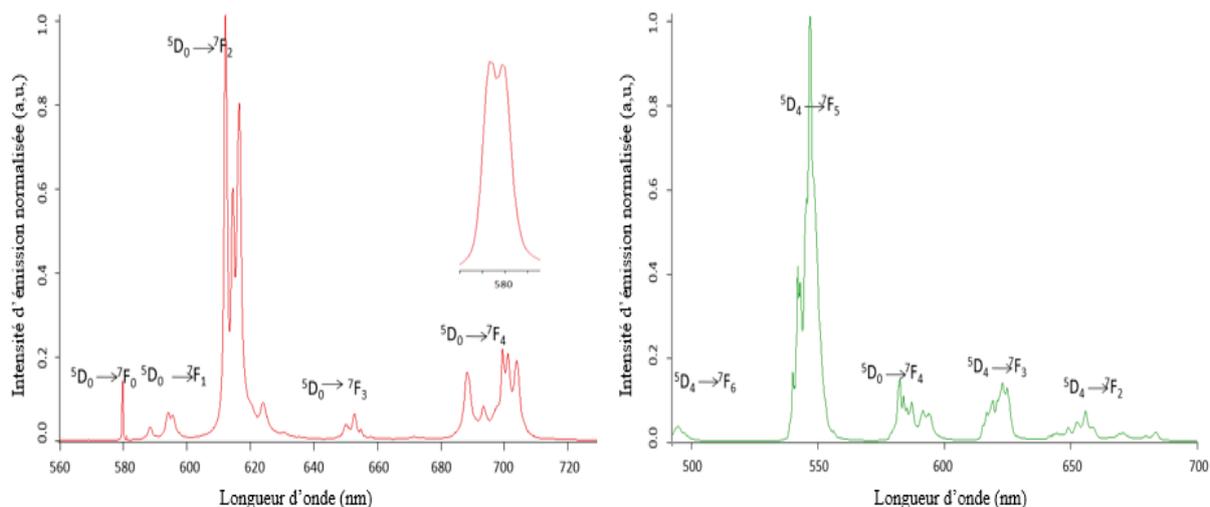


Figure III.9 : Les spectres d'émission sur monocristal à température ambiante des clusters $[Eu_9]$ (à gauche) et $[Tb_9]$ (à droite).

Les poudres cristallines des composées $[Eu_9]$ et $[Tb_9]$ présentent des spectres d'émissions de profil identiques à ceux obtenus sur monocristaux (Figure III.4. Annexe). Il est tout de même intéressant de noter que dans le cas de l'étude sur poudre les bandes observées sont plus larges et ainsi, dans le cas du cluster d'euporium(III), une seule transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est observée ne permettant pas la différenciation entre les deux différents sites d'émission du complexe. Ce comportement n'est pas dû à la résolution de l'appareil mais est plus susceptible de se rapporter à la nature de l'échantillon. Contrairement à un monocristal, la poudre est composée de matériaux microcristallins entièrement désordonnés ce qui entraîne un élargissement des bandes d'émissions. Les spectres d'excitation mesurés à 612 nm pour le complexe $[Eu_9]$ et à 546 nm pour le complexe $[Tb_9]$ révèlent une absorption classique des bandes $f-f$. Dans le cas du terbium(III), la large bande d'excitation observée autour de 350 nm est en fait une superposition de nombreuses bandes $f-f$ confirmées par comparaison avec le spectre d'excitation du $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (Figure III.5 ; Annexe). Les mesures de durée de vie de ces deux complexes conduisent à des valeurs de 0,14 ms et 0,83 ms pour $[Eu_9]$ et $[Tb_9]$, respectivement (Figure III.11). Ces valeurs, assez faibles, sont dues à la présence dans la structure de groupements hydroxydes fournissant des processus d'excitation non radiatifs.

Enfin, les propriétés photophysiques des complexes mixtes $[Eu_xTb_x]$ ont été étudiées sur monocristaux. L'excitation du monocristal s'effectue sous éclairage laser à 380 nm dans les bandes d'absorption $f-f$ communes à l'euporium(III) et le terbium(III). Par conséquent, les spectres d'émission résultants (Figure III.10) sont une combinaison de la contribution des deux ions lanthanide. Une étude visuelle rapide des différents spectres obtenus permet de mettre en évidence que l'intensité relative de la contribution en euporium(III) et en terbium(III) dans les spectres d'émission varie de la même manière que le ratio Eu/Tb au sein de la structure. Ceci confirme une fois de plus l'homogénéité du dopage effectué en synthèse.

Nous nous sommes par la suite intéressés à la position des ions lanthanides dans le complexe nonanucléaire et nous avons alors focalisé notre étude sur la bande d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'euporium(III) puisqu'elle fournit un marqueur efficace de la position occupée par l'euporium(III) dans le structure. Dans le complexe $[Eu_9]$, la bande d'émission se dédouble confirmant ainsi les deux positions émissifs du cluster (positions métalliques centrale et périphériques). Un des deux pics de ce doublet doit alors pouvoir être attribué au comportement de la position centrale et le second pic du dédoublement au comportement des positions périphériques. Lorsque le complexe nonanucléaire d'euporium(III) est progressivement dopé par du terbium(III), ce dédoublement de la bande d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'euporium(III) se désymétrise et se déforme (Figure III.10 ; encart). Cette observation nous donne deux indications au sujet du positionnement des ions Eu(III) et Tb(III) dans l'architecture cristalline : (i) le fait que le dédoublement de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est maintenu pour tous les complexes dopés, et ceci même à de très faibles pourcentages en euporium (10%), montre que l'euporium(III) occupe tout le temps les deux positions métalliques (centrale et périphérique) mais surtout systématiquement la position centrale ; ce qui est attendu car, l'euporium(III) est plus volumineux que le terbium(III) (rayons ioniques de 95 pm pour Eu(III) et 92 pm pour le Tb(III)) ; (ii) . L'intensité des deux pics du dédoublement de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'euporium(III) varie en fonction du taux de dopage en Tb(III). Lorsque le dopage en ion Tb(III) augmente et que cet ion lanthanide commence à occuper majoritairement les positions métalliques périphériques du complexe, un des pics du dédoublement s'affaiblit signe que les ions Eu(III) émissifs sont progressivement exclus de cette position. Cette constatation nous permet d'attribuer alors le pic dont l'intensité ne varie pas en fonction du dopage à la position centrale (toujours occupée exclusivement par de l'euporium(III)) et le deuxième pic du dédoublement dont l'intensité diminue au fur et à mesure que le dopage en terbium(III) augmente aux positions métalliques périphériques (tout d'abord occupées par de l'Eu(III) et qui est progressivement remplacé par du Tb(III)) (Figure III.10 ; encart).

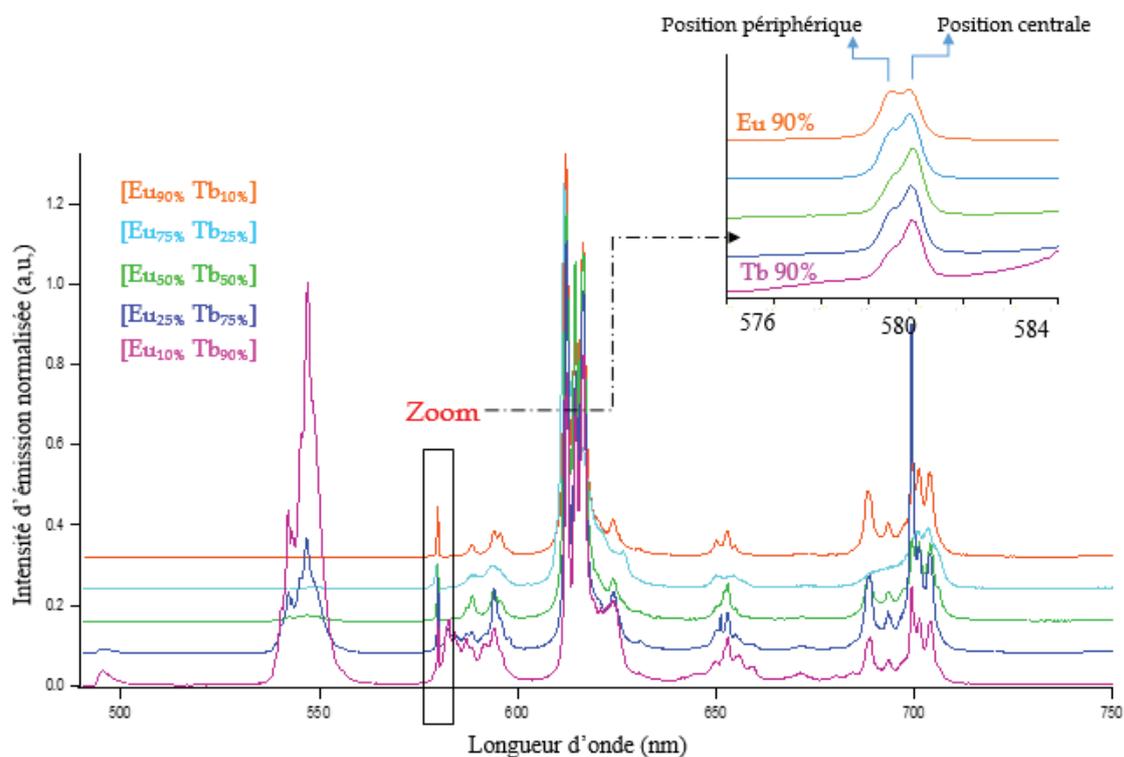


Figure III.10 : Les spectres d'émission à l'état solide à température ambiante des complexes $[Eu_{9-x}Tb_x]$. Encart : déformation du dédoublement de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en fonction du dopage.

Afin de mieux comprendre les processus photophysiques de ces complexes mixtes $[Eu_{9-x}Tb_x]$, les durées de vie d'émission des deux émetteurs ont été mesurées sur poudre polycristallines (Figure III.11 et Tableau.III.3). Il est important de noter qu'en raison du chevauchement spectral entre les émissions d'euporium(III) et terbium(III), le choix de la longueur d'onde d'émission est crucial. Pour le terbium(III), la durée de vie a été mesurée à 543 nm. La simulation correspond parfaitement à une fonction mono-exponentielle car aucun chevauchement n'a lieu à la longueur d'onde étudiée. Pour l'euporium(III), le choix est plus difficile. La seule bande qui ne chevauche pas celle des bandes du terbium(III) correspond à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ à 710 nm. Cependant sa faible intensité empêche toute mesure précise de la durée de vie. Par conséquent, la durée de vie de l'ion Eu(III) a été étudiée à 615 nm (transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). La simulation est dans ce cas bi-exponentielle. En effet, la longueur d'onde 615 nm coïncide pour deux transitions : celle de l'euporium(III) (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) et du terbium(III) (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$). Par conséquent, le chevauchement entre les émissions Eu(III) et Tb(III) est significatif. Il est intéressant de noter que, dans le cas des complexes $[Eu_{6.75}Tb_{2.25}]$ et $[Eu_{8.1}Tb_{0.9}]$, la durée de vie du terbium(III) est impossible à mesurer précisément à 543 nm en raison de la faible intensité d'émission, cependant une contribution reste claire à 615 nm.

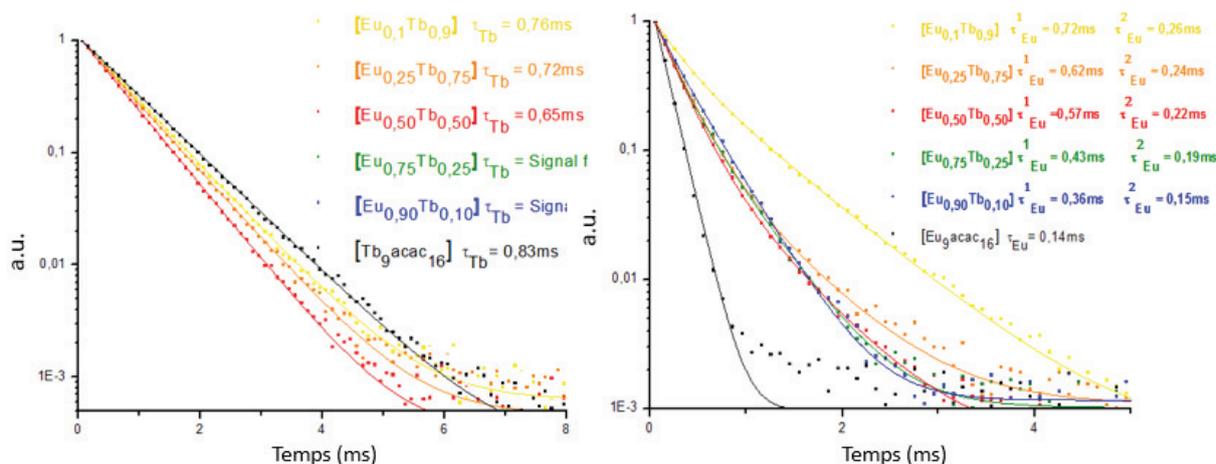


Figure III.11 : les mesures de temps de vie des complexes $[Eu_{9-x}Tb_x]$ pour l'euporium(III) (à droite) et pour le terbium(III) (à gauche).

Tableau III.3 : Données des mesures de temps de vies des complexes dopés $[Eu_{9-x}Tb_x]$, ^a fit monoexponentielle, ^b fit bi-exponentielle, ^c aucune mesure signal d'intensité très faible.

	Durée de vie (543 nm ^a)		Durée de vie (615 nm ^b)	
	τ_{Tb} (ms)		τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
$[Tb_9]$	0.83		-	-
$[Eu_{0,9}Tb_{8,1}]$	0.76		0.72	0.26
$[Eu_{2,25}Tb_{6,75}]$	0.72		0.62	0.24
$[Eu_{4,5}Tb_{4,5}]$	0.65		0.57	0.23
$[Eu_{6,75}Tb_{2,25}]$	- ^c		0.43	0.19
$[Eu_{8,1}Tb_{0,9}]$	- ^c		0.36	0.15
$[Eu_9]$	-		-	0.14

La durée de vie des deux ions dépend fortement du ratio Eu:Tb au sein des complexes puisqu'une forte diminution de la durée de vie du Tb(III) de 0,83 à 0,65 ms est observée lors de l'augmentation de la quantité d'Eu(III) dans le dopage. Cette dernière s'accompagne également d'une augmentation modérée de la durée de vie de l'Eu(III) de 0,14 à 0,26 ms. Ce comportement est caractéristique d'un transfert d'énergie fort du terbium(III) vers l'euporium(III) au sein des complexes dopés. Ce processus est bien documenté dans la littérature,²⁰ en particulier dans le cas de certains polymères de coordinations dont les MOFs : Metal-Organic Framework.²¹⁻²³ Ce transfert d'énergie est de plus confirmé par les spectres d'excitation d'Eu(III) dans le cluster mixte mesuré à 710 nm où aucun chevauchement n'a eu lieu avec les autres bandes d'émission. Un exemple représentatif est rapporté dans le cas de $[Eu_{2,25}Tb_{6,75}]$ dans la Figure III.12 et est comparé aux spectres d'excitation des complexes $[Eu_9]$ et $[Tb_9]$. Il est intéressant aussi de noter que le spectre d'excitation du complexe dopé présente les bandes d'excitation propres à l'euporium(III) et au terbium(III), en particulier les bandes d'excitation à 485 nm et à 350 nm. Ce résultat a clairement confirmé que, dans les complexes dopés étudiés, l'émission de l'Eu(III) provenait en partie de la sensibilisation du Tb(III).

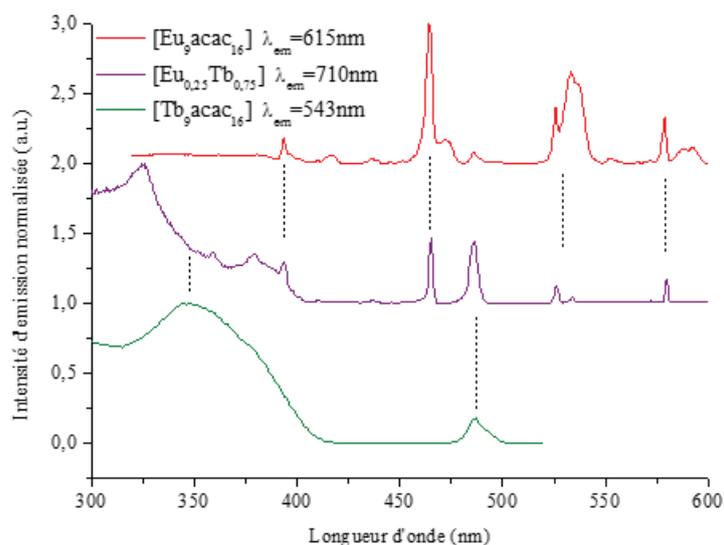


Figure III.12 : Comparaison entre les spectres d'excitation réalisés sur poudre des complexes en haut [Eu₉], en bas [Tb₉] et au milieu [Eu_{0.25}Tb_{0.75}].

En résumé, les mesures photophysiques des cinq composés dopés [Eu_{9-x}Tb_x] ont permis de mettre en évidence une double luminescence propre aux deux ions composant le complexe ainsi qu'un important transfert d'énergie des positions métalliques périphériques, occupées préférentiellement par le terbium(III), vers la position métallique centrale, occupée par l'euporium(III) au sein de l'architecture cristalline du complexe nonanucléaire. Enfin, l'identification des transitions correspondantes aux deux sites émissifs du complexe est en parfaite corrélation avec l'étude cristalline et l'étude photophysique.

Souhaitant poursuivre notre étude quant à l'influence de la nucléarité des complexes sur les propriétés magnétiques et plus particulièrement celles de molécule-aimant, nous avons ensuite isolé et caractérisé un complexe tétranucléaire [Ln₄] ([Ln₉] → [Ln₄]) à partir du même ligand, l'acétylacétone.

III.3. Les complexes tétranucléaires

Les complexes tétranucléaires sont les clusters d'hydroxyde de lanthanide les plus fréquemment observés.²⁴ Trois différents motifs du cœur métallique de ces complexes tétranucléaires ont été identifiés : cubane distordu,^{25,26} rhombique²⁷ et cubique.²⁸ Le cubane distordu est le plus répandu puisqu'il est non seulement présent dans des complexes tétranucléaires isolés mais aussi comme brique moléculaire dans une grande variété d'assemblages multi-nucléaires.²⁹⁻³² En ce qui concerne les cubanes d'ions 4f formés exclusivement avec l'acétylacétone (Hacac), à notre connaissance, seulement deux existent dans la littérature (Figure III.13 ; à gauche). Le premier a été isolé en 1989 par O. Poncelet et L. G. Hubert-Pfalzgraf,²⁷ de formule [Ln₄(μ₃-OH)₂(μ₂, μ₁-acac)₆(acac)₄] (avec Ln= Nd(III), Y(III)). Le complexe peut être décrit par deux dimères [Ln₂(OH)(acac)₅] reliés par deux groupements (μ₃-OH) et quatre ligands (acac⁻).

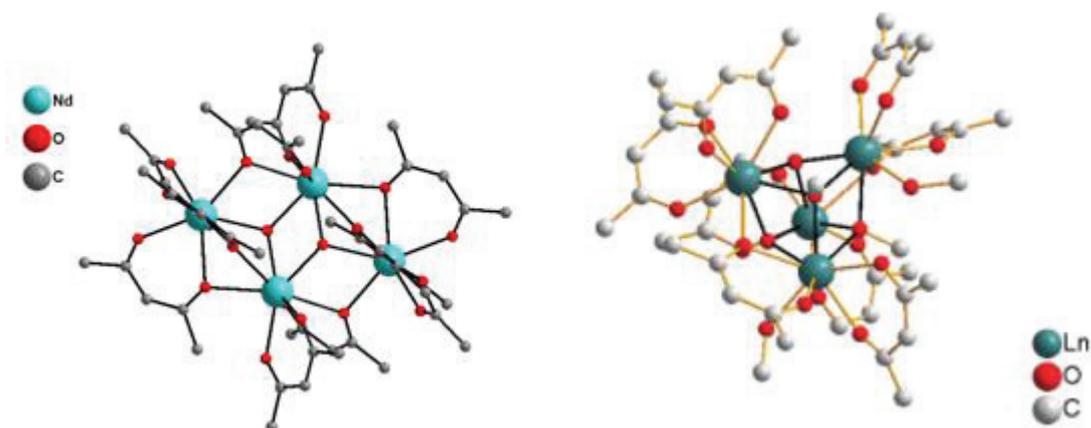


Figure III.13 : (à gauche) structure du complexe $[\text{Nd}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2,\mu_1\text{-acac})_6(\text{acac})_4]$,²⁷ (à droite) structure du complexe $[\text{Sm}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{acac})_8]$.³³

Le deuxième complexe (Figure III.13 ; à droite) a pour formule $[\text{Sm}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{acac})_8]$.³⁴ Contrairement au précédent exemple, il présente une structure interne distordue. De plus, aucune propriété spectroscopique et/ou magnétique pour ces deux complexes n'a été reportée dans la littérature.

Le composé $[\text{Ln}_4]$ que nous avons synthétisé présente quant à lui une structure différente des complexes mentionnés précédemment. Nous avons tenté de synthétiser ce cubane avec différents ions 4f mais seul le $[\text{Dy}_4]$ a été isolé. En ce qui concerne les autres ions lanthanide, notamment le terbium(III), l'euprium(III) et l'ytterbium(III), les échantillons obtenus ne sont pas purs (mélange de structures $[\text{Ln}_1]$, $[\text{Ln}_4]$ et $[\text{Ln}_9]$).

III.3.1. Synthèse

A une solution de méthanol contenant de l'acétylacétone (2 équivalents) et le sel de chlorure de dysprosium(III) hexahydraté (1 équivalent) est additionné de la triéthylamine comme base (2,5 équivalents). Après un long temps d'agitation magnétique, le solvant de la solution est évaporé lentement. 48h plus tard, des cristaux sous forme d'aiguilles incolores sont obtenus (la cristallisation par refroidissement de la solution fonctionne aussi, cependant les cristaux sont beaucoup plus petits).

III.3.2. Description structurale

Les conditions d'enregistrement et les résultats de l'affinement de la structure sont rassemblés dans le [Tableau III.3 de l'Annexe](#). Les longueurs et angles de liaison et distances importantes entre atomes se trouvent quant à elles dans le [Tableau III.4 de l'Annexe](#). L'homogénéité de la poudre cristalline a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure III.2). La structure $[\text{Dy}_4]$, dont la formule affinée est $[\text{Dy}_4(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OMe})(\text{MeOH})]$ (Figure III.14), cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1. L'architecture neutre du complexe est de type cubane $\{\text{Dy}_4\text{O}_4\}$ où la moitié des sommets du cube sont occupés par des atomes de Dy(III) et l'autre moitié par des atomes d'oxygène.

Ce type d'architecture peut être caractérisé en fonction des distances métal-métal au sein du complexe.^{33,35} Différentes caractérisations sont possibles : quand deux courtes et quatre longues distances sont observées, la classe du cubane est appelée [2+4]. Lorsque le cœur métallique présente quatre courtes et deux longues distances, l'architecture est désignée comme [4+2]. Enfin, lorsque toutes les distances sont identiques, la classe est alors [6+0]. Dans le cas de la structure du complexe [Dy₄], deux courtes (3,54 Å) et quatre longues (3,77 Å) distances Dy...Dy sont observées et donc l'architecture cubane de ce complexe appartient à la classe [2+4].

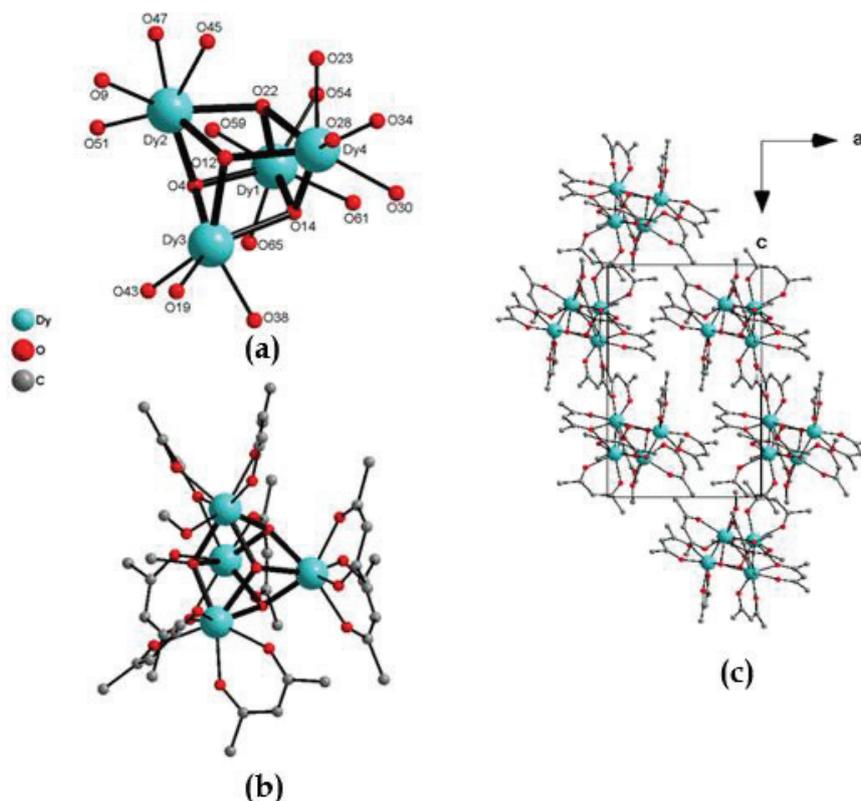


Figure III.14 : (a) architecture du complexe [Dy₄] ; (b) Vue simplifiée du cubane avec les labels des atomes ; (c) Projection selon la direction [010] de la maille de l'empilement des complexes [Dy₄]. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

La structure de ce complexe (Figures III.14) est donc composée de quatre cations Dy(III) (Dy1, Dy2, Dy3 et Dy4), huit ligands déprotonés *acac*⁻ (O23-O28, O30-O34, O38-O43, O47-O51, O54-O59 et O61-O65) jouant le rôle de ligands terminaux mais dont deux servent aussi de ponts (O5-O9 et O15-O19) entre centres métalliques, trois groupements OH⁻ (O4, O14 et O22) et une molécule de méthanol (O12) déprotonée MeO⁻ (moitié des sommets du cubane) jouant le rôle de connecteurs entre les cations Dy(III) et enfin une molécule de méthanol protonée coordonnée (O45) à un des centres métalliques (Dy2).

Au sein du cubane distordu, les distances Dy-O sont pratiquement toutes équivalentes (entre 2,212 Å et 2,302 Å) bien que celles impliquant les molécules de méthanol déprotonée (2,37 Å de moyenne) et protonée (2,387 Å) ainsi que les ligands *acac*⁻ servant de pont entre les ions Dy(III) (2,49 Å de moyenne) soient légèrement plus longues. Les angles Dy-O-Dy varient quant à eux de 98,8° à 110,3°. Trois des

cations Dy(III) ont un environnement $\{O_8\}$ (Dy2, Dy3 et Dy4) alors que le quatrième (Dy1), à l'origine de la distorsion du cubane, possède un environnement $\{O_7\}$. Les complexes sont bien isolés les uns des autres puisque la distance la plus courte entre centres de cubane est égale à 11,32 Å (Figure III.14 ; c).

III.2.3. Etudes des propriétés magnétiques et spectroscopiques

Les mesures magnétiques effectués sur le composé $[Dy_4(acac)_8(\mu_3-OH)_3(\mu_3-OMe)(MeOH)]$ sont illustrées dans la Figure II.15. A gauche est présentée la courbe du produit de susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température $\chi T = f(T)$. Comme observé, le produit χT décroît lentement quand la température diminue de 53,7 cm³ K mol⁻¹ à 300 K jusqu'à 29,15 cm³ K mol⁻¹ à 2 K. La valeur du produit χT à haute température est proche de la valeur théorique attendue pour quatre Dy(III) magnétiquement indépendants (56,68 cm³ K mol⁻¹). Cette décroissance du produit χT à basse température est probablement due au dépeuplement des sous-niveaux Stark par effet du champ cristallin et/ou à un faible couplage antiferromagnétique entre les centres lanthanides. En encart de la Figure III.15 (à gauche), la mesure de l'aimantation en fonction du champ qui présente un comportement classique d'un complexe de dysprosium(III) (saturation à 20,10 μ_B à 5 T).

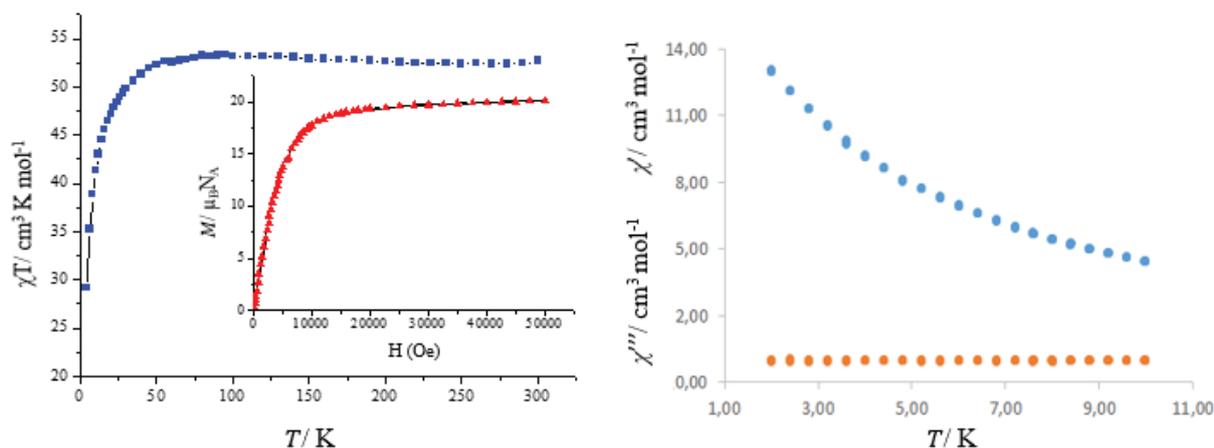


Figure III.15 : mesures magnétiques effectuées sur le complexe $[Dy_9]$; (à gauche) produit χT vs T , (en encart) mesure de l'aimantation à 2K ; (à droite) mesure ac à 1 000 Oe (400 Hz-12000Hz).

Concernant les mesures *ac* (Figure III.15 ; à droite), contrairement à certains complexes présents dans la littérature et qui possèdent le même cube distordu $[Dy_4(\mu_3-OH)_4]$,³⁶⁻³⁸ l'étude de la relaxation de l'aimantation en absence et en présence de champ magnétique montre que le complexe $[Dy_4]$ n'est pas une molécule-aimant. Reproduire donc l'architecture distordue du $[Dy_4(\mu_3-OH)_4]$ pour favoriser l'émergence de propriété de molécule-aimant n'est pas forcément suffisant. En effet, en 2010, le groupe de Jinkui Tang³⁹ a synthétisé deux complexes de dysprosium(III) dont les deux cœurs magnétiques $\{Dy_4(\mu_3-OH)_4\}$ sont structurellement similaires. Cependant les propriétés magnétiques sont quant à elles radicalement différentes puisque l'un des complexes présente le comportement d'une molécule-aimant mais pas le second complexe. L'étude approfondie des distances et longueurs

de liaison ainsi que des angles au sein du cubane $\{Dy_4(\mu_3-OH)_4\}$ révèle des disparités minimes mais apparemment cruciales, dans les angles de liaison Dy-O-Dy. Ces différences angulaires affectent clairement les chevauchements orbitaux entre les centres métalliques et les ligands μ_3 -hydroxydes ainsi que le tenseur local de l'anisotropie sur chaque site Dy(III) et leurs orientations relatives, engendrant ainsi un comportement magnétique dynamique différent. Ce qui paraissait donc négligeable comme différence se trouve être en fait une information très importante. La comparaison des angles et distances, longueurs de liaison de la structure du cœur métallique de notre composé $[Dy_4(acac)_8(\mu_3-OH)_3(\mu_3-OMe)(MeOH)]$ avec ceux synthétisés par Jinkui Tang (Figure III.16) indique que notre complexe est davantage proche de l'architecture du cube ne montrant pas de relaxation lente de l'aimantation.

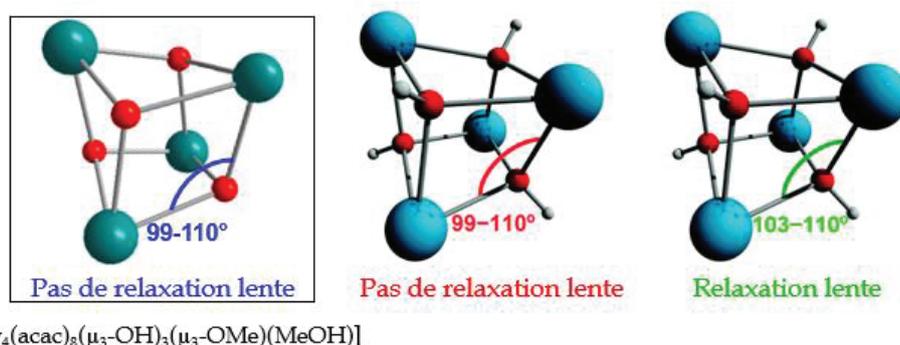


Figure III.16 : Structures internes et angles de liaison des cubes $[Dy_4(\mu_3-OH)_4]$. En encadré le complexe $[Dy_4(acac)_8(\mu_3-OH)_3(\mu_3-OMe)(MeOH)]$; milieu et à droite les complexes illustrés dans la littérature.³⁹

D'autres facteurs (champ cristallin, interactions intermétalliques (cas du $[Dy_9]$), ...) peuvent être la raison de l'absence du comportement de molécule-aimant dans le composé $[Dy_4(acac)_8(\mu_3-OH)_3(\mu_3-OMe)(MeOH)]$.

Parallèlement à l'étude des propriétés magnétiques, celle des propriétés de luminescence de ce complexe $[Dy_4]$ a été menée. Cette dernière n'a pas révélé de comportement particulièrement intéressant, entre autres, à cause de la présence de groupements μ_3-OH^- à l'origine de processus d'excitation non radiatifs et qui annihilent complètement l'émission.

Toujours dans le but de contrôler la nucléarité finale, et donc les propriétés qui y sont associées, de nos complexes à base d'ions lanthanide et du ligand Hacac, une troisième famille de clusters a été synthétisée, isolée et complètement caractérisée. Cette dernière sont des complexes dinucléaires ($[Ln_9] \rightarrow [Ln_4] \rightarrow [Ln_2]$) dont la structure cristalline et les propriétés magnétiques et spectroscopiques sont détaillées dans la partie suivante.

III.4. Les complexes dinucléaires

A notre connaissance, aucun dimère n'a été synthétisé auparavant uniquement avec l'acétylacétone comme ligand. Notre complexe apparaît donc comme original.

III.4.1. Synthèse

Dans un minimum de méthanol contenant du sel métallique (1 équivalent), de l'acétylacétone (2 équivalents) est ajouté de la triéthylamine (2,3 équivalents). A la fin de l'ajout, l'agitation magnétique est arrêtée. Contrairement aux synthèses précédentes, seule l'évaporation lente du solvant de la solution nous permet d'obtenir un échantillon cristallin pur. En revanche, pour des raisons que pour l'instant nous ignorons, la synthèse n'est pas tout le temps reproductible. En effet, l'analyse des monocristaux par diffractions des rayons X révèle en plus des cristaux correspondants au dimère, la présence du composé tétranucléaire précédent. En variant par la suite la quantité du sel métallique ajouté (voir partie expérimentale), nous arrivons à reproduire totalement la synthèse, le rendement est cependant moins important, diminuant de 51% à maximum 29%. Les cristaux récoltés sont sous forme d'aiguilles très fines incolores. Par la suite, seuls les dimères de dysprosium(III) et gadolinium(III) seront présentés.

III.3.2. Description structurale

Les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements structuraux pour ces deux structures sont rassemblés dans le [Tableau III.5 de l'Annexe](#) de ce chapitre. Les longueurs de liaison, angles de liaison et distances importantes entre atomes se trouvent dans le [Tableau III.5 de l'Annexe](#). En vue d'analyser les propriétés magnétiques et/ou spectroscopiques de ces deux complexes, la pureté des échantillons a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre ([Figure III.3 ; Annexe](#)). Les deux complexes (Dy(III) et Gd(III)) étudiés ici cristallisent dans le même système cristallin (triclinique) et le même groupe d'espace (P-1). Les deux entités sont isostructurales et forment des architectures neutres dont les formules affinées sont les suivantes : $[Ln_2(acac)_4(\mu_2-acac)_2(H_2O)_2]$ avec Ln = Dy(III) (appelé par la suite $[Dy_2]$) ou Gd(III) (appelé dans la suite du manuscrit $[Gd_2]$) (*acac* = ligand acétylacétone déprotoné). Comme un centre inversion est présent au milieu du dimère $[Ln_2]$, les deux cations lanthanides composant le complexe présentent exactement le même environnement. Chaque Ln(III) est localisé dans un environnement anti-prisme carré $D_{4d}\{O_8\}$ dont les atomes d'oxygène appartiennent à trois ligands *acac*⁻ déprotonés terminaux (O2, O6, O10, O14, O17 et O21), une molécule d'eau coordonnée au centre métallique (O9) et un ligand *acac*⁻ déprotoné (O2) constituant un pont entre les deux centres lanthanide du dimère ([Figure III.17](#)).

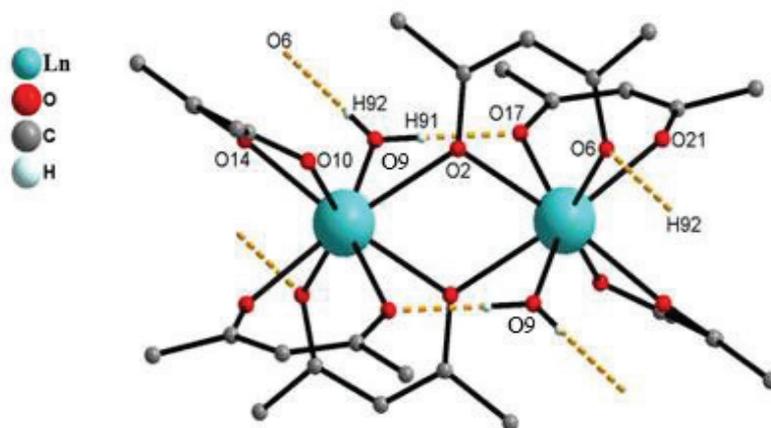


Figure III.17 : Architecture du complexe [Ln₂] (Ln = Dy(III) ou Gd(III)) incluant les labels des atomes environnant les ions lanthanide. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés. Les traits pointillés oranges représentent les liaisons hydrogène au sein de cette structure.

Les longueurs de liaison Ln-O dans le cas de ligands terminaux *acac* varient de 2,290(4) Å à 2,364(4) Å (moyenne de 2,328 Å) dans le cas où Ln = Dy(III) ; et de 2,325(4) Å à 2,394(3) Å (moyenne de 2,358 Å) dans le cas où Ln = Gd. Les longueurs de liaison Ln-O dans le cas de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau coordonnée au centre métallique et dans le cas de l'atome d'oxygène du ligand *acac*⁻ jouant le rôle de pont au sein de l'architecture dimérique sont plus longues que celles décrites précédemment (Ln = Dy : +0,051 Å (H₂O) et +0,141 Å (*acac*⁻) ; Ln = Gd : +0,052 Å (H₂O) et +0,122 Å (*acac*⁻)). Au sein des deux dimères, [Dy₂] et [Gd₂], les distances Ln...Ln sont comparables : 4,036(1) Å et 4,059(1) Å respectivement. Les angles Ln-O-Ln du double pont reliant les deux centres métalliques Ln(III) du dimère sont proches : Dy(III) 109.7(2)° et Gd(III) (109.8(1)°.

En raison de la présence d'une molécule d'eau coordonnée pour chaque centre métallique, les dimères [Ln₂] présentent des liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires (Figure III.18). Ces dernières permettent de connecter les dimères entre eux pour former des pseudo-chaînes supramoléculaires se développant selon la direction [100] de la maille. Ces pseudo-chaînes sont quant à elles isolées les unes des autres dans les directions opposées et la cohésion structurale est alors assurée par des interactions plus faibles (Van de Waals, coulombiennes).

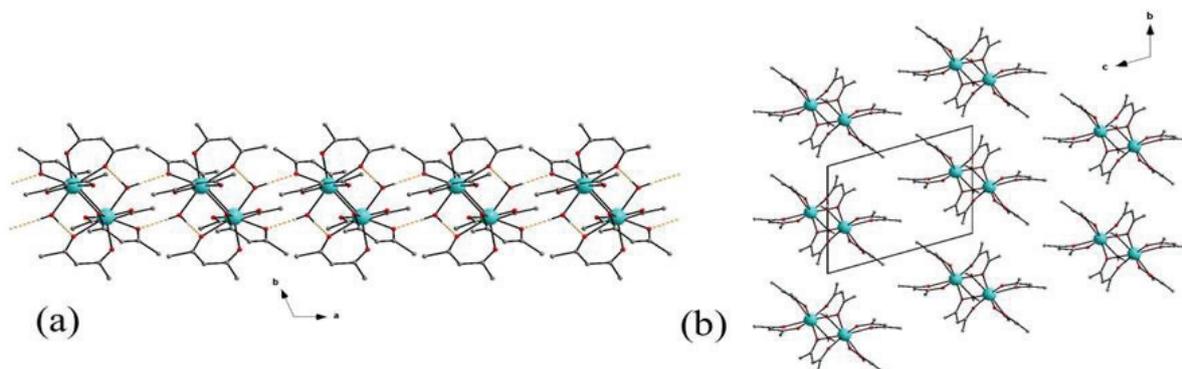


Figure III.18 : (a) pseudo-chaîne de dimère $[Ln_2]$ se développant le long de la direction $[100]$ de la maille par le biais de liaisons hydrogène inter-dimères (traits pointillés oranges) ; (b) projection le long de la direction $[100]$ de la maille de la structure $[Ln_2]$.

Au sein du dimère $[Dy_2]$, la distance $Dy \cdots Dy$ est égale à 4,04 Å. Les plus courtes distances $Dy \cdots Dy$ inter-dimères se trouvent au sein des pseudo-chaînes se développant le long de la direction $[100]$ de la maille (6,10 Å) alors qu'entre les pseudo-chaînes, la distance la plus courte est de 8,78 Å.

Les équivalents $Ln = Eu(III)$, $Tb(III)$, $Yb(III)$ ont aussi été synthétisés et caractérisés (isostructuraux des structures décrites précédemment). Néanmoins les structures cristallines ainsi que leurs propriétés magnétiques et/ou de luminescence ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

III.4.3. Caractérisations magnétiques

Des mesures statiques et dynamiques de la susceptibilité magnétique ont été réalisées sur des échantillons polycristallins de complexe $[Dy_2]$ en utilisant un magnétomètre SQUID.

➤ Mesures dc

La valeur à température ambiante du produit χT est de 27,38 $cm^3 K mol^{-1}$, valeur légèrement inférieure à celle attendue (28,34 $cm^3 K mol^{-1}$; ${}^6H_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$) pour deux ions $Dy(III)$ magnétiquement isolés. La courbe $\chi T = f(T)$ diminue à mesure que la température baisse en raison du dépeuplement progressif des niveaux du multiplet $J = 15/2$ du $Dy(III)$ ⁴⁰ (Figure III.19). Cependant, en dessous de 30 K, la chute des valeurs de χT est principalement due à l'effet du champ cristallin et pourrait être indicatif d'un faible couplage antiferromagnétique intra-dimère entre les ions métalliques à basses températures.

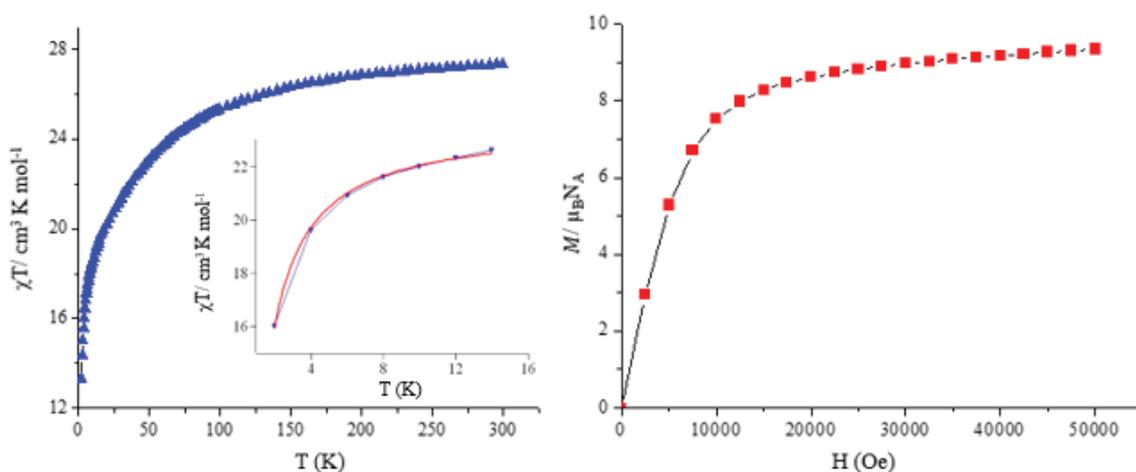


Figure III.19 : Données des mesures statiques du $[Dy_2(acac)_4(\mu_2-acac)(H_2O)_2]$; (à gauche) χT en fonction de la température ; en encart : fit (en rouge) de la région à basse température (paramètres dans le texte) ; (à droite) courbe de l'aimantation en fonction du champ.

Pour confirmer cette estimation de la nature de l'interaction magnétique, le dérivé de $Gd(III)$ a été synthétisé et son comportement magnétique a été étudié (Figure III.20).

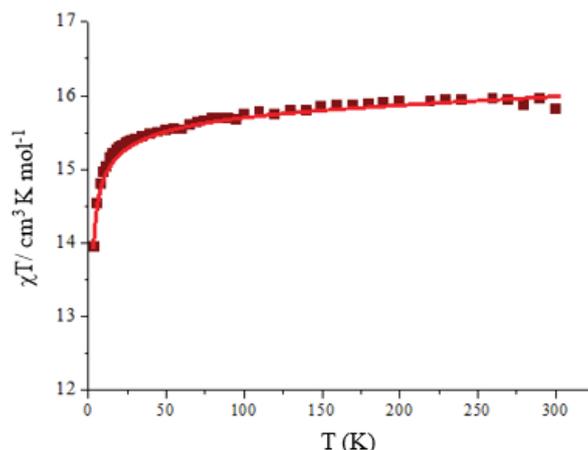


Figure II.20 : Courbe χT v T du composé $[Gd_2]$ (en rouge) fit des données dont les paramètres sont détaillés dans le texte.

À température ambiante, la valeur χT est de $15,81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, égale à la valeur attendue pour deux ions $Gd(III)$ magnétiquement indépendant ($15,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Lors du refroidissement, la valeur reste presque constante jusqu'à 50 K. A des températures plus basses, χT diminue jusqu'à la valeur de $11,95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, comportement typique indiquant la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein du dimère de $Gd(III)$. Une analyse plus détaillée montre que la susceptibilité magnétique molaire peut être exprimée par l'Equation.2 dérivée de l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac-van Vleck donné dans l'Equation.1. ($SGd1 = SGd2 = 7/2$).⁴¹

$$H = -2J SGd1.SGd2 \quad \text{Equation 1}$$

$$\chi_m^{(ir)} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x}} \quad \text{Equation 2}$$

Où N_A est la constante Avogadro, μ_B magnéton de Bohr, g facteur de Landé, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et J la constante d'échange. Le paramétrage des données du complexe $[Gd_2]$ conduit aux valeurs suivantes : $J = -0,033 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 1,97 \pm 0,01$, $R^2 = 0,997$. Ces valeurs sont très proches de celles rapportées pour des complexes similaires dans la littérature.⁴²⁻⁴⁴

Eventuellement, la courbe χT vs T du complexe $[Dy_2]$ peut, elle aussi, être simulée pour des valeurs de température inférieures à 14 K en supposant que seuls les doublets de l'état fondamental sont peuplés pour chaque ion $Dy(III)$. L'ion se comporte alors comme un spin 1/2 associé à une importante valeur d'anisotropie le long de l'axe de facile aimantation.⁴⁵ Des études ont démontré que g peut, dans ce cas, prendre des valeurs proches de 20 telles que celles attendues pour la valeur théorique de l'état fondamental $m_j \pm 15/2$.^{46,47} Dans cette approche, seuls les composants z (modèle d'Ising) sont pris en compte et l'hamiltonien pour un dimère en présence d'un champ magnétique prend la forme $H = -JS1z.S2z + g \beta H (S1z.S2z)$.⁴⁴

L'expression de la susceptibilité est alors donnée par l'équation suivante :

$$\chi_M T = \left(\frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B} \right) (1 + \exp[-J/2kT]^{-1}) \quad \text{Equation 3}$$

Le paramétrage des données conduit à $J = -1,87 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 19,43 \pm 0,05$ avec $R^2 = 0,99$ (Figure III.19 ; en encart). Ces valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs théoriques confirmant ainsi un couplage antiferromagnétique clair entre les ions Dy(III) du complexe dinucléaire.

Les données de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H (Figure III.19 ; à droite), mesurées à 2 K, montrent une augmentation rapide de l'aimantation qui atteint la valeur de $9,34 \mu_B$ à 5 kOe. Cette valeur est inférieure à la valeur de saturation attendue de $20 \mu_B$ pour deux ions Dy(III), probablement en raison de l'anisotropie et à l'effet du champ cristallin.⁴⁸

➤ Mesures ac

Parallèlement, des mesures en courant alternatif (*ac*) ont été réalisées afin de mettre en évidence la relaxation de l'aimantation pour ce complexe $[\text{Dy}_2]$. Les composantes en phase χ' et hors-phase χ'' de la susceptibilité à différentes fréquences en absence de champ externe ont mis en évidence que le dimère de Dy(III) présente une relaxation lente de l'aimantation et que donc le complexe présente bien un comportement de molécule-aimant (la Figure III.21 ; en haut). Cependant, en champ nul ($H = 0 \text{ Oe}$), le système relaxe trop rapidement et donc le temps caractéristique τ du système ne peut pas être suivi en température avec des fréquences *ac* au-dessous de 1 000 Hz.

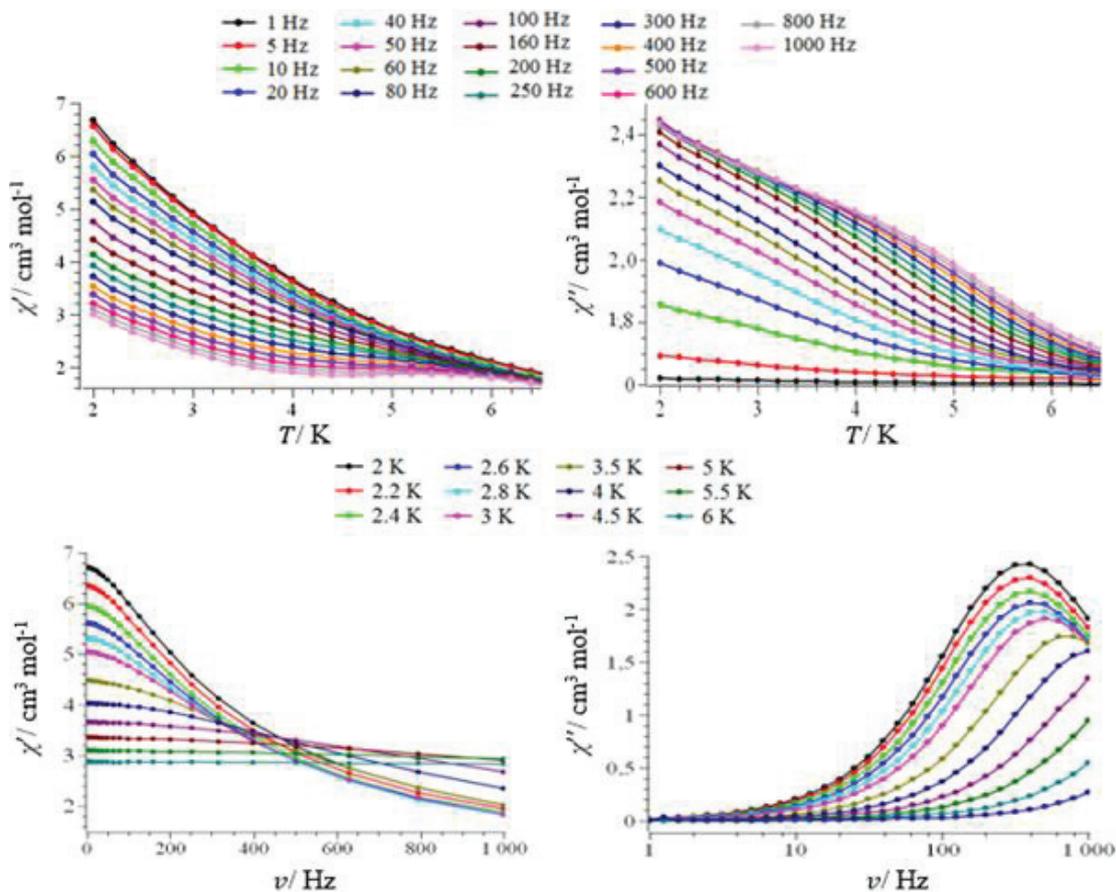


Figure III.21 : Dépendance de la susceptibilité imaginaire χ' en fonction de la température (en haut) et de la fréquence (en bas) de 2 à 6 K à 0 Oe pour le complexe $[\text{Dy}_2]$.

Cette relaxation rapide en champ nul est généralement induite par des effets tunnels quantiques (QTM) caractéristiques des molécules-aimants (chapitre I). Néanmoins, il est souvent possible d'éliminer ou réduire le QTM en appliquant un champ magnétique entre 0-2 000 Oe. Dans ce cadre, des mesures de susceptibilité ac ont été réalisées sous un champ de 2 000 Oe (Figure.III.22).

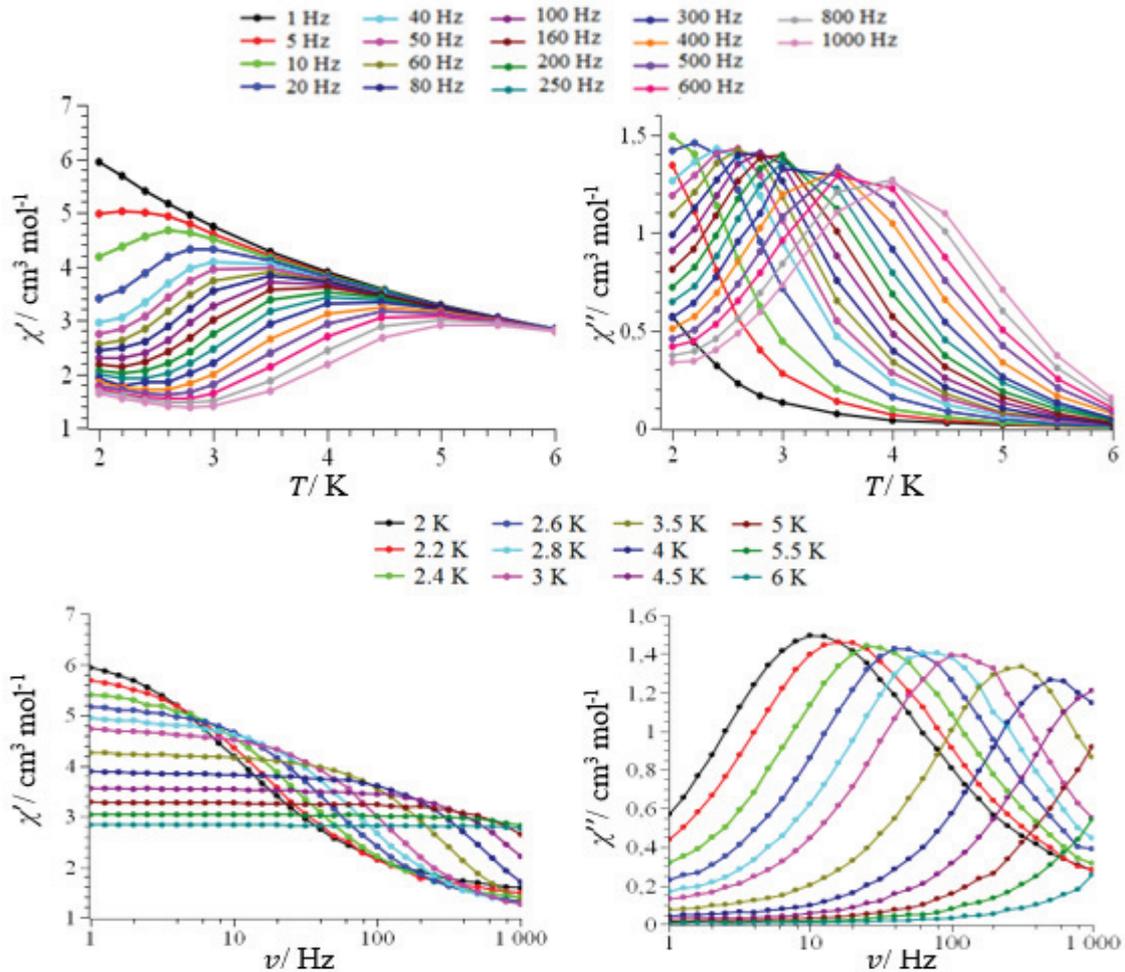


Figure III.22 : Dépendance de la susceptibilité imaginaire χ'' en fonction de la température (en haut) et de la fréquence (en bas) de 2 à 6 K à 1000Oe pour le complexe $[\text{Dy}_2]$.

A partir du maximum de des courbes de χ'' en fonction de la température et en fonction de la fréquence, le temps caractéristique τ du système est estimé grâce à la relation ($\tau = 1/2\pi \nu_{\text{max}}$). La Figure III.23 (à droite) représente le logarithme du temps de relaxation $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$. Les données expérimentales décrivent une droite (le temps de relaxation est thermiquement activé) en accord avec une loi d'Arrhenius (voir chapitre I). Le paramétrage des données expérimentales donne conduit à une barrière d'énergie de 17,01 K avec $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-8}$ s, $R^2 = 0,996$.

Il est aussi possible d'obtenir plus d'information sur le mécanisme de relaxation du système par l'étude des courbes $\chi'' = f(\chi')$ à des températures constantes, courbes appelées « Cole-Cole ».⁴⁹

En effet, lorsque la relaxation d'aimantation s'opère par un seul mécanisme, les courbes Cole-Cole sont en forme de parfait demi-cercle. Lorsque plusieurs mécanismes sont impliqués, les demi-cercles sont

déformés. En revanche dans le cas de temps de relaxation très semblables les demi-cercles sont fusionnés et donnent une allure de demi-cercles distordus. Cette distorsion peut être caractérisée par le paramètre α (paramètre déduit de la simulation des demi-cercles par le model de Debye).^{50,51} Ce dernier tend vers zéro pour un seul processus de relaxation et vers un pour une plus large répartition de la relaxation.⁴⁵

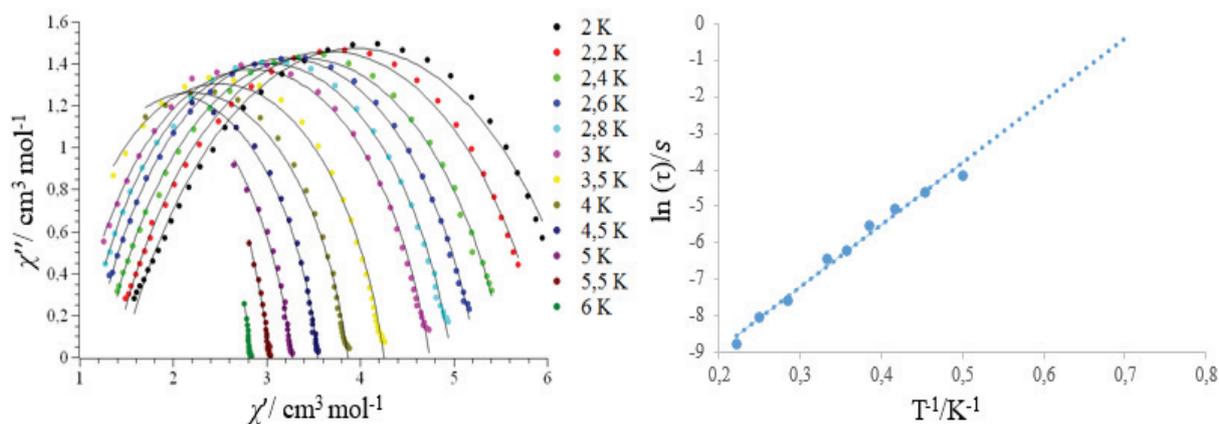


Figure III.23 : (à droite) représentation du temps de relaxation, le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius ; (à gauche) Diagramme des Cole-Cole plot pour $[\text{Dy}_2]$, les lignes pleines joignent les points est le meilleur fit des données expérimentales.

Dans le cas de notre système $[\text{Dy}_2]$, l'allure des courbes Cole-Cole (Figure III.21 ; à gauche) dessine un demi-cercle et leur simulation par l'équation Cole-Cole permet d'extraire des valeurs de α variant de 0.24 à 0.17. Ces données laissent à penser qu'un seul régime de relaxation dépendant de la température (type Orbach) opère.⁵²

Pour améliorer notre compréhension des phénomènes mis en jeu dans le cas de ces propriétés magnétiques, une étude fine et complète des propriétés de luminescence du complexe $[\text{Dy}_2]$ a été réalisée. En effet, dans les complexes à base d'ions lanthanide, l'émission de photons provient de transitions électroniques de type $f-f$ et plus précisément de transitions entre les micro-états d'un multiplet excité $^{2S+1}L'_J$ et les micro-états du multiplet fondamental $^{2S+1}L_J$. La luminescence et le magnétisme proviennent ainsi de la même origine. Il est possible alors de sonder par la luminescence la structure en niveau d'énergie des complexes de lanthanide, qui est elle-même à l'origine de leurs propriétés magnétiques. Cette dernière (la luminescence) peut donc se révéler dans ce cas-là comme une photographie des niveaux d'énergie responsables des propriétés magnétiques. Pour mettre en lumière ce concept, nous avons décidé d'étudier les propriétés spectroscopiques du dimère de dysprosium(III).

III.4.4. Caractérisations photophysiques

En collaboration avec les Dr. Olivier Maury et François Riobé du Laboratoire de Chimie de l'ENS-Lyon, des mesures photophysiques ont été réalisées sur un échantillon polycristallins du complexe $[Dy_2]$ à température ambiante et ensuite à 77 K pour améliorer la résolution des pics (Figure III.24). Lors de l'excitation directe des ions lanthanide à 360 nm, une luminescence classique (émission) de Dy(III) est observée avec trois bandes principales à 482, 576 et 662 nm correspondants à des transitions $f-f$ du niveau excité ${}^4F_{9/2}$: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, respectivement.⁵³ La transition la plus intéressante dans le cadre de cette étude est la ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ puisqu'elle permet de sonder le multiplet fondamental du Dy(III) ${}^6H_{15/2}$. Nos mesures se sont donc focalisées sur cette dernière avec l'idée d'en sortir un spectre résolu, pour pouvoir par la suite calculer les énergies correspondantes aux niveaux de Stark de cette transition et établir ainsi un diagramme d'énergie de l'état fondamental. Les valeurs obtenues seront enfin corrélées à celles extraites des mesures magnétiques grâce à des calculs théoriques.

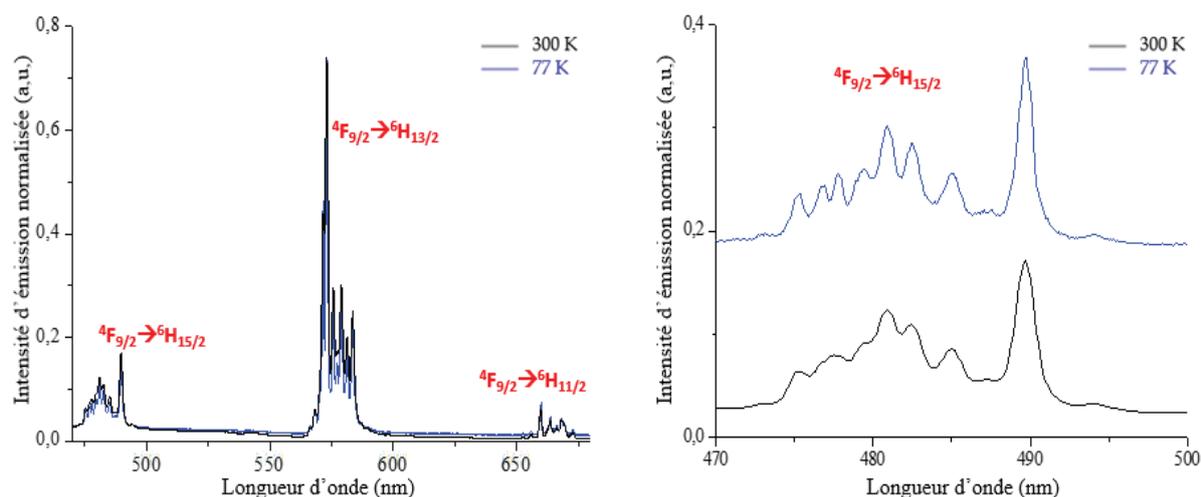


Figure III.24 : (à gauche) spectre d'émission à température ambiante (ligne noir) et à 77 K (bleu) du dimère $[Dy_2(acac)_4(\mu_2-acac)_2(H_2O)_2]$. (à droite) : zoom sur la première série des pics à température ambiante (ligne noir) et à 77 K (bleu) ; $\lambda_{ex} = 360\text{nm}$.

Les deux atomes de dysprosium(III) du dimère étudié étant identiques en terme de symétrie, cinq bandes sont théoriquement attendues pour le spectre d'excitation (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) et huit bandes en ce qui concerne l'émission (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$). Cependant, le spectre d'émission à 77 K (Figure III.25 ; en bleu) met en évidence huit bandes de forte intensité à 489, 485, 480, 479, 477, 476 et 475 nm et trois de plus faibles en intensité à 487, 472 et 471 nm. Le spectre d'excitation quant à lui est composé de dix bandes (Figure III.25 ; en rouge) composé de cinq bandes intenses à 475, 472, 471, 468, 465 nm et les autres plus faible à 482, 479, 477, 476, 467 nm.

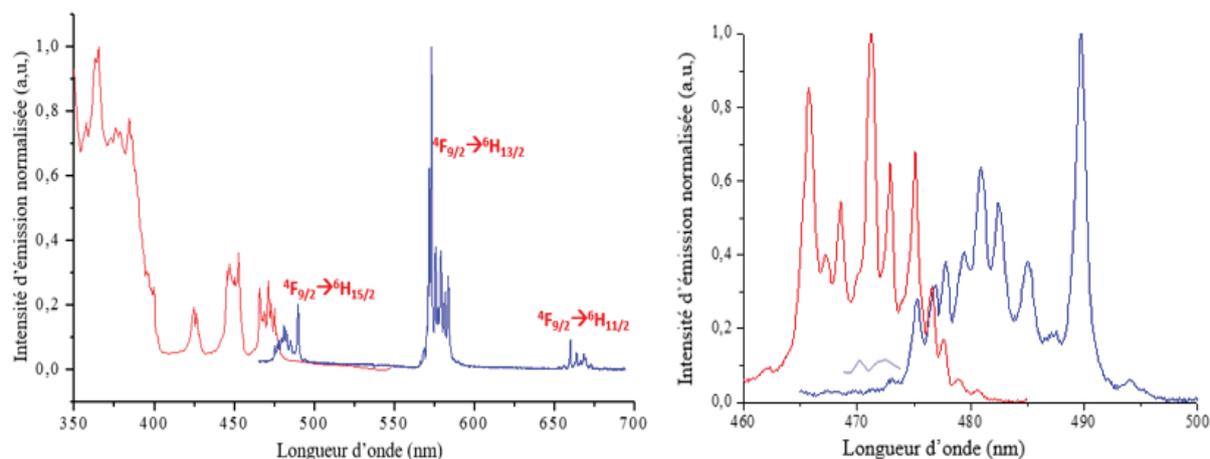


Figure III.25 : Spectres d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) du complexe $[Dy_2]$ mesurés à 77K ; $\lambda_{ex} = 360\text{nm}$, $\lambda_{em} = 575\text{nm}$.

Par ces différences d'intensité, il est possible de présumer que les bandes à plus forte intensité des spectres d'émission et d'excitation correspondent aux bandes attendues pour les niveaux de Stark et celles de faible intensité sont des transitions dues à la population thermique non-négligeable des états excités, c'est-à-dire des « hot-bands ». Pour s'affranchir de ces dernières, il a été nécessaire de réaliser des mesures spectroscopiques à une plus basse température, 4 K (Figure III.26)

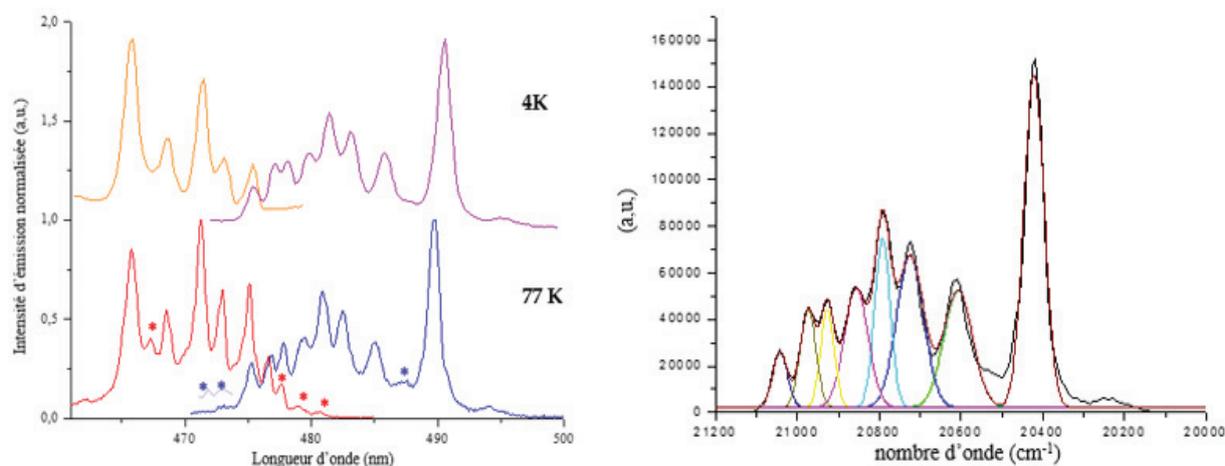


Figure III.26 : (à gauche) : spectres d'excitation et d'émission du complexe $[Dy_2]$ mesurés à 77K (en bas) et 4 K (en haut) ; $\lambda_{ex} = 360\text{nm}$, $\lambda_{em} = 575\text{nm}$. Les astérisques mettent en évidence les « hot-bands » ; (à droite) : déconvolution en somme de gaussiennes des bandes de la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$.

Les mesures à 4 K ont permis de distinguer les « hot-bands ». Ainsi, le spectre d'excitation (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) présente cinq bandes très résolues en accord avec les niveaux de Stark pour un $J = 9/2$. Dans le cas du spectre d'émission, huit gaussiennes sont nécessaires pour une simulation convenable du signal (Figure III.26 ; à droite). Là encore, cela correspond parfaitement au nombre de niveaux attendus pour un $J = 15/2$. Les transitions obtenues à partir des déconvolutions gaussiennes pour les

spectres d'émission et d'excitation ainsi que les énergies correspondantes sont réunies dans le [Tableau III.9 de l'Annexe](#). A partir de ces données expérimentales, le diagramme d'énergie suivant pour les deux niveaux peut être proposé.

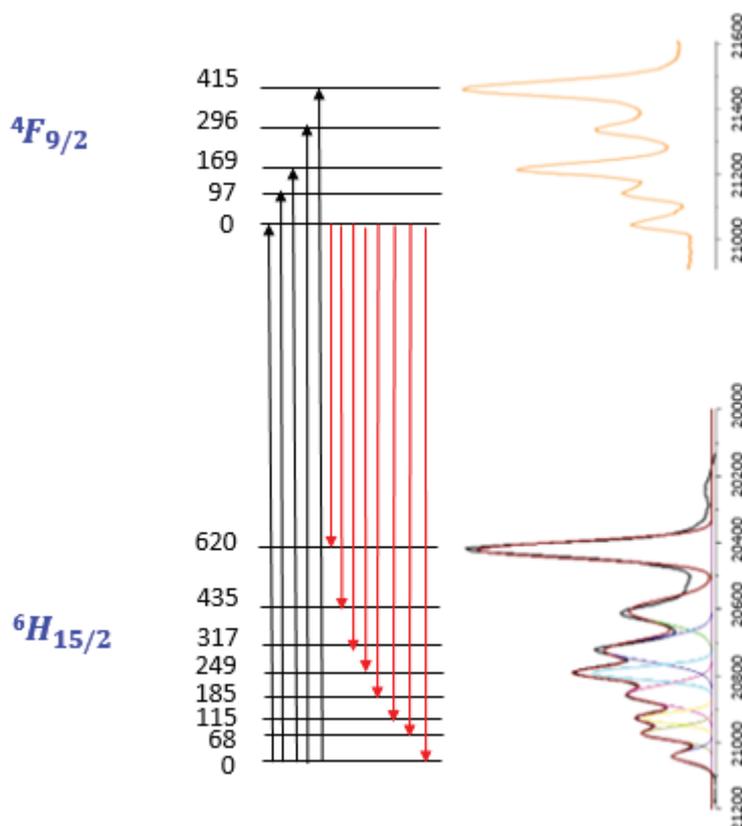


Figure III.27 : Diagramme d'énergie des niveaux ${}^6H_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2}$ du composé $[Dy_2(acac)_4(\mu_2-acac)_2(H_2O)_2]$ déduit à 4 K.

Pour corréliser les propriétés spectroscopiques observées aux propriétés magnétiques expérimentales, des calculs *ab initio* sont en cours en collaboration avec le Dr. Boris Le Guennic de l'Institut de Chimie de l'Université de Rennes 1. A ce stade, aucun modèle n'est capable de reproduire les mesures magnétiques. Cette difficulté à faire correspondre les calculs aux analyses du comportement magnétique du dimère peut être, entre autres, attribué à la conformation des deux molécules d'eau coordonnées aux deux ions dysprosium(III) de la structure. En effet, les travaux de Parker *et al*⁵⁴ suggèrent une dépendance de l'orientation de l'axe d'anisotropie avec la position de la molécule d'eau. La stratégie actuellement suivie pour réaliser ces calculs théoriques est de faire varier le position des atomes d'hydrogène de ces molécules d'eau. A l'heure actuelle, ces calculs sont toujours en cours et il ne nous est pas possible de conclure sans ambiguïté.

III.4. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la synthèse, les études structurales, magnétiques et spectroscopiques de trois nouvelles familles de complexes de coordination, aux nuclearités variées

mais contrôlées ($[Ln_9] \rightarrow [Ln_4] \rightarrow [Ln_2]$), associant des ions lanthanides (majoritairement à base de Dy(III)) et comme ligand l'acétylacétone). Le projet consistait à mettre en évidence que les propriétés de molécule-aimant dépendaient intimement de la nucléarité des complexes comme l'avait énoncé, entre autres, F. Neese.

La synthèse des complexes s'est faite dans un minimum de solvant nécessaire pour la solubilisation (milieu concentré) et à température ambiante à partir des sels de chlorure de lanthanide hexahydraté. Les cristaux ont été récupérés soit par évaporation lente du solvant ou par refroidissement du milieu réactionnel. L'étape importante pour former les complexes multinucléaires est de préalablement solubiliser le ligand et le sel métallique avant l'ajout de la base qui doit être en excès par rapport au ligand. L'addition de cette dernière doit en revanche être rapide. Dans le cas d'un ajout par goutte à goutte ce sont les composés mononucléaires qui sont favorisés. Enfin pour varier la nucléarité des composés étudiés, la quantité de l'excès de base à ajouter joue un grand rôle. En effet, une fois le ligand déprotoné, l'excès de base déprotone aussi les molécules d'eau présentes dans le milieu réactionnel (sels métalliques hexahydratés, traces d'eau dans le méthanol (98%)). C'est de ces derniers que sont générés les groupements hydroxydes responsables des ponts entre les ions lanthanides constituant les clusters. Ainsi la quantité de l'excès ajoutée de triéthylamine (base) décroît de $[Ln_9] \rightarrow [Ln_4] \rightarrow [Ln_2]$. La variation contrôlée de la base (pH de la solution) a permis d'isoler les trois familles de composés polynucléaires étudiées ici. Cependant en variant seulement le pH de la solution, nous avons remarqué que la reproduction de la synthèse du dimère était compliquée, parfois un composé pur est isolé et dans certains cas un mélange (tétranucléaire et dimère). Nous avons alors varié cette fois la quantité en sels métalliques. Ainsi dans une certaine portion précise (voir partie expérimental) le produit isolé est uniquement constitué du complexe bimétallique. En revanche le rendement est plus faible comparé à la précédente synthèse (de 51 % à 29%).

Les premiers complexes donc synthétisés sont les nonaclusters possédant la plus grande nucléarité au sein de cette série. Le $[Dy_9]$ présente un signal hors phase en fonction de la température à 1 000 Oe indiquant une relaxation lente de l'aimantation caractéristique des complexes ayant un comportement de molécule-aimant. Cependant, cette relaxation se révèle être extrêmement rapide. L'hypothèse avancée est alors que les multiples interactions magnétiques entre les différents centres métalliques au sein du complexe nonanucléaire pouvaient être à l'origine de ce comportement. Pour pouvoir mettre en évidence ce phénomène, un complexe nonanucléaire d'yttrium(III) dopé à 10% avec du dysprosium(III), $[Y_8Dy]$ a été synthétisé et caractérisé. Les études cristallines approfondies de la structure ont montré que pour cette architecture particulière $[Ln_9]$, l'ion le plus volumineux (Dy(III), paramagnétique) est localisé sur la position métallique centrale de l'architecture alors que les ions ayant un rayon ionique plus petit (Y(III), diamagnétique) occupent préférentiellement les positions métalliques périphériques. Ainsi ce complexe particulier, $[Y_8Dy]$, peut être vu comme un cluster mononucléaire de

dysprosium(III) au sein d'une matrice d'yttrium(III), éliminant ainsi toutes les interactions magnétiques à l'origine, selon notre hypothèse, de la relaxation accélérée de l'aimantation. De nouvelles mesures des propriétés magnétiques ont alors mises en évidence que la relaxation de cette dernière est beaucoup plus lente que dans le cas du complexe $[Dy_9]$ améliorant ainsi les propriétés de molécule-aimant ($[Dy_9] \rightarrow [Y_8Dy]$).

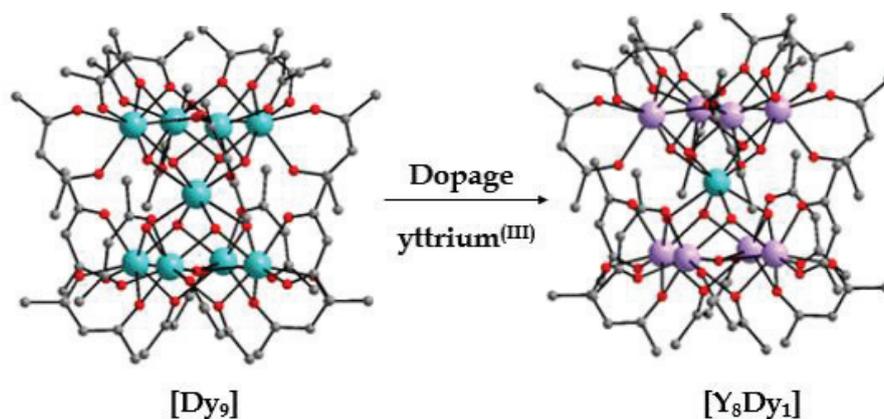


Figure III.28 : (à gauche) structure du complexe nano- $[Dy_9(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)]$; (à droite) structure du complexe nano- $[Y_8Dy_1(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)]$ l'yttrium(III) occupe les positions périphériques, la position central est quant à elle occupée par l'ion Dy(III). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Cette technique de dopage moléculaire de clusters nonanucléaires, où le ratio de chaque espèce est parfaitement contrôlé, a ensuite été mise à profit pour élaborer des complexes associant des ions Eu(III) et Tb(III), de formule $[Eu_{9-x}Tb_x]$. Le Tb(III), plus petit que l'Eu(III) occupe alors préférentiellement les positions métalliques périphériques alors que l'Eu(III) est dans un premier temps localisé sur la position métallique centrale. L'idée suivie fut de faire coexister au sein d'une même entité moléculaire une double luminescence. Cette étude a mis en évidence que les intensités émises, pour l'Eu(III) et le Tb(III), suivaient précisément le taux de dopage au sein du cluster. De plus, un transfert d'énergie, des positions périphériques (terbium(III)) vers la position centrale (europium(III)) a été mis en évidence.

Fort de cette constatation (les propriétés de molécule-aimant s'améliorent lorsque la nucléarité diminue, $[Dy_9] \rightarrow [Y_8Dy]$), un complexe tétranucléaire de type cubane $[Dy_4]$ a été élaboré toujours uniquement à partir de l'acétylacétone comme ligand, en ajustant les conditions de synthèse. Bien que la nucléarité du complexe ait été grandement diminuée par rapport au complexe nonanucléaire, aucun comportement de molécule-aimant n'a été observé même lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. Egalement, de par la présence d'un grand nombre de groupes hydroxydes et donc de processus de désexcitation non radiative, aucune propriété de luminescence n'a été observée.

L'idée fut donc, toujours en ajustant les conditions de synthèse, d'élaborer un complexe dinucléaire de dysprosium(III), $[Dy_2]$, pour de nouveau diminuer la nucléarité du complexe. Ce dernier adopte le comportement d'une molécule-aimant à champ nul validant ainsi le concept corrélant nucléarité et propriétés de molécule-aimant. Ce même complexe possède des propriétés de luminescence

intéressantes qui ont pu servir de support à la compréhension des propriétés magnétiques. Des calculs théoriques *ab initio*, en cours, devraient permettre une corrélation totale de tous ces résultats.

Les complexes présentés dans ce chapitre III mettent donc en évidence qu'il est possible de contrôler chimiquement lors de la synthèse de manière fine la nucléarité finale des objets moléculaires synthétisés, en partant à chaque fois du même ion (Dy(III)) et d'un même ligand (acétylacétone). Dès lors, il fut possible d'illustrer l'impact de la variation de la nucléarité sur les propriétés physiques (magnétique et spectroscopiques) et principalement le comportement de molécule-aimant. Plus la nucléarité des complexes synthétisés diminue, plus le comportement de molécule-aimant se trouve marqué (Figure III.29) en accord avec les préceptes qu'avait énoncés F. Neese.¹² Pour compléter notre étude, un complexe mononucléaire de dysprosium(III) formé avec l'acétylacétone a été ajouté à la série. Ce dernier est tiré de la littérature et confirme davantage le raisonnement précédent. En effet, le complexe mononucléaire $[Dy(acac)_3(H_2O)_2]$ présente le comportement d'une molécule-aimant avec une barrière d'énergie de 66 K, près de trois fois plus importante que le dimère décrit précédemment.⁵⁵

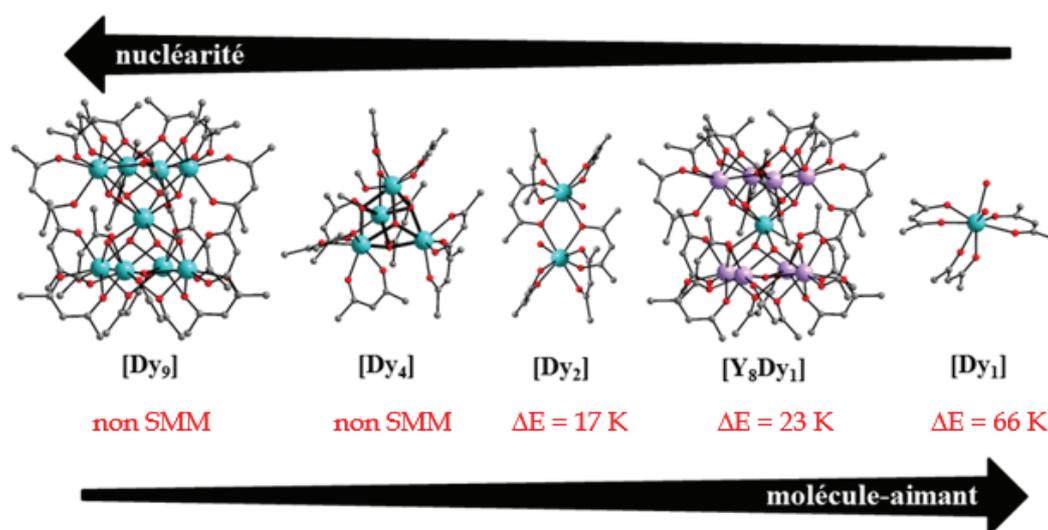


Figure III.29 : Illustration des différentes nucléarités possible pour les complexes de lanthanides à base d'acétylacétone.

Notre étude concerne donc l'impact de la nucléarité des complexes sur leur comportement en tant que molécules-aimants. Ces travaux ont été inspirés par différents résultats observés sur des complexes de métaux 3d avec des nucléarités variées et formés à partir de différents types de ligand. Notre originalité réside dans le fait que cette étude a été réalisée sur des complexes comportant à chaque fois le même ligand, élaborés dans des conditions de synthèse proches mais adaptées pour chacun des complexes pour contrôler finement la nucléarité finale de l'objet moléculaire et avec le même ion lanthanide. Il en ressort qu'il sera sûrement plus intéressant d'élaborer des briques inorganiques à faible nucléarité en tant que précurseurs moléculaires pour optimiser les comportements de molécule-aimant et ensuite essayer de connecter ces briques entre elles pour exacerber les propriétés magnétiques et obtenir une

relaxation lente de l'aimantation. Ce résultat majeur dans le cadre de cette thèse se révélera très utile pour les travaux de recherche qui seront détaillés au cours de ce manuscrit.

III.5. Partie expérimentale

III.5.1. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés tels que sans davantage de purification. Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire.

III.5.1.1. Complexes [Ln₉]

1. $[Ln_9(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)]H_2O$ / Ln = Dy, Tb, Eu.

1 mmol de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = Eu, Dy, Tb) est solubilisée dans 3 mL de méthanol. 2 mmol d'acetylacétone (0.2 mL, 2 équivalent) et 3 mmol de triéthylamine (0.4 mL, 3 équivalent) sont ajoutés simultanément. Le mélange est laissé 48h à 5°C. Des cristaux incolores sont ensuite récupérés par filtration. Les rendements varient de 25 à 45%.

2. $[Y_8Dy_1(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)]H_2O$

Dans un minimum de méthanol (2-3mL) est solubilisée 0.1 mmol de $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.037 g). Sont ensuite ajoutées 2 mmol d'acetylacétone (0.2 mL, 2 équivalents) et 3 mmol de triéthylamine (0.4 mL, 3 équivalents). Après quelques minutes d'agitation, est enfin additionnée 0.9 mmol de $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.273 mg). Le mélange est laissé 48h à 5°C. Des petits cristaux sous forme de plaquette incolores sont isolés (Rendement 47%).

3. $[Eu_{x-1}Tb_x(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)]H_2O$; x= 1-8

Le même protocole que celui suivi pour la synthèse des complexes purs a été employé. Les rapports des quantités de matière entre Eu(III) et Tb(III) ont été contrôlés en faisant varier les proportions correspondantes de sels de lanthanide. 1 mmol de sel de chlorure de lanthanide hexahydraté composé d'un mélange de (x%) $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ et (100-x%) $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (x = 10-90%) est solubilisée dans 3 mL de méthanol. 2 mmol d'acetylacétone (0.2 mL, 2 équivalent) et 3 mmol de triéthylamine (0.4 mL, 3 équivalent) sont ajoutés simultanément à la solution. Le mélange est laissé 3 jours à 5°C. Des cristaux incolores sont ensuite récupérés. Les rendements varient de 29 à 41%.

III.5.1.2. Complexes [Ln₄]

1. $[Dy_4(acac)_8(\mu_3-OH)_3(\mu_3-OMe)(MeOH)]$

A une solution de 3 mL de méthanol contenant 2 mmol l'acetylacétone (0.2 mL, 2 équivalents) et 1 mmol $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.37 g) est additionné 2,7 mmol de triéthylamine (0.34 mL, 2.5 équivalents) Après 15 min d'agitation magnétique, le solvant de la solution est évaporé lentement. 48h plus tard, des cristaux sous forme d'aiguilles incolores sont obtenus (Rendement 32%).

III.5.1.3. Complexes [Ln₂]

1. $[Ln_2(acac)_4(\mu_2-acac)_2(H_2O)_2]$ Ln = Dy, Gd

Dans 3 mL de méthanol contenant 2 mmol d'acétylacétone (0.2 mL, 4.4 équivalents) et 0.45 mmol de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = Dy, Gd) est ajouté sous agitation magnétique 2.3 mmol de triéthylamine (0.29 mL, 5 équivalents). Le solvant de la solution est lentement évaporé pendant 2 jours. Les cristaux récoltés sont sous forme d'aiguilles très fines incolores (rendement 21-29%).

III.6. Annexes

III.6.1. Données cristallographiques :

III.6.1.2. Complexes [Ln₉]Tableau III.1 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ; Résultats de l'affinement structural pour le complexe [Y₈Dy₁].

	[Y₈-Dy₁]
Formule	C ₈₀ H ₁₂₂ O _{42,5} Dy _{0,96} Y _{8,04}
Masse molaire (g.mol⁻¹)	2634.58
Système cristallin / Groupe d'espace	Tétragonal / P4/n
a (Å)	19,1425(6)
b (Å)	19,1425(6)
c (Å)	15,4887(9)
α (deg.)	90
β (deg.)	90
γ (deg.)	90
V (Å³)	5660,4(3)
Z	1
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1,50
Forme du cristal	Block
Couleur du cristal	Incolore
Taille du cristal (mm³)	0,32×0,49×0,67
μ (mm⁻¹)	4,63
T (K)	293
Nbre reflexions / R_{int}	5760 / 0,0287
Nbre reflexions / Nbre paramètres	3880
Nbre paramètres affinés	306
R(F) / R_w(F) [I/σ(I)>3]	0,0410 / 0,0422
S	1,06
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e⁻.Å⁻³)	+0,98 / -0,84

Tableau III.2 : Résumé des longueurs de liaison Ln-O (en Å) et angles de liaison Ln-O-Ln (en degrés) au sein de la structure [Y₈Dy₁].

Dy11-O2	2.42(1)	Dy11-O1	2.39(1)	Dy11-O5	2.96(3)
Dy11-O22	2.96(2)	Y11-O2	2.415(4)	Y11-O1	2.408(4)
Y11-O5	2.98(1)	Y11-O22	2.930(8)	Y1-O13	2.425(4)
Y1-O1	2.281(4)	Y1-O5	2.545(4)	Y1-O6	2.310(5)
Y1-O10	2.266(5)	Y1-O13	2.409(5)	Y1-O17	2.320(5)
Y1-O1	2.316(4)	Y2-O23	2.442(4)	Y2-O27	2.321(5)
Y2-O2	2.301(4)	Y2-O22	2.57(1)	Y2-O23	2.421(6)
Y2-O30	2.305(4)	Y2-O35	2.296(5)	Y2-O2	2.298(4)
Dy11-O1-Y1	102.9(2)	Y11-O1-Y1	103.1(2)	Dy11-O1-Y1	103.7(2)
Y11-O1-Y1	104.2(2)	Dy11-O2-Y2	103.6(2)	Y11-O2-Y2	103.2(2)
Y11-O2-Y2	103.3(2)				

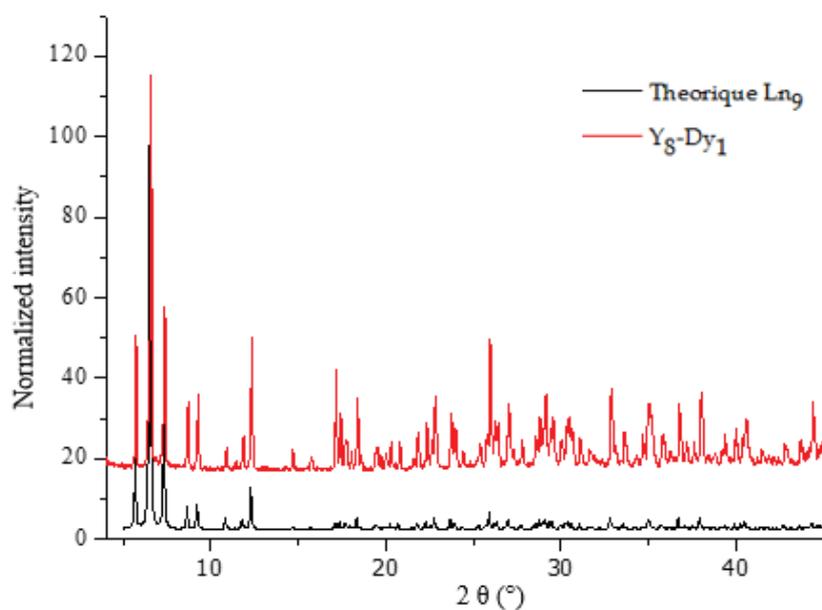
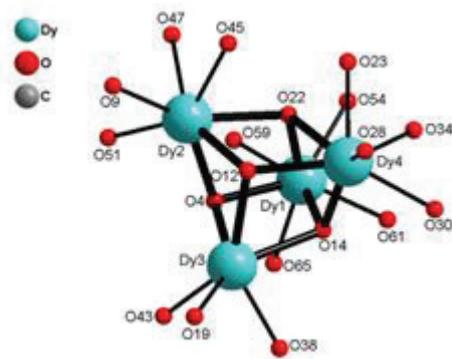


Figure III.1 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe $[Y_8Dy_1]$.

III.6.1.3. Complexes $[Ln_4]$

Tableau III.3 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ; Résultats de l'affinement structural pour le complexe $[Dy_4]$.

	$[Dy_4]$
Formule	$C_{42}H_{66}Dy_4O_{21}$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1557,0
Système cristallin / Groupe d'espace	Triclinique / P-1
a (Å)	11,7524(5)
b (Å)	14,4784(6)
c (Å)	18,3631(4)
α (deg.)	78,679(3)
β (deg.)	85,601(3)
γ (deg.)	66,521(4)
V (Å³)	2810,1(2)
Z	2
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1,84
Forme du cristal	Block
Couleur du cristal	Incolore
Taille du cristal (mm³)	0,130×0,220×0,307
μ (mm⁻¹)	5,32
T (K)	293
Nbre reflexions / R_{int}	12946 / 0,041
Nbre reflexions / Nbre paramètres	8106 / 604
R(F) / $R_w(F)$ [$I/\sigma(I)>3$]	0,0443 / 0,0515
S	1,10
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ (e⁻.Å⁻³)	+1,97 / -2,43



Architecture du complexe $[Dy_4]$ incluant les labels des atomes environnant les ions lanthanide. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés

Tableau III.4 : Résumé des longueurs de liaison Ln-O (en Å), angles de liaison Ln-O-Ln (en degrés) et distances Dy \cdots Dy au sein de la structure cristalline $[Dy_4]$.

Dy1-O4	2,302(6)	Dy1-O14	2,285(6)	Dy1-O22	2,294(6)
Dy1-O59	2,233(8)	Dy1-O61	2,243(8)	Dy1-O65	2,251(8)
Dy2-O5	2,431(6)	Dy2-O9	2,228(7)	Dy2-O12	2,351(6)
Dy2-O45	2,387(7)	Dy2-O47	2,265(7)	Dy2-O51	2,284(7)
Dy3-O5	2,519(7)	Dy3-O12	2,397(6)	Dy3-O14	2,372(6)
Dy3-O19	2,212(7)	Dy3-O38	2,261(7)	Dy3-O43	2,260(7)
Dy1-O54	2,241(7)	Dy2-O4	2,304(6)	Dy2-O22	2,344(6)
Dy3-O4	2,297(6)	Dy3-O15	2,369(6)	Dy4-O12	2,371(6)
Dy2-O4-Dy1	108,2(2)	Dy2-O4-Dy3	99,7(2)	Dy3-O12-Dy4	98,7(2)
Dy2-O22-Dy1	107,1(2)	Dy3-O12-Dy2	98,8(2)	Dy3-O14-Dy1	109,0(3)
Dy2-O12-Dy4	110,1(2)	Dy3-O14-Dy4	99,5(2)	Dy4-O22-Dy1	101,2(2)
Dy1-O4-Dy3	110,3(3)	Dy4-O22-Dy2	108,5(2)		
Dy1 \cdots Dy2	3,732(1)	Dy1 \cdots Dy3	3,792(1)	Dy1 \cdots Dy4	3,673(1)
Dy2 \cdots Dy3	3,518(1)	Dy2 \cdots Dy4	3,897(1)	Dy3 \cdots Dy4	3,555(1)

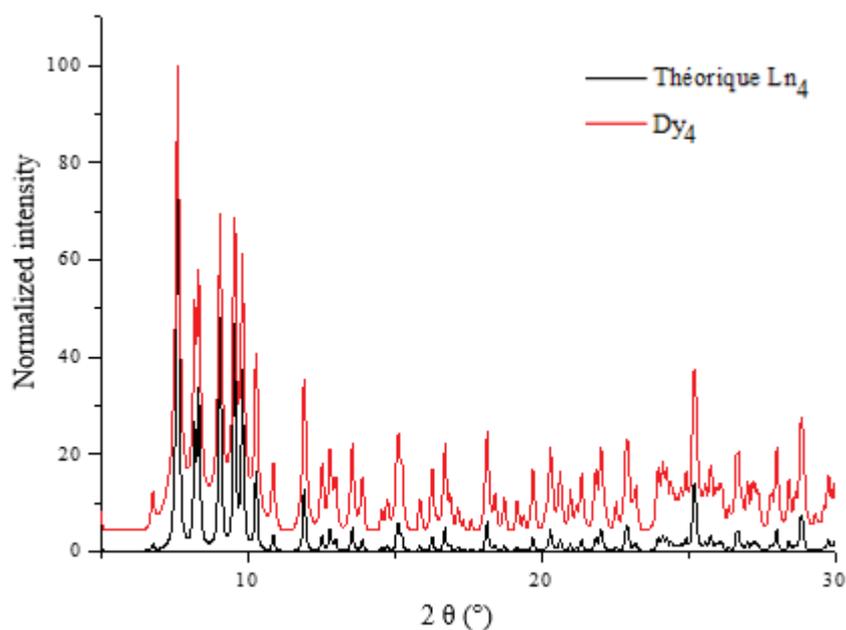
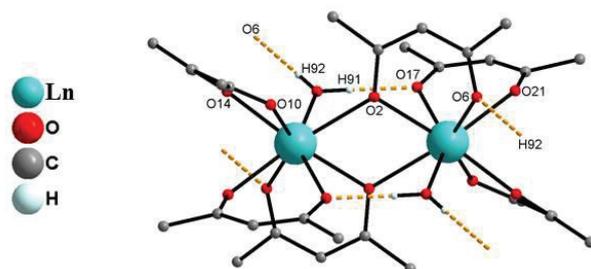


Figure III.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe [Dy₄]III.6.1.3. Complexes [Ln₂]

Architecture du complexe [Ln₂] incluant les labels des atomes environnant les ions lanthanide. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés

Tableau III.5 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ; Résultats des affinements structuraux pour les complexes [Ln₂] avec Ln = Dy(III) ou Gd(III).

	[Dy ₂]	[Gd ₂]
Formule	C ₃₀ H ₄₆ Dy ₂ O ₁₄	C ₃₀ H ₄₆ Gd ₂ O ₁₄
Masse molaire (g.mol⁻¹)	955,7	945,2
Système cristallin / Groupe d'espace	Triclinique / P-1	Triclinique / P-1
a (Å)	7,9790(6)	7,9915(3)
b (Å)	10,1646(7)	10,1869(4)
c (Å)	12,746(1)	12,7741(6)
α (deg.)	101,164(6)	100,900(3)
β (deg.)	106,257(7)	106,370(4)
γ (deg.)	107,458(6)	107,397(3)
V (Å³)	902,1(1)	908,70(6)
Z	1	1
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1,76	1,73
Forme du cristal	Aiguille	Aiguille
Couleur du cristal	Incolore	Incolore
Taille du cristal (mm³)	0,079×0,143×0,406	0,046×0,057×0,550
μ (mm⁻¹)	4.17	3.68
T (K)	293	293
Nbre reflexions / R_{int}	4202 / 0,029	4183 / 0,025
Nbre reflexions / Nbre paramètres	3366 / 208	3434 / 208
R(F) / R_w(F) [I/σ(I)>3]	0,0378 / 0,0437	0,0339 / 0,0385
S	1,08	1,11
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e⁻.Å⁻³)	+0,90 / -0,92	+0,96 / -1,04

Tableau 6 : Résumé des longueurs de liaison Ln-O (en Å), angles de liaison Ln-O-Ln (en degrés) et distances Ln⁻Ln (en Å) au sein des structures cristallines [Dy₂] et [Gd₂]

		[Dy ₂]	[Gd ₂]
intra	Ln1-O2	2,486(4)	2,485(3)
	Ln1-O2	2,451(4)	2,474(3)
	Ln1-O6	2,333(4)	2,364(4)

	Ln1-O9	2,379(4)	2,410(4)
	Ln1-O10	2,290(5)	2,325(4)
	Ln1-O14	2,311(4)	2,346(4)
	Ln1-O17	2,364(4)	2,394(3)
	Ln1-O21	2,341(5)	2,362(4)
	Ln1-Ln1	4,036(1)	4,059(1)
	Ln1-O2-Ln1	109,7(2)	109,8(1)
inter	Ln1-Ln1	6,10(1)	6,11(1)
		8,78(1)	8,80(1)
		10,33(1)	10,32(1)

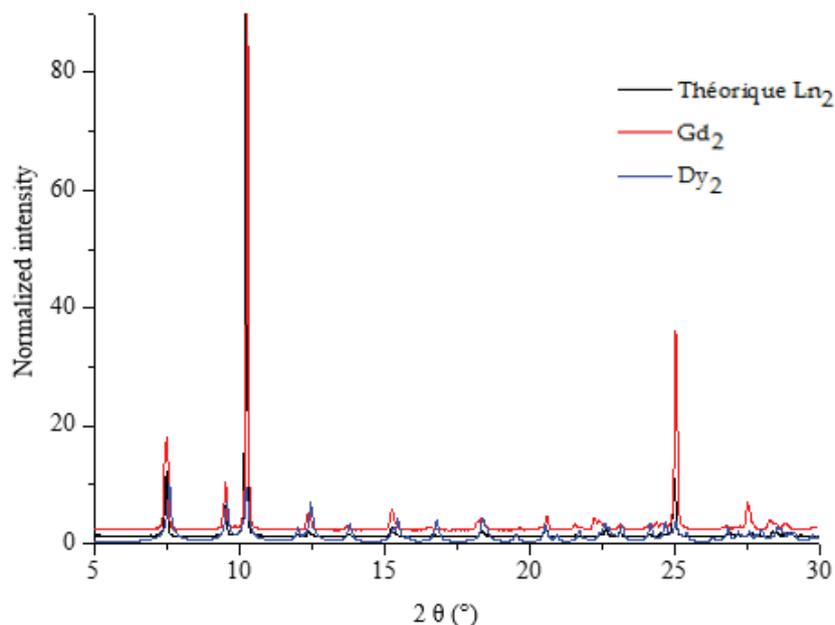


Figure III.3 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre des complexes $[Ln_2]$.

III.6.2. Analyses des compositions chimiques des complexes $[Ln_2]$ dopés

L'analyse dispersive en énergie (EDS) est une étude qui permet de donner une analyse élémentaire sur des surfaces très petites (nanomètre en diamètre). L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. La mesure a été faite sur des monocristaux qui avaient été préalablement lavés abondamment à l'eau pour éliminer tous les sels de départ. Ensuite une surface petite du monocristal est ciblée par le faisceau d'électron. Plusieurs monocristaux ont été testés (5-8 monocristaux).

Tableau III.7. Comparaison entre la valeur théorique et expérimentale du dosage Y/Dy obtenu par EDS.

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales		
% Y/Dy	Formule	% Y/Dy	Formule	Max/Min % Y/Dy
90:10	$[Y_{8.10}Dy_{0.90}]$	87:13	$[Y_{7.79}Dy_{1.21}]$	92-86:7-11

La spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES) sert à déterminer la concentration moyenne en ions métalliques. L'échantillon (complexe dopés Eu/Tb) est complètement dissout en solution acide et est ensuite vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des

températures de 8 000 °C. À une température aussi élevée, toutes les substances subissent une ionisation. Elles sont ensuite détectées et quantifiées par un Spectromètre à Emission Optique (OES) couplé au plasma. En comparant avec une courbe d'étalonnage d'une solution standard d'Europium, Les valeurs expérimentales obtenus sont très proches des valeurs théoriques confirmant le rapport Tb:Eu de la série des clusters.

III.6.4. Mesures photophysiques

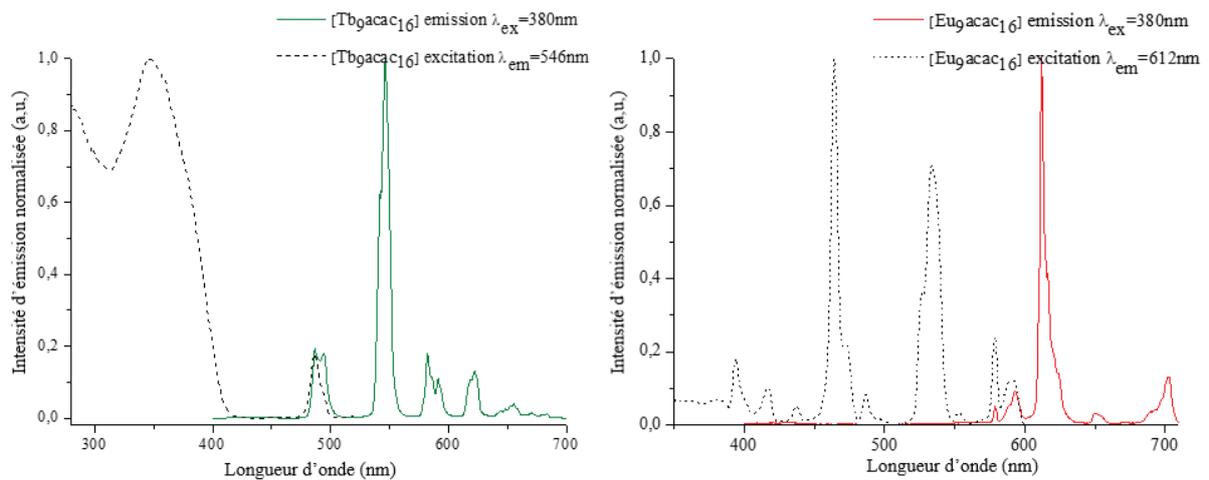


Figure III.4 : Spectres d'excitation et d'émission à température ambiante des complexes [Eu₉] (à droite), et [Tb₉] (à gauche) mesurés sur poudre cristalline.

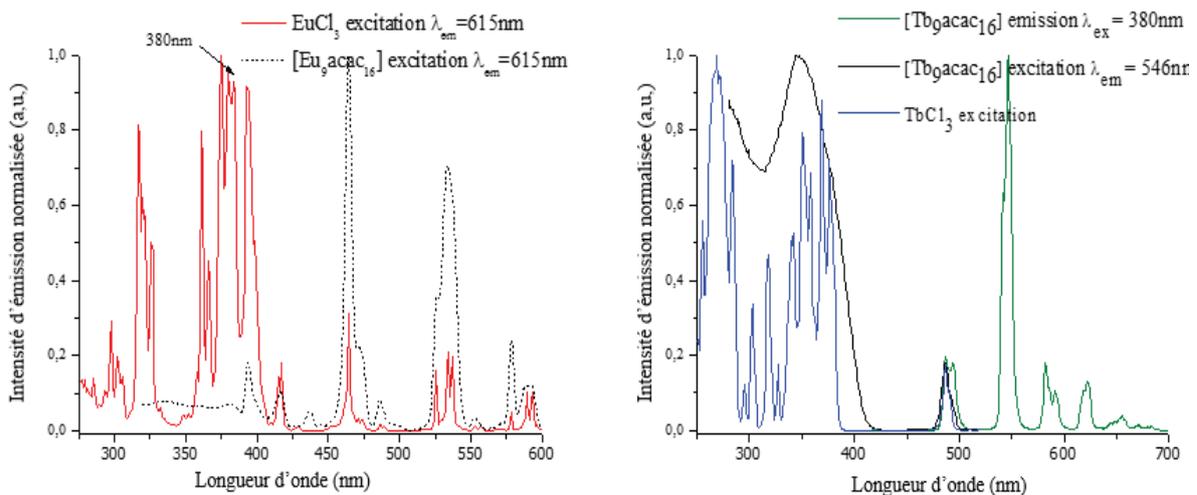


Figure III.5 : comparaison entre les spectres d'excitation et d'émission du [Eu₉] avec EuCl₃ (à droite), et [Tb₉] avec TbCl₃.

Tableau III.8 : Ensembles des transitions obtenues à partir des déconvolutions gaussiennes pour les spectres d'émission et d'excitation ainsi que les énergies correspondantes du composé [Dy₂].

Transition	Longueur d'onde (nm)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Energie (cm ⁻¹)
Emission			
1	475.2	21041.6	0
2	476.7	20973.6	68.0
3	477.8	20926.7	115.0
4	479.4	20856.3	185.4
5	480.9	20792.0	249.6
6	482.5	20724.1	317.5
7	485.8	2060.2	435.5
8	489.6	20421.1	620.6
Excitation			
1	475.2	21043.7	0
2	466.9	21141.6	97.9
3	471.4	21213.4	169.7
4	468.6	21340.1	269.4
5	466.0	21459.2	415.5

III.7. Références bibliographiques

- (1) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268.
- (2) Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Clérac, R.; Murugesu, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8848.
- (3) Liu, C.-M.; Zhang, D.-Q.; Zhu, D.-B. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 11325.
- (4) Zhao, J.-P.; Hu, B.-W.; Yang, Q.; Zhang, X.-F.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 56.
- (5) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2754.
- (6) Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2117.
- (7) Stamatatos, T. C.; Poole, K. M.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; O'Brien, T. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 5006.
- (8) Mereacre, V.; Ako, A. M.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 3577.
- (9) Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4926.
- (10) Chen, L.; Wang, J.; Liu, Y.-Z.; Song, Y.; Chen, X.-T.; Zhang, Y.-Q.; Xue, Z.-L. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015*, 271.
- (11) Duboc, C.; Collomb, M.-N. *Chemical Communications* **2009**, 2715.
- (12) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discussions* **2011**, *148*, 229.
- (13) Baril-Robert, F.; Petit, S.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Reber, C.; Luneau, D. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 10970.
- (14) Menelaou, M.; Ouharrou, F.; Rodríguez, L.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aliaga-Alcalde, N. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11545.
- (15) Li, Q.-W.; Liu, J.-L.; Jia, J.-H.; Chen, Y.-C.; Liu, J.; Wang, L.-F.; Tong, M.-L. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 10291.
- (16) Zou, H.-H.; Sheng, L.-B.; Chen, Z.-L.; Liang, F.-P. *Polyhedron* **2015**, *88*, 110.
- (17) Kanetomo, T.; Yoshii, S.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, *2*, 860.
- (18) Goura, J.; Walsh, J. P. S.; Tuna, F.; Chandrasekhar, V. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3385.
- (19) Konig, S. N.; Chilton, N. F.; Maichle-Mossmer, C.; Pineda, E. M.; Pugh, T.; Anwender, R.; Layfield, R. A. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 3035.
- (20) Freslon, S.; Luo, Y.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K.; Guillou, O. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 794.
- (21) Huo, R.; Li, X.; Ma, D. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3838.
- (22) Stefanelli, M.; Mastroianni, M.; Nardis, S.; Licocchia, S.; Fronczek, F. R.; Smith, K. M.; Zhu, W.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Paolesse, R. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10791.
- (23) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 844.
- (24) Zheng, Z. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2016; Vol. 51.
- (25) Jami, A. K.; Baskar, V.; Sañudo, E. C. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 2432.
- (26) Chen, X.-M.; Wu, Y.-L.; Yang, Aubin, S. M. J.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 6186.
- (27) Poncelet, O.; G. Hubert-Pfalzgraf, L. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2183.
- (28) Lam, Y.-L.; Wong, M. W.; Huang, H.-H.; Liang, E. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 1325.
- (29) Wang, R.; Zheng, Z.; Jin, T.; Staples, R. J. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 1813.
- (30) Wang, R.; Selby, H. D.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, Z.; Anthis, J. W.; Staples, R. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 278.

- (31) Kong, X.-J.; Long, L.-S.; Zheng, L.-S.; Wang, R.; Zheng, Z. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3268.
- (32) Zheng, X.-J.; Jin, L.-P.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 1600.
- (33) Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 982.
- (34) Wu, Y.; Morton, S.; Kong, X.; Nichol, G. S.; Zheng, Z. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 1041.
- (35) Tercero, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2729.
- (36) Das, S.; Dey, A.; Biswas, S.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3417.
- (37) Gao, Y.; Xu, G.-F.; Zhao, L.; Tang, J.; Liu, Z. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 11495.
- (38) Peng, J.-B.; Ren, Y.-P.; Kong, X.-J.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2084.
- (39) Ke, H.; Gamez, P.; Zhao, L.; Xu, G.-F.; Xue, S.; Tang, J. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 7549.
- (40) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chemical Science* **2011**, *2*, 2078.
- (41) Lueken, H. *Magnetochemie*, 1999.
- (42) Yi, X.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Poneti, G.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Sessoli, R. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11379.
- (43) Xiong, J.; Ding, H.-Y.; Meng, Y.-S.; Gao, C.; Zhang, X.-J.; Meng, Z.-S.; Zhang, Y.-Q.; Shi, W.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Chemical Science* **2017**, *8*, 1288.
- (44) Pointillart, F.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 10397.
- (45) R. Sessoli, A. K. P. *Coord. Chem. Rev* **2009**, *253*, 2328.
- (46) K. Bernot, J. L., A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini *Phys. Rev.*, *79*, 134.
- (47) Wang, Y.-X.; Shi, W.; Li, H.; Song, Y.; Fang, L.; Lan, Y.; Powell, A. K.; Wernsdorfer, W.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Shen, M.; Cheng, P. *Chemical Science* **2012**, *3*, 3366.
- (48) Tian, H.; Zhao, L.; Guo, Y.-N.; Guo, Y.; Tang, J.; Liu, Z. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 708.
- (49) D. Gatteschi, R. S., J. Vilain *Molecular Nanomagnets*, 2006.
- (50) Cole, K. S. C. a. R. H. *J. Chem. Phys* **1941**, *9*, 341.
- (51) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Folting, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5329.
- (52) Demir, S.; Zadrozny, J. M.; Nippe, M.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18546.
- (53) S.V., B. J.-C. G. a. E. *Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds In Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2013.
- (54) Funk, A. M.; Finney, K.-L. N. A.; Harvey, P.; Kenwright, A. M.; Neil, E. R.; Rogers, N. J.; Kanthi Senanayake, P.; Parker, D. *Chemical Science* **2015**, *6*, 1655.
- (55) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Su, G.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7448.

Chapitre IV :

**Synthèse et caractérisation d'une série de
complexes mono-nucléaires de
lanthanide « contrôle de l'environnement
de coordination »**

Sommaire

IV.1. Introduction.....	118
IV.2. Synthèse	119
IV.3. Description structurale	120
IV.3.1. Complexe $[Dy(L_N)_1]$	120
IV.3.2. Complexe $[Dy(L_N)_2]$	121
IV.3.3. Complexe $[Dy(L_N)_3]$	123
IV.3.4. Complexe $\{Dy(L_N)_3\}_n$	125
IV.4. Caractérisations magnétiques	127
IV.5 Conclusion	139
IV.6. Partie expérimentale	142
IV.7. Annexes	143
IV.8. Références bibliographiques	149

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, le contrôle de nucléarité sur la série de complexes multinucléaires à base d'ions 4f et du ligand acétylacétone a mis en évidence qu'une forte nucléarité n'était pas nécessairement le paramètre essentiel pour accéder à un comportement de molécule-aimant intéressant. Nous savons grâce à la littérature, mais aussi aux complexes décrits dans le chapitre III, que le processus de relaxation de l'aimantation est sensible aux petites distorsions de la géométrie de coordination autour de l'ion 4f, aussi négligeables qu'elles puissent paraître.^{1,2} D'ailleurs, le changement de nucléarité au sein des complexes décrits précédemment engendre naturellement aussi une modification de cette géométrie locale impliquant nécessairement ainsi une variation de l'anisotropie. Nous savons aussi que cette dernière, en plus des interactions d'échanges entre les ions métalliques, est un élément clé pour moduler, voire exacerber, la propriété de molécule-aimant.³ Cependant, dans un complexe de coordination polynucléaire, il est difficile d'anticiper et donc de contrôler précisément l'anisotropie magnétique de chaque cation métallique ainsi que les interactions d'échanges magnétiques entre ces derniers. Accessoirement, il devient aussi compliqué de relier la propriété observée à une caractéristique structurale donnée. Au sein d'un complexe mononucléaire, cette corrélation devient plus aisée puisque moins de paramètres géométriques sont à prendre en compte. Forts de ce constat, il nous a donc paru intéressant de réaliser une étude cherchant à corréler propriétés magnétiques et structures cristallines cette fois-ci en fixant la nucléarité des complexes étudiés (mononucléaires) mais en faisant varier les environnements de coordination des ions métalliques. Cette seconde étude est l'objet de ce chapitre IV. Nous nous sommes donc intéressés à maîtriser l'environnement de coordination d'un seul ion 4f par le contrôle du nombre de ligands autour du centre métallique. Ainsi, à partir d'une molécule à motif β-dicétone notée (HL_N), nous avons élaboré quatre différents complexes (Figure IV.1).

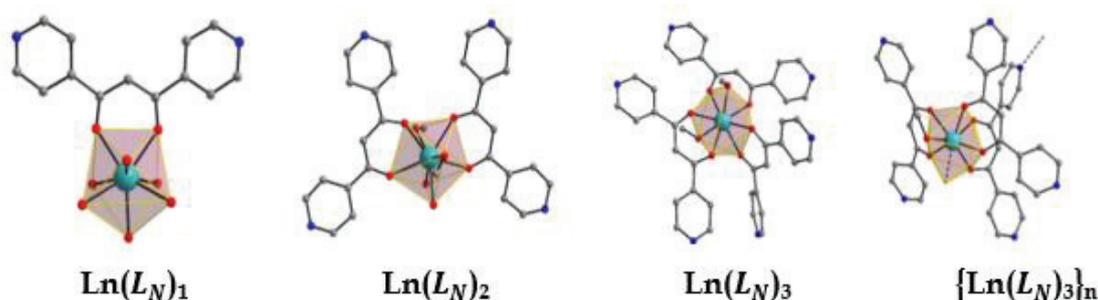


Figure IV.1 : Représentation du cœur métallique cationique des complexes à base du ligand (HL_N).
Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

La différence principale entre les complexes est le nombre de ligands (HL_N) autour de l'ion lanthanide au nombre de un, deux ou trois. Le dernier complexe présenté présente une architecture 1D dont la sous-unité est un complexe mononucléaire avec trois ligands (HL_N). Les différents complexes ont été

synthétisés avec différents ions lanthanide (Eu(III), Dy(III), Tb(III), Yb(III)). Cependant, dans un souci d'uniformité pour cette étude, uniquement la série formée par le dysprosium(III) sera présentée dans ce chapitre. Pour simplifier les notations, le complexe $[Dy(L_N)_1]$ correspond à **1**, le $[Dy(L_N)_2]$ à **2**, $[Dy(L_N)_3]$ est noté **3**, enfin la chaîne $\{Dy(L_N)_3\}_n$ est le composé **4**.

IV.2. Synthèse

Tous les complexes ont été synthétisés à partir du sel de chlorure de dysprosium(III) hexahydraté en utilisant comme solvant le méthanol. Le ligand utilisé (Figure IV.2) est le 1,3-di(pyridin-4yl)propane-1,3-dione. Il s'agit d'une molécule organique composée d'une pince coordinante de type β -dicéto avec les deux extrémités fonctionnalisées par un groupement pyridine dont l'azote est en position para. La synthèse du ligand est décrite dans le chapitre II. Enfin les complexes sont récupérés sous forme de cristaux de couleur jaune par évaporation lente du solvant du mélange réactionnel.

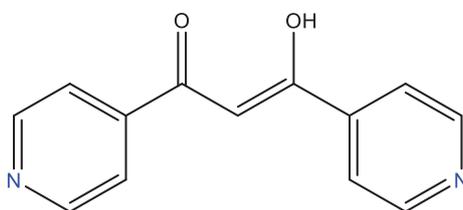


Figure IV.2 : ligand (HL_N)

Les quatre composés ont été synthétisés à partir des mélanges réactionnels contenant des proportions de réactifs identiques. En effet, pour former le complexe **3**, trois équivalents de triéthylamine sont ajoutés sous agitation à un mélange composé d'un équivalent du sel métallique et de deux équivalents du ligand dans du méthanol. Dans les proportions précédentes, mettre à reflux pendant 48h le mélange permet de former le composé **2**. En conservant la même stœchiométrie, la chaîne **4** est quant à elle synthétisée dans des conditions solvothermales (70°C, pendant 12h). Enfin, dans les proportions précédentes, laissé la solution sous agitation pendant 6 h conduit à un mélange des composés **3** et **1**. Par contre, lorsque la quantité des réactifs est stœchiométrique, avec le même temps d'agitation (6h) le composé **1** est isolé pur.

Ainsi, contrairement aux complexes multinucléaires (chapitre III) dont la synthèse s'est faite par le contrôle du pH de la solution, la série des composés mononucléaires a été formée principalement par variation de la température, la pression et le temps de réaction. Cependant, il est aussi nécessaire de souligner l'importance de l'étape de l'ajout de la base ou du mélange ligand et base à la solution contenant le sel métallique. Cette dernière pour former les complexes mentionnés précédemment, doit se faire lentement en goutte à goutte. Dans le cas d'un ajout rapide un important précipité difficilement soluble se forme, il s'agit probablement d'un polymère. De ce fait, l'ajout lent sous agitation permet d'éviter ce précipité, le mélange formé est limpide et c'est ensuite qu'intervient la variation de la

température, la pression et le temps de la réaction pour élaborer les différents environnements de coordination des quatre composés étudiés. La variation du pH de la solution quant à elle, conduit majoritairement au composé **3**.

Les synthèses sont décrites en détail dans la partie expérimentale du chapitre.

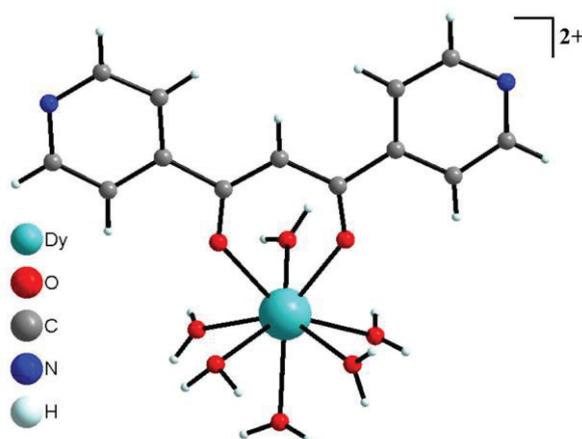
IV.3. Description structurale

IV.3.1. Complexe $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_1]$

Les conditions d'enregistrements ainsi que les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le [Tableau VI.1](#) en Annexes de ce chapitre. Les longueurs de liaison ainsi que les angles de liaison sont quant à eux résumés dans le [Tableau VI.2](#) en Annexe.

Le complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $I2/a$. La formule affinée de ce complexe est la suivante : $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_1(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le complexe est donc un monomère dicationique où le centre métallique Dy(III) est coordonné à un ligand HL_N déprotoné et six molécules d'eau ([Figure VI.3](#)).



Dans cette configuration, l'ion lanthanide est localisé dans un environnement $\{\text{O}_8\}$ de géométrie locale anti-prisme carré distordu D_{4d} . Les longueurs de liaisons Dy-O(L_N) sont alors plus courtes (2,288 Å en moyenne) que les longueurs de liaisons Dy-O(H_2O) (2,385 Å en moyenne). Trois types d'angles O-Dy-O sont rencontrés : des petits (au nombre de seize, autour de 75,6°), des moyens (au nombre de quatre, autour de 114,2°) et des grands (au nombre de huit, autour de 142,2°). L'équilibre des charges au sein de l'architecture moléculaire est assuré par la présence de deux anions Cl^- distribués sur trois positions cristallographiquement indépendantes. Deux molécules d'eau non coordonnées co-cristallisent au sein de la maille, distribuées sur quatre positions cristallographiquement indépendantes.

Des pseudo-chaînes de complexes cationiques se forment le long de la direction $[101]$ de la maille par le biais d'interactions π - π entre les cycles aromatiques des ligands L_N de deux complexes voisins en position tête-bêche ([Figure IV.4 \(a\)](#)). Au sein de ces pseudo-chaînes, la distance Dy \cdots Dy la plus courte est

égale à 6,7 Å. La cohésion structurale entre ces chaînes est alors assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau coordinées et non coordinées, les molécules d'eau coordinées et les ions Cl⁻ et enfin par les atomes d'azote des cycles pyrimidiques et les molécules d'eau non coordinées. La distance la plus courte Dy³⁺-Dy³⁺ inter-chaînes est très légèrement supérieure (6,9 Å) à celle rencontrée intra-chaîne.

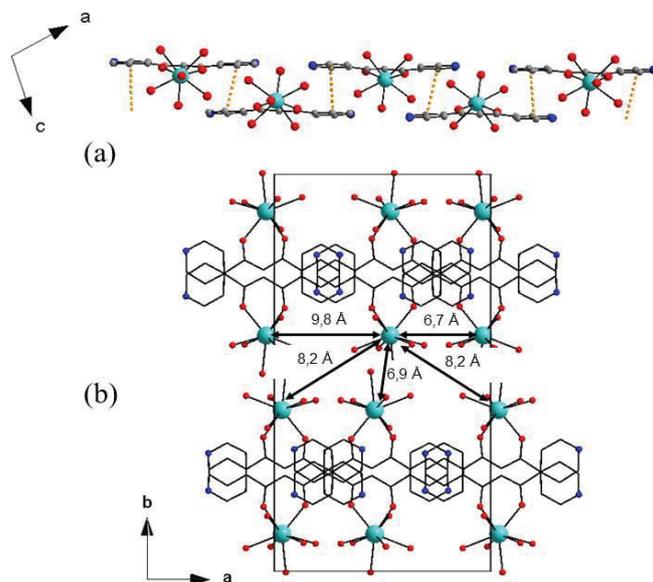


Figure IV.4 : (a) pseudo-chaîne de complexe $[Dy(L_N)(H_2O)_6]^{2+}$ se développant selon la direction [101] de la maille par le biais d'interactions π - π (en traits pointillés oranges) ; (b) Projection selon la direction [001] de la maille de l'empilement cristallin des complexes cationiques avec mise en évidence des plus courtes distances Dy³⁺-Dy³⁺. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène, les molécules d'eau non coordinées ainsi que les contre-ions Cl⁻ n'ont pas été représentés.

Afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée illustrant la pureté du complexe obtenu (Figure IV.2. Annexe).

IV.3.2. Complexe $[Dy(L_N)_2]$

Le complexe $[Dy(L_N)_2]$ cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $P4_2/n$. Les conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que les résultats de l'affinement structural sont résumés dans le Tableau IV.1 de l'Annexe du chapitre. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau IV.3 en Annexes.

La formule affinée du complexe $[Dy(L_N)_2]$ est $[Dy(L_N)_2(MeOH)_2(H_2O)_2]Cl$. Le complexe est composé d'un monomère cationique de Dy(III) où l'ion lanthanide est coordonné à deux ligands HL_N déprotonés, deux molécules de méthanol et deux molécules d'eau (formule $[Dy(L_N)_2(MeOH)_2(H_2O)_2]^+$) ; (Figure IV.5 ; a). La neutralité de l'édifice est assurée par la présence d'un contre-ion Cl⁻, ce dernier étant distribué statistiquement sur deux positions cristallographiques indépendantes au sein de la maille.

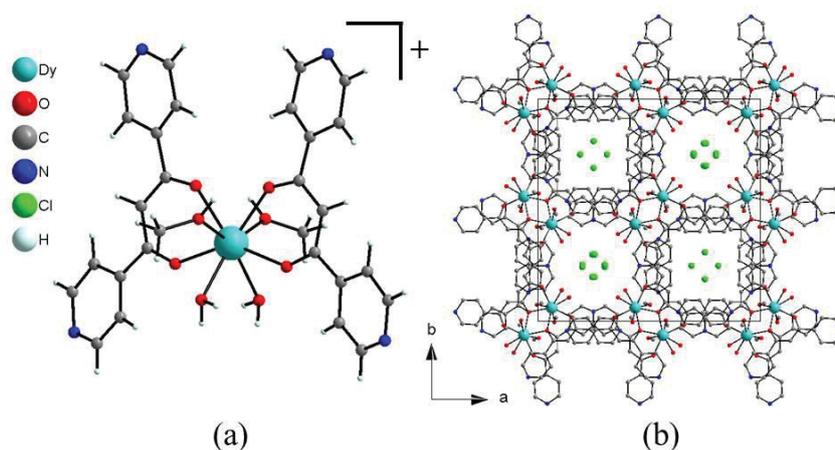


Figure IV.5 : (a) complexe cationique $[Dy(L_N)_2(MeOH)_2(H_2O)_2]^+$; (b) projection de l'empilement cristallin selon la direction $[001]$ de la maille.

L'ion Dy(III) se trouve alors dans un environnement distordu $\{O_8\}$ de géométrie locale dodécaèdre triangulaire D_{2d} . Les longueurs de liaison Dy-O(L_N) (2,340 Å) et Dy-O(H_2O) (2,376 Å) sont pratiquement équivalentes. Il est à noter que les premières sont plus longues (+ 0,122 Å) que celles équivalentes dans le complexe précédent avec un seul ligand L_N . De même, au sein de ce complexe, les longueurs de liaison Dy-O(MeOH) sont plus longues (2,424 Å) que les deux premières citées. Les angles de liaison O-Dy-O peuvent être triés en trois catégories comme dans le cas du complexe précédent : des angles courts (76,2° en moyenne, au nombre de seize), des angles moyens (113,2° en moyenne, au nombre de quatre) et de grands angles (141,8° de moyenne, au nombre de huit). Les valeurs de ces angles de liaison sont comparables à ceux observés pour le complexe précédent.

L'empilement moléculaire de cette structure donne lieu à des cavités cylindriques (Figure IV.5 ; b) de ~ 8 Å de diamètre où s'insèrent les contre-anions Cl^- . La cohésion de l'ensemble est alors assurée par des liaisons faibles $H \cdots Cl$ avec les molécules d'eau coordonnées au centre métallique Dy(III). Ces cavités sont générées par l'empilement parfait de couches, se développant dans le plan normal à la direction $[001]$, de complexes les uns au-dessus des autres (Figure IV.6 ; a). Entre ces couches, la cohésion structurale est une nouvelle fois assurée par des interactions faibles du type (H_2O coordonnée) $H \cdots Cl$. La distance entre deux couches successives, selon la direction $[001]$ de la maille, est de 7,7 Å.

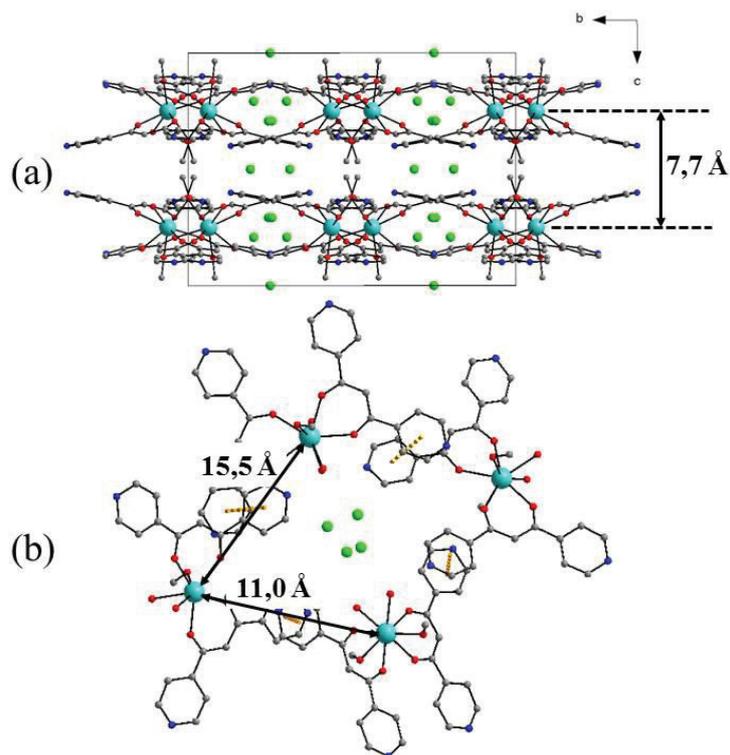


Figure IV.6 : (a) couches cationiques $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ superposées dans la direction $[001]$ de la maille ; (b) projection d'une couche cationique $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ faisant apparaître les interactions π - π (traits pointillés oranges) entre les cycles aromatiques des ligands L_N de complexes voisins.

Ces couches de complexes sont formées à partir des entités cationiques $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ dont la cohésion structurale est assurée par le biais d'interactions π - π entre les cycles aromatiques pyrimidiques de deux complexes voisins (Figure IV.6 b). Au sein de ces couches, la plus courte distance $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ est égale à 11,0 Å démontrant bien que chaque ion $\text{Dy}(\text{III})$ est isolé magnétiquement de ses voisins.

Afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée illustrant la pureté du complexe obtenu (Figure IV.4 ; Annexe).

IV.3.3. Complexe $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3]$

Le complexe $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3]$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$. Sa formule affinée est $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3(\text{MeOH})_2]$. Les conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal sont rassemblées dans le Tableau IV.1 en Annexes de ce chapitre. Les longueurs de liaison ainsi que les angles de liaison concernant cette structure sont résumés dans le Tableau IV.5 en Annexes.

Le complexe $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3]$ est une entité neutre où un ion $\text{Dy}(\text{III})$ est coordonné à trois ligands HL_N déprotonés et deux molécules de méthanol protonées. Le centre métallique se trouve donc dans un environnement $\{\text{O}_8\}$ ayant une géométrie locale d'anti-prisme carré D_{4d} légèrement distordue (Figure IV.7).

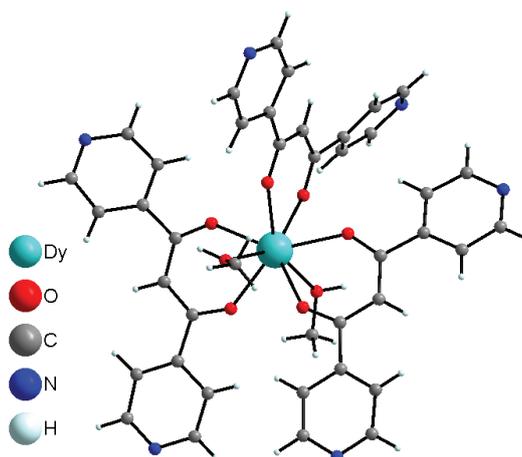


Figure IV.7 : Complexe neutre $[Dy(L_N)_3(MeOH)_2]$.

Les longueurs de liaison Dy-O(L_N) sont égales en moyenne à 2,381 Å, du même ordre de grandeur que celles observées pour le complexe précédent $[Dy(L_N)_2]$ (+ 0,041 Å) et donc plus longues que celles rencontrées pour le complexe ayant un seul ligand L_N coordonné $[Dy(L_N)_2]$ (+ 0,193 Å). Les longueurs de liaison Dy-O(MeOH) sont comparables à celles rencontrées pour les complexes précédents (+ 0,025 Å). Les angles de liaison O-Dy-O peuvent là encore être divisés en trois catégories comme dans le cas des structures précédentes présentées dans ce chapitre, tous étant comparables à ceux observés précédemment dans chaque catégorie : des angles courts (75,5° de moyenne, au nombre de 16), des angles moyens (115,0° de moyenne, au nombre de quatre) et des grands angles (142,0°, au nombre de huit).

Les complexes s'organisent les uns par rapport aux autres en plans perpendiculairement à l'axe [100] de la maille (Figure IV.8 (a)). Au sein de ces plans, la cohésion structurale est assurée par des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques pyridiniques des ligands de complexes voisins. La distance Dy...Dy la plus courte entre deux complexes voisins au sein des plans est égale à 7,8 Å.

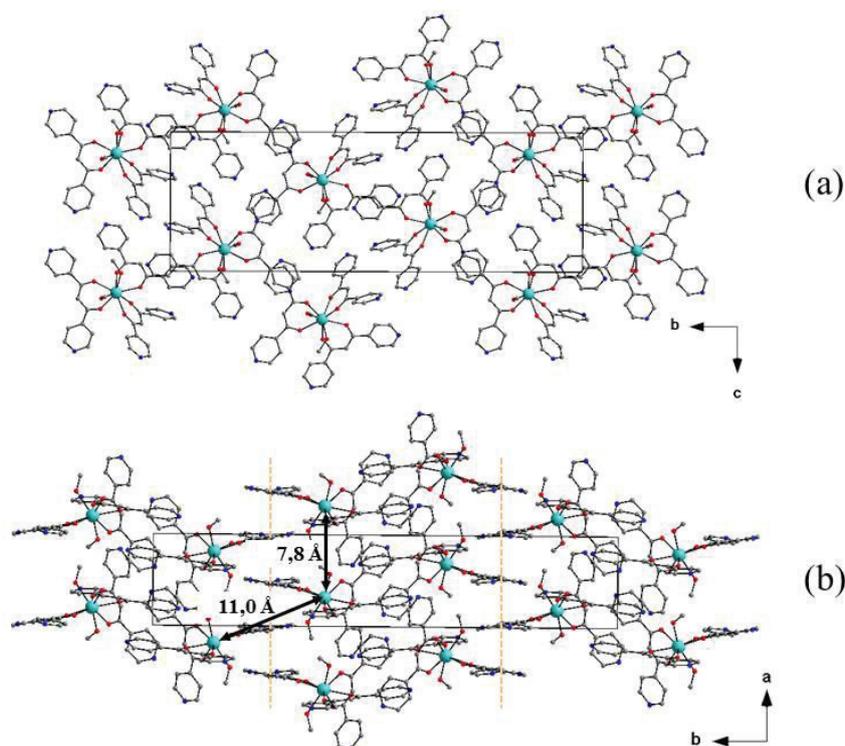


Figure IV.8 : (a) couches neutres $[Dy(L_N)_3]$ se développant dans le plan (100) de la maille dont la cohésion structurale est assurée par des interactions π - π ; (b) Empilement des couches de complexes selon la direction [010] de la maille. La cohésion entre les couches est assurée par des interactions π - π (traits pointillés oranges). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

Ces plans s'empilent parfaitement les uns au-dessus des autres dans la direction [010] de la maille (Figure IV.8 (b)). La cohésion structurale entre deux plans consécutifs est alors assurée par des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques des ligands de deux différents plans. La distance la plus courtes Dy...Dy inter-plans (11,0 Å) est plus longue que celle observée au sein des plans. Afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée illustrant la pureté du complexe obtenu (Figure IV.6 ; Annexe).

IV.3.4. Complexe $[Dy(L_N)_3]_n$

Le complexe $\{Dy(L_N)_3\}_n$ cristallise dans une maille monoclinique et sa structure a été résolue puis affinée dans le groupe d'espace $C2/c$. Les données sur les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement structural sont résumés dans le Tableau IV.1 en Annexes de ce chapitre. Les longueurs de liaison ainsi que les angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau IV.5 en Annexe. Le complexe présente une architecture polymérique 1D se développant selon la direction [001] de la maille (Figure IV.9 ; a). L'unité asymétrique est composée d'un cation Dy(III) coordiné à trois ligands déprotonés HL_N et une molécule de méthanol. L'ion lanthanide est donc localisé dans une sphère de coordination $\{O_7N\}$ de géométrie locale D_{2d} représentant un dodécaèdre triangulaire légèrement distordu. Les sept atomes d'oxygène appartiennent aux trois ligands L_N et à la molécule de méthanol.

L'atome d'azote quant à lui provient d'un cycle pyridine d'un ligand d'une unité voisine connectant ainsi les ions lanthanide entre eux pour former la chaîne. Au sein de cette dernière, la distance Dy...Dy la plus courte est égale à 9,8 Å (Figure IV.9 ; b).

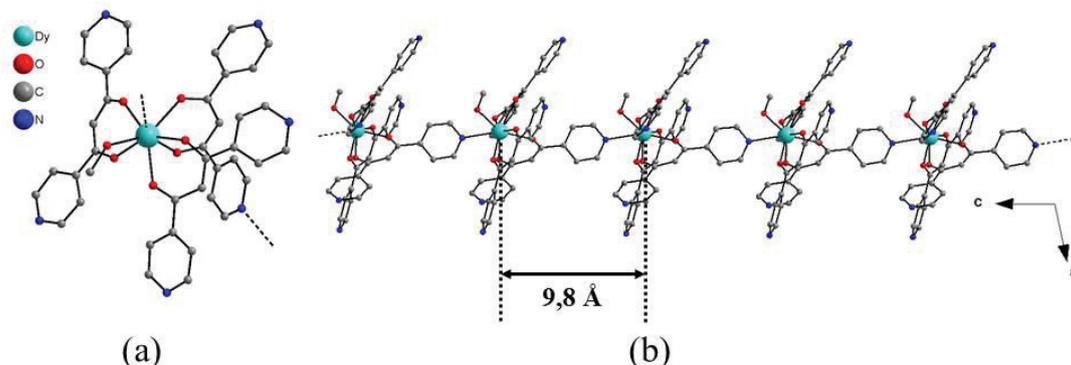


Figure IV.9 : (a) unité moléculaire du complexe polymérique $\{Dy(L_N)_3(MeOH)\}_n$; (b) polymère 1D se développant selon l'axe [001] de la maille. Pour plus de clarté, les molécules d'eau co-cristallisant mais non coordonnées ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis.

Les longueurs de liaison Dy-O(L_N) (2,341 Å en moyenne) sont comparables à celles observées pour les complexes précédents. La longueur de liaison Dy-O(MeOH) est plus longue (2,446 Å) mais proche de celles identiques observées précédemment. Enfin, comme attendu, la longueur de liaison Dy-N(L_N) est plus longue (2,602 Å) que ces homologues Dy-O(L_N). Une fois de plus les angles de liaison O-Dy-O peuvent être divisés en trois catégories : dans angles courts (74,2° de moyenne, au nombre de quatorze), des angles moyens (112,2° de moyenne, au nombre de huit) et de grands angles (144,8° de moyenne, au nombre de huit). Les valeurs sont proches à celles observés pour les mêmes angles dans les complexes précédents. Néanmoins, leur nombre pour chaque catégorie diffère en comparaison (moins d'angles courts et grands, plus d'angles moyens).

Les chaînes de complexes s'empilent parfaitement les unes au-dessus des autres pour former des plans perpendiculairement à la direction [100] de la maille (Figures IV.10 a et b). Au sein de ces plans, la cohésion structurale est assurée par les liaisons hydrogène entre les atomes d'azote des cycles pyridines des ligands et les molécules d'eau non coordonnées. Au sein de ces plans, la distance Dy...Dy la plus courte est égale à 8,9 Å, plus courte que la distance Dy...Dy intra-chaîne. Entre ces plans, la cohésion structurale est assurée par des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques des ligands de complexes voisins (Figure IV.10 ; a). Dans ce cas, la distance Dy...Dy la plus courte est égale à 10,0 Å.

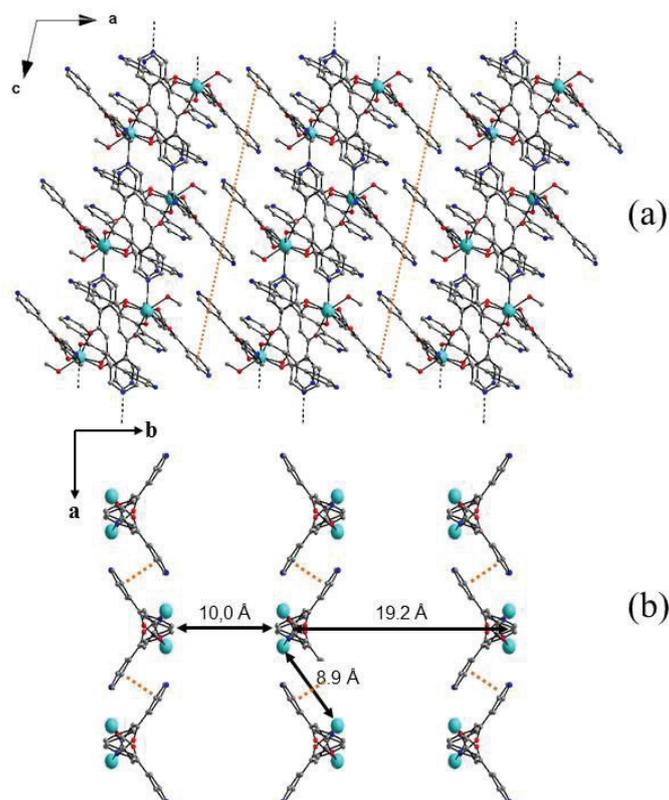


Figure IV.10 : (a) projection dans le plan (101) de l'empilement cristallin du complexe polymérique $\{Dy(L_N)_3(MeOH)\}_n$ mettant en évidence les interactions π - π (traits pointillés oranges) entre chaînes assurant la cohésion structurale selon la direction [100]. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis ; (b) projection dans le plan (110) de l'empilement cristallin simplifié du polymère 1D $\{Dy(L_N)_3(MeOH)\}_n$ mettant en évidence les interactions π - π et les distances inter-chaînes. Pour plus de clarté, certains ligands n'ont pas été représentés ainsi que tous les atomes d'hydrogène.

Afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée illustrant la pureté du complexe obtenu (Figure IV.8. Annexe).

IV.4. Caractérisations magnétiques

Nous allons dans ce paragraphe étudier les propriétés magnétiques des quatre composés décrits précédemment.

➤ Mesures statiques

Les mesures χT vs T de **1**, **2**, **3** et **4** sont présentées en Figure IV.11. Dans les trois cas, est observée une décroissance du produit χT quand la température T diminue. Les valeurs du χT à 300 K et à 2 K sont rassemblées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les valeurs du produit χT des complexes **1-4** à 300 K et à 2 K en $cm^3 K mol^{-1}$

Complexe	χT à 2 K	χT à 300 K
1	11,77	14,07
2	10,92	13,95
3	10,91	14,03
4	12,03	13,87

Les valeurs mesurées à 300 K sont en accord avec celle attendue pour un ion Dy(III) magnétiquement indépendant ($14,17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, $M = f(H)$, des composés a été mesurée à 2 K (Figure IV.11 ; en encart). Les courbes montrent un comportement très similaire pour tous les complexes : augmentation des valeurs de M avec le champ H pour atteindre une saturation aux alentours de 2 T. Les valeurs correspondantes sont $5,28 \mu_B$ pour **1** et $5,08 \mu_B$ pour **2** ; $5,08 \mu_B$ concernant le complexe **3** et enfin $5,09 \mu_B$ pour **4**. Ces valeurs apparaissent très basses comparées à celles attendues dans le modèle de l'ion libre (saturation à $10 \mu_B$).⁴ De telles faibles valeurs de saturation sont souvent le signe de la présence d'une importante anisotropie au sein du complexe.⁵ Ceci suggère donc que les composés **1-4** pourraient se comporter comme des molécules-aimants. Pour étudier plus en détails le comportement magnétique de chacun de ces complexes, ces derniers ont été modélisés à l'aide de calculs *ab initio* en collaboration avec Boris Le Guennic et Vincent Montigaud de l'Université de Rennes 1 (Figure IV.11, courbes rouges).

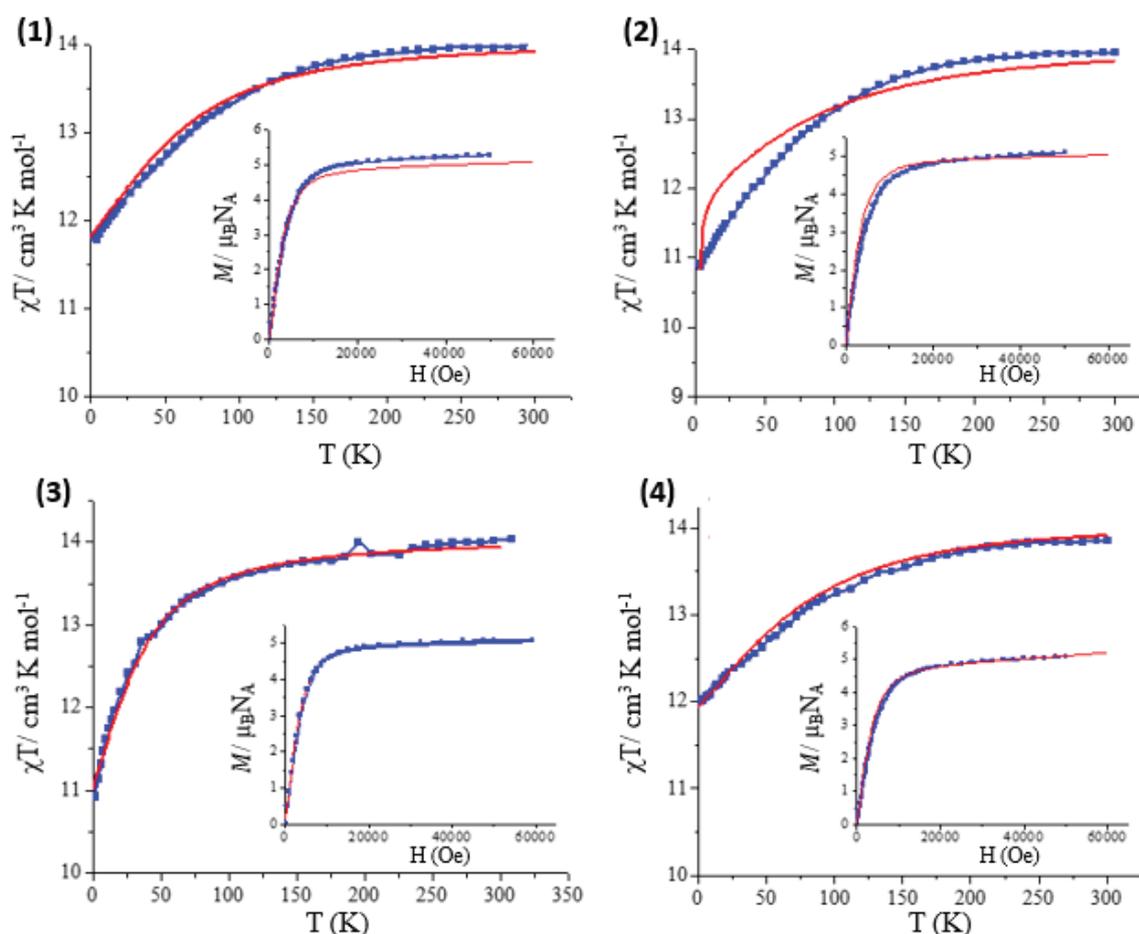


Figure IV.11. Mesures des valeurs du χT v T pour les complexes **1-4** ; en encart les courbes d'aimantation correspondantes à 2 K ; Les courbes en bleu représentent les valeurs expérimentales et en rouges la modélisation par les calculs *ab initio*.

Les calculs sont en très bon accord avec les courbes expérimentales des composés **1**, **3** et **4**. En ce qui concerne ce dernier (complexe **4**), le modèle structural utilisé pour reproduire les mesures magnétiques est la sous-unité moléculaire $\{\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3(\text{MeOH})\}_n$ (Figure IV.9 ; (a)). Ceci indique qu'en effet, bien que cristallographiquement parlant, le composé **4** soit bien un complexe polymétallique sous forme de chaîne, son comportement magnétique est celui d'un ensemble de complexes mononucléaires qui n'interagissent pas entre eux. Dans le cas du complexe **2**, à basse température, les valeurs expérimentales ne sont pas bien reproduites par le calcul. La déviation peut être due à une mauvaise représentation de l'environnement cristallin du complexe. Des calculs plus approfondis sont en cours pour améliorer la modélisation. Il est donc délicat de conclure quant aux résultats de la modélisation du complexe **2**. Cependant, la reproduction des courbes expérimentales pour les autres complexes est très satisfaisante et nous autorise à discuter plus en avant les résultats issus du calcul. Tout particulièrement, il est possible par le calcul de retrouver l'éclatement énergétique du terme fondamental ${}^6H_{15/2}$ (Tableau IV.2), les valeurs propres du tenseur de Landé associé à chaque micro-états de ce dernier, ainsi que les contribution des états M_J (Tableau IV.3) propres à leurs fonctions d'onde.

Tableau IV.2: énergies des niveaux Stark du multiplet fondamental ${}^6H_{15/2}$ déduites par le calcul en cm^{-1}

Complexes	1	2	3	4
	0,00	0,00	0,00	0,00
	98,38	192,42	42,31	200,94
	137,38	283,92	97,99	312,77
Energies	178,09	360,41	159,50	367,26
(cm^{-1})	228,01	444,89	237,42	454,69
	267,3	511,15	332,84	578,87
	297,87	554,15	452,12	694,05
	503,61	722,08	597,87	841,56

Tableau IV.3: la composition de la fonction d'onde de l'état fondamental en termes d'états propres $|M_J\rangle$ pour les complexes **1-4**.

Complexes	tenseur g			composition de la fonction d'onde	
	g_x	g_y	g_z		
1	0,001	0,02	19,33	0,91	$ \pm 15/2\rangle + 0,08 \pm 11/2\rangle$
2	0,004	0,02	19,23	0,81	$ \pm 15/2\rangle + 0,09 \pm 11/2\rangle$
3	0,32	1,01	18,34	0,79	$ \pm 15/2\rangle + 0,16 \pm 11/2\rangle$
4	0,01	0,02	19,59	0,95	$ \pm 15/2\rangle + 0,05 \pm 11/2\rangle$

Ce qui est à retenir de ces données est que les fonctions d'onde calculées pour l'état fondamental sont relativement mélangées. La contribution principale est toujours associée à l'état $M_J = \pm 15/2$ mais il existe systématiquement une faible contribution de l'état $M_J = \pm 11/2$ ce qui peut être susceptible d'accélérer la relaxation (Voir chapitre I). D'un autre côté, le tenseur g révèle que l'anisotropie est uniaxiale ($g_x \approx g_y \approx 0 < g_z$, voir chapitre I), suggérant que les composés **1-4** pourraient être de bonnes

molécules-aimants. Si les complexes présentent effectivement une relaxation lente d'aimantation et dans le cas où cette dernière se fait purement par une activation thermique, la barrière d'énergie expérimentale devrait correspondre à un écart d'énergie entre l'état fondamental et un des niveaux excités du multiplet ${}^6H_{15/2}$ de l'ion Dysprosium(III) (Tableau IV.2).

➤ Mesures dynamiques

Les susceptibilités en phase χ' et hors phase χ'' des composés **1-4** ont été mesurés en fonction de la température à différentes fréquences. Tous les composés présentent un signal χ'' sous champ nul, ce qui confirme le comportement de molécule-aimant pour toute la série. En revanche, les systèmes relaxent trop rapidement à cette valeur de champ et donc le temps caractéristique τ des systèmes ne peut pas être suivi en température. Cette relaxation rapide en champ nul est généralement induite par des effets tunnels quantiques de l'aimantation, caractéristiques des molécules-aimants ce qui tend à confirmer l'indication donnée par les composantes de la fonction d'onde déduites par le calcul. Pour bien visualiser le phénomène de relaxation lente, un champ de 1 500 Oe a été appliqué lors des mesures magnétiques dynamiques pour tous les complexes. Les Figures et l'analyse des courbes *ac* des composés **1-4** à zéro et à 1 500 Oe sont présentées ci-dessous.

- **Complexe 1** : $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_1(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A champ nul, est observé un léger décrochage des valeurs de χ'' entre 5 et 6 K (Figure IV.12 ; en haut), c'est qui peut être une indication de l'apparition d'un autre phénomène de relaxation dans ce domaine de température. L'application d'un champ statique de 1 500 Oe permet d'observer des maximums pour les courbes du signal hors phase (Figure IV.12 ; en bas). Cependant à basse température (2-3 K) les valeurs de χ'' ne tendent pas vers zéro et semblent plutôt saturer à des valeurs positives. Habituellement ceci est associé à l'effet tunnel rémanent.⁶

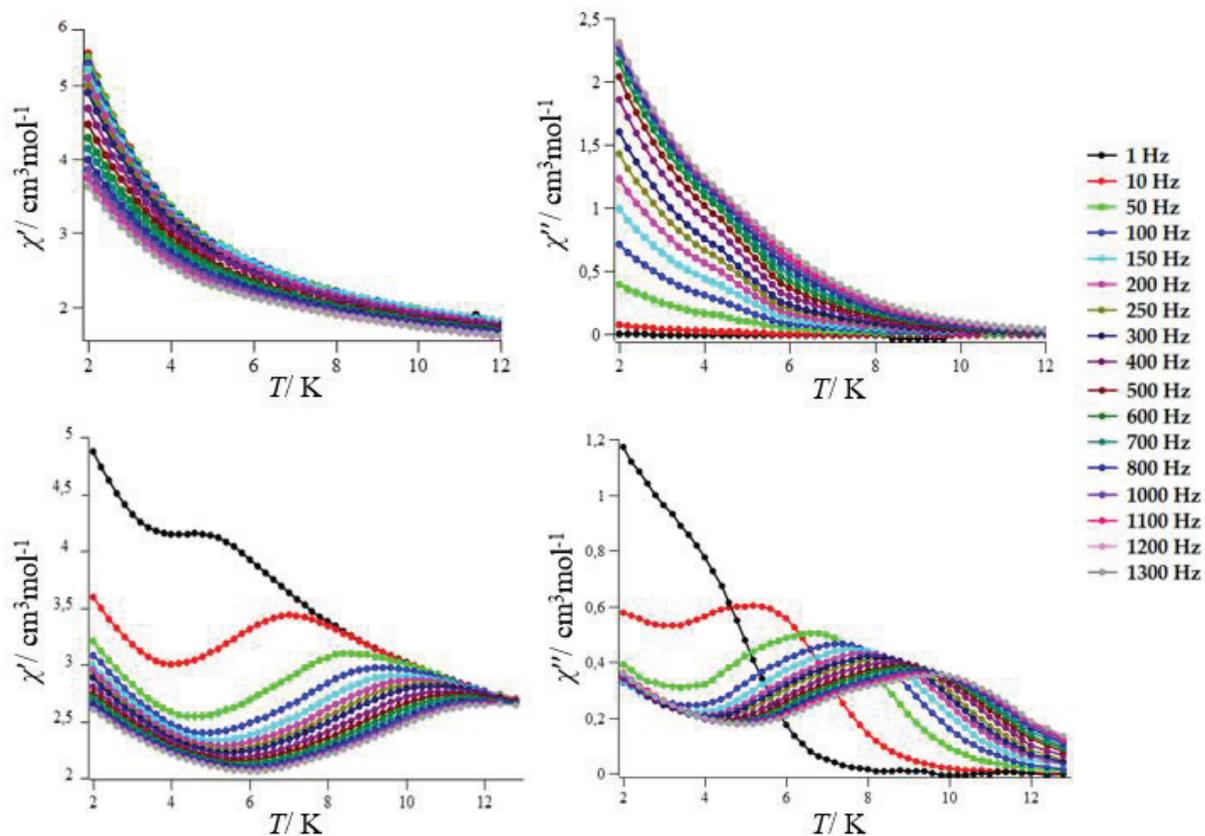


Figure IV.12 : Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 0 Oe (en haut) à différentes fréquences ; Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 1500 Oe (en bas) pour le complexe **1**.

A partir du maximum de χ'' en fonction de la température, le temps caractéristique τ du système est estimé grâce à la relation ($\tau = 1/2\pi \nu \max$). La Figure IV.13 représente le logarithme du temps de relaxation τ en fonction de $1/T$. Les données expérimentales décrivent alors une droite, en accord avec une loi d'Arrhenius $\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$. Le paramétrage des données expérimentales donne une barrière d'énergie de 76,5 K ($53,8 \text{ cm}^{-1}$) et $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $R^2 = 0,992$.

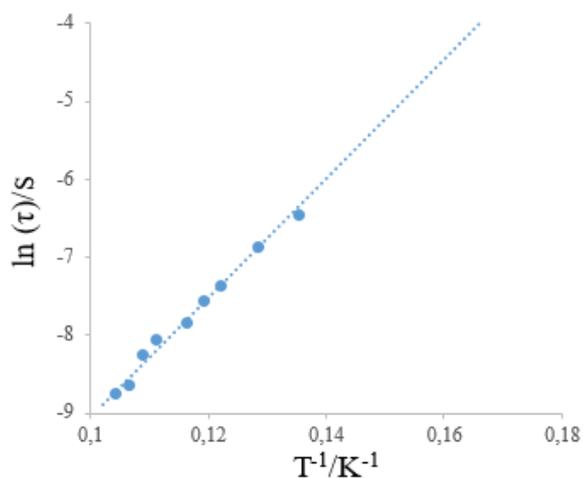


Figure IV.13 : Représentation du temps de relaxation $\ln \tau$ en fonction de $1/T$ à 1 500 Oe du complexe **1** ; le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius

- **Complexe 2** : $[\text{Dy}(\text{L}_N)_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Le signal hors phase du composé **2** à champ nul ne présente pas de maximum (Figure IV.14; en haut). L'application d'un champ de 1 500 Oe a en revanche permis d'observer ce dernier en fonction de la température et à différentes fréquences. Comme le composé précédent, le complexe **2** présente un effet tunnel rémanent à basses températures (Figure IV.14; en bas).

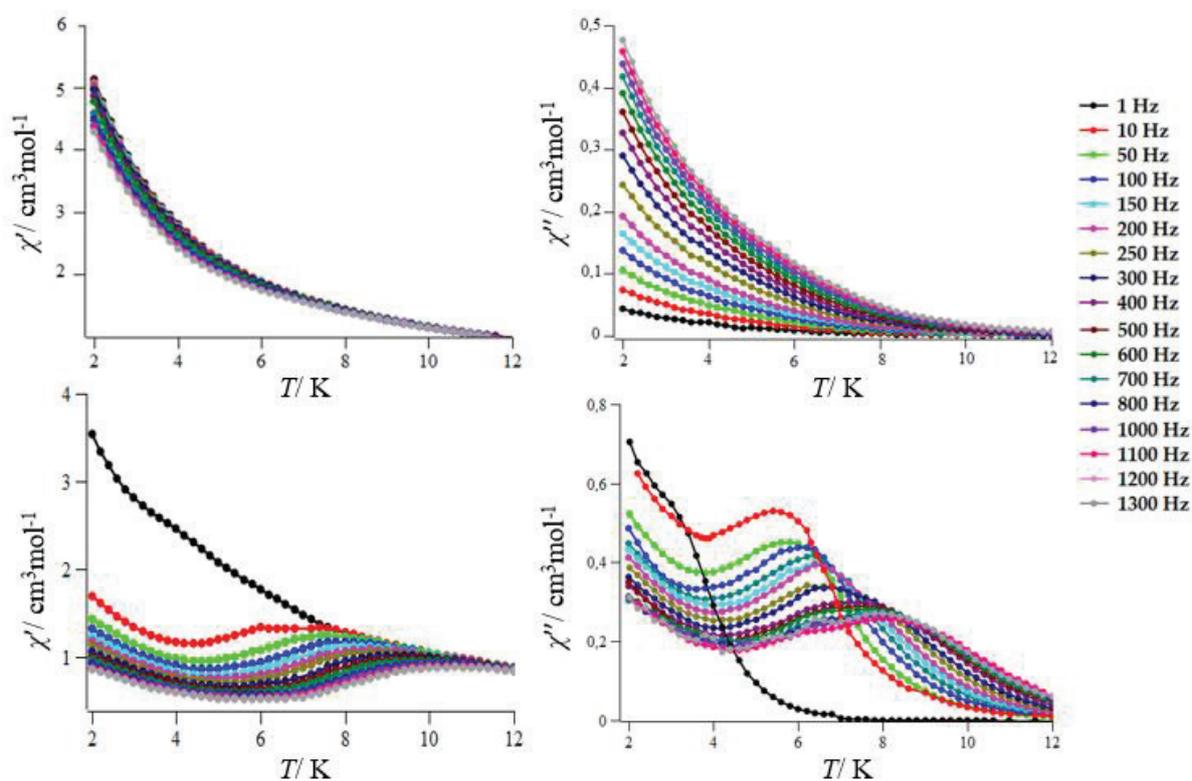


Figure IV.14 : Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 0 Oe (en haut) à différentes fréquences ; Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 1500 Oe (en bas) pour le complexe **2**.

A partir de ces données expérimentales, il est possible de déduire le temps de relaxation du composé à 1 500 Oe selon l'équation $\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{A_E}{k_B T}\right)$. Les valeurs décrivant une droite (Figure IV.15) et les données peuvent être simulées avec une loi d'Arrhenius permettant d'accéder à une barrière d'énergie de valeur de 55,0 K ($38,2 \text{ cm}^{-1}$) et $\tau_0 = 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $R^2 = 0,986$.

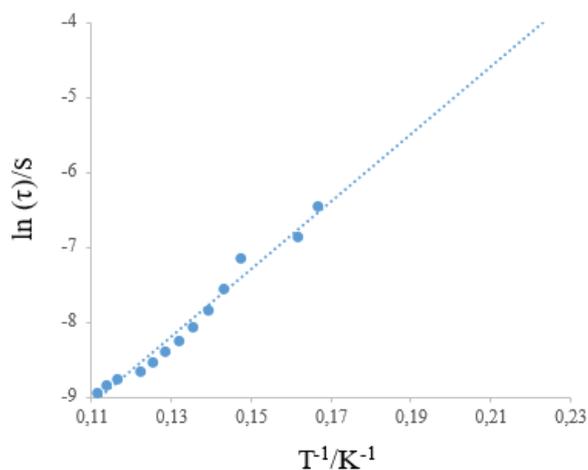


Figure IV.15 : Représentation du temps de relaxation $\ln \tau$ en fonction de $1/T$ à 1 500 Oe pour le complexe **2**; le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius

- **Complexe 3** : $[\text{Dy}(\text{L}_N)_3(\text{MeOH})_2]$

Le comportement à champ nul et sous l'action d'un champ externe du composé **3** est semblable aux deux complexes précédents (Figure VI.16)

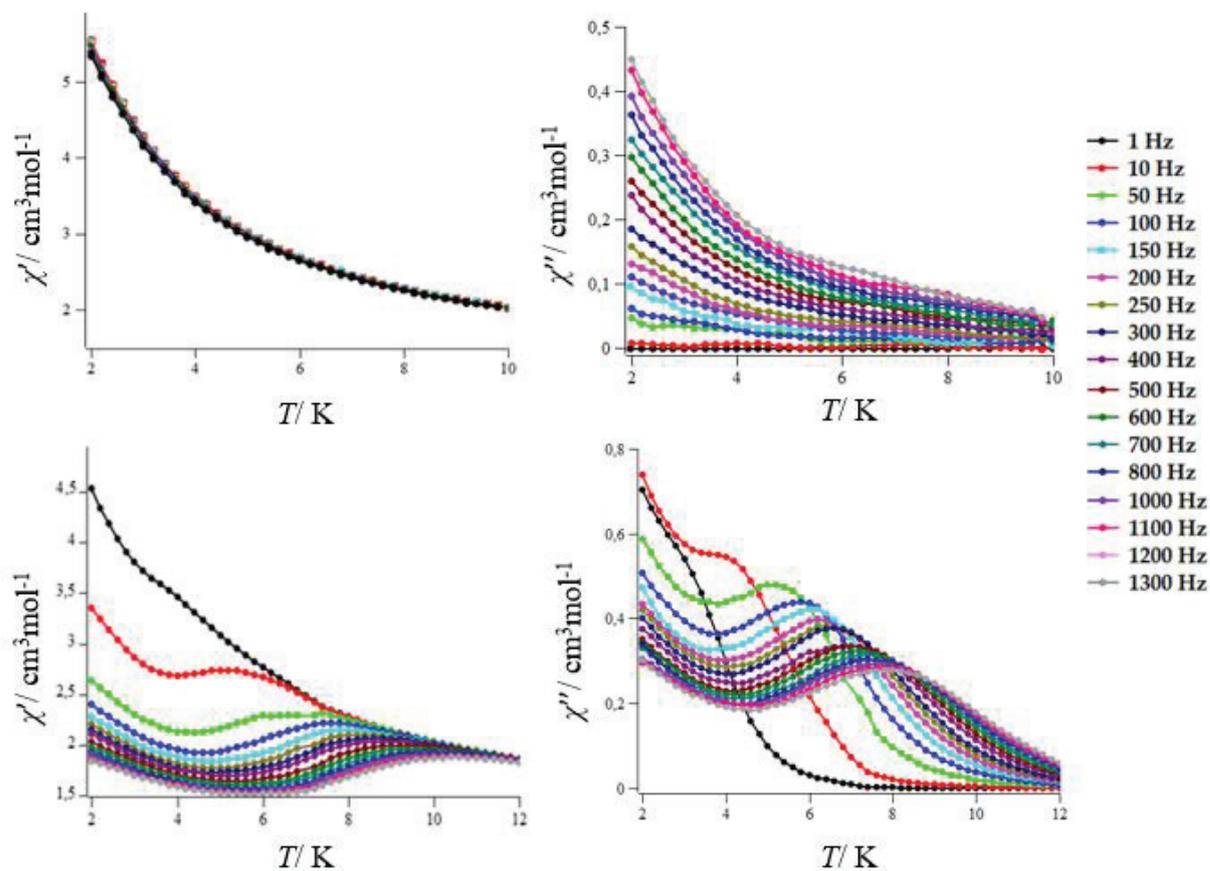


Figure IV.16 : Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 0 Oe (en haut) à différentes fréquences ; Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 1500 Oe (en bas) pour le complexe **3**.

La Figure IV.17 représente le temps de relaxation $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$. Les données expérimentales décrivent une droite pouvant être simulée avec une loi d'Arrhenius. Le paramétrage des données expérimentales donne une barrière d'énergie de 44,8 K (31,1 cm^{-1}) et $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-7}$ s, $R^2 = 0,991$.

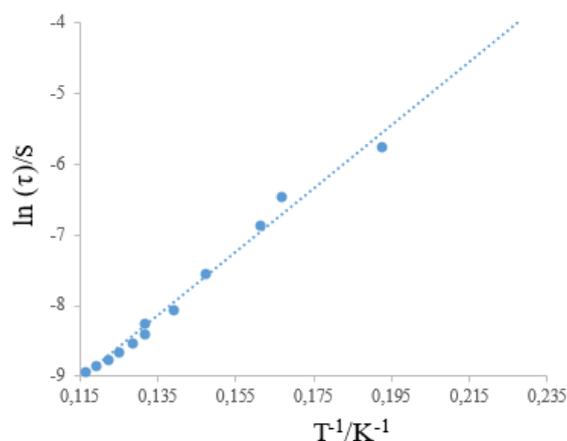


Figure IV.17 : Représentation du temps de relaxation $\ln \tau$ en fonction de $1/T$ à 1500 Oe pour le complexe **3**; le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius.

- Complexe $\{Dy(L_N)_3(MeOH)\}_n$

La différence de comportement du composé **4** par rapport à ceux décrits précédemment se situe dans le domaine des basses températures pour les courbes de χ'' en fonction de la température et sous champ (Figure IV.18). En effet, dans ce cas, les valeurs de χ'' tendent vers zéro. Ainsi pour le complexe polymérique le champ de 1 500 Oe suffit pour éliminer complètement l'effet tunnel contrairement aux complexes **1-3**. L'effet tunnel est donc moins important dans le cas de ce dernier complexe.

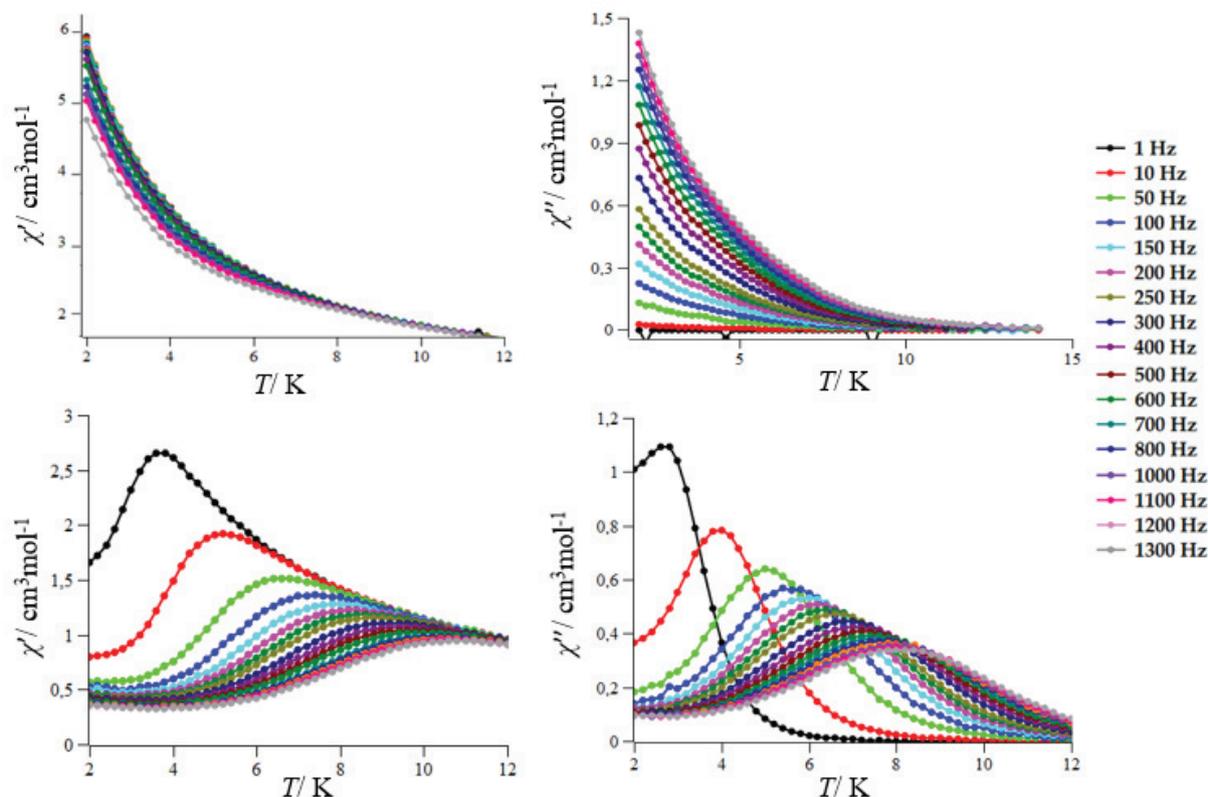


Figure IV.18 : Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 0 Oe (en haut) à différentes fréquences ; Dépendance de χ' et χ'' en fonction de la température à 1500 Oe (en bas) pour le complexe **4**.

La barrière d'énergie a été estimée de 40,8 K ($28,4 \text{ cm}^{-1}$) et $\tau_0 = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $R^2 = 0,987$. Par le tracé de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$, les données décrivent une droite qui a été simulée avec une loi d'Arrhenius (Figure IV.19).

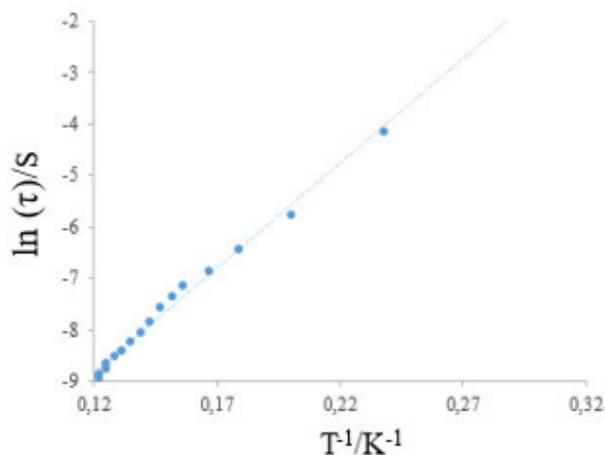


Figure IV.19 : Représentation du temps de relaxation $\ln \tau$ en fonction de $1/T$ à 1500 Oe pour le complexe **4**; le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius

Les courbes des mesures *ac* des complexes **1-4** sont très similaires. En effet, tous les complexes présentent un effet tunnel important à champ nul et l'allure des courbes mesurées avec un champ de 1 500 Oe sont très proches, particulièrement dans le cas des complexes mononucléaires **1-3**. Les barrières d'énergie pour les composés formés ont toutes été extraites des droites $\ln(\tau) = f(1/T)$ simulées par la loi d'Arrhenius. Cependant, sauf pour le complexe **3** (donnée paramétrée 31 cm^{-1} ; donnée calculée 42 cm^{-1}) les valeurs de ces dernières sont très éloignées de ce que prédisent les calculs *ab initio* pour une activation thermique. Il est possible alors que le chemin de relaxation soit plus compliqué qu'une simple activation thermique. Pour mettre en évidence la déviation de ce modèle, l'étude des courbes dites Cole-Cole ($\chi'' = f(\chi')$ à température constante) peut apporter un éclairage intéressant.

Dans ce cadre, des courbes « Cole-Cole » normalisées (χ''/χ_T) en fonction de (χ'/χ_T) (le χ_T correspond à la susceptibilité des mesures *dc* calculée à différentes températures ont été tracés pour les complexes **1-4** (Figures IV.20 et 21). Pour ceux présentant un effet tunnel rémanent à basses températures (composés **1-3**), les valeurs à ces températures-là n'ont pas été prises en compte.

Pour les complexes **1** et **2** la simulation des données par le model de Debye généralisé^{7,8} donne lieu à des demi-cercles de différents aspects (Figure IV.20). Les valeurs du paramètre α varie de 0,12 (4 K) à 0,91 (10 K) pour les deux complexes. Cette variation importante de la valeur du paramètre α en fonction de la température peut être distinguée à l'allure des demi-cercles (demi-cercles plus larges recouvrant partiellement les demi-cercles à $T < 5$ K).

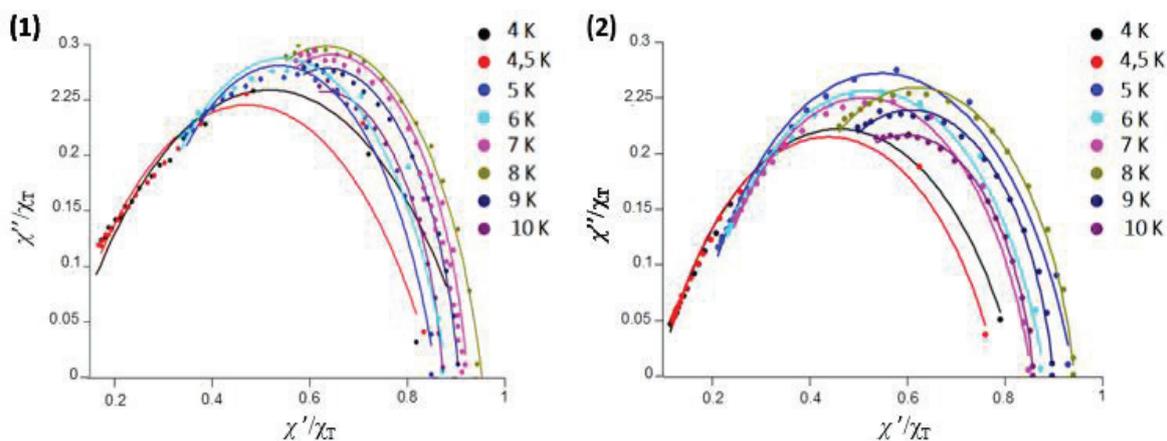


Figure IV.20 : Diagramme des Cole-Cole plot pour **1** et **2** ; les lignes pleines sont le meilleur fit des données expérimentales

En ce qui concerne les complexes **3** et **4**, le même processus se répète ici ; pour le composé **3** α varie entre 0,23 et 0,82 de 4 K à 10 K et puis dans le composé **4** de 0,13 à 0,87 entre 3 K et 10 K (Figure VI.21).

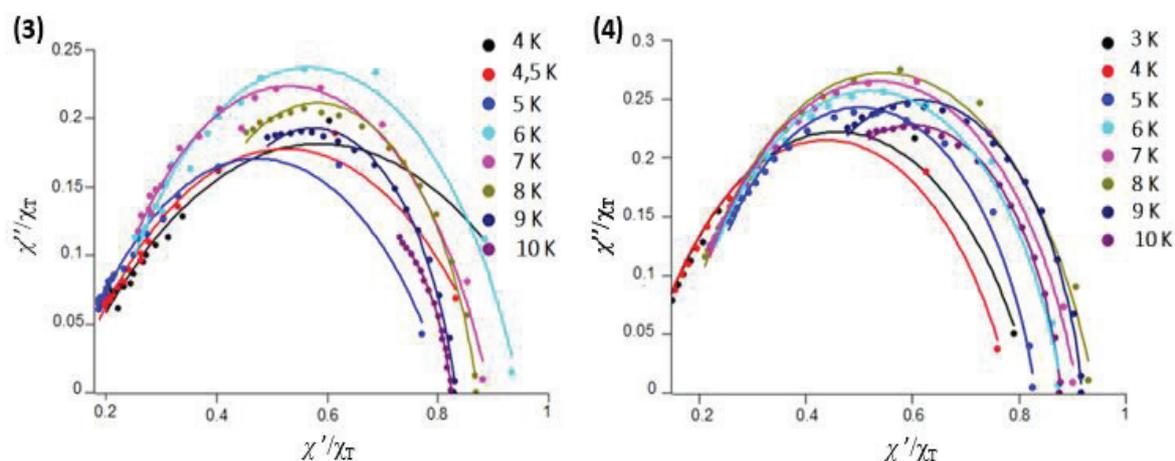


Figure IV.21 : Diagramme des Cole-Cole plot pour **3** et **4** ; les lignes pleines joignent les points est le meilleur fit des données expérimentales

Il en résulte des courbes « Cole-Cole » qu'une distribution modérée du temps de relaxation a lieu à basses températures. En revanche, à plus haute température, les valeurs du paramètre α indiquent une plus large distribution du temps de relaxation.^{9,10} Cette constatation est en accord avec l'allure des courbes ac présentées précédemment. En effet, pour tous les complexes, à partir de 6 K, les courbures du signal hors phase sont assez tordues et larges, ne ressemblant pas aux gaussiennes habituellement observés dans la littérature.^{3,11} De même, dans le cas de ces exemples assez complexes, les propriétés de luminescence peuvent apporter beaucoup d'informations sur la nature de l'état fondamental et sur les niveaux responsables de ces propriétés magnétiques. Malheureusement pour ces quatre composés, le ligand HL_N , n'est pas une très bonne antenne pour l'ion Dy(III). S'ajoute à cela les molécules d'eau et

de méthanol coordinées qui sont présentes en grand nombre dans la structure offrant des chemins de désactivation non radiatifs ce qui rend les mesures de luminescence non exploitables.

Néanmoins, grâce aux données issues de l'analyse des courbes « Cole-Cole », il est important de retenir que les barrières d'énergie calculées par simulation des données à l'aide de la loi d'Arrhenius sont des barrières d'énergie *apparentes*. Elles reflètent l'ensemble des processus de relaxation présents au sein du complexe et ne correspondent pas à l'énergie d'une activation thermique. Il n'est donc pas correct de comparer l'efficacité des quatre molécules-aimants en se basant uniquement sur ces valeurs. Il est dès lors plus judicieux de comparer, à une fréquence fixe, la température associée au maximum de χ'' (Figure IV.22)

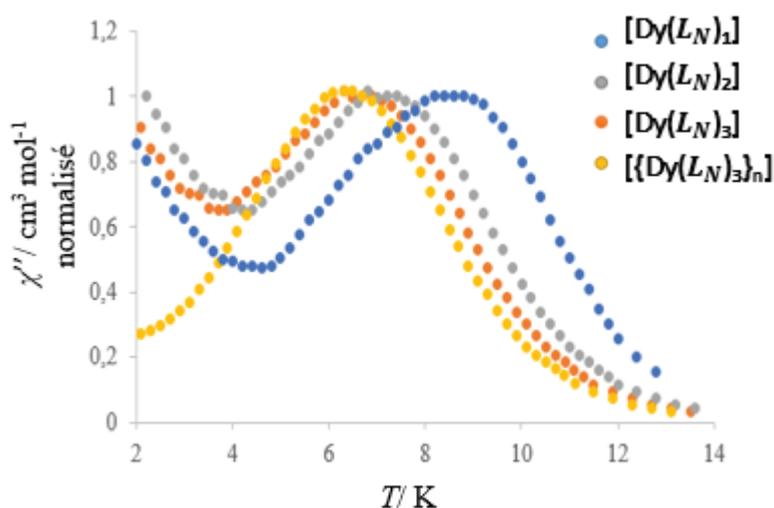


Figure IV.22 : représentation du signal hors phase normalisé à 700 Hz pour les complexes 1-4 à 1500 Oe

Le maximum qui se positionne à plus haute température correspondra alors au complexe qui relaxera le plus lentement. Ainsi, comparé aux entités nucléaires 2-4, le complexe 1 peut être considéré comme la meilleure des quatre molécules-aimants. Il est alors possible de déduire que plus le nombre de ligands HL_N augmente autour de l'ion lanthanide, plus la relaxation de l'aimantation est accélérée. Ces différences de relaxation peuvent, entre autres, généralement trouver leurs origines dans la géométrie locale que présente l'ion lanthanide. Néanmoins, dans les quatre cas présentés ici, composés 1 et 3 présentent une géométrie locale anti-prisme à base carré très distordue D_{4d} et les complexes 2 et 4 une géométrie de type dodécaèdre triangulaire D_{2d} distordue aussi, ce qui rend la comparaison et l'étude difficiles. En revanche, il est intéressant de considérer la distribution des charges au tour de l'axe d'anisotropie. Les axes d'anisotropies magnétiques calculés sont représentés dans la Figure IV.23.

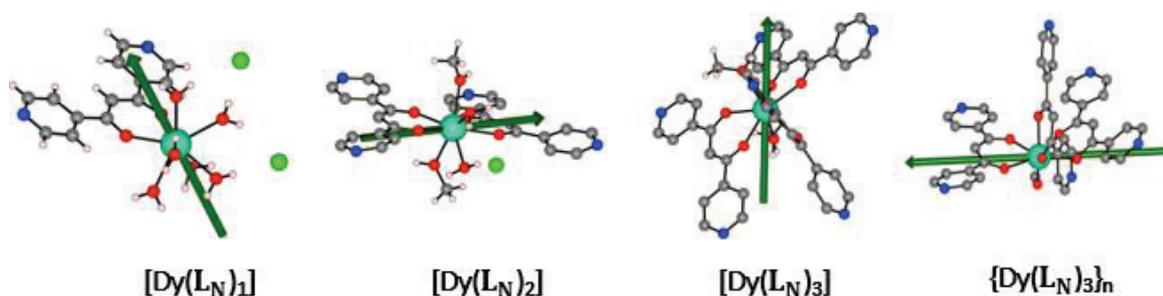


Figure IV.23 : Représentation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique calculé pour les complexes 1-4.

Cette distribution des charges des molécules coordonnés pourrait avoir un fort effet sur les propriétés magnétiques des complexes Dy(III) puisque ce facteur devrait affecter la forme du potentiel électrostatique qui interagira avec les électrons f de l'ion Dy(III).¹⁴⁻¹⁵ Dans l'espoir d'élucider la corrélation existante entre les propriétés magnétiques, la structure cristalline et les distributions de charges, une étude du potentiel électrostatique est en cours. Cette dernière nous permettra d'analyser comment la densité électronique des centres Dy(III) peut être agencée pour réduire la répulsion des électrons.

Il convient de rappeler que les propriétés magnétiques sont extrêmement sensibles aux petits changements dans la structure cristalline des complexes comme l'illustre l'étude expérimentale et théorique faite sur le complexe $[\text{Na}\{\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il a été mis en évidence la forte influence des rotations des atomes d'hydrogènes des molécules d'eau sur les propriétés de l'anisotropie magnétique.¹⁶ Ça pourrait être le cas pour nos exemples aussi.

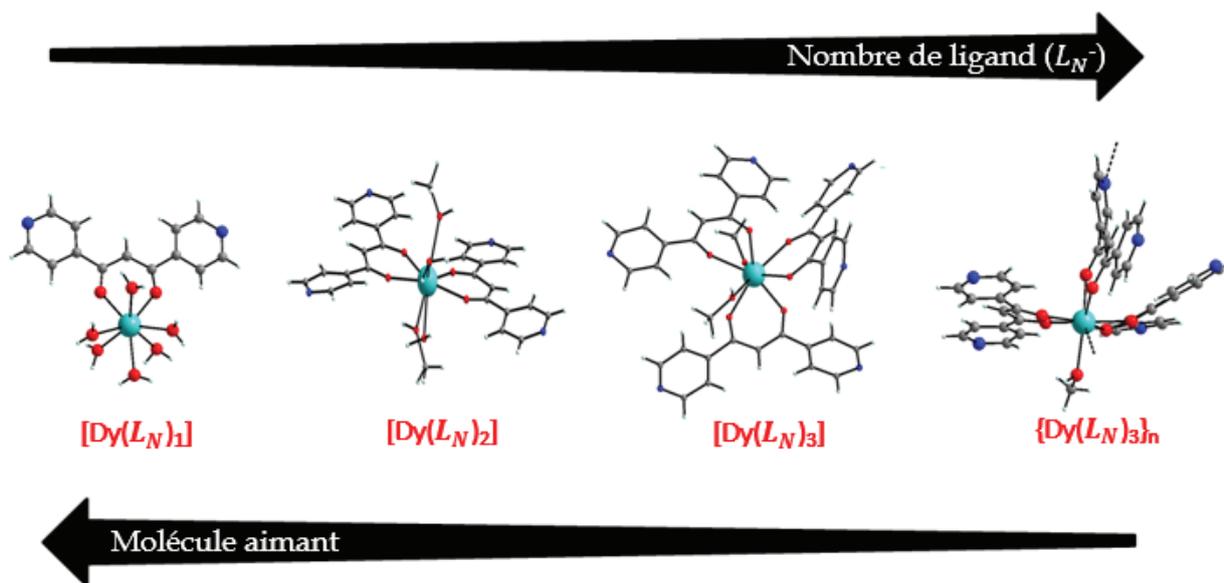
IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre IV, nous avons présenté la synthèse, les études structurales et magnétiques de quatre nouveaux composés. Nous avons souhaité mettre en avant l'influence de l'environnement de l'ion métallique sur les propriétés magnétiques du complexe formé et plus précisément l'influence que peut avoir le nombre de ligands autour du centre lanthanide. Dans un cadre similaire, il existe dans la littérature des études réalisées ayant le même but.¹⁷ Ces dernières ont été souvent exploitées sur des complexes en modulant la nature du ligand autour de l'ion métallique. Pour la plupart,^{18,19} les complexes sont formés en utilisant des conditions de synthèse différentes pour chaque complexe (contrairement à notre étude). Ces différentes investigations ont mis en évidence que la nature du ligand peut grandement influencer les propriétés magnétiques.²⁰ Dans notre étude, il a été possible en contrôlant le temps de la réaction et de l'agitation ainsi que la température et la pression du milieu réactionnel de former de façon maîtrisée une série de complexes mononucléaires sans modifier la nature du ligand mais uniquement en variant le nombre de ce dernier au tour de l'ion $4f$. Les édifices moléculaires ainsi formés sont en l'occurrence de différentes symétries (D_{4d} ou D_{2d} distordus) et présentent un comportement de molécule-aimant assez similaire. La relaxation de l'aimantation du composé

présentant un seul ligand (L_N^-) s'avère la plus lente du groupe et plus le nombre de ligands (L_N^-) augmente dans la série, plus cette relaxation est accélérée (Figure IV.24).

La raison de cette accélération de la relaxation reste obscure à l'heure actuelle. A priori, la symétrie n'est pas à invoquer, puisque le composé **3** possède un environnement proche en symétrie de **1**, et relaxe cependant plus vite. En revanche, l'environnement électrostatique pourrait bien être un paramètre clé : en changeant le nombre des ligands, le champ de ligand ressenti par l'ion Dy(III) change, et donc a priori les propriétés magnétiques. Pour répondre à cette interrogation, une étude du potentiel électrostatique par des calculs *ab initio* est en cours. Parallèlement, le processus de relaxation de l'aimantation dans ces quatre complexes semble être plus complexe qu'une simple activation thermique puisque l'analyse des mesures *ac* met en évidence la présence de différents mécanismes (direct, l'effet tunnel quantique, ou bien Raman (passage par des états virtuels), éventuellement un mélange de ces processus).^{21,22} Pour pouvoir conclure quant à ce questionnement des processus, il faudrait parvenir à contrôler plus de paramètres que simplement l'environnement.

Lors de l'étude du chapitre précédent, nous avons mis en lumière qu'un complexe mononucléaire à base d'ions lanthanide est potentiellement plus intéressant quant à ses propriétés magnétiques que des complexes à haute nucléarité. Sur cette base, dans ce chapitre, en fixant la nucléarité à un centre métallique cationique, il semblerait que ce soit le complexe le plus simple avec un seul ligand coordonné qui montre la relaxation d'aimantation la plus lente. Il est constaté par ces études qu'il est indéniable que pour maximiser les propriétés magnétiques, différents paramètres se doivent d'être contrôlés tels que : la nucléarité du complexe (chapitre précédent), la géométrie locale (ce chapitre), la nature du ligand (littérature), la distribution des charges (étude en cours). Néanmoins, il en ressort que la conception d'entités moléculaires les plus simples possibles permet un meilleur contrôle de ces paramètres dont dépendent les propriétés magnétiques, objet de nombreuses recherches de la communauté du magnétisme moléculaire ces dix dernières années.²³



Figures IV.24 : Illustration des différents complexes étudiés et la variation de leur propriété magnétique.

IV.6. Partie expérimentale

IV.6.1. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés tels que fournis par le fournisseur sans davantage de purification. Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire

IV.6.1.2. $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_1(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Une solution de 0,5 mmol du ligand HL_N (0,113 g, 1 équivalent) et 0,5 mmol de triméthylamine (0,13 mL, 1 équivalent) est laissée sous agitation pendant 5 min. Est par la suite additionnée goutte à goutte pendant 10 min sous agitation à une solution contenant 0,5 mmol de $\text{Dy}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,186 g, 1 équivalent) dans 10 mL méthanol. Le mélange est ensuite laissé sous l'agitation pendant 6h. Après 4 jours d'évaporation lente du solvant, cristaux sous forme de tiges de couleur jaune se sont formés (Rendement 52%).

IV.6.1.2. $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Dans un ballon de 25 mL contenant 0,5 mmol de $\text{Dy}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,186 g, 1 équivalent) et 1 mmol de HL_N (0,226 g, 2 équivalents) dans 15 mL de méthanol est ajouté sous agitation magnétique 1,5 mmol de triéthylamine (0,26 mL, 3 équivalents). Le mélange est alors placé sous reflux. Après 3h, un précipité orange clair est formé. Ce dernier est filtré et lavé abondamment avec du méthanol puis solubilisé dans 10 mL de dichlorométhane. Après évaporation lente du solvant, des cristaux jaunâtres ont été isolés (Rendement (48%).

IV.6.1.3. $[\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3(\text{MeOH})_2]$

A une suspension composée de 0,5 mmol de $\text{Dy}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,186 g, 1 équivalent) et 1 mmol de HL_N (0,226 g, 2 équivalents) dans 5 mL de méthanol sont ajoutés 1,5 mmol de triéthylamine (0,26 mL, 3 équivalents). Dès l'ajout de la base, la solution résultante devient progressivement jaune transparente et totalement après 20 min d'agitation magnétique. Le solvant est alors lentement évaporé. Au bout de 2 jours, des cristaux sous forme de tiges fines ont été récoltés (Rendement 71 %).

IV.6.1.4. $\{\text{Dy}(\text{L}_\text{N})_3(\text{MeOH})_n\}$

Dans un support (bombe) en téflon, sont introduits 8 mL de méthanol, 0,5 mmol de $\text{Dy}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,186 g, 1 équivalent), 1 mmol de HL_N (0,226 g, 2 équivalents) et 1,5 mmol de triéthylamine (0,26 mL, 3 équivalents). Le support est ensuite mis dans un autoclave en acier inoxydable. Dans une étuve, l'ensemble est chauffé à 80°C pendant 12h. Une poudre cristalline est alors récupérée du milieu réactionnel par filtration. Le solide est recristallisé dans du THF pour donner des cristaux en forme de fines tiges jaunâtres (Rendement 56 %).

IV.7. Annexes

IV.7.1. Données cristallographiques

Tableau IV.1 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ; Résultats des affinements structuraux pour les complexes $[Dy(L_N)]$, $[Dy(L_N)_2]$, $[Dy(L_N)_3]$, $\{Dy(L_N)_3\}_n$

	[Dy(L_N)]	[Dy(L_N)₂]
Formule	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₂ Dy ₁ N ₂ O ₁₀	C ₂₈ H ₃₀ Cl ₁ Dy ₁ N ₄ O ₈
Masse molaire (g.mol⁻¹)	598,72	748,51
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique, I2/a	Tétragonal, P4 ₂ /n
a (Å)	13.4064(6)	21.2561(5)
b (Å)	24.845(1)	21.2561(5)
c (Å)	14.2405(7)	15.2502(7)
α (deg.)	90	90
β (deg.)	101.209(4)	90
γ (deg.)	90	90
V (Å³)	4652.7(4)	6890.3(4)
Z	8	8
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1,72	1,44
Forme du cristal	Aiguille	Block
Couleur du cristal	Incolore	Incolore
Taille du cristal (mm³)	0,17×0,20×0,61	0,28×0,41×0,75
μ (mm⁻¹)	3,44	2,29
T (K)	293	293
Nbre réflexions / R_{int}	5595 / 0,023	4195 / 0,037
Nbre réflexions / Nbre paramètres	4312 / 268	2308 / 200
R(F) / R_w(F) [I/σ(I)>3]	0,0344 / 0,0470	0,0701 / 0,0788
S	1,03	0,97
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e⁻.Å⁻³)	+1,05 / -1,58	+2,80 / -1,12

	[Dy(L_N)₃]	{Dy(L_N)₃}_n
Formule	C ₄₁ H ₃₅ Dy ₁ N ₆ O ₈	C ₄₀ H ₃₃ Dy ₁ N ₆ O ₈
Masse molaire (g.mol⁻¹)	902.25	888.23
Système cristallin / Groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /n	Monoclinique, C2/c
a (Å)	7.8265(5)	29.966(7)
b (Å)	38.457(2)	16.481(5)
c (Å)	13.4196(7)	18.946(6)
α (deg.)	90	90
β (deg.)	104.274(5)	102.610(6)
γ (deg.)	90	90
V (Å³)	3914.3(3)	9131(4)
Z	4	8
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1,53	1,29
Forme du cristal	Plaquette	Aiguille
Couleur du cristal	Jaune pâle	Incolore
Taille du cristal (mm³)	0,11×0,22×0,56	0,08×0,10×0,34
μ (mm⁻¹)	1,97	1,69
T (K)	293	293
Nbre réflexions / R_{int}	8942 / 0,039	11053 / 0,145
Nbre réflexions / Nbre paramètres	6104 / 505	6282 / 505
R(F) / R_w(F) [I/σ(I)>3]	0,0426 / 0,0414	0,1130 / 0,1162
S	1,16	1,10
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e⁻.Å⁻³)	+1,37 / -0,95	+1,04 / -1,21

Tableau IV.2 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaison (deg.), distances importantes (Å) au sein de la structure $[Dy(L_N)]$

Dy1-O2	2.304(3)	Dy1-O12	2.272(3)	Dy1-O19	2.391(4)
Dy1-O20	2.381(4)	Dy1-O21	2.380(4)	Dy1-O22	2.402(5)
Dy1-O23	2.349(4)	Dy1-O24	2.407(5)		
O2-Dy1-O12	73.2(1)	O2-Dy1-O19	81.5(1)	O12-Dy1-O19	79.2(1)
O2-Dy1-O20	148.9(1)	O12-Dy1-O20	84.3(1)	O19-Dy1-O20	73.2(1)
O2-Dy1-O21	70.8(1)	O12-Dy1-O21	115.2(2)	O19-Dy1-O21	142.1(1)
O20-Dy1-O21	139.8(2)	O2-Dy1-O22	81.0(2)	O12-Dy1-O22	142.6(2)
O19-Dy1-O22	70.5(2)	O20-Dy1-O22	106.6(2)	O21-Dy1-O22	79.8(2)
O2-Dy1-O23	116.5(2)	O12-Dy1-O23	73.7(2)	O19-Dy1-O23	140.3(1)
O20-Dy1-O23	75.7(2)	O21-Dy1-O23	76.8(2)	O2-Dy1-O24	136.2(1)
O12-Dy1-O24	144.5(2)	O19-Dy1-O24	118.4(2)	O20-Dy1-O24	73.4(2)
O21-Dy1-O24	71.3(2)	O22-Dy1-O23	143.3(2)	O22-Dy1-O24	71.6(2)
O23-Dy1-O24	74.3(2)				

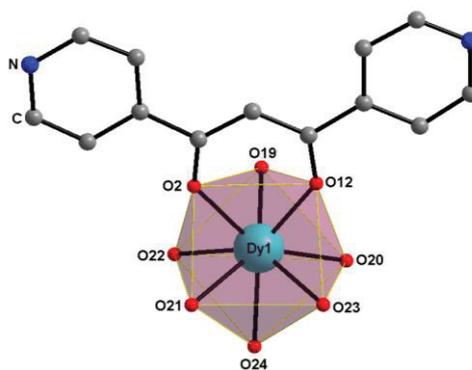


Figure IV.1 : Représentation du cœur métallique cationique $[Dy(L_N)(H_2O)_6]^{2+}$ du complexe $[Dy(L_N)]$ avec les labels atomiques importants. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

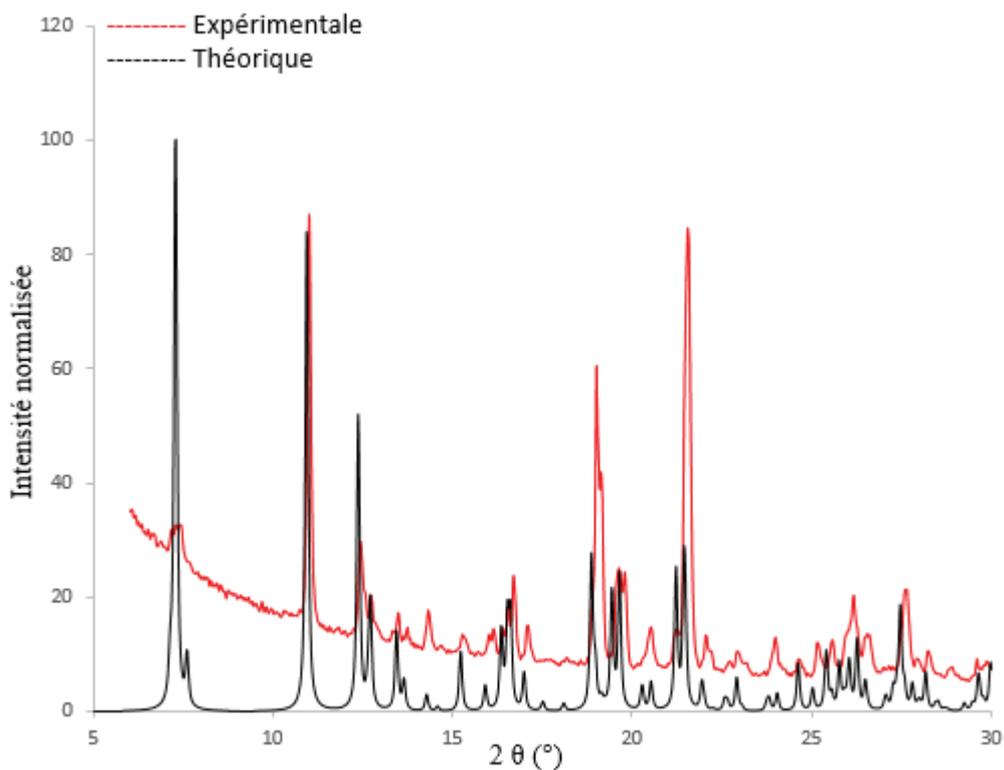
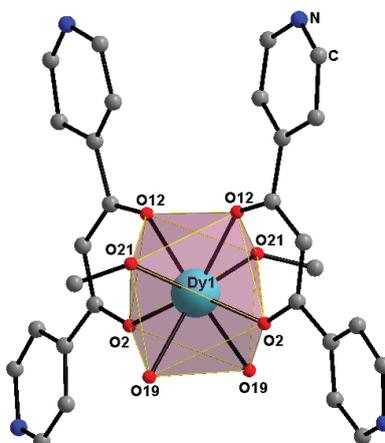


Figure IV.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe 1

 Tableau IV.3 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaison (deg.), distances importantes (Å) au sein de la structure $[Dy(L_N)_2]$

$[Dy(L_N)_2]$					
Dy1-O21	2.420(6)	Dy1-O19	2.370(5)	Dy1-O2	2.353(5)
Dy1-O12	2.326(5)				
O21-Dy1-O19	71.9(2)	O21-Dy1-O2	102.1(2)	O19-Dy1-O2	73.2(2)
O21-Dy1-O12	76.4(2)	O19-Dy1-O12	124.7(2)	O2-Dy1-O12	70.7(2)
O21-Dy1-O2	89.5(2)	O19-Dy1-O2	78.9(2)	O2-Dy1-O2	144.4(2)
O12-Dy1-O2	144.9(2)	O21-Dy1-O12	73.1(2)	O19-Dy1-O12	133.2(2)
O12-Dy1-O12	74.4(3)	O21-Dy1-O19	146.1(2)	O19-Dy1-O19	76.2(3)
O21-Dy1-O21	141.4(3)				


 Figure IV.3 : Représentation du cœur métallique cationique $[Dy(L_{NN\text{-}para})_2(H_2O)_2(MeOH)_2]^+$ du complexe $[Dy(L_N)_2]$ avec les labels atomiques importants. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

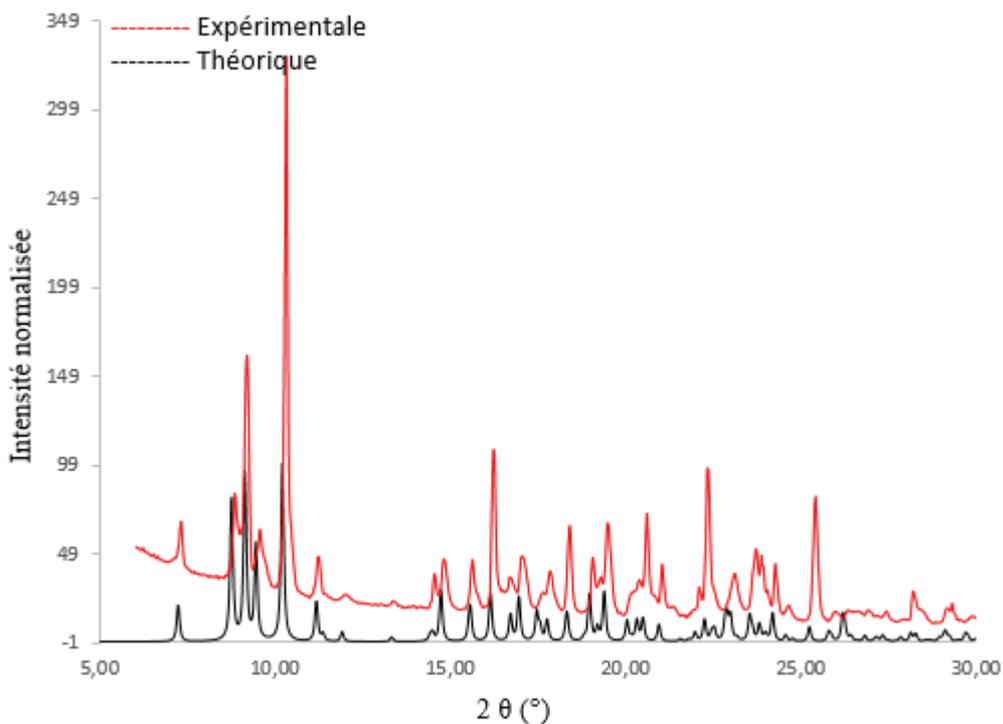


Figure IV.4 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe 2

 Tableau IV.4 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaison (deg.), distances importantes (Å) au sein de la structure $[Dy(L_N)_3]$.

Dy1-O2	2.365(3)	Dy1-O6	2.371(3)	Dy1-O19	2.405(3)
Dy1-O23	2.355(3)	Dy1-O36	2.419(3)	Dy1-O40	2.369(3)
Dy1-O53	2.437(3)	Dy1-O55	2.460(3)		
O2-Dy1-O6	70.3(1)	O2-Dy1-O19	146.11(9)	O6-Dy1-O19	141.1(1)
O2-Dy1-O23	143.7(1)	O6-Dy1-O23	77.8(1)	O19-Dy1-O23	69.7(1)
O2-Dy1-O36	77.2(1)	O6-Dy1-O36	124.2(1)	O19-Dy1-O36	72.8(1)
O23-Dy1-O36	137.2(1)	O2-Dy1-O40	80.2(1)	O6-Dy1-O40	139.0(1)
O19-Dy1-O40	76.6(1)	O23-Dy1-O40	116.0(1)	O36-Dy1-O40	73.4(1)
O2-Dy1-O53	83.2(1)	O6-Dy1-O53	76.4(1)	O19-Dy1-O53	112.2(1)
O23-Dy1-O53	72.7(1)	O36-Dy1-O53	142.8(1)	O2-Dy1-O55	107.8(1)
O6-Dy1-O55	72.5(1)	O19-Dy1-O55	79.9(1)	O23-Dy1-O55	77.6(1)
O36-Dy1-O55	76.1(1)	O40-Dy1-O53	72.3(1)	O40-Dy1-O55	145.8(1)
O53-Dy1-O55	140.7(1)				

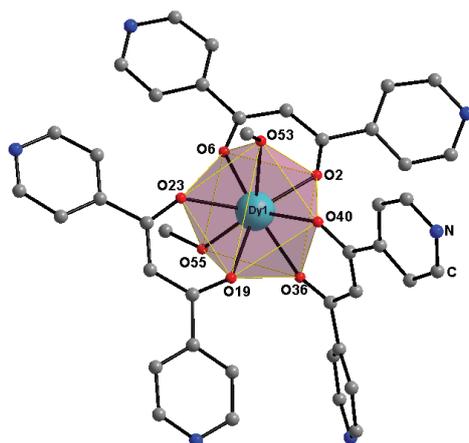


Figure IV.5 : Représentation du cœur métallique neutre $[Dy(L_N)_3(MeOH)_2]$ du complexe $[Dy(L_N)_3]$ avec les labels atomiques importants. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

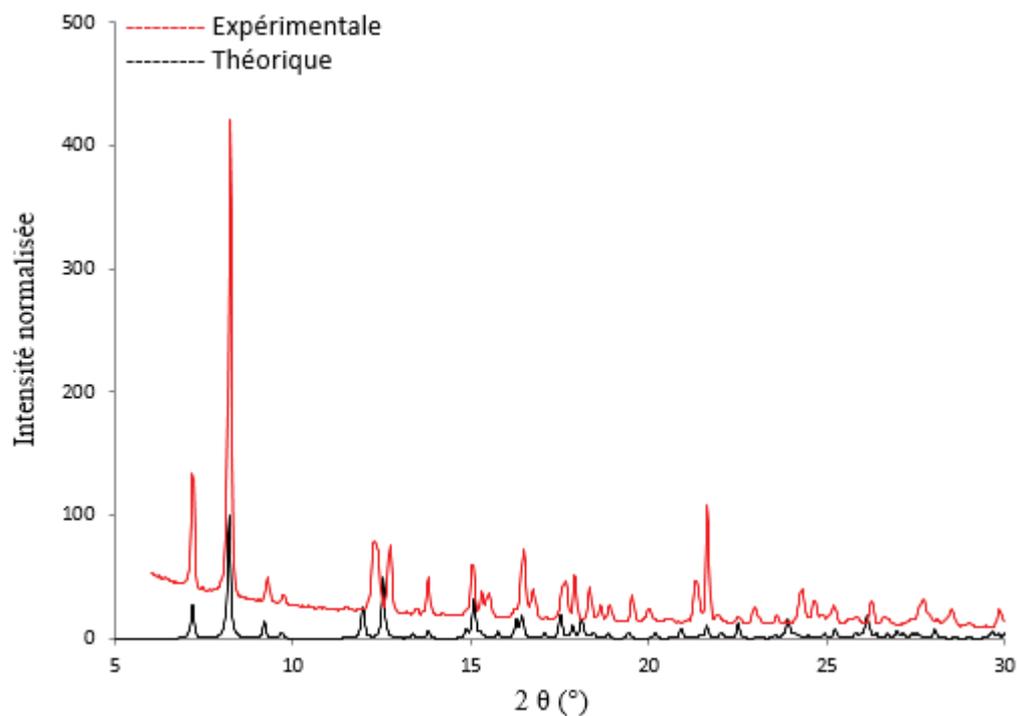


Figure IV.6 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre des complexes **3**

Tableau IV.5 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaison (deg.), distances importantes (Å) au sein de la structure $\{Dy(L_N)_3\}_n$

Dy1-N53	2.602(9)	Dy1-O3	2.313(9)	Dy1-O7	2.340(8)
Dy1-O22	2.293(9)	Dy1-O26	2.391(7)	Dy1-O39	2.40(1)
Dy1-O49	2.307(8)	Dy1-O57	2.446(9)		
N53-Dy1-O3	79.4(3)	N53-Dy1-O7	131.3(3)	O3-Dy1-O7	69.7(3)
N53-Dy1-O22	73.3(3)	O3-Dy1-O22	141.4(3)	O7-Dy1-O22	148.4(3)
N53-Dy1-O26	124.0(3)	O3-Dy1-O26	147.1(3)	O7-Dy1-O26	77.4(3)
O22-Dy1-O26	71.5(3)	N53-Dy1-O39	72.6(3)	O3-Dy1-O39	72.1(3)
O7-Dy1-O39	127.6(3)	O22-Dy1-O39	74.0(3)	O26-Dy1-O39	133.3(3)
N53-Dy1-O49	143.9(3)	O3-Dy1-O49	97.1(3)	O7-Dy1-O49	78.3(3)
O22-Dy1-O49	89.5(3)	O26-Dy1-O49	77.0(3)	N53-Dy1-O57	68.8(3)

O3-Dy1-O57	95.0(3)	O7-Dy1-O57	77.1(3)	O22-Dy1-O57	99.9(3)
O26-Dy1-O57	76.0(3)	O39-Dy1-O49	72.2(3)	O39-Dy1-O57	141.0(3)
O49-Dy1-O57	146.8(3)				

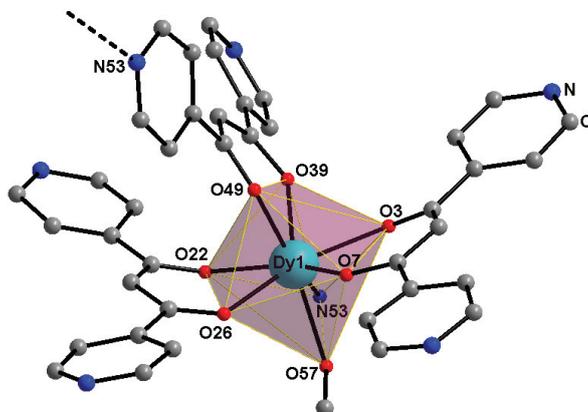


Figure IV.7 : Représentation du cœur métallique de la chaîne $\{Dy(L_N)_3(MeOH)\}_n$ du complexe $\{Dy(L_N)_3\}_n$ avec les labels atomiques importants. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

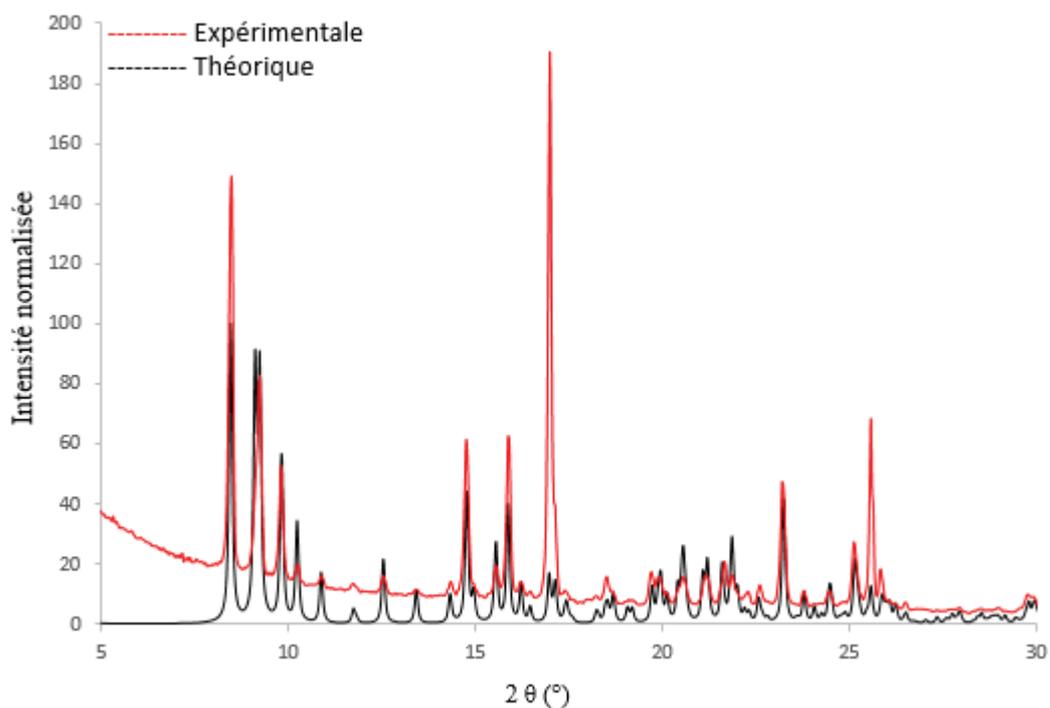


Figure IV.8 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe **4**

IV.8. Références bibliographiques

- (1) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5110.
- (2) Habib, F.; Murugesu, M. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3278.
- (3) Speed, S.; Feng, M.; Fernandez Garcia, G.; Pointillart, F.; Lefeuvre, B.; Riobe, F.; Golhen, S.; Le Guennic, B.; Totti, F.; Guyot, Y.; Cadour, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2017**, *4*, 604.
- (4) Kahn, O. *Molecular Magnetism* 1993.
- (5) Lueken, H. *Course of lectures on magnetism of lanthanide ions under varying ligand and magnetic fields* 2008.
- (6) Guo, Y.-N.; Xu, G.-F.; Guo, Y.; Tang, J. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 9953.
- (7) Cole, K. S. C. a. R. H. *J. Chem. Phys* **1941**, *9*, 341.
- (8) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Folting, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5329.
- (9) Long, J.; Rouquette, J.; Thibaud, J.-M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Donnadieu, B.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Konczewicz, L.; Haines, J.; Guari, Y.; Larionova, J. *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 2264.
- (10) Peng, Y.; Mereacre, V.; Baniodeh, A.; Lan, Y.; Schlageter, M.; Kostakis, G. E.; Powell, A. K. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 68.
- (11) Chow, C. Y.; Bolvin, H.; Campbell, V. E.; Guillot, R.; Kampf, J. W.; Wernsdorfer, W.; Gendron, F.; Autschbach, J.; Pecoraro, V. L.; Mallah, T. *Chemical Science* **2015**, *6*, 4148.
- (12) Li, Q.-W.; Liu, J.-L.; Jia, J.-H.; Leng, J.-D.; Lin, W.-Q.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 11262.
- (13) Ren, M.; Bao, S.-S.; Ferreira, R. A. S.; Zheng, L.-M.; Carlos, L. D. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 7621.
- (14) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chemical Science* **2011**, *2*, 2078.
- (15) Aravena, D.; Ruiz, E. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 13770.
- (16) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P.-E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1606.
- (17) Huang, X.-C.; Zhou, C.; Shao, D.; Wang, X.-Y. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 12671.
- (18) Wang, W.-M.; Zhang, H.-X.; Wang, S.-Y.; Shen, H.-Y.; Gao, H.-L.; Cui, J.-Z.; Zhao, B. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 10610.
- (19) Layfield, R. A.; McDouall, J. J. W.; Sulway, S. A.; Tuna, F.; Collison, D.; Winpenny, R. E. P. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 4442.
- (20) Pugh, T.; Tuna, F.; Ungur, L.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Layfield, R. A. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7492.
- (21) Furutachi, H.; Fujinami, S.; Suzuki, M.; Okawa, H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2197.
- (22) Gatteschi, D., Sessoli, R., and Villain, J. *Oxford University Press* **2011**.
- (23) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discussions* **2011**, *148*, 229.

Chapitre V :

Synthèse et caractérisation de complexes multinucléaires de lanthanides présentant un état fondamental non magnétique

Sommaire

V.1. Introduction.....	151
V.2 Complexes trinuécléaires de dysprosium(III).....	154
V.2.1 Synthèses.....	156
V.2.2 Description structurale.....	156
V.2.3.1 Complexe $[Dy_3]_1$	156
V.2.3.2 Complexe $[Dy_3]_2$	158
V.2.3.3 Complexe $[Dy_3]_3$	159
V.2.3. Caractérisations magnétiques.....	161
V.3.3.1 Complexe $[Dy_3]_1$	161
V.3.3.2 Complexe $[Dy_3]_2$	164
V.3.3.3 Complexe $[Dy_3]_3$	166
V.4. Discussion de l'impact des structures des complexes $[Dy_3]$ sur les propriétés magnétiques.....	167
V.4 Complexe tétranuécléaire de dysprosium(III).....	170
V.4.1 Synthèses.....	171
V.4.2 Description structurale.....	171
V.4.3 Caractérisations magnétiques.....	173
V.5. Conclusion.....	176
V.6. Partie expérimentale.....	179
V.7. Annexes.....	180
V.8. Références bibliographiques.....	188

V.1. Introduction

Comme mentionné dans les chapitres précédents, l'augmentation de la nucléarité d'un système moléculaire entraîne inévitablement l'augmentation de sa complexité, entre autres structurale, en particulier lorsque la molécule présente une faible symétrie, dans laquelle le centre métallique Ln(III) est localisé dans un environnement de coordination différent.¹⁻⁵ Bien que les observations précédentes aient conduit des recherches sur des complexes moléculaires mononucléaires,⁶ ce n'est pas pour autant que les systèmes polynucléaires en sont moins intéressants. En effet, des efforts considérables récents ont été consacrés à ce domaine et des résultats révolutionnaires ont été obtenus à cet égard. Le plus important d'entre eux est sûrement le complexe $[Dy_4K_2]$, reporté par R. Winpenny *et al.*, qui présente une barrière d'énergie record avec 692 K (Chapitre I). Ce fait marquant met donc en avant la forte potentialité des complexes d'ions lanthanides multinucléaires quant à l'obtention de molécules-aimants ayant des propriétés record. Outre des performances inégalées pour certains d'entre eux, les contributions les plus importantes des complexes polynucléaires dans ce domaine sont la découverte de nouveaux phénomènes magnétiques. Un des exemples est l'arrangement toroïdal des axes d'anisotropie observés dans des complexes à état fondamental non-magnétique.^{7,8} L'objectif de ce chapitre V est d'assembler les savoir-faire acquis des études illustrées dans les chapitres précédents, en l'occurrence le contrôle de nucléaire et le contrôle de l'environnement de l'ion métallique, pour former des clusters présentant un moment toroïdal à l'état fondamental.

Pour comprendre ce phénomène dans les complexes multinucléaires de lanthanides, l'exemple le plus caractéristique est le trinucéaire de dysprosium(III) reporté en 2006 par A. Powell *et al.*⁷ Le complexe, de formule $[Dy_3(\mu_3-OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]Cl_3$ (L = ortho-vanilline), montre une architecture structurale avec une symétrie quasi C_{3h} (Figure V.I). Les centres cationiques dysprosium(III), pontés par deux groupements μ_3 -hydroxo et trois μ_2 -phénoxyde, sont localisés dans un environnement de type bipyramide pentagonal montrant des axes de symétrie D_{2d} dirigés radialement vers l'extérieur du triangle.

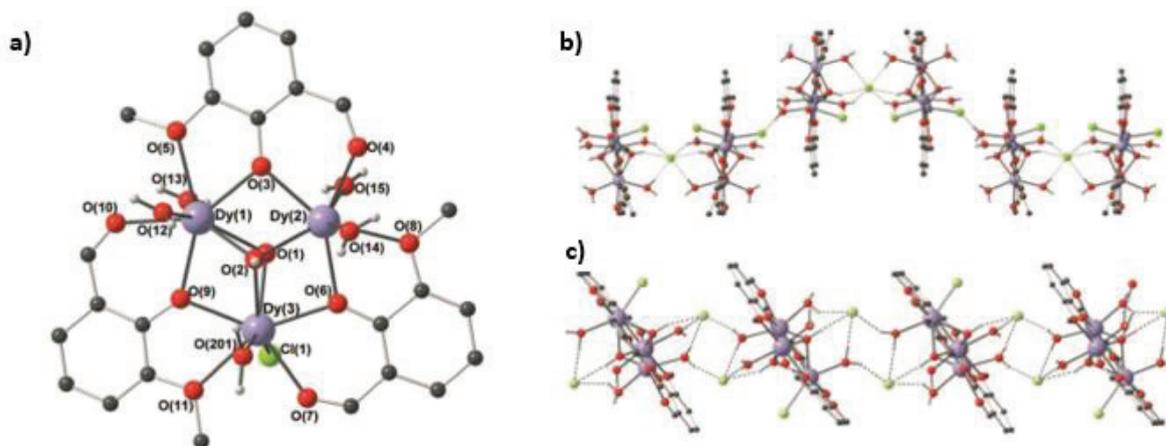


Figure V.1. a) Structure du complexe $[Dy_3(\mu_3-OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]Cl_3$; b) et c) mise en avant des liaisons hydrogènes entre les trinuécléaires (traits en pointillés).⁷

Le comportement magnétique statique des échantillons polycristallins et monocristallins de ce complexe révèle l'existence d'un état fondamental non magnétique (Figure V.2). En effet le produit χT tend vers zéro à basse température et la susceptibilité magnétique en fonction de la température passe par un maximum à 6,5 K. Ce comportement inattendu est confirmé par le tracé de la courbe de l'aimantation $M = f(H)$ qui présente une forme sigmoïdale (courbe croissante avec point d'inflexion ; forme S). Cette signature caractéristique est généralement la preuve d'un changement de la nature de l'état fondamental sous effet du champ (effet Zeeman voir chapitre I).

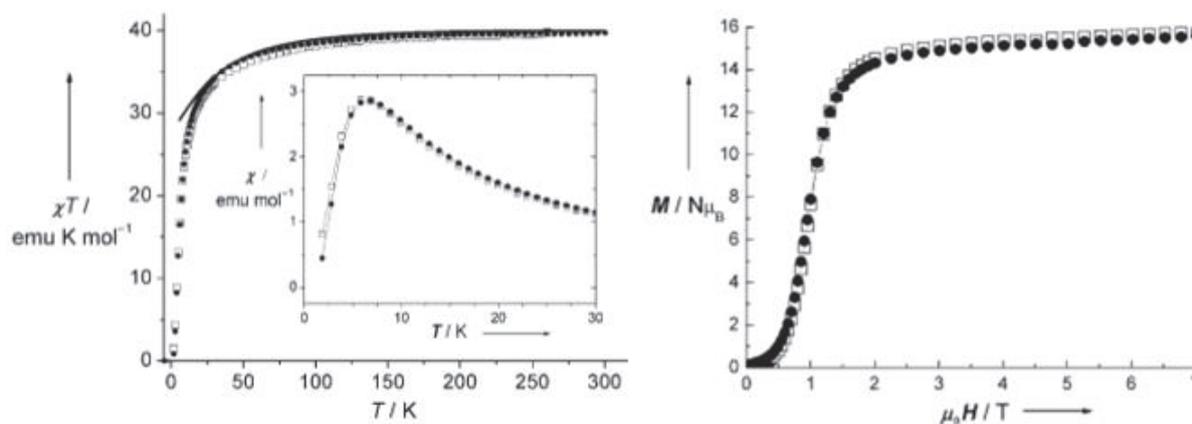


Figure V.2 : Données des mesures statiques ; (à gauche) χT en fonction de la température ; en encart : susceptibilité magnétique en fonction de T ; (à droite) courbe de l'aimantation en fonction du champ.⁷

Néanmoins, l'état fondamental non magnétique n'empêche pas la présence d'un comportement de molécule-aimant puisqu'une barrière d'énergie calculée de 61,7 K a été extraite des mesures *ac* pour ce complexe.⁷ Deux ans plus tard des calculs *ab initio* effectués par L. Chibotaru et al.,⁹ mettent en évidence que les axes d'anisotropie calculés des ions Dy(III) ne sont pas orientés le long des axes de

symétrie mais selon une direction tangentielle vers les sommets du triangle (Figure V.3 ; à droite) . De plus, ces calculs indiquent que la raison de l'état fondamental non magnétique dans ce composé est un arrangement presque toroïdal des moments magnétiques des sites Dy(III). Cet exemple illustre alors la première détection d'un moment toroïdal dans un système moléculaire (Figure V.3).

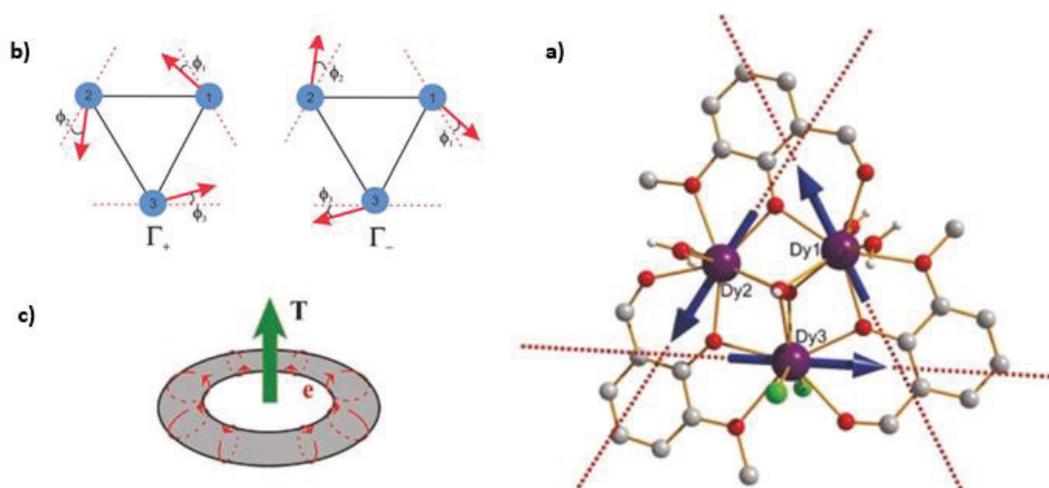


Figure.V.3 : a) La structure du $[Dy_3]$ avec les axes d'anisotropie principaux (en pointillées) et les moments magnétiques (flèches bleues) à l'état fondamental.¹⁰ b) Les deux doublets de Kramers de l'état fondamental du trinucéaire.¹¹ c) présentation d'un tore en forme d'anneau pour illustrer la comparaison avec le moment toroïdal.¹²

Ce complexe-là appartient ainsi à une nouvelle classe de matériaux magnétiques dans laquelle le moment magnétique moléculaire provient d'un agencement vortex des moments magnétiques locaux en raison de la topologie en forme de roues (un tore) et d'interactions magnétiques spécifiques entre les sites métalliques. Ce dernier (le moment toroïdal) peut donc être influencé par la symétrie moléculaire et le moment magnétique local, ainsi que par les interactions magnétiques, y compris les interactions dipolaires et les interactions d'échange entre les ions métalliques.^{10,13}

Une caractéristique clé des moments magnétiques toroïdaux est leur insensibilité aux champs magnétiques homogènes.¹⁴ Par ailleurs, les qubits ou les éléments de stockage de mémoire conçus sur la base de moments toroïdaux, pourraient être conditionnés avec une plus forte densité que les spin-qubits ou les molécules-aimants car le champ magnétique produit par un moment toroïdal net décroît beaucoup plus vite que le champ d'un dipôle magnétique normal,¹³ permettant, en principe, de concevoir de nouvelles miniaturisations des nano-disques.

De plus, en fonction de la symétrie, le moment magnétique toroïdal interagit avec un courant électrique continu par couplage magnétoélectrique^{14,15} ce qui permet de contrôler et/ou de manipuler ce dernier purement par des moyens électriques, une propriété très recherchée pour les dispositifs moléculaires.¹⁶ Toutes ces importantes applications ont provoqué une étude intensive dans la recherche et le développement de nouveaux complexes décrivant un moment toroïdal à l'état fondamental. Tout

d'abord, dans les triangles originaux $[Dy_3]$.¹⁷⁻²⁰ Il s'est avéré par la suite que la forme triangulaire n'était pas une condition indispensable puisque des complexes $[Dy_4]^{21}$ et $[Dy_6]^{10}$ planaires (Figures V.4) présentent eux aussi un moment toroïdal à l'état fondamental.

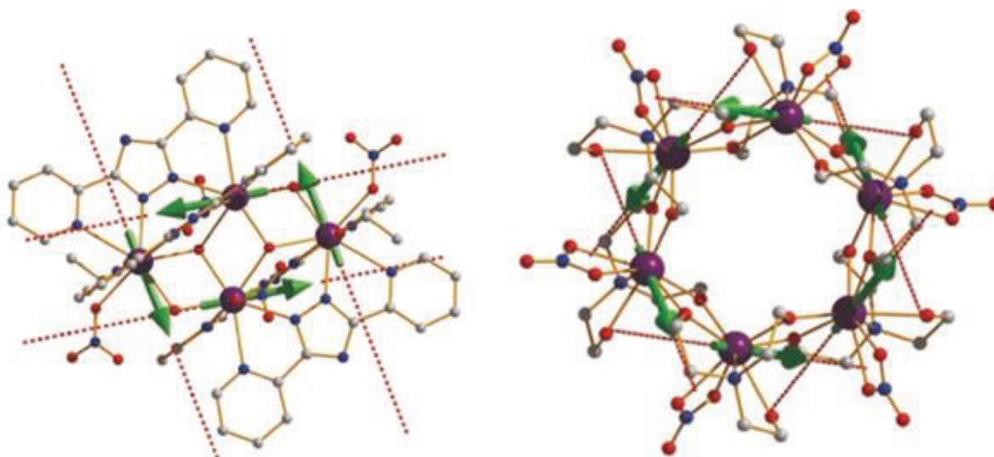


Figure V.4 : structure des complexes (à gauche) $[Dy_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OH)_2(2,2-bpt)_4(NO_3)_4(EtOH)_2]^{21}$ avec 2,2-bptH = 3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole ; (à droite) $[Dy(teaH)(NO_3)]_6 \cdot 8MeOH$ ¹⁰ avec teaH = triéthanolamine (teaH₃) ; les axes anisotropes calculés pour les deux complexes montrent un alignement toroïdal.

Notre premier objectif fut donc d'élaborer une série de complexes trinuécléaires avec différentes structures ayant des cœurs inorganiques du type $[Dy_3(\mu_3-OH)_2]$ dans l'espoir de reproduire le moment toroïdal. L'idée développée était d'étudier l'influence des changements structuraux induits par les conditions de synthèse sur ces propriétés magnétiques remarquables. Puis, d'étendre cette étude à un complexe tétranucléaire.

V.2 Complexes trinuécléaires de dysprosium(III)

Pour synthétiser la série de complexes $[Dy_3]$, la stratégie la plus efficace fut d'utiliser le ligand décrit dans le chapitre IV, le 1,3-di(pyridin-4yl)propane-1,3-dione (HL_N) (Figure V.5 ; à gauche). En effet, ce dernier est un bon chélate pour les ions lanthanides, les complexes formés sont stables, cristallisent bien et présentent généralement des propriétés de molécule-aimant. Cependant, la littérature sur les complexes présentant des moments toroïdaux fait état généralement de ligands multidentés où les sites de coordination sont coplanaires, chacun coordonnant ainsi deux ions 4f. Cette stratégie permet alors de former le triangle nucléaire à l'origine des propriétés magnétiques spécifiques observées. Notre ligand HL_N quant à lui n'offre qu'une seule pince coordinante (pince β -dicétone) se coordonnant la plupart du temps à un seul ion 4f. En effet, l'atome d'azote en position para au sein des cycles pyridines n'offre la possibilité que de la formation de complexes mononucléaire et ou de complexes polymériques (Chapitre précédent). L'idée fut alors de déplacer les atomes d'azote du motif pyridine au plus proche de la pince β -dicétone (de la position para vers la position ortho) (Figure V.5 ; à droite). Le ligand obtenu aura ainsi un mode de coordination similaire à ceux formant les complexes trinuécléaires présentés dans la littérature.

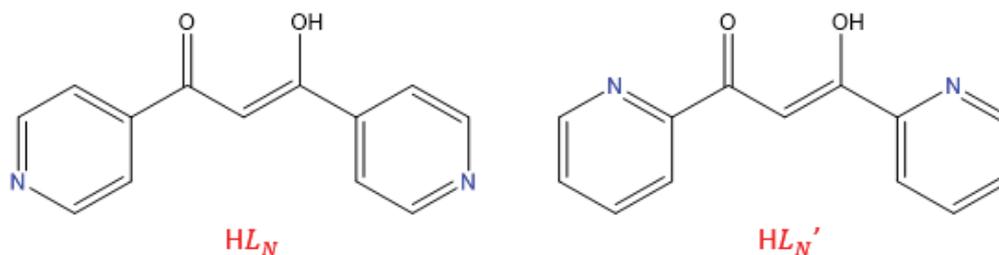


Figure V.5 : représentation (à gauche) du ligand (HL_N) ; (à droite) le ligand (HL_N')

Les conditions de synthèse du ligand 1,3-di(pyridin-4-yl)propane-1,3-dione noté (HL_N') sont détaillés dans le chapitre I.

En se servant des résultats précédents (contrôle de nucléarité et contrôle de l'environnement des ions lanthanide) et à l'aide du design de ce nouveau ligand (HL_N'), une nouvelle famille de complexes triangulaires $[Dy_3]$ a pu être synthétisée et caractérisée. En contrôlant les conditions de synthèse et en choisissant judicieusement le sel de dysprosium(III) de départ (chlorure, nitrate ou perchlorate), l'architecture des triangles métalliques a pu être modulée (triangle équilatéral vs triangle isocèle) modulant ainsi les propriétés magnétiques à façon.

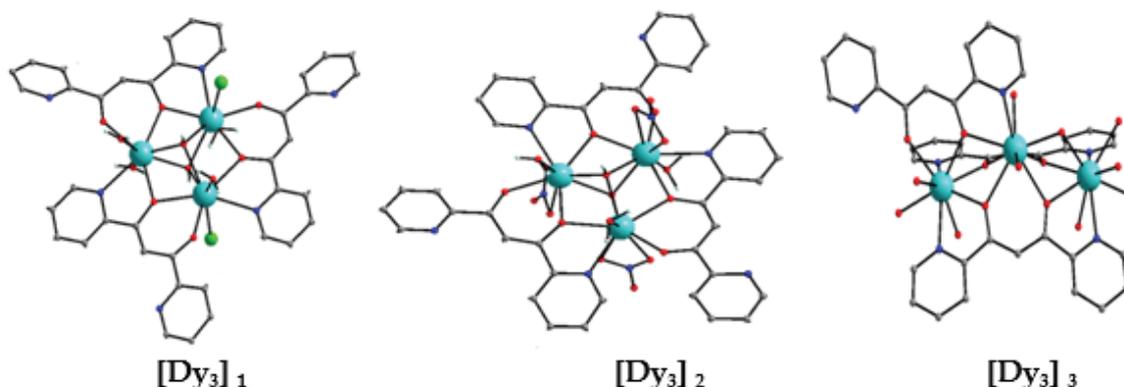


Figure V.6 : Représentation des complexes trinucéaires à base du ligand (HL_N'). Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

En plus des trois ligands (HL_N') et des molécules d'eau, les ions Dy(III) sont coordonnés à deux ions Cl^- dans le composé **1** et à trois anions NO_3^- pour **2**, en revanche dans le troisième trinucéaire les ions métalliques sont uniquement entourés de molécules d'eau.

Les triangles $[Dy_3]$ équilatéraux des deux complexes **1** et **2** sont structurellement similaires à celui du trinucéaire archétype (Figures V.1) reporté par A. Powell.⁷ En revanche pour le complexe **3**, le triangle est isocèle donc complètement différent de ceux décrits précédemment. Grâce à ces variations, Il est possible dans cette série de comparer l'impact de l'architecture du triangle interne ainsi que celui des environnements de coordination sur les propriétés magnétiques.

La synthèse, l'étude structurale et l'analyse des propriétés magnétiques des trois complexes sera présenté dans la partie suivante.

V.2.1 Synthèses

La différence principale dans la synthèse de la série des complexes trinuécléaires est le sel métallique de départ utilisé. En effet à partir d'un équivalent de sel de chlorure de dysprosium(III) hexahydraté et d'un équivalent de ligand (HL_N') déprotoné par un équivalent de triéthylamine, le complexe formé est le **1** (triangle équilatéral, anions coordonnés, [Figure V.6](#)). En revanche, pour élaborer le composé **2** (triangle équilatéral, anions coordonnés) le sel de départ utilisé est le nitrate de dysprosium(III) hexahydraté. Enfin le complexe **3** (triangle isocèle, anions non coordonnés) est synthétisé à partir du sel de dysprosium(III) perchlorate hexahydraté. Le détail des synthèses est regroupé dans la partie expérimentale du chapitre.

V.2.3 Description structurale

Les structures cristallines ont été résolues à l'aide de données obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal. Pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons, ces composés ont été aussi analysés par diffraction des rayons X sur poudre (les Figures correspondantes sont dans l'Annexes du chapitre [Figure V.1-3](#))

V.2.3.1 Complexe $[\text{Dy}_3]_1$

Le complexe **1** cristallise dans le groupe d'espace triclinique centrosymétrique P-1. L'affinement structural conduit à la formule suivante $[\text{Dy}_3(\text{HL}_\text{N}')_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans les [Tableaux V.1 en Annexes de ce chapitre](#). Les longueurs de liaison, les angles de liaison ainsi que les distances et angles importants se rapportant à l'architecture moléculaire de ce complexe sont résumés dans les [Tableau V.3 en Annexes](#).

Le complexe est cationique de formule $[\text{Dy}_3(\text{HL}_\text{N}')_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ([Figure V.7 ; a](#)), l'équilibre des charges étant assuré par la présence de deux atomes de chlore Cl^- non coordonnés. Co-cristallisent aussi au sein de la maille deux molécules et demie d'eau. Le cœur inorganique cationique est un triangle équilatéral d'atomes de dysprosium $\{\text{Dy(III)}\}_3$ ([Figure V.7 ; b](#)) puisque toutes les distances $\text{Dy} \cdots \text{Dy}$ sont pratiquement toutes égales (comprises entre 3,545 Å et 3,567 Å) et les angles Dy-Dy-Dy proches de la valeur théorique attendue de 60° (compris entre 59,67° et 60,30°). Le triangle d'atomes de dysprosium(III) est complété par la coordination de trois ligands (HL_N') servant de pont entre deux atomes métalliques voisins, deux groupements $\mu_3\text{-OH}$ coiffant de part et d'autre le triangle, ainsi que quatre molécules d'eau coordonnées et deux atomes de chlore coordonnés. Ces derniers sont coordonnés à deux des trois atomes de dysprosium(III) et sont localisés chacun sur une des faces du triangle. De même, les molécules d'eau coordonnées le sont sur les trois atomes métalliques (deux sur un seul ion Dy(III) et les deux dernières chacun sur les atomes de Dy(III) restant, là aussi de part et d'autre du triangle). Contrairement aux complexes présentés dans les chapitres précédents, l'atome d'azote des

cycles aromatiques des ligands (HL_N') étant situé en position ortho du cycle, un sur deux, participe à la coordination du centre métallique.

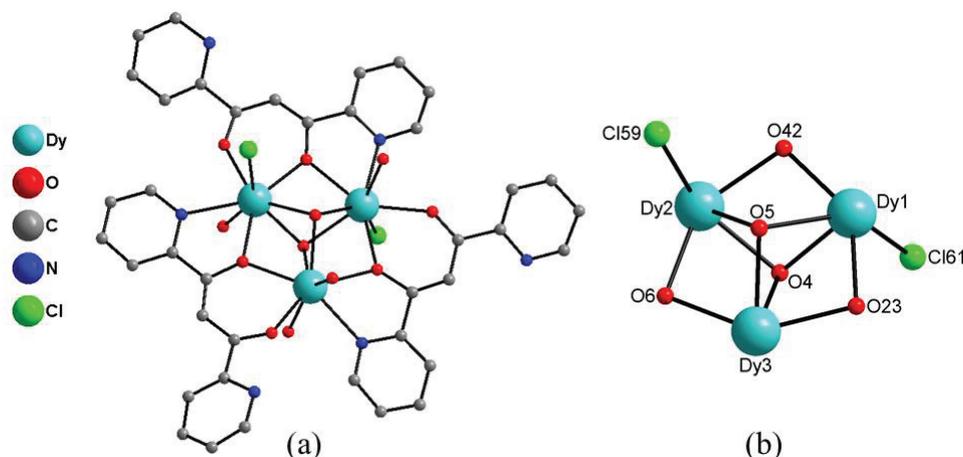


Figure V.7 : (a) Représentation du complexe **1**. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis ; (b) représentation simplifiée du triangle [Dy₃].

Deux des trois atomes Dy(III) présentent le même environnement ML_8 très distordu $\{O_6Cl_1N_1\}$, le dernier des ions lanthanides étant localisé dans un environnement ML_8 $\{O_7N_1\}$. Comme attendu, les longueurs de liaisons Dy-Cl et Dy-N sont plus longues ($\sim +0,32$ Å et $\sim +0,16$ Å, respectivement) que les longueurs de liaison Dy-O. Toutes les longueurs de liaison Dy-O, Dy-Cl et Dy-N ainsi que les angles de liaison O/N/Cl-Dy-Cl/N/O sont en parfait accord avec celles rencontrées dans la littérature pour des complexes ayant une structure similaire.^{7,19}

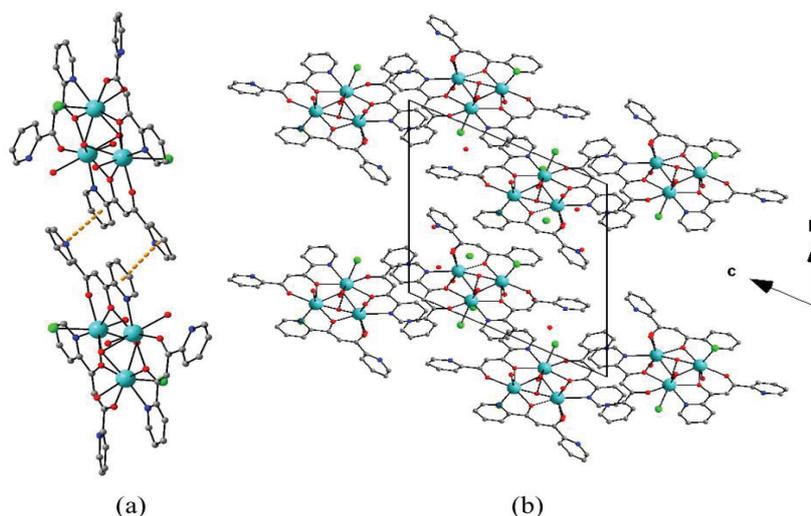


Figure V.8 : (a) Illustration des interactions de type π - π (en traits pointillés oranges) existant entre les cycles aromatiques des ligands de complexes **1** voisins. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis ; (b) Projection selon la direction [100] de l'empilement cristallin des complexes **1**. Pour plus de clarté, les interactions π - π ainsi que les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés.

La présence des cycles aromatiques pyridiniques des ligands (HL_N') engendre des interactions de type π - π entre des complexes cationiques voisins assurant ainsi une partie de la cohésion structurale. Cette

dernière est aussi assurée par la présence de liaison hydrogène Cl(coordinée) \cdots OH₂(non coordinée) et Cl(non coordinée) \cdots OH₂(coordinée). Toutes ces interactions faibles génèrent un réseau dense de complexes cationiques, les anions chlore et les molécules d'eau non coordinées se situant dans les espaces vides.

V.2.3.2 Complexe [Dy₃]₂

Le complexe **2** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique triclinique P-1. L'affinement de la structure conduit à une formule [Dy₃(HL_N')₃(μ₃-OH)₂(NO₃)₃(H₂O)₃]Cl•2H₂O. Les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans les [Tableaux V.2](#) se trouvant en Annexes de ce chapitre. Les longueurs de liaison, les angles de liaison ainsi que les distances et angles importants se rapportant à l'architecture moléculaire de ce complexe sont résumés dans les [Tableau V.4](#) en Annexes.

Là encore, le cœur métallique est une architecture cationique [Dy₃(HL_N')₃(μ₃-OH)₂(NO₃)₃(H₂O)₃]⁺ ([Figures V.9](#)) où trois atomes de Dy(III) sont coordonnés à trois ligands (HL_N') faisant un pont entre deux centres métalliques le long des trois arêtes du triangle {Dy₃}. Les trois ions lanthanide sont aussi connectés entre eux à l'aide de deux ponts μ₃-OH se situant de part et d'autres du triangle. Chaque ion lanthanide est de plus connecté à deux atomes d'oxygène d'un même anion NO₃⁻. Enfin la sphère de coordination des centres métalliques est complétée par une molécule d'eau coordinée. Deux des trois groupes nitrate NO₃⁻ coordonnés se situent sur l'une des faces du triangle {Dy₃} alors que le troisième, sûrement pour des raisons d'encombrement stérique, est localisé sur la face opposée ([Figure V.9 ; b](#)). La conséquence est que deux des molécules d'eau coordinées se situent sur la même face du triangle que ce dernier et la dernière se trouve du même côté que les deux groupes NO₃⁻.

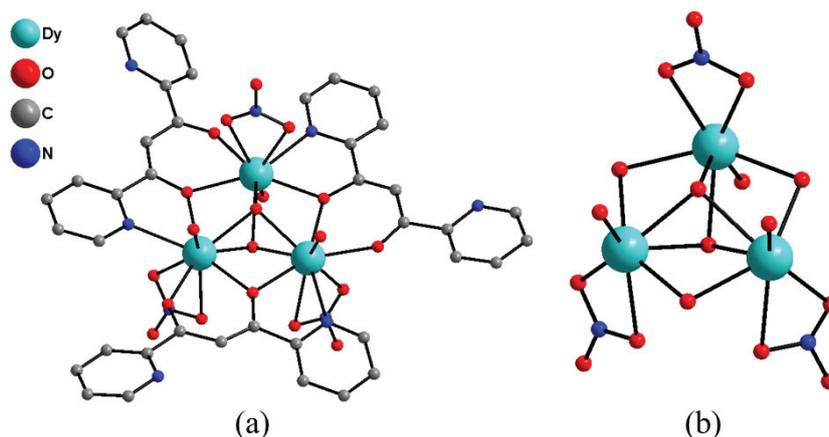


Figure V.9 : (a) Représentation du complexe **2**. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis ; (b) représentation simplifiée du triangle [Dy₃].

Les longueurs de liaison Dy-O (μ₃-OH et L_N') sont égales en moyenne à 2,368 Å et plus courtes que les deux types de longueurs de liaison Dy-O (NO₃, 2,437 Å et 2,536 Å). Toutes les longueurs de liaison Dy-O

et les angles de liaison sont cependant en accord avec ceux déjà rencontrés dans la littérature pour des architectures similaires.¹⁹

Comme pour le complexe précédent **1**, l'architecture du complexe **2** décrit un triangle équilatéral pratiquement parfait puisque les distances Dy...Dy sont équivalentes les unes aux autres (de 3,559 Å à 3,592 Å) et les angles Dy...Dy...Dy très proches de la valeur théorique attendue de 60° (compris entre 59,40° et 60,31°).

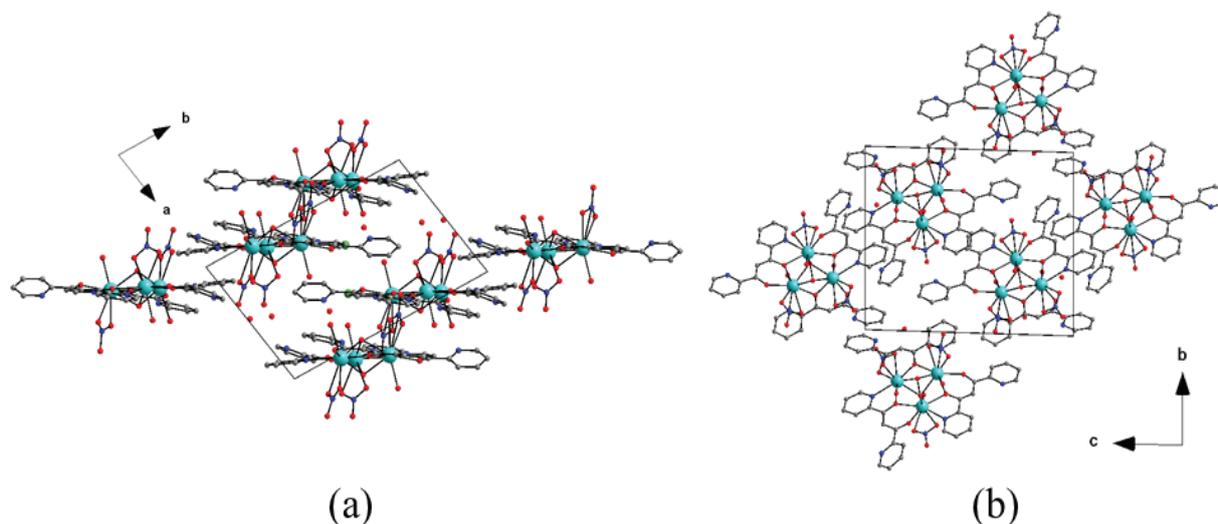


Figure V.10 : Projections selon la direction [001] (a) et [100] (b) de la maille de l'empilement cristallin de la structure $[\text{Dy}_3]_2$. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés.

Contrairement à la structure présentée précédemment, la cohésion structurale de l'ensemble est assurée exclusivement par des liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau coordonnées et non coordonnées, les groupes NO_3 , les ponts $\mu_3\text{-OH}$ et l'atome de chlore. La plus courte distance entre deux triangles $\{\text{Dy}_3\}$ (de centre à centre) est de 10,12 Å (Figures V.10 ; a et b).

V.2.3.3 Complexe $[\text{Dy}_3]_3$

Le complexe **3** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique triclinique P-1. Les conditions d'enregistrements des données de diffraction ainsi que les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le Tableau V.1 situé en Annexes de ce chapitre. Les longueurs de liaison, les angles de liaison ainsi que les distances importantes sont rassemblés dans le Tableau V.5 en Annexes. L'affinement structural conduit à la formule suivante : $[\text{Dy}_3(\text{HL}_\text{N}')_3(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_9](\text{ClO}_4)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Il n'a pas été possible d'affiner les positions atomiques des atomes d'oxygène des molécules d'eau non coordonnées, ces dernières étant vraiment trop délocalisées. Le programme SQUEEZE de Platon a alors été utilisé pour améliorer les résultats de l'affinement. Ainsi $0,15 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ont été omis ce qui correspond, au sein de la maille, à approximativement dix molécules d'eau non coordonnées (valeur de x) délocalisées sur une soixante de positions. La structure du complexe $[\text{Dy}_3]_3$ est de plus composée d'une entité

inorganique cationique, $[Dy_3(L'_N)_3(\mu_2-OH)(H_2O)_9]^{5+}$ (Figure V.11) et de cinq molécules ClO_4^- jouant le rôle de contre-anions délocalisées sur six positions.

L'entité cationique est un triangle isocèle $\{Dy_3\}$ caractérisé par avec deux type de distances $Dy \cdots Dy$ (3,648/3,746 Å et 6,853 Å) et deux types d'angle $Dy-Dy-Dy$ (21,7/22,4° et 135,9°). Les trois cations lanthanide se situent dans un environnement ML_9 distordu : les deux situés à l'extérieur du triangle dans un environnement $\{O_7N_2\}$ alors que le cation central est lui localisé dans un environnement $\{O_8N_1\}$. Les longueurs de liaison $Dy-O(L'_N \text{ et } H_2O)$ (de 2,390 Å à 2,436 Å pour Dy1 (central) ; de 2,325 Å à 2,433 Å pour Dy2 (extérieur) ; de 2,400 Å à 2,438 Å pour Dy11 (extérieur)) sont plus longues que les liaisons $Dy-O(\mu_2-OH)$ (2,244 Å pour Dy1 ; 2,295 Å pour Dy11) mais plus courtes que les liaisons $Dy-N(L'_N)$ (2,579 Å pour Dy1 ; 2,571 Å et 2,580 Å pour Dy2 ; 2,62 Å pour Dy11).

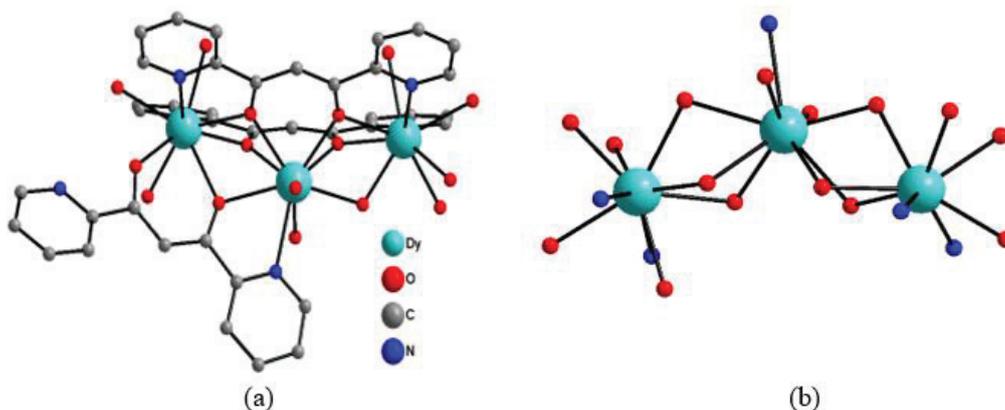


Figure V.11. (a) Représentation du complexe cationique $[Dy_3(L'_N)_3(\mu_2-OH)(H_2O)_8]^{5+}$. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés ; (b) représentation simplifiée du triangle $[Dy_3]$.

Les complexes cationiques $[Dy_3(L'_N)_3(\mu_2-OH)(H_2O)_9]^{5+}$ se superposent parfaitement les uns au-dessus des autres selon la direction $[010]$ de la maille (Figure V.12 ; b). La cohésion structurale entre colonnes, deux à deux dans la direction $[101]$ de la maille, est assurée par des interactions $\pi-\pi$ (Figure V.12 ; a) entre les cycles aromatiques des ligands de deux complexes voisins. Ceci génère donc des plans de complexes perpendiculaires à la direction $[001]$ de la maille. Les contre-anions ClO_4^- s'insèrent dans les interstices laissés libres par les plans cationiques et la cohésion structurale est assurée par des interactions faibles de type liaisons hydrogène entre les molécules d'eau coordonnées, les molécules d'eau non coordonnées et les anions ClO_4^- .

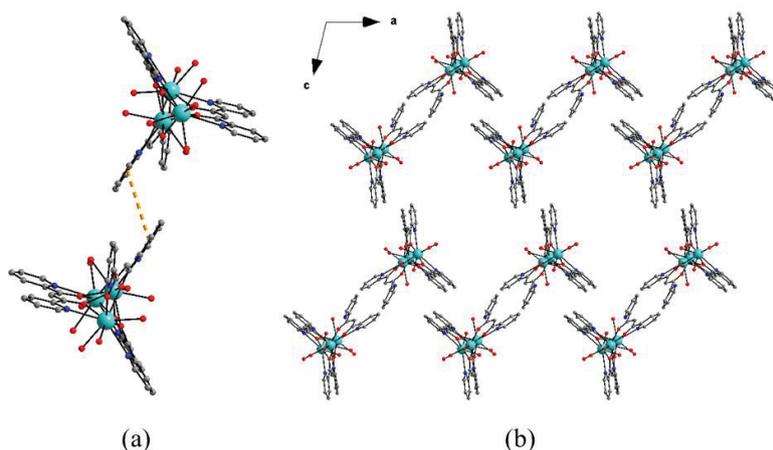


Figure V.12 : (a) Illustration des interactions π - π (traits en pointillés oranges) connectant deux complexes cationiques deux à deux ; (b) Projection selon la direction [010] de la maille des complexes cationiques. Pour plus de clarté, les contre-anions ClO_4^- ainsi que les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés.

V.3. Caractérisations magnétiques

Nous allons dans ce paragraphe étudier les propriétés magnétiques des trois composés décrits précédemment.

V.3.1. Complexe $[\text{Dy}_3] \mathbf{1}$

➤ Mesures statiques

Le moment magnétique statique de l'échantillon polycristallin du composé **1** a été mesuré dans la gamme de température [1,8 à 300 K] à 1000 Oe. A 300 K, le produit χT en fonction de la température est de $43,18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, en accord avec la valeur attendu pour trois ions Dy(III) non couplés ($J = 15/2$, $g = 4/3$, $42.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).²² Comme attendu pour un état fondamental non magnétique, ce dernier tend vers zéro à basse température (Figure V.13 ; à gauche) et la susceptibilité magnétique passe par un maximum à 3,7 K (Figure V.13 ; à gauche, en encart). La courbe d'aimantation, avec sa forme en S à bas champ, confirme l'observation précédente. Cette dernière atteint à 5 kOe la valeur de $15,21 \mu_B$. Cette valeur est cohérente avec celle calculée pour trois moments magnétiques Dy(III) non corrélés ($3 \times 5,23 \mu_B$) en raison du fort effet du champ cristallin.^{7,19} (Figure V.13 ; à droite). En analogie avec les études présentés dans la littérature, et comparé au complexes $[\text{Dy}_3]$ archétype (Figures V.1). Il est possible de conclure que l'état fondamental non magnétique du composé **1** est dû à l'arrangement toroïdal des moments magnétiques de chaque ion Dy(III).¹¹

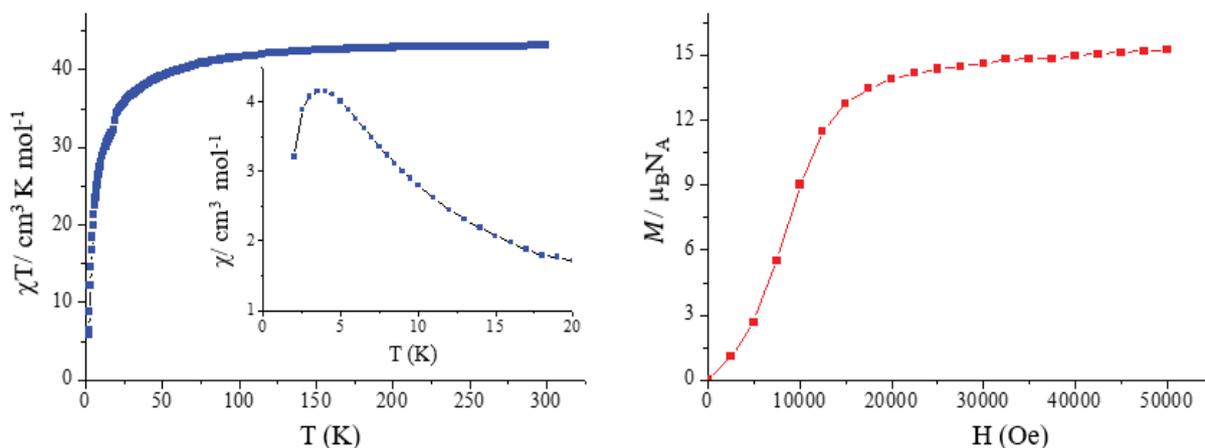


Figure V.13 : (à gauche) Mesures des valeurs du χT v T pour le complexes **1** ; en encart χ en fonction de T ; (à droite) courbe de l'aimantation correspondante.

➤ Mesures dynamiques

Pour étudier le phénomène de relaxation lente de l'aimantation, nous avons mesuré la dynamique des propriétés magnétiques du composé **1**. Nous observons un signal χ'' différent de zéro dépendant de la fréquence, suggérant ainsi un comportement de molécule-aimant (Figure V.14)

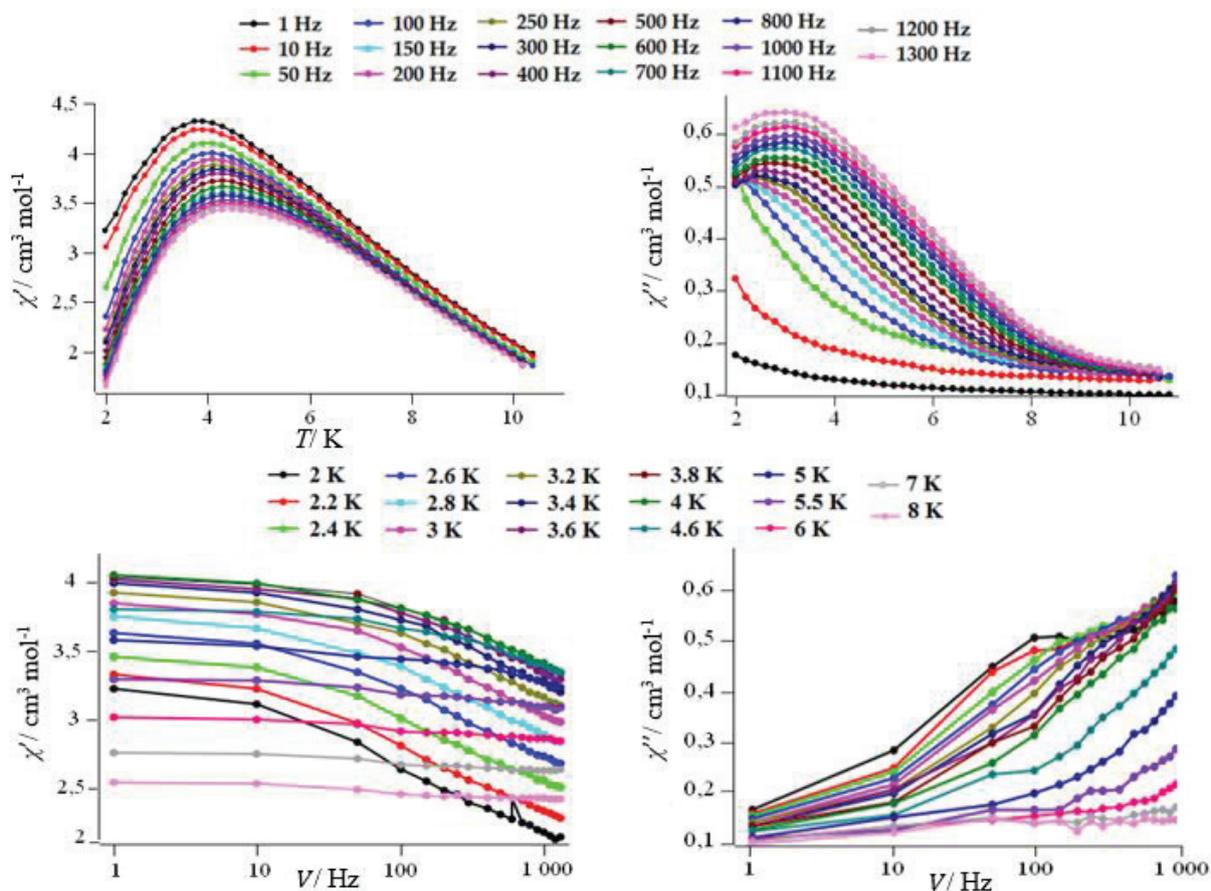


Figure VI.14 : Dépendance de χ' et χ'' à 0 Oe (en haut) en fonction de la température à différentes fréquences ; (en bas) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le complexe **1**.

En champ nul, les courbes χ'' en fonction de la température montrent des maximums entre 2,6 et 3 K. Cette observation a été reportée pour des systèmes similaires (présentant un moment toroïdal à l'état fondamental) dans la littérature, dans ce cas précis les maximums ne peuvent être attribués à des températures de blocage, mais plutôt à une réponse instinctive à la chute rapide de la susceptibilité (Figure V.13 ; à droite en encart) à mesure que la température diminue.¹⁹ De plus, l'absence des maximums des signaux hors phase (χ'') en fonction de la fréquence indique une relaxation rapide de l'aimantation. Le temps caractéristique τ du système ne peut donc pas être suivi. Cette relaxation est généralement influencée par des effets quantiques caractéristiques des molécules-aimants qui peuvent être supprimés en appliquant un champ magnétique externe faible.

Pour trouver le champ « optimal » qui permettra de visualiser correctement la fréquence caractéristique du phénomène de relaxation lente, une mesure à fréquence fixe « 998 Hz » de la susceptibilité hors phase χ'' a été effectuée à différents champs à la température de 2 K. Le champ optimal qui permet de bien étudier le phénomène de la relaxation a été trouvé autour de 1 100 Oe (correspondant au maximum de la courbe de $\chi'' = f(H)$) (Figure V.5 ; à gauche. Annexes).

Des mesures *ac* en fonction de la température à différentes fréquences et en fonction de la fréquence à différentes températures ont été réalisées sous l'action de ce champ optimal. (Figure V.15).

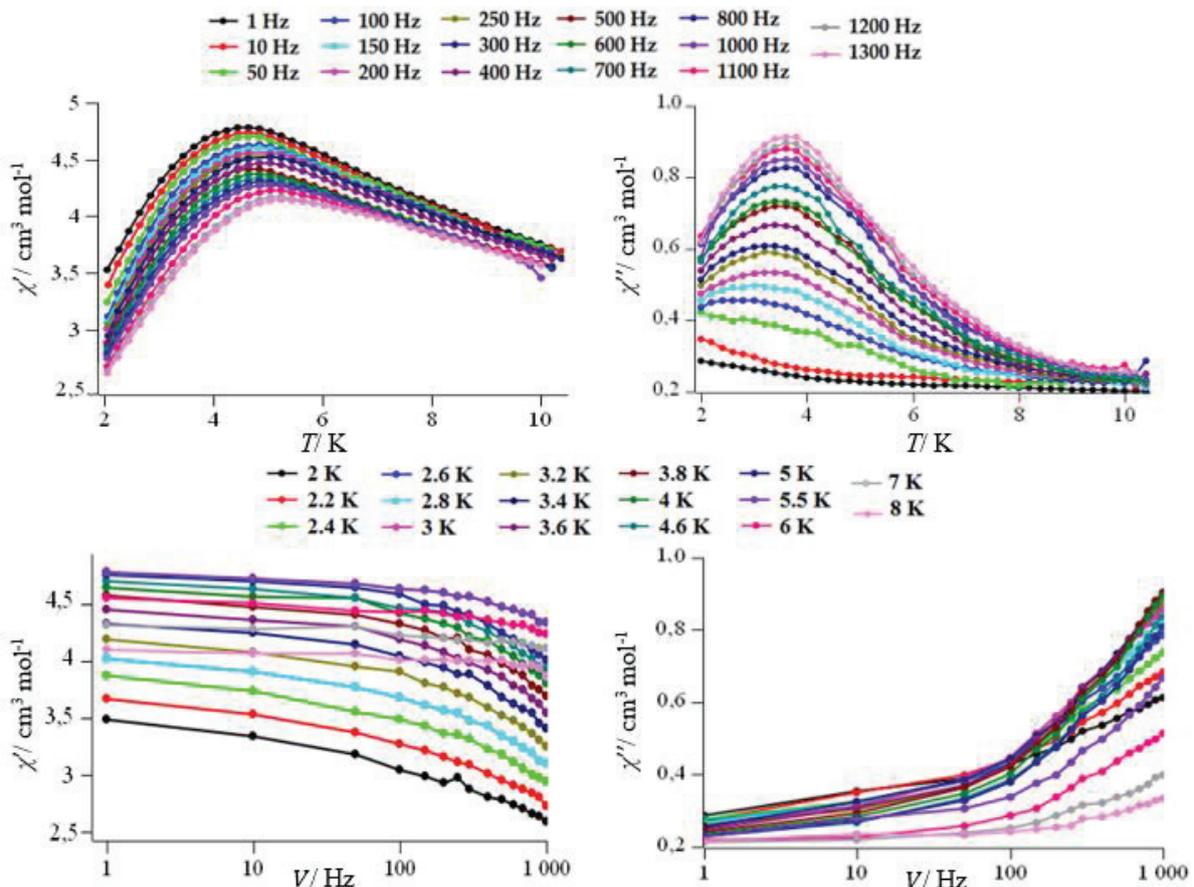


Figure VI.15 : Dépendance de χ' et χ'' à 1100 Oe (en haut) en fonction de la température à différentes fréquences ; (en bas) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le complexe 1.

Après l'application du champ dc de valeur de 1 100 Oe, les signaux de la susceptibilité dépendant de la fréquence, comparés avec ceux mesurés à 0 Oe montrent que la relaxation est accélérée par l'application du champ externe. Ces observations suggèrent l'absence d'une relaxation quantique au-dessus de 2 K.^{23,24}

VI.3.2. Complexe $[Dy_3]_2$

➤ Mesures statiques

Les mesures dc du complexe **2** montrent un comportement similaire au composé **1** indiquant très probablement la structure vortex des spins à l'état fondamental. Le moment magnétique toroïdal est donc maintenu pour ce complexe. La valeur du produit χT est de $43,09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, en accord avec la valeur attendue pour trois ions Dy(III) magnétiquement indépendant ($42,51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $J = 15/2$, $g = 4/3$) et tend vers zéro à basse température (Figure V.16 ; à gauche). La susceptibilité magnétique χ passe, là aussi, par un maximum à 3,2 K (Figure V.16 ; à gauche en encart). L'aimantation quant à elle sature à 5 kOe où elle atteint la valeur de $14,84 \mu_B$. Cette valeur est cohérente avec celle calculée pour trois moments magnétiques Dy(III) non corrélés ($3 \cdot 5,23 \mu_B$)^{7,19} (Figure V.16 ; à droite).

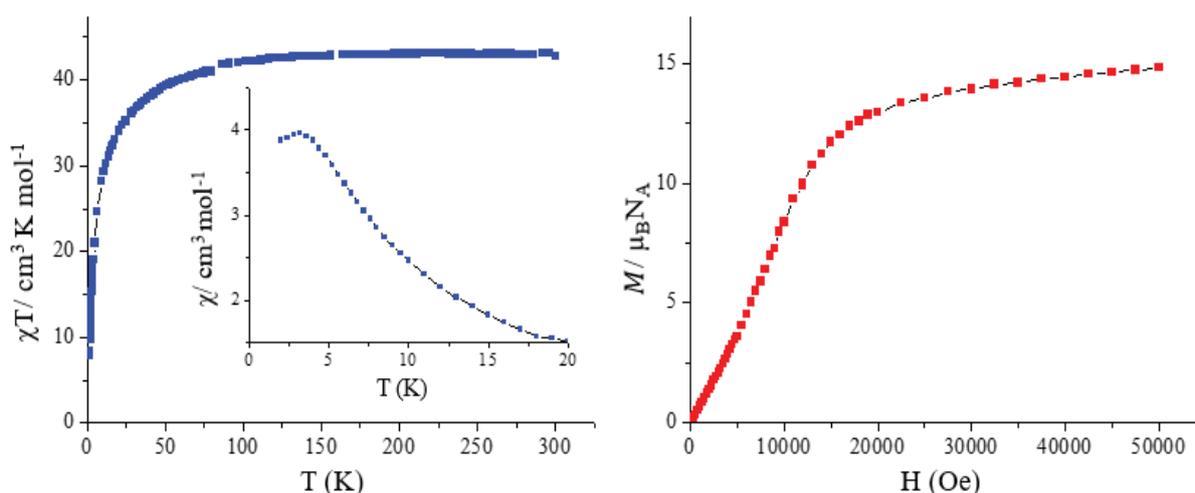


Figure V.16 : (à gauche) Mesures des valeurs du χT v T pour le complexes **2** ; en encart χ en fonction de T ; (à droite) courbe de l'aimantation correspondante.

➤ Mesures dynamiques

Le paramétrage des données ac est lui aussi très semblable à la dynamique du composé **1** (Figure V.17). Le complexe **2** est donc bien une molécule-aimant à 0 Oe avec cependant une relaxation de l'aimantation très rapide.

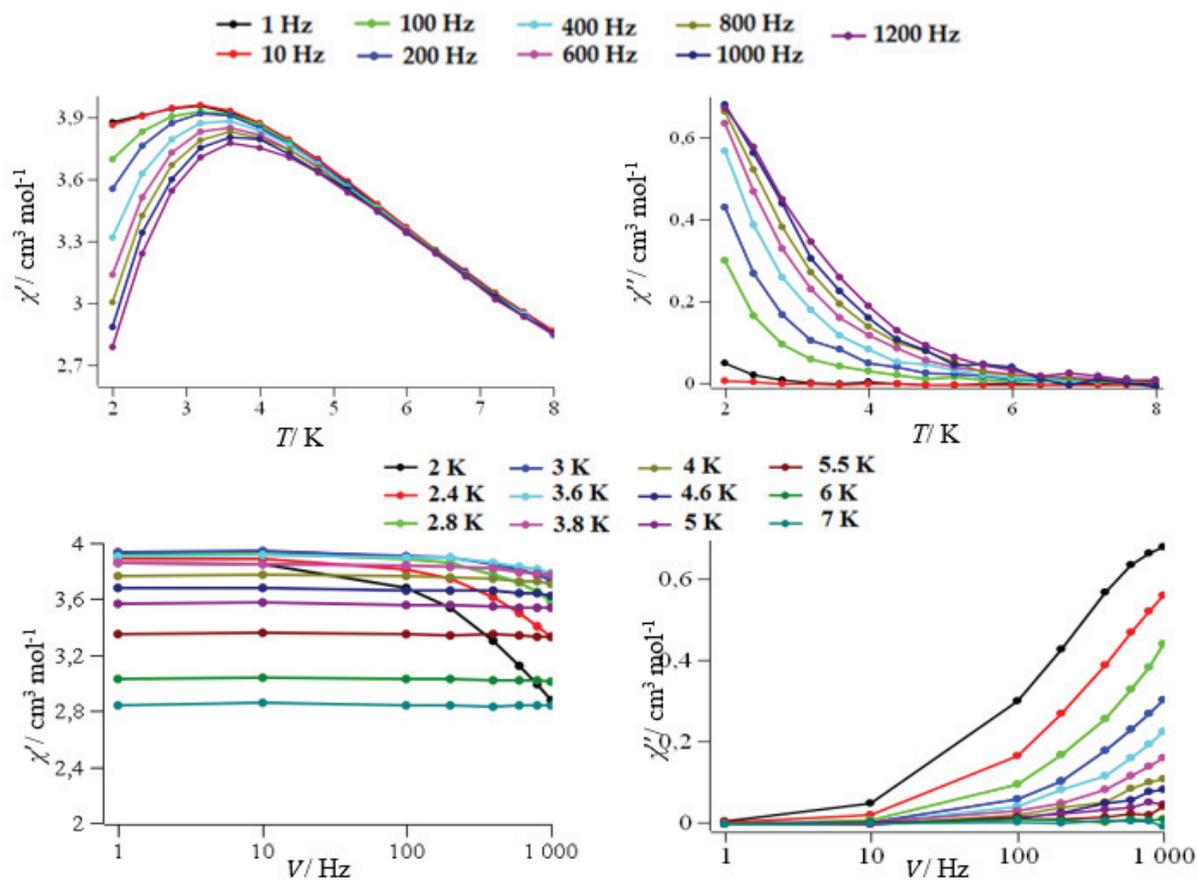


Figure V.17 : Dépendance de χ' et χ'' à 0 Oe (en haut) en fonction de la température à différentes fréquences ; (en bas) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le complexe 2.

Un champ optimal a aussi été mesuré dans le cas de ce complexe (Figure V.5 ; à droite ; Annexes) et évalué à 1 500 Oe. Comme le montre la Figure V.18 le changement est moindre par rapport aux mesures *ac* effectuées à 0Oe.

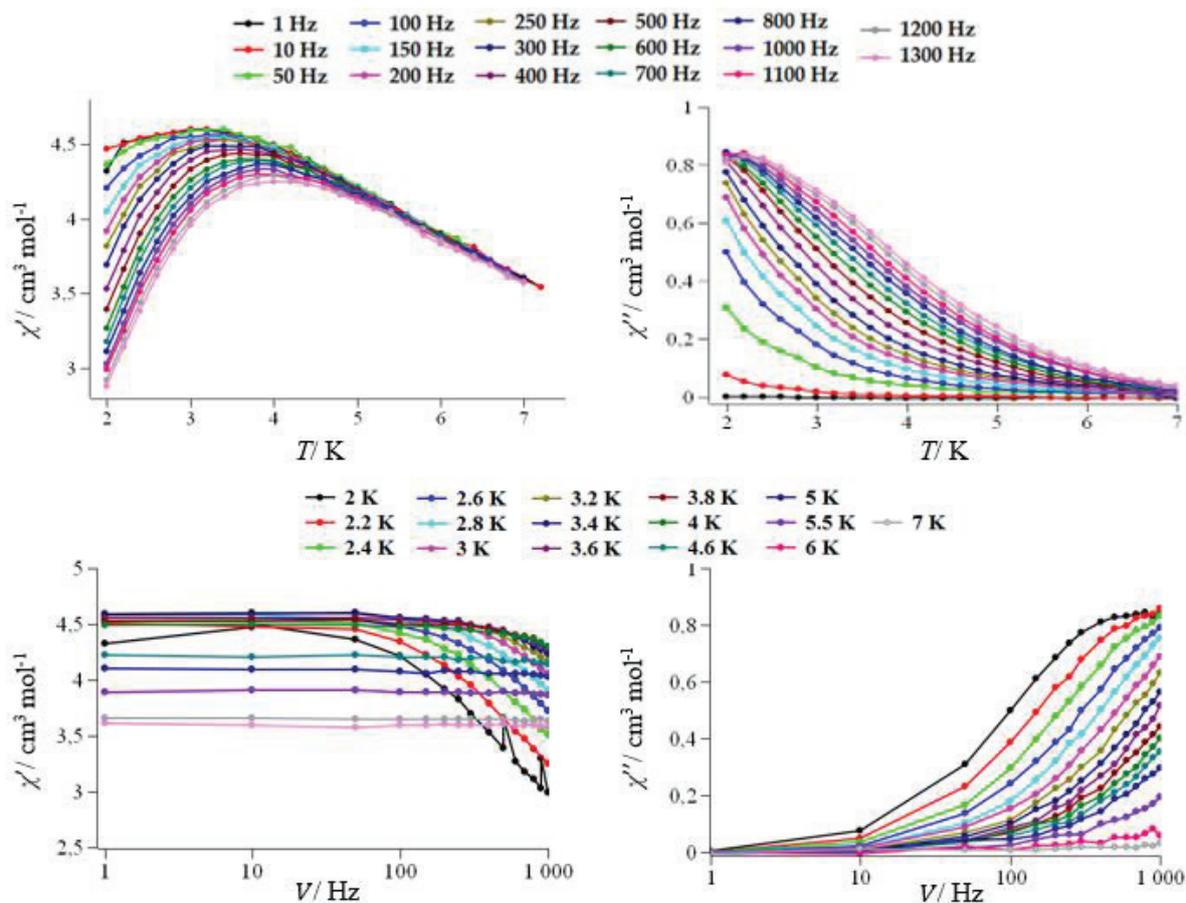


Figure VI.18 : Dépendance de χ' et χ'' à 1500 Oe (en haut) en fonction de la température à différentes fréquences ; (en bas) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le complexe **2**.

Tout comme le composé **1**, il est à conclure que l'accélération de l'aimantation n'est pas exclusivement une conséquence de l'effet tunnel.

V.3.3. Complexe $[\text{Dy}_3]_3$

➤ Mesures statiques

Le comportement du complexe **3** est radicalement différent de ceux qui le précèdent puisqu'il présente un comportement tout à fait classique. Le produit χT à 300 K est de $43.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, en accord avec la valeur attendu pour trois ions Dy(III) magnétiquement indépendant ($42.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $J = 15/2$, $g = 4/3$). Ce produit χT décroît jusqu'à la valeur de $26.32 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K (Figure V.19 ; à gauche). Contrairement aux complexes **1** et **2**, la susceptibilité magnétique ne présente pas de maximum à basse température (Figure V.19 ; à gauche en encart). L'aimantation quant à elle augmente sans inflexion en fonction du champ et sature à $15.47 \mu_B$ à 5 kOe (Figure V.19 ; à droite). Pour le composé **3** donc, aucun moment toroïdal a priori à l'état fondamental n'est observé.

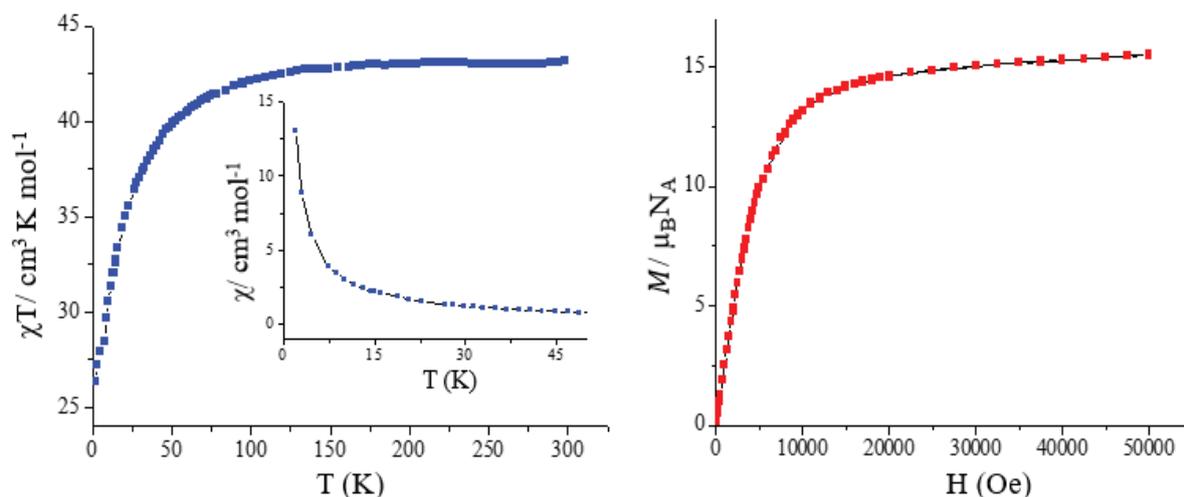


Figure V.19 : (à gauche) Mesures des valeurs du χT v T pour le complexes **3** ; en encart χ en fonction de T ; (à droite) courbe de l'aimantation correspondante.

Les mesures ac n'ont mis en évidence aucun signal hors phase à 0 Oe. Le complexe **3** n'est donc pas une molécule-aimant contrairement aux composés **1** et **2**.

V.4. Discussion de l'impact des structures des complexes $[\text{Dy}_3]$ sur les propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques de la série des complexes trinocléaires de ce chapitre met en évidence l'importance primordial, dans ces trois cas, d'un cœur inorganique organisé en forme de triangle équilatéral pour reproduire l'arrangement toroïdal à l'état fondamental des complexes (Figure V.20). Toute variation (passage d'un triangle équilatéral à un triangle isocèle) empêche l'arrangement vortex et modifie radicalement la relaxation de l'aimantation, comme cela a été observé pour le composé **3**.

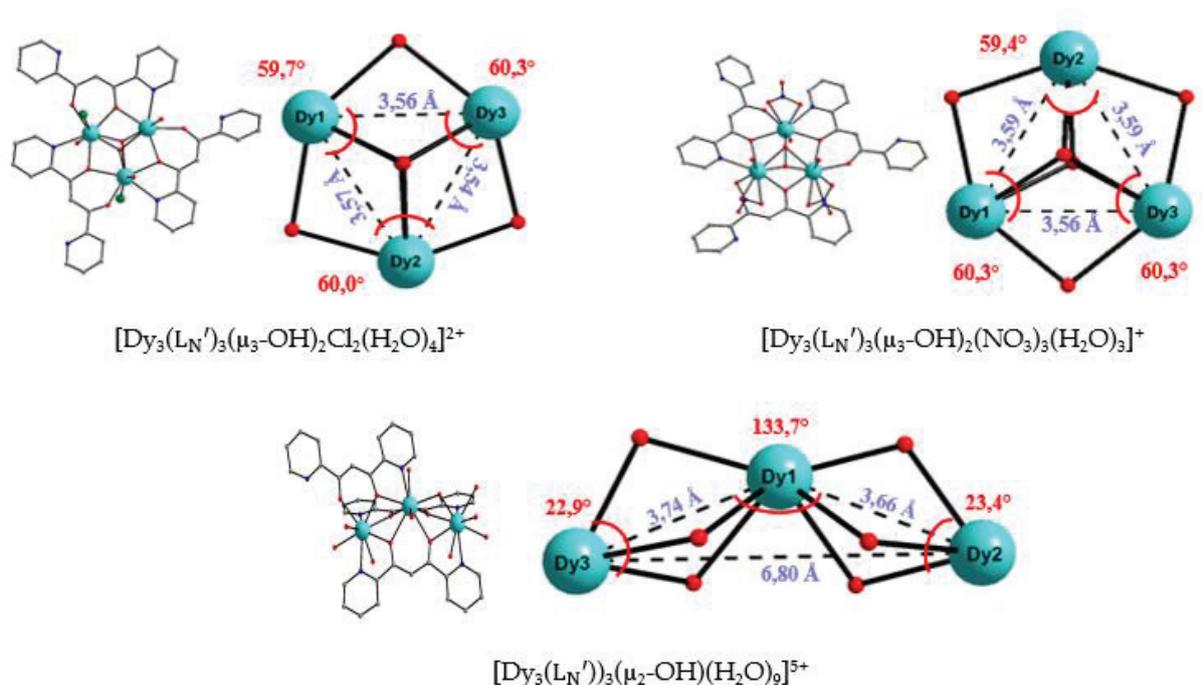


Figure V.20 : Structures internes avec les angles et distances Dy...Dy des composés 1-3

Les structures cristallines des deux complexes **1** et **2** présentant des moments toroïdaux sont très proches (Figure V.20). Cependant, les ions dysprosium(III) de ces architectures se trouvent dans des environnements de coordination différents, comme mentionné dans la partie description structurale. En effet, deux ions de Cl^- coordonnant les deux ions Dy(III) dans le complexe **1** sont remplacés par trois anions NO_3^- coordonnant trois ions Dy(III) dans le complexe **2**. La relaxation de l'aimantation de ces deux composés devrait donc être différente. Cependant, les mesures *ac* réalisées pour chacun des complexes donnent un résultat global identique : dans les deux exemples, la relaxation de l'aimantation est rapide avec et sans l'action d'un champ externe. En revanche, une inspection plus approfondie des courbes *ac* permet de mettre en évidence que l'allure de ces dernières est différente ce qui semble indiqué que la relaxation de l'aimantation, bien qu'elle soit rapide pour les deux complexes, n'est pas identique pour autant. Ceci s'explique facilement par le changement de l'environnement de coordination autour des trois ions dysprosium(III) dans chacun des deux complexes. Ce changement d'environnement local des ions lanthanide entre les deux complexes peut avoir un impact important sur la composante transversale de l'anisotropie mais ne modifie pas les directions des axes principaux des ions Dy(III) et l'ensemble du moment magnétique toroïdal.

La littérature récente en chimie de coordination reporte un certain nombre de complexe présentant des moments toroïdaux construits à partir de ligands plus ou moins élaborés. Il existe ainsi un exemple particulièrement proche des complexes **1** et **2** (Figure V. 21).

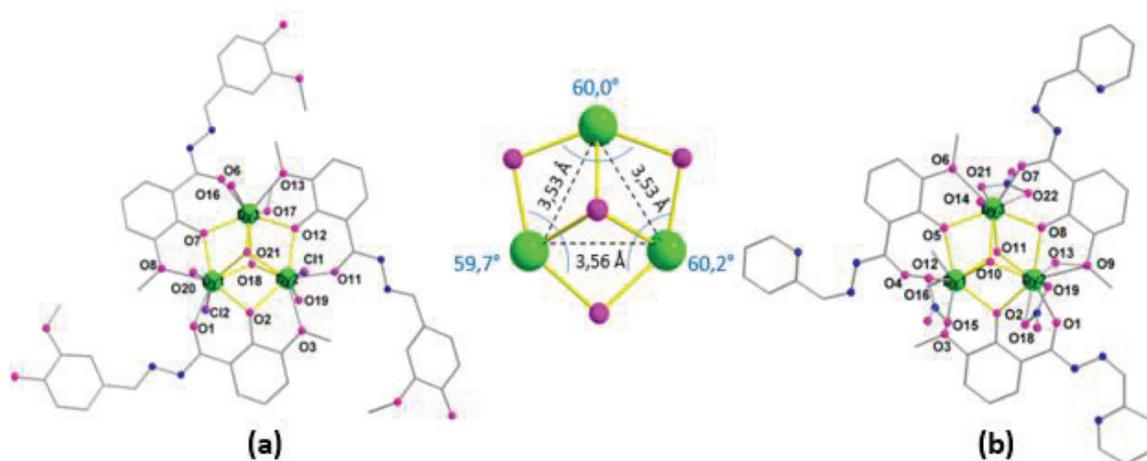


Figure V.21 : Structures cristallines et interne avec les angles et les distances Dy...Dy des complexes trinucéaires reportés par J. Tang.¹⁹

Les deux composés trinucéaires **(a)** et **(b)** ont été élaborés par le groupe de Jinkui Tang¹⁹ en greffant un dérivé hydrazine sur le motif ortho-vanilline (ligand $H_2povh = N$ -(pyridylméthylène)-o-vanilloylhydrazone) qui a servi à former le premier triangle toroïdal, c'est ce qui a permis en outre de maintenir l'architecture interne du triangle et de la même façon l'arrangement vortex à l'état fondamental.

Les ions Dy(III) dans le complexe **(a)**, en plus des molécules d'eau, sont aussi coordonnés à deux ions Cl^- exactement dans les mêmes orientations et positions qu'au sein de l'architecture cristalline de notre composé **1**. De même, les modes de coordination des anions NO_3^- sont identiques au sein des structures cristallines des complexes **(b)** et **2**. La seule variation entre les différentes structures réside dans les modes de coordination des ligands $povh^{2-}$ et L_N^- : les sites du ligand $povh^{2-}$ qui coordinent les ions dysprosium(III) sont les trois oxygènes du motif o-vanilline alors que le ligand L_N^- coordine les centres métalliques via les deux oxygènes de la β -dicétone et l'atome d'azote du motif pyridine.

Aussi, l'autre changement qui est peut-être le plus important ; se situe au niveau de la localisation de la charge négative apportée par les ligands HL_N^- et H_2povh au sein de leurs complexes respectifs. Cette modification de la nature du ligand implique une variation du champ cristallin et a donc un impact crucial sur la dynamique de la relaxation de l'aimantation des composés. Effectivement, les deux complexes **(a)** et **(b)** malgré leur cœur inorganique identique à celui des composés présentés dans ce manuscrit sont indéniablement de meilleures molécules-aimants avec des barrières d'énergie de 53 K et 21 K respectivement.¹⁹ Cependant tous ces changements dans les environnements de coordination et la nature des ligands utilisés, n'affectent semble-t-il pas pour autant le moment toroïdal ; seule l'architecture du triangle importe.

V.5. Complexe tétranucléaire de dysprosium(III)

Le ligand (HL_N) seul ne permet pas de synthétiser un complexe tétranucléaire d'ions lanthanide, ce qui est tout à fait attendu au regard de la façon dont ce dernier coordine les ions $4f$ (la série des complexes trinucéaires). Généralement, dans la littérature, les molécules utilisées pour former les clusters $[Ln_4]$ sont soit des ligands polydentes avec un minimum de quatre site de coordination^{3,25,26} soit des ligands beaucoup moins volumineux ou bien encore un mélange de ligands. Dans ce dernier cas, pour former le cœur inorganique cubique, un ligand empêche toute polymérisation et le second ligand (ou des éléments du milieu tels les hydroxydes) se chargent de former des ponts entre les ions métalliques ou de compléter la sphère de coordination de ce dernier (voir l'exemple du cubane $[Dy_4(acac)]$ du Chapitre III et bien d'autre dans la littérature²⁷⁻²⁹).

Dans notre cas, il nous faut cibler des systèmes tétranucléaires planaires (aussi appelés cycliques) car seul ces derniers permettent selon la littérature un arrangement toroïdal à l'état fondamental.^{21,30}

Dans la bibliothèque de ligands synthétisés au début de cette thèse (Chapitre II), les bis- β -dicétones sont les molécules les plus susceptibles de former cette nuclearité dans une géométrie planaire. Or les tests de complexations n'ont pas abouti à des cristaux nous permettant de résoudre précisément la structure cristalline. Nous nous sommes alors orientés vers le (HL_N). Bien que ce dernier tende à former généralement des complexes mononucléaires ou des chaînes (chapitre IV), son association avec un ligand pontant devrait permettre de connecter entre eux les différents ions lanthanides dans l'espoir de former un complexe tétranucléaire (Figure V.22).

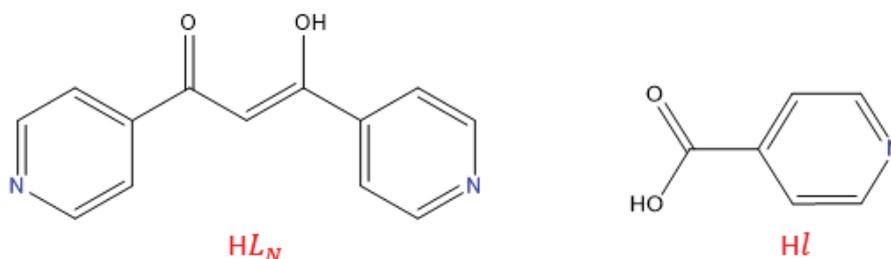


Figure V.22 : représentation (à gauche) du ligand (HL_N) ; (à droite) le ligand pontant (HL)

Cette approche est en effet efficace, puisque la synthèse a permis d'élaborer en effet un complexe tétranucléaire tout à fait original (Figure V.23).

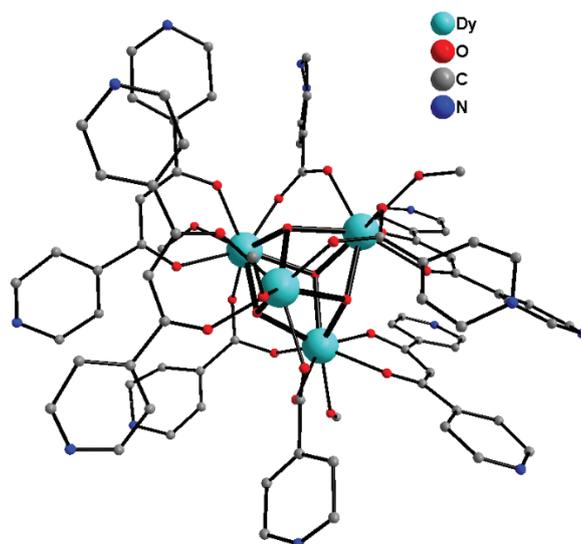


Figure V.23. Structure cristalline du complexe [Dy₄] formé avec le ligand (HL_N) et le ligand pontant (HL)

La nuclearité visée a donc bien été reproduite, par contre comme le montre la Figure V.23, le tétranucléaire (composé noté **4**) n'est pas planaire ce qui peut être à l'encontre de notre objectif. En dépit de cela les études magnétiques ont tout de même été réalisées et le résultat est pour le moins inattendu.

La synthèse et l'étude structurale du composé ainsi que les propriétés seront détaillées maintenant.

V.4.1 Synthèses

Pour former le cluster **4**, les conditions de synthèse du complexe [Dy(L_N)₃] (chapitre IV) ont été suivies et c'est principalement l'ajout du ligand pontant qui change la nuclearité de la structure. Le protocole est donc le suivant : un équivalent du sel de chlorure de dysprosium(III) hexahydraté a été solubilisé dans du méthanol. Par la suite, deux équivalents du ligand (HL_N) ont été ajoutés à la solution, suivi de l'ajout du ligand (HL) (un équivalent). Enfin, la base a été additionnée à la solution résultant de tous ces ajouts (trois équivalents). Des cristaux sous forme de plaquettes jaunâtres ont été récupérés.

V.4.2 Description structurale

La structure du complexe **4** cristallise dans le groupe d'espace tétragonal centrosymétrique P4₂/n. Les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement structural sont résumés dans le Tableau V.2 dans les Annexes de ce chapitre. Les longueurs de liaisons, les angles de liaison ainsi que les distances importantes se rapportant à ce complexe sont rassemblés dans le Tableau V.6 des Annexes de ce chapitre. L'homogénéité de la poudre a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure V.4, Annexes).

L'unité asymétrique, au sein de la maille, est composée d'un atome de Dy(III), d'un ligand (L_N⁻) et d'un ligand (l⁻) tous deux déprotonés, d'un groupement hydroxyle OH⁻ dans un mode de connection μ₃ et

d'une molécule d'eau H_2O coordonnée. Une molécule d'eau, désordonnée, non coordonnée, est aussi présente au sein de la maille. L'ion lanthanide ainsi que l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle sont localisés sur une position spéciale de Wyckoff. Tenant compte des éléments de symétrie de ce groupe d'espace, la formule affinée de ce complexe est donc la suivante $[Dy_4(L_N)_4(L)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_4] \cdot 1,33H_2O$. Un désordre statistique est observé pour toutes les positions atomiques des deux ligands (L_N^-) et (L^-) et deux orientations sont alors possibles (Figure V.24). Ce désordre, après avoir été affiné, a été fixé à une probabilité de 50% entre les deux orientations.

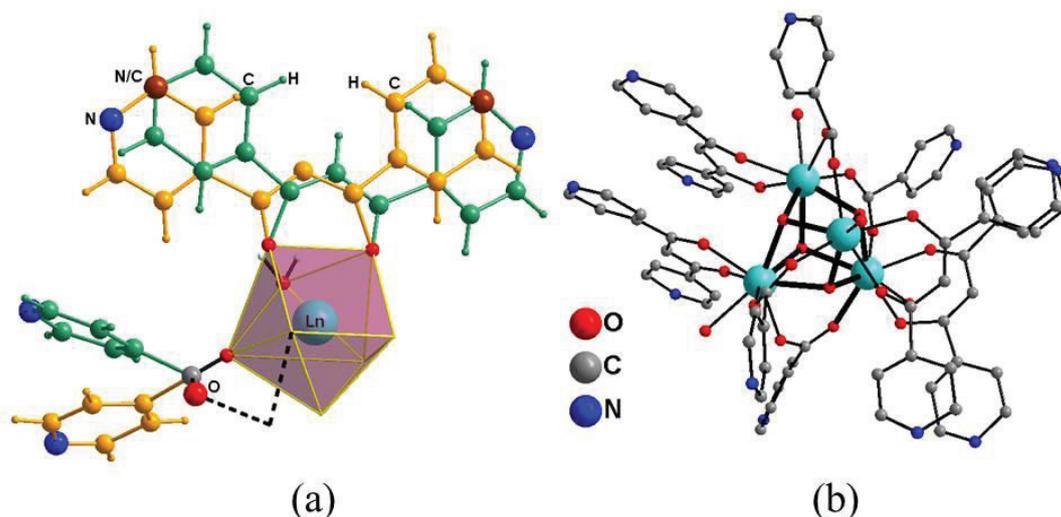


Figure V.24. (a) unité asymétrique du complexe $[Dy_4]$ où les deux orientations possibles, chacune avec une probabilité de présence de 50%, pour les ligands (L_N^-) et (L^-) sont représentées en orange et vert ; (b) complexe $[Dy_4]$ avec l'une des orientations possibles des ligands.

La moitié des sommets du cube est occupée par des atomes Dy(III) et l'autre moitié par des atomes d'oxygène des ponts hydroxyles μ_3-OH connectant les quatre ions métalliques entre eux. Les ligands (L_N^-) et les molécules d'eau coordonnées jouent le rôle de ligands terminaux évitant la formation d'une structure polymérique. Les ligands (L^-), quant à eux, comme prévu, jouent le rôle de ponts entre deux atomes Dy(III) voisins le long des faces du cubane, dans un mode de connexion $\mu_{1,2}$. Les deux distances Dy...Dy, 3,834 Å et 3,834 Å, sont toutes proches et le cubane peut donc être considéré comme une structure [6+0] d'après la classification de Ruiz.

Les ions lanthanide Dy(III) sont localisés dans un environnement distordu D_{6h} de type bipyramide hexagonale (Figure V.22a). Cet environnement $\{O_8\}$ est composé de huit atomes d'oxygène : deux provenant du même ligand β -dicétone (L_N^-) (ligand terminal), deux de deux ligands (L^-) (pont $\mu_{1,2}$), trois de trois groupements μ_3-OH (pont μ_3) et un de la molécule H_2O coordonnée (ligand terminal). La longueur de liaison Dy-O impliquant la molécule d'eau coordonnée (2,457(3) Å) est plus longue que les autres impliquant les ligands déprotonés (L_N^- , L^- et OH) qui varient de 2,327(3) Å à 2,400(2) Å. Les angles de liaison O-Dy-O, quant à eux, sont compris entre 69,76(9)° et 144,55(9)°. Les angles Dy-O-Dy sont

pratiquement tous égaux, variant de $106,8^\circ$ à $107,1^\circ$. Toutes ces données sont en parfait accord avec celles rencontrées dans la littérature pour des complexes d'ions lanthanide ayant une structure proche.

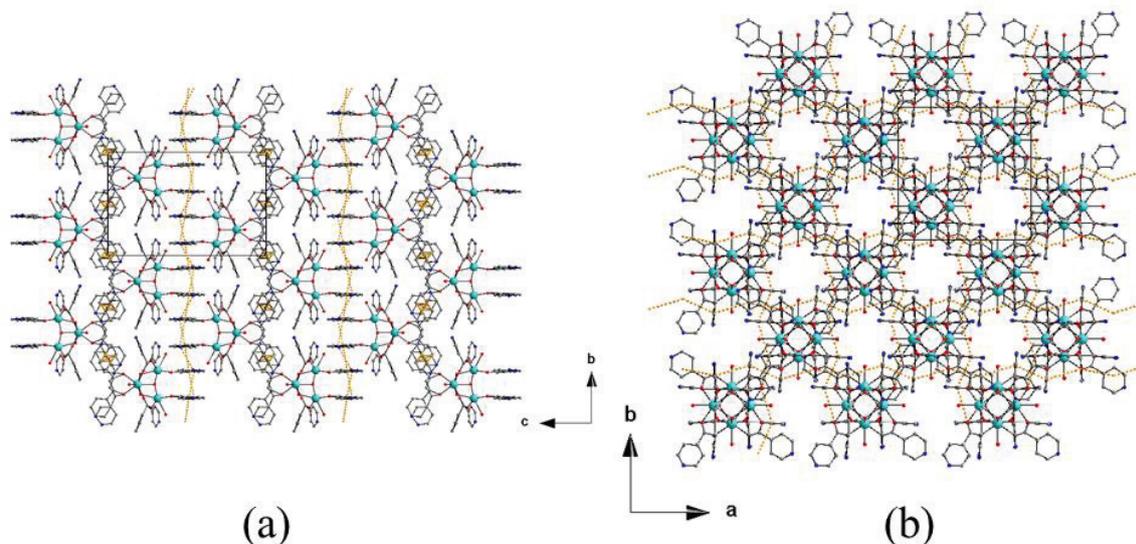


Figure V.25. (a) Projection selon la direction [100] de la maille des complexes $[Dy_4]$ mettant en évidence les interactions de type π - π (traits pointillés oranges) entre les cycles aromatiques des ligands (L_N^-); (b) Projection de l'empilement cristallin de long de la direction [001] de la maille mettant à l'évidence les interactions présentes de type π - π . Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ont été omis.

La cohésion structurale de l'empilement cristallin des complexes $[Dy_4]$ voisins entre eux est assurée par des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques des ligands (L_N^-) et (l) selon les directions [100] de la maille (Figure V.25a) et [001]. Ceci forme alors un réseau 3D dense de complexes (Figure V.25b). La distance la plus courte entre deux cubanes $[Dy_4]$ voisins est de $14,0 \text{ \AA}$ illustrant le fait que les complexes sont isolés magnétiquement les uns des autres.

V.4.3 Caractérisations magnétiques

➤ Mesures statiques

Les mesures dc ont été réalisées sur un échantillon polycristallin en collaboration avec Olivier Cador (Université de Rennes 1) et sont regroupées dans La Figure V.27 Le produit χT (Figure V.27, à gauche) décroît quand la température diminue de $52,10 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $14,49 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à $1,8 \text{ K}$. La valeur du produit χT à haute température est proche de la valeur théorique pour quatre dysprosium(III) magnétiquement isolés ($58,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). La forte décroissance de χT en dessous de 50 K indique le dépeuplement des sous-niveaux Stark par effet du champ cristallin. Le faible couplage antiferromagnétique entre les centres métalliques peut également contribuer à ce comportement mais ne peut pas être facilement quantifié en raison du fort moment orbitalaire des ions dysprosium(III) en générale.³¹ Il est à noter que cette valeur est plus basse que celles trouvées dans des systèmes classiques tétranucléaires de dysprosium(III).^{28,32} La susceptibilité magnétique, étrangement, passe par un maximum à 2 K . Ce comportement inattendu est confirmé par la courbe de l'aimantation $M(H)$

(Figure V.27 ; à droite) qui montre une légère inflexion aux alentours de 4 kOe comme l'illustre la courbe dM/dH (Figure V.27 ; à droite en encart). Cette dernière augmente et sature à une valeur de $19.19 \mu_B$ autour de 50 kOe à 2 K, en accord avec la valeur attendue ($4 \times 5,23 \mu_B$) pour quatre ions Dy(III) isolés.^{7,19} Ces observations rappellent évidemment les exemples précédents (les trinucéaires toroïdaux) et laisse envisager un état fondamental non magnétique pour ce complexe tétranucéaire non planaire (cubane). Pour répondre à cette question un modèle théorique de type Heisenberg-Dirac-VanVleck en collaboration avec Boris Le Guennic et Guglielmo Fernandez Garcia de l'Institut de Chimie de Rennes a été réalisé.

Une simulation convenable des données a été possible en utilisant deux constantes de couplage magnétique qui mettent en évidence les deux types de distances Dy³⁺-Dy au sein de l'architecture cubane générées par les deux types de ponts entre les ions lanthanide OH⁻ et carboxylates (Figure V.26).

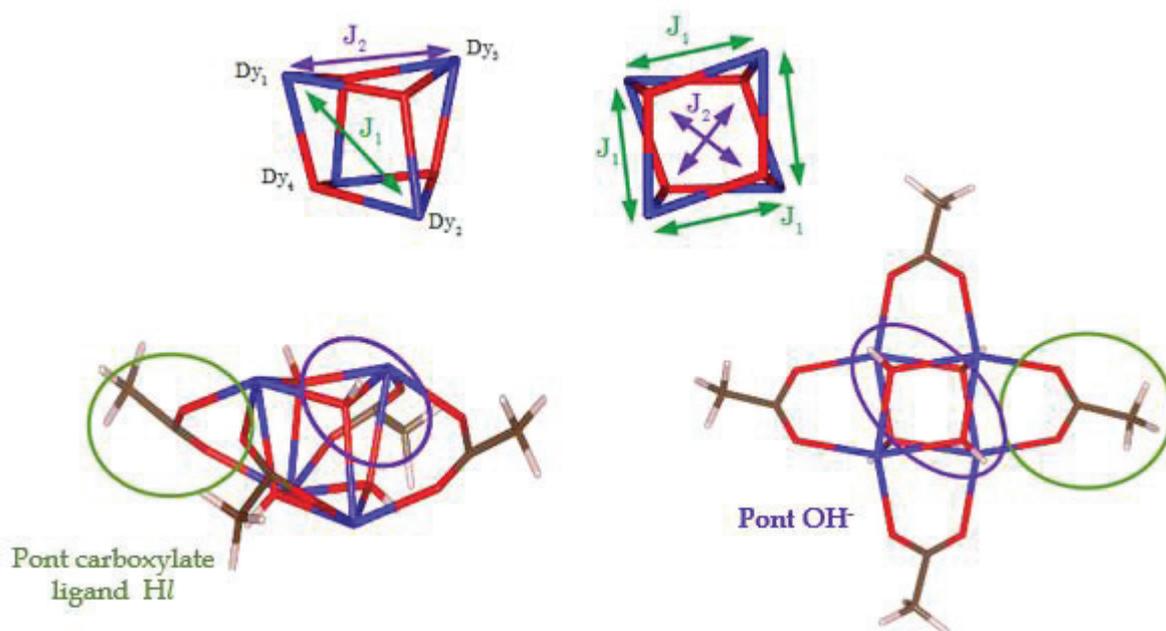


Figure V.26 : Structure optimisée du composé $[Dy_4]$ et mise en avant des différents groupements pontant les ions Dy(III) et les deux constantes de couplages correspondantes.

Les valeurs de J_1 et J_2 qui reflètent le mieux des données expérimentales sont égales à $-0,27 \text{ cm}^{-1}$ et $-0,09 \text{ cm}^{-1}$ respectivement.

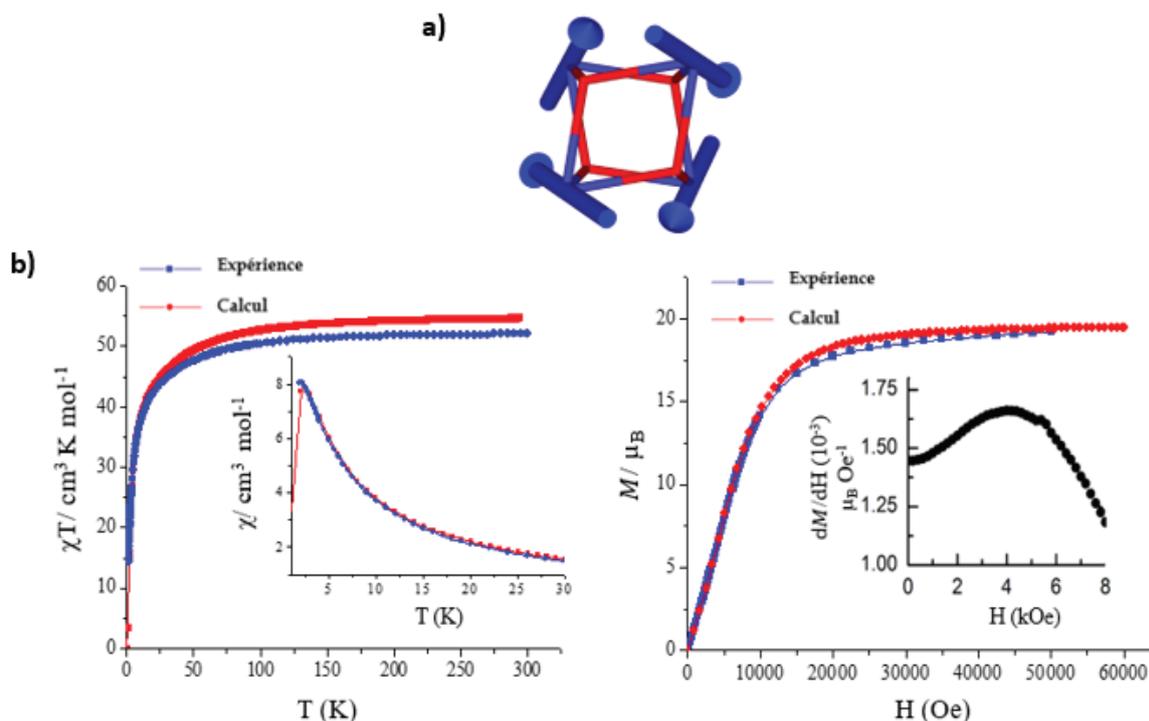


Figure V.27 : a) Axes magnétiques calculés correspondant au doublet de Kramers les plus bas sur les sites de dysprosium (III) ; b) (à gauche) Mesures des valeurs du χT v T pour le complexe $[Dy_4]$; en encart la courbe de χ en fonction de T à basse températures ; (à droite) courbe d'aimantation correspondante ; en encart dM/dH en fonction de H ; Les courbes en bleu représentent les valeurs expérimentales et en rouges la modélisation par les calculs *ab initio*.

Le modèle employé reproduit le magnétisme de l'état excité, l'état fondamental a été identifié ce dernier est singulet et trouvé non-magnétique pour le cubane de dysprosium(III) étudié. Ce résultat est tout à fait inattendu pour ce type de géométrie, c'est le premier exemple de complexe de lanthanide à état fondamental singulet non magnétique dans une géométrie tridimensionnelle. L'orientation des axes magnétiques (Figure V.27a) met en évidence une forme pseudo-cyclique des moments magnétiques semblable à celle observée pour un arrangement toroïdal. Cependant, il n'est pas correct de parler de moment toroïdal, au sens strict du terme, puisque la structure inorganique de ce complexe n'est pas plane au contraire de la majorité des complexes présentant des moments toroïdaux dans la littérature. Les calculs plus poussés sont toujours en cours pour apporter plus d'informations sur cette propriété originale d'un cubane.

➤ Mesures dynamiques

Des mesures *ac* à basses températures en champ nul ($H = 0$) ont été réalisées sur le complexe **4**. Ce dernier montre une relaxation lente de l'aimantation indiquant un comportement de molécule-aimant. En effet, des signaux χ'' ont été détectés en fonction de la température et de la fréquence au-dessous de 10 K (Figure V.28)

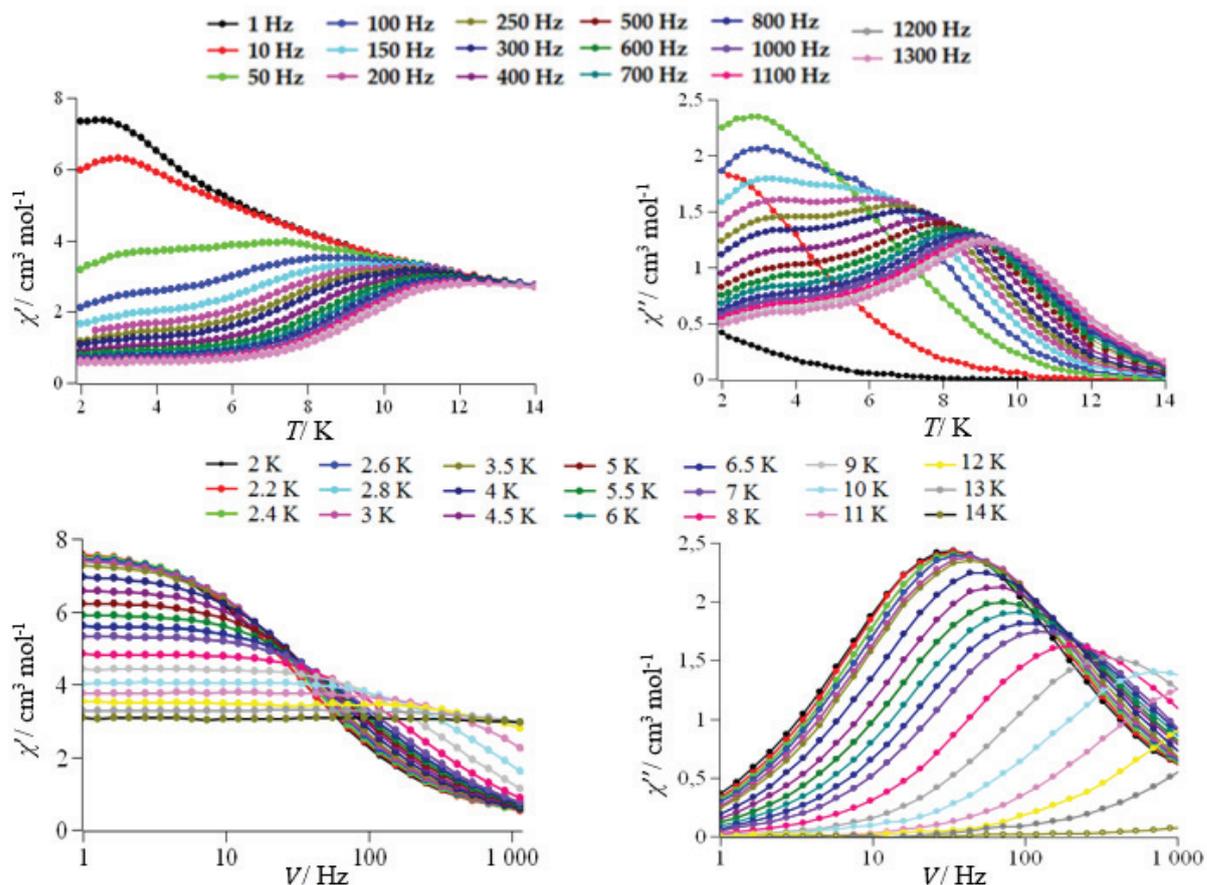


Figure V.28 : Dépendance de χ' et χ'' à 0 Oe (en haut) en fonction de la température à différentes fréquences ; (en bas) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le complexe 4.

A partir de ces données, nous avons pu extraire les maximums de χ'' en fréquence et en température qui permettent de déduire le temps de relaxation τ selon l'équation $\tau = 1 / 2 \pi \nu_{\max} (T_{\max})$. Ensuite, il a été possible de tracer la dépendance du temps de la relaxation en fonction de l'inverse de la température $\ln \tau = f(T^{-1})$ (Figure V.29 ; à gauche).

Les données de la gamme à haute température (3,5-10 K) suivent un comportement activé thermiquement (loi d'Arrhenius) avec une barrière d'énergie de 25 K ($\tau_0 = 2.10^{-5}$ s ; $R^2 = 0.984$). A des températures plus basses (2-3 K), τ devient faiblement dépendant de la température à mesure que cette dernière s'approche de 2 K. Ce comportement montre un croisement d'un mécanisme Orbach thermiquement activé qui prédomine à haute température et la présence d'un effet tunnel quantique à $T < 3.5$ K.³³

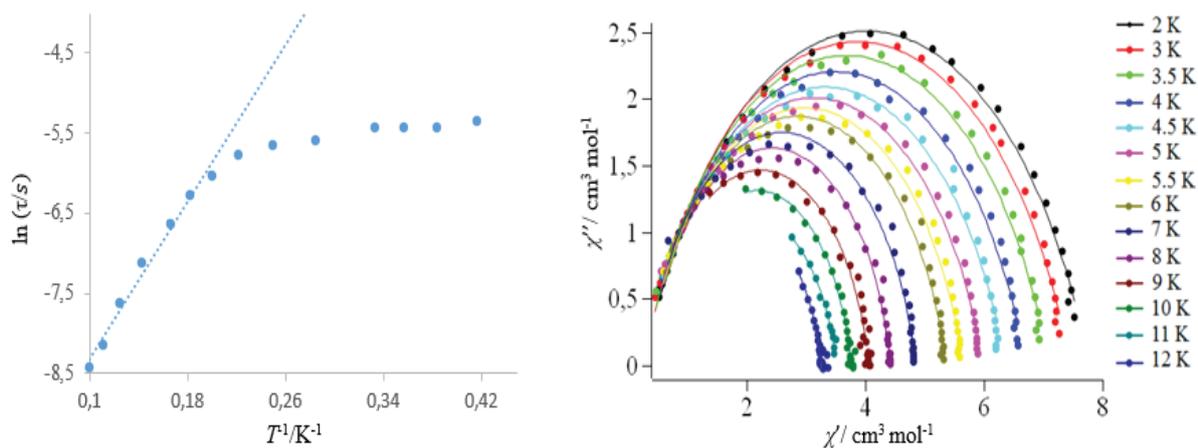


Figure V.29 : (à gauche) Représentation du temps de relaxation $\ln \tau$ en fonction de $1/T$ à 0 Oe ; le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius ; (à droite) Diagramme des Cole-Cole ; les lignes pleines joignent les points est le meilleur fit des données expérimentales.

Pour affirmer ce comportement, des courbes « Cole-Cole » χ'' en fonction de χ' ont été tracées (Figures V.29 ; à droite). La simulation des données par le model de Debye généralisé^{34,35} donne lieu à des courbes en forme de demi-cercle. Les valeurs du paramètre α varies de 0,23-0,13 sur toute la gamme de températures de l'étude et confirme la prédominance d'un seul régime de relaxation dépendant de la température (type Orbach).³⁶

V.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre V, nous nous sommes intéressées aux complexes multinucléaires présentant un état fondamental non magnétique. Cette étude a été présentée en deux parties : la première concerne la synthèse, l'étude structurale et magnétique d'une série de trois complexes trinucéaires. Ces derniers ont été synthétisés à partir du même ligand (HL_N') en variant principalement la nature du sel métallique de départ. En se basant sur des observations de la littérature, ce ligand avait spécialement été désigné pour permettre une coordination favorisant la formation de complexes polynucléaires et plus particulièrement ceux présentant un cœur inorganique en forme de triangle. Bien que les complexes présentent des environnements de coordination différents pour les ions lanthanide, la nature de l'état fondamental est gouvernée uniquement par l'architecture interne des triangles métallique. Lorsque cette dernière présente une structure équilatérale, les moments magnétiques de chaque ion dysprosium(III) forment un arrangement toroïdal à l'état fondamental ce qui conduit à l'annulation de son aimantation. Cependant dans le cas du triangle isocèle un comportement tout à fait classique a été observé (état fondamental magnétique). La variation des groupements, outre le ligand (HL_N') coordonnant les ions métalliques, influence principalement la dynamique de la molécule. Ces observations montrent une fois de plus l'importance de la nature de tous les ligands dans le contrôle des propriétés magnétiques. Tous ces résultats restent tout à fait en accord avec ce qui est présenté dans la littérature. En revanche, la deuxième partie du chapitre apporte une nouvelle perception des

complexes présentant un l'état fondamental non magnétique. En effet, l'étude concerne la synthèse et l'analyse des propriétés magnétiques d'un complexe tétranucléaire de dysprosium(III). Ce dernier a été élaboré en modifiant la position de l'atome d'azote du noyau pyridine du ligand (HL_N') et en ajoutant au milieu réactionnel un ligand pontant. Ce dernier a permis en effet de connecter les ions lanthanide pour former une architecture cristalline de type cubane. L'étude magnétique révèle étrangement un comportement très similaire aux complexes trinucléaires présentant un cœur inorganique en forme de triangle équilatéral. L'utilisation d'un modèle quantique simple (Heisenberg-Dirac-Van Vleck) permet d'affirmer la présence d'un état fondamental singulet non-magnétique faisant ainsi de ce composé le premier exemple de complexe à géométrie non plane présentant un état fondamental non-magnétique. La question qui se pose dans ce cas est ; peut-on parler d'un moment toroïdal sachant que ce dernier est indéniablement lié à la géométrie plane ? Les calculs théoriques plus approfondis sont en cours pour apporter d'autres informations à ce sujet.

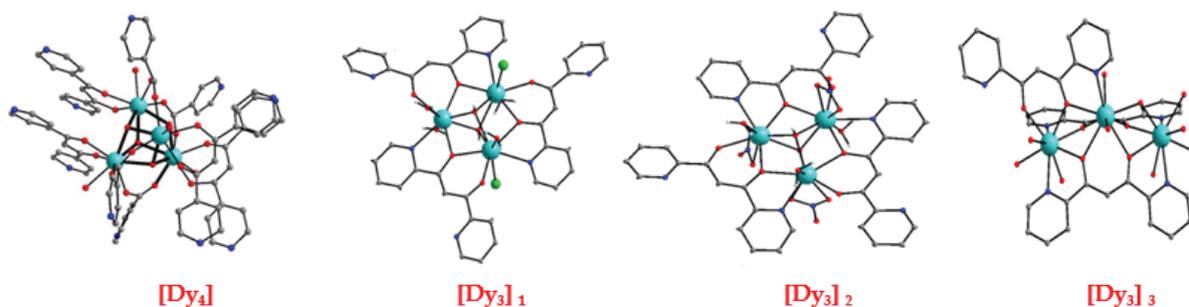


Figure V.30 : Série de complexes polynucléaires étudiée dans ce chapitre.

V.6. Partie expérimentale

V.6.1. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés tels que fournis par le fournisseur sans d'avantage de purification. Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire.

V.6.1. Complexe 1 : $[Dy_3(HL_N')_3(\mu_3-OH)_2Cl_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 2,5H_2O$

Dans 10 mL de dichlorométhane est solubilisé 1 mmol de (HL_N') (0,226 g, 1 équivalent) à laquelle est ensuite ajouté 1 mmol de triméthylamine (0,26 mL, 1 équivalent). La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 5 min. Ce mélange est par la suite additionné sous agitation à une solution contenant 1 mmol de $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,367 g, 1 équivalent) dans 5 mL méthanol. Après 2 jours de diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane, des tiges de couleur jaune se sont formées sur les parois du support (rendement 44%).

V.6.2. Complexe 2 : $[Dy_3(HL_N')_3(\mu_3-OH)_2(NO_3)_3(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

Dans 15 mL de méthanol est solubilisé 1 mmol de $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,348 g, 1 équivalent) et 2 mmol de (HL_N') (0,452 g, 2 équivalents). Sous agitation magnétique, sont ajoutés 3 mmol de triéthylamine (0,4 mL, 3 équivalent). Le solvant est laissé à évaporation lente. Après 3 jours, des petits cristaux de couleur jaune foncé sont formés au fond du support (rendement : 37%).

V.6.3. Complexe 3 : $[Dy_3((HL_N')_3(\mu_2-OH)(H_2O)_9)(ClO_4)_5] \cdot xH_2O$

0,5 mmol d'une solution de $Dy(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (0,284 g, 1 équivalent) et 1 mmol de (HL_N') (0,226 g, 2 équivalents) sont ajoutés dans 5 mL de méthanol. Une suspension se forme à laquelle sont ensuite additionnés 3 mmol de triéthylamine (0,4 mL, 3 équivalents). Un précipité important se forme dès l'ajout de la base. Après chauffage durant 5 min, le précipité est solubilisé et le solvant évaporé lentement en une nuit. Des cristaux de couleur jaune claire sont ensuite isolés (rendement : 35%).

V.6.4. $[Dy_4(L_N)_4(l)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_4] \cdot 1,33H_2O$

1 mmol de (HL_N) (0,226 g, 2 équivalent), 0,5 mmol de (Hl) (0,061 g, 1 équivalent) et 0,5 mmol de $Dy_3 \cdot 6H_2O$ (0,186 g, 1 équivalent) ont été mélangés dans un pilulier. A cela est ajouté 4 mL de méthanol. Une suspension se forme et disparaît dès l'ajout de 2 mmol de triéthylamine (0,26 mL, 4 équivalents). Le pilulier est fermé puis placé au réfrigérateur à 5°C pendant 2 jours. Des cristaux sous forme de plaquettes jaunes sont isolés (rendement : 61 %).

V.7. Annexes

V.7.1. Données cristallographiques

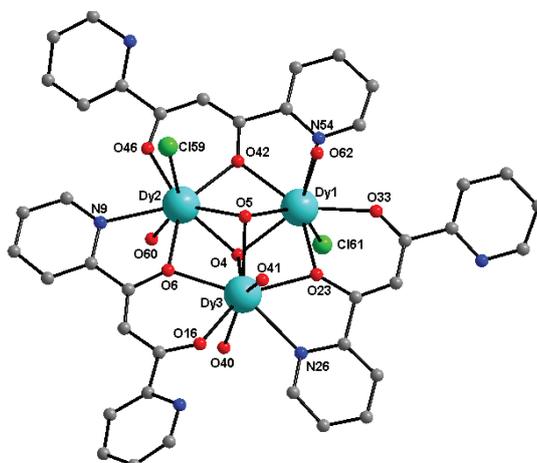
Tableau V.1 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ; Résultats des affinements structuraux pour les complexes 1-3.

	[Dy₃] 1	[Dy₃] 2	[Dy₃] 3
Formule	C ₃₉ H ₄₄ Cl ₄ Dy ₃ N ₆ O _{14.50}	C ₃₉ H ₃₉ Cl ₁ Dy ₃ N ₉ O ₂₂	C ₃₉ H ₄₄ Cl ₅ Dy ₃ N ₆ O ₃₆
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1458.12	1508.74	1837.56
Système cristallin / Groupe d'espace	Triclinique, P-1	Triclinique, P-1	Triclinique, P-1
a (Å)	10.2093(4)	10.117(2)	15.7861(5)
b (Å)	17.6096(9)	15.662(2)	17.5421(6)
c (Å)	18.0187(7)	18.700(2)	21.5100(6)
α (deg.)	62.411(4)	85.717(7)	92.541(3)
β (deg.)	74.347(4)	77.84(1)	102.365(3)
γ (deg.)	78.759(4)	77.25(1)	106.415(3)
V (Å³)	2755.3(2)	2824.1(5)	5546.2(3)
Z	2	2	2
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1.757	1.774	1.624
Forme du cristal	Aiguille	Plaquette	Plaquette
Couleur du cristal	Jaune	Jaune	Jaune
Taille du cristal (mm³)	0,05×0,12×0,19	0,13×0,21×0,26	0,06×0,11×0,12
μ (mm⁻¹)	4.281	4.054	3.411
T (K)	293	150	293
Nbre réflexions / R_{int}	12840 / 0,064	12646 / 0,064	26742 / 0,075
Nbre réflexions / Nbre paramètres	6285 / 563	7260 / 676	11447 / 847
R(F) / R_w(F) [I/σ(I)>3]	0,0580 / 0,0605	0,0584 / 0,0602	0,0624 / 0,0712
S	1,09	1,14	1,08
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e⁻.Å⁻³)	+3,05 / -1,54	+2,96 / -1,86	+2,12 / -2,30

Tableau V.2 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ; Résultats des affinements structuraux pour le complexe 4.

	[Dy₄]
Formule	C ₇₆ H _{65.33} Dy ₄ N ₁₂ O _{24.67}
Masse molaire (g.mol⁻¹)	2191.47
Système cristallin / Groupe d'espace	Tétragonal, P4 ₂ /n
a (Å)	13.976(5)
b (Å)	13.976(5)
c (Å)	21.481(3)
α (deg.)	90
β (deg.)	90
γ (deg.)	90
V (Å³)	4196(2)
Z	2
ρ_{cal} (g.cm⁻³)	1.734
Forme du cristal	Plaquettes
Couleur du cristal	Jaune pâle
Taille du cristal (mm³)	0,09×0,11×0,15
μ (mm⁻¹)	3.601
T (K)	293
Nbre réflexions / R_{int}	5494 / 0,046
Nbre réflexions / Nbre paramètres	3899 / 406

$R(\mathbf{F}) / R_w(\mathbf{F}) [I/\sigma(I)>3]$	0,0319 / 0,0323
S	1,08
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min} (e^- \cdot \text{\AA}^{-3})$	+0,78 / -0,66

Représentation du complexe **1** avec les labels atomiques importantsTableau V.3 : Résumé des longueurs de liaison Dy-O (en Å), angles de liaison O-Dy-O et angles Dy-Dy-Dy (en degrés), distances Dy...Dy (en Å) au sein des structures **[Dy₃]** **1**.

Dy1-O4	2,365(8)	Dy1-O5	2,391(8)	Dy1-O23	2,365(7)
Dy1-O33	2,309(9)	Dy1-O42	2,393(8)	Dy1-N54	2,518(9)
Dy1-Cl161	2,675(4)	Dy1-O62	2,40(1)	Dy2-O4	2,384(7)
Dy2-O5	2,393(8)	Dy2-O6	2,352(8)	Dy2-N9	2,52(1)
Dy2-O42	2,344(9)	Dy2-O46	2,304(9)	Dy2-Cl159	2,619(8)
Dy2-O60	2,37(1)	Dy3-O4	2,380(8)	Dy3-O5	2,355(8)
Dy3-O6	2,359(9)	Dy3-O16	2,320(9)	Dy3-O23	2,360(8)
Dy3-N26	2,51(1)	Dy3-O40	2,33(1)	Dy3-O41	2,33(1)
O4-Dy1-O5	60,6(3)	O4-Dy1-O23	73,6(3)	O5-Dy1-O23	73,2(3)
O4-Dy1-O33	139,6(3)	O5-Dy1-O33	125,6(3)	O23-Dy1-O33	71,8(3)
O4-Dy1-O42	73,1(3)	O5-Dy1-O42	73,7(3)	O23-Dy1-O42	141,4(3)
O33-Dy1-O42	145,8(3)	O4-Dy1-N54	126,9(3)	O5-Dy1-N54	128,1(3)
O23-Dy1-N54	154,4(3)	O33-Dy1-N54	83,1(3)	O42-Dy1-N54	64,2(3)
O4-Dy1-Cl161	79,0(2)	O5-Dy1-Cl161	138,9(2)	O23-Dy1-Cl161	89,5(2)
O33-Dy1-Cl161	80,4(3)	O42-Dy1-Cl161	102,8(3)	O4-Dy1-O62	133,8(3)
O5-Dy1-O62	74,1(3)	O23-Dy1-O62	102,5(4)	O33-Dy1-O62	74,5(4)
O42-Dy1-O62	86,9(4)	N54-Dy1-Cl161	81,2(3)	N54-Dy1-O62	74,8(4)
Cl161-Dy1-O62	147,0(3)	O4-Dy2-O5	60,3(3)	O4-Dy2-O6	74,8(3)
O5-Dy2-O6	73,2(3)	O4-Dy2-N9	127,3(3)	O5-Dy2-N9	128,8(3)
O6-Dy2-N9	64,1(3)	O4-Dy2-O42	73,7(3)	O5-Dy2-O42	74,6(3)
O6-Dy2-O42	142,9(3)	N9-Dy2-O42	152,9(3)	O4-Dy2-O46	128,6(3)
O5-Dy2-O46	139,1(3)	O6-Dy2-O46	144,6(3)	N9-Dy2-O46	80,9(3)
O42-Dy2-O46	72,1(3)	O4-Dy2-Cl159	138,2(3)	O5-Dy2-Cl159	78,3(3)
O6-Dy2-Cl159	99,6(3)	N9-Dy2-Cl159	82,2(3)	O42-Dy2-Cl159	91,2(3)
O4-Dy2-O60	75,3(3)	O5-Dy2-O60	135,1(3)	O6-Dy2-O60	89,6(4)
N9-Dy2-O60	73,0(4)	O42-Dy2-O60	100,6(4)	O46-Dy2-Cl159	79,4(3)
O46-Dy2-O60	74,7(4)	O4-Dy3-O5	60,9(3)	O5-Dy3-O6	73,7(3)
Cl159-Dy2-O60	146,4(3)	O4-Dy3-O6	74,7(3)	O4-Dy3-O16	138,3(3)
O5-Dy3-O16	130,7(3)	O6-Dy3-O16	72,9(3)	O4-Dy3-O23	73,5(3)
O5-Dy3-O23	73,9(3)	O6-Dy3-O23	142,6(3)	O16-Dy3-N26	81,1(3)
O16-Dy3-O23	144,2(3)	O5-Dy3-N26	133,0(3)	O23-Dy3-N26	64,6(3)
O4-Dy3-N26	122,0(3)	O6-Dy3-N26	152,1(3)	O4-Dy3-O40	75,2(3)

O5-Dy3-O40	135,1(3)	O16-Dy3-O40	77,4(4)	O4-Dy3-O41	137,8(3)
O6-Dy3-O40	86,7(3)	O23-Dy3-O40	103,5(3)	O5-Dy3-O41	77,9(3)
O6-Dy3-O41	103,6(4)	O23-Dy3-O41	87,4(4)	N26-Dy3-O41	79,1(4)
O16-Dy3-O41	75,9(4)	N26-Dy3-O40	77,7(4)	O40-Dy3-O41	146,9(3)
Dy1...Dy2	3,567	Dy1...Dy3	3,557	Dy2...Dy3	3,545
Dy1...Dy2...Dy3	60,03	Dy2...Dy3...Dy1	60,30	Dy3...Dy1...Dy2	59,67

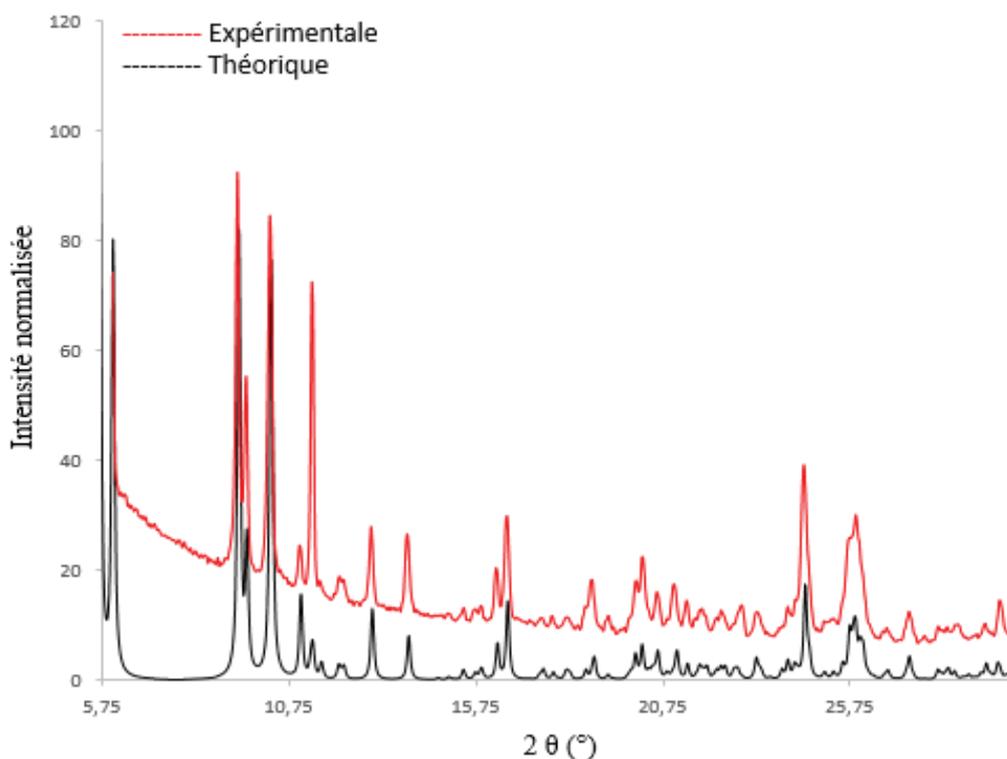
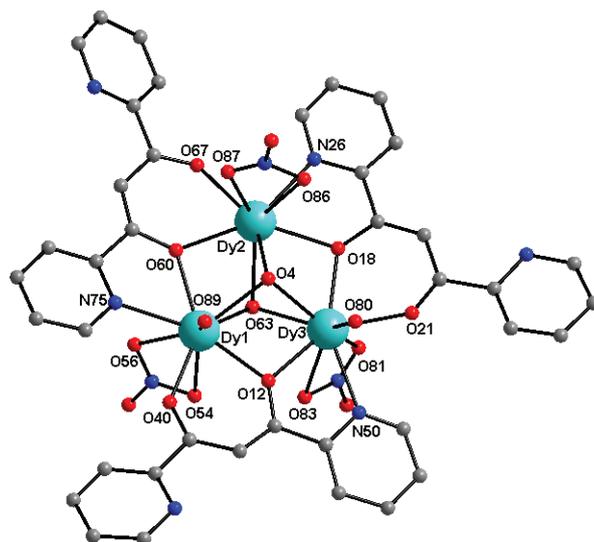


Figure V.1 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe 1



Représentation du complexe 2 avec les labels atomiques importants

Tableau V.4 : Résumé des longueurs de liaison Dy-O (en Å), angles de liaison O-Dy-O et angles Dy-Dy-Dy (en degrés), distances Dy...Dy (en Å) au sein des structures $[Dy_3] 2$

Dy1-O4	2.390(7)	Dy1-O12	2.334(8)	Dy1-O40	2.310(6)
Dy1-O54	2.556(8)	Dy1-O56	2.449(8)	Dy1-O60	2.382(7)
Dy1-O63	2.373(6)	Dy1-N75	2.528(9)	Dy1-O89	2.374(7)
Dy2-O4	2.345(6)	Dy2-O18	2.370(7)	Dy2-N26	2.526(9)
Dy2-O60	2.382(7)	Dy2-O63	2.396(7)	Dy2-O67	2.330(7)
Dy2-O84	2.398(8)	Dy2-O86	2.56(1)	Dy2-O87	2.47(1)
Dy3-O4	2.403(6)	Dy3-O12	2.350(7)	Dy3-O18	2.365(7)
Dy3-O21	2.324(8)	Dy3-N50	2.525(9)	Dy3-O63	2.393(7)
Dy3-O80	2.375(8)	Dy3-O81	2.46(1)	Dy3-O83	2.66(1)
O4-Dy1-O12	72.6(2)	O4-Dy1-O40	134.7(2)	O12-Dy1-O40	74.7(2)
O4-Dy1-O54	125.7(2)	O54-Dy1-O56	50.9(3)	O56-Dy1-O63	88.6(3)
O12-Dy1-O54	73.4(3)	O4-Dy1-O60	73.0(2)	O4-Dy1-N75	118.2(3)
O40-Dy1-O54	71.5(3)	O12-Dy1-O60	141.9(2)	O12-Dy1-N75	150.4(2)
O4-Dy1-O56	141.0(2)	O40-Dy1-O60	143.2(3)	O40-Dy1-N75	79.8(3)
O12-Dy1-O56	124.2(3)	O54-Dy1-O60	115.7(3)	O54-Dy1-N75	112.3(3)
O40-Dy1-O56	83.8(3)	O56-Dy1-O60	76.6(3)	O56-Dy1-N75	66.5(3)
O4-Dy1-O63	59.7(2)	O40-Dy1-O63	137.9(2)	O4-Dy1-O89	73.0(2)
O12-Dy1-O63	75.8(2)	O54-Dy1-O63	71.7(3)	O12-Dy1-O89	84.0(3)
O40-Dy1-O89	73.2(3)	O54-Dy1-O89	141.9(3)	O60-Dy2-O67	71.8(2)
O56-Dy1-O89	137.5(3)	O4-Dy2-O60	73.7(2)	O63-Dy2-O67	123.9(3)
O60-Dy1-O63	73.0(2)	O18-Dy2-O60	141.0(2)	O4-Dy2-O84	133.0(2)
O60-Dy1-N75	63.9(2)	N26-Dy2-O60	153.8(3)	O18-Dy2-O84	86.7(3)
O63-Dy1-N75	133.7(2)	O4-Dy2-O63	60.0(2)	N26-Dy2-O84	73.0(3)
O60-Dy1-O89	101.1(3)	O18-Dy2-O63	73.0(2)	O60-Dy2-O84	100.6(3)
O63-Dy1-O89	132.1(3)	N26-Dy2-O63	126.9(3)	O63-Dy2-O84	73.7(2)
N75-Dy1-O89	74.4(3)	O60-Dy2-O63	72.6(2)	O4-Dy2-O86	72.3(3)
O4-Dy2-O18	73.5(2)	O4-Dy2-O67	140.8(2)	O18-Dy2-O86	73.5(3)
O4-Dy2-N26	129.4(3)	O18-Dy2-O67	145.1(2)	N26-Dy2-O86	69.3(3)
O18-Dy2-N26	64.9(3)	N26-Dy2-O67	82.2(3)	O63-Dy2-O87	133.2(3)
O60-Dy2-O86	115.2(3)	O18-Dy2-O87	121.7(3)	O67-Dy2-O84	72.1(3)
O63-Dy2-O86	127.4(3)	N26-Dy2-O87	97.1(3)	O67-Dy2-O86	106.7(3)
O4-Dy2-O87	80.9(3)	O60-Dy2-O87	72.6(3)	O84-Dy2-O86	142.1(3)
O67-Dy2-O87	71.6(3)	O4-Dy3-O12	72.1(2)	O4-Dy3-O21	124.6(3)
O84-Dy2-O87	143.3(3)	O4-Dy3-O18	72.6(2)	O12-Dy3-O21	143.3(3)
O86-Dy2-O87	48.8(4)	O12-Dy3-O18	141.1(2)	O18-Dy3-O21	72.6(3)
O12-Dy3-O63	75.2(2)	O18-Dy3-N50	153.4(3)	O4-Dy3-N50	128.9(2)
O18-Dy3-O63	73.1(2)	O21-Dy3-N50	81.3(3)	O12-Dy3-N50	65.4(3)
O21-Dy3-O63	141.2(2)	O4-Dy3-O63	59.2(2)	N50-Dy3-O63	129.1(3)
O4-Dy3-O80	74.0(2)	O18-Dy3-O80	101.8(3)	O4-Dy3-O83	123.6(3)
O12-Dy3-O80	83.6(3)	O21-Dy3-O80	72.6(3)	O12-Dy3-O83	71.7(3)
O63-Dy3-O80	132.5(2)	O63-Dy3-O81	85.9(3)	O80-Dy3-O81	141.1(3)
O63-Dy3-O83	70.6(3)	O80-Dy3-O83	140.5(3)	O81-Dy3-O83	47.0(4)
N50-Dy3-O80	74.4(3)	O18-Dy3-O81	80.9(4)	O18-Dy3-O83	116.9(3)
O4-Dy3-O81	140.7(3)	O21-Dy3-O81	71.3(4)	O21-Dy3-O83	110.3(3)
O12-Dy3-O81	118.6(4)	N50-Dy3-O81	86.1(4)	N50-Dy3-O83	67.5(4)
Dy1...Dy2	3,592	Dy1...Dy3	3,592	Dy2...Dy3	3,559
Dy1...Dy2...Dy3	59,40	Dy2...Dy3...Dy1	60,29	Dy3...Dy1...Dy2	60,31

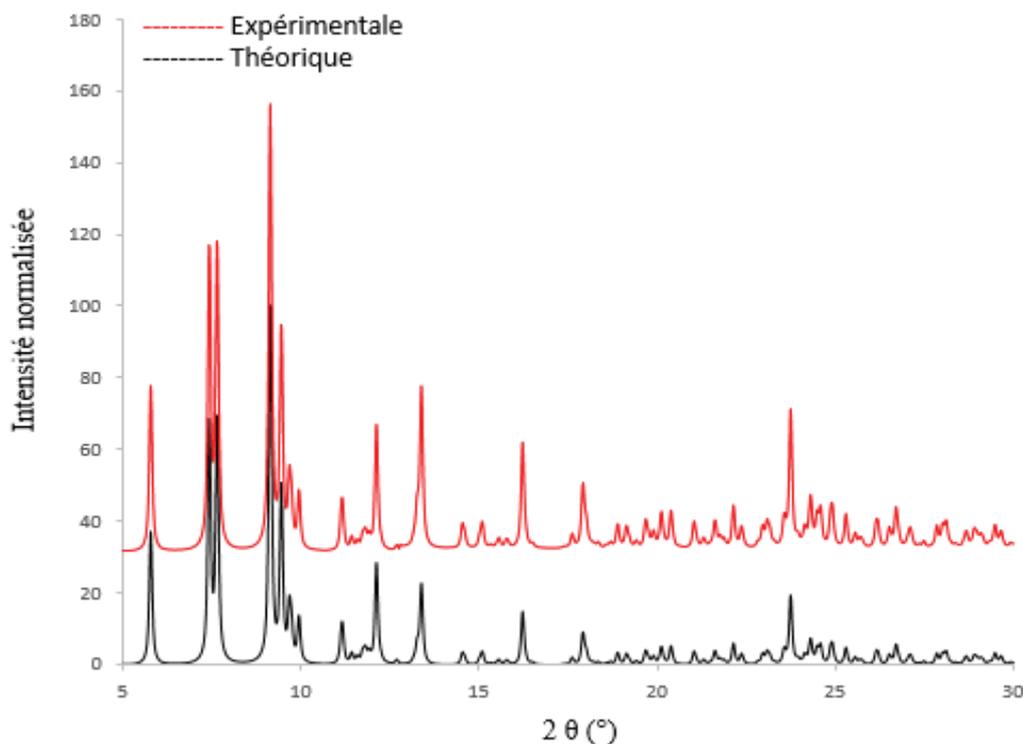
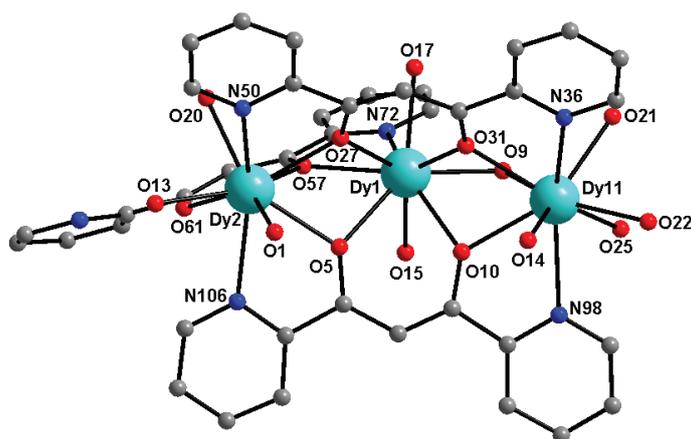


Figure V.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe 2



Représentation du complexe 3 avec les labels atomiques importants

 Tableau V.5 : Résumé des longueurs de liaison Dy-O (en Å), angles de liaison O-Dy-O et angles Dy-Dy-Dy (en degrés), distances Dy^{··}Dy (en Å) au sein des structures [Dy₃] 3

Dy1-O5	2,430(7)	Dy1-O10	2,411(7)	Dy1-O27	2,432(7)
Dy1-O31	2,419(7)	Dy1-O57	2,436(6)	Dy1-N72	2,579(9)
Dy1-O15	2,408(8)	Dy1-O17	2,390(8)	Dy1-O9	2,244(7)
Dy2-O5	2,424(6)	Dy2-O27	2,393(7)	Dy2-N50	2,58(1)
Dy2-O57	2,433(7)	Dy2-O61	2,325(7)	Dy2-N106	2,571(9)
Dy2-O1	2,403(9)	Dy2-O13	2,356(7)	Dy2-O20	2,418(9)
Dy11-O10	2,424(7)	Dy11-O31	2,416(7)	Dy11-N36	2,62(1)
Dy11-N98	2,62(1)	Dy11-O14	2,423(9)	Dy11-O21	2,419(9)
Dy11-O22	2,400(9)	Dy11-O25	2,438(9)	Dy11-O9	2,295(8)
O5-Dy1-O10	69,3(2)	O5-Dy1-O27	65,0(2)	O10-Dy1-O27	104,3(2)
O5-Dy1-O31	102,7(2)	O10-Dy1-O31	64,2(2)	O27-Dy1-O31	71,2(2)
O5-Dy1-O57	65,4(2)	O10-Dy1-O57	132,4(2)	O27-Dy1-O57	68,9(2)
O31-Dy1-O57	139,7(2)	O5-Dy1-N72	119,8(3)	O5-Dy1-O15	74,4(3)

O31-Dy1-N72	136,4(3)	O10-Dy1-N72	138,0(3)	O10-Dy1-O15	73,9(3)
O57-Dy1-N72	61,9(2)	O27-Dy1-N72	116,8(3)	O27-Dy1-O15	136,4(2)
O31-Dy1-O15	135,6(3)	O57-Dy1-O15	80,5(2)	O5-Dy1-O17	137,9(3)
O10-Dy1-O17	134,4(3)	O31-Dy1-O17	72,8(3)	O5-Dy1-O9	134,6(3)
O27-Dy1-O17	74,3(3)	O57-Dy1-O17	90,7(3)	O10-Dy1-O9	67,2(3)
O27-Dy1-O9	139,1(3)	N72-Dy1-O9	86,0(3)	O5-Dy2-O57	65,5(2)
O31-Dy1-O9	69,3(3)	O15-Dy1-O9	81,7(3)	O27-Dy2-O57	69,6(2)
O57-Dy1-O9	147,0(3)	O17-Dy1-O9	84,3(3)	N50-Dy2-O57	117,9(3)
N72-Dy1-O15	70,5(3)	O5-Dy2-O27	65,7(2)	O5-Dy2-O61	108,4(2)
N72-Dy1-O17	69,3(3)	O5-Dy2-N50	122,5(3)	O27-Dy2-O61	141,5(2)
O15-Dy1-O17	138,1(3)	O27-Dy2-N50	64,1(3)	N50-Dy2-O61	128,2(3)
O57-Dy2-O61	73,6(2)	O61-Dy2-N106	71,4(3)	O61-Dy2-O1	137,5(3)
O5-Dy2-N106	62,8(3)	O5-Dy2-O1	73,6(3)	O5-Dy2-O13	137,0(3)
O27-Dy2-N106	126,2(3)	O27-Dy2-O1	79,3(3)	O27-Dy2-O13	138,4(3)
N50-Dy2-N106	139,4(4)	N50-Dy2-O1	71,5(4)	N50-Dy2-O13	75,8(3)
O57-Dy2-N106	101,1(3)	O57-Dy2-O1	135,9(3)	O57-Dy2-O13	145,2(3)
O61-Dy2-O13	73,4(3)	O5-Dy2-O20	138,1(3)	O27-Dy2-O20	89,9(3)
N50-Dy2-O20	66,7(4)	O57-Dy2-O20	74,5(3)	O61-Dy2-O20	69,6(3)
N106-Dy2-O1	72,8(3)	O1-Dy2-O13	77,8(3)	O1-Dy2-O20	137,3(3)
N106-Dy2-O13	78,5(3)	N106-Dy2-O20	140,3(3)	O13-Dy2-O20	84,0(3)
O10-Dy11-O31	64,1(2)	O31-Dy11-O14	76,5(3)	O14-Dy11-O21	136,4(3)
O10-Dy11-N36	120,3(3)	N36-Dy11-O14	70,7(4)	O10-Dy11-O22	135,0(3)
O31-Dy11-N36	62,3(3)	N98-Dy11-O14	72,3(4)	O31-Dy11-O22	135,9(3)
O10-Dy11-N98	62,2(3)	O10-Dy11-O21	143,1(3)	N36-Dy11-O22	76,6(3)
O31-Dy11-N98	123,4(3)	O31-Dy11-O21	97,4(3)	N98-Dy11-O22	78,2(4)
N36-Dy11-N98	139,3(4)	N36-Dy11-O21	68,6(3)	O14-Dy11-O22	75,3(3)
O10-Dy11-O14	73,1(3)	N98-Dy11-O21	137,1(3)	O10-Dy11-O25	107,2(3)
O31-Dy11-O25	145,3(3)	N98-Dy11-O25	69,6(4)	O10-Dy11-O9	66,2(3)
N36-Dy11-O25	131,9(3)	O14-Dy11-O25	135,6(3)	O21-Dy11-O22	81,0(4)
O31-Dy11-O9	68,6(3)	N98-Dy11-O9	103,9(3)	O21-Dy11-O25	69,0(3)
N36-Dy11-O9	114,0(3)	O14-Dy11-O9	134,7(3)	O22-Dy11-O9	149,6(3)
O22-Dy11-O25	75,3(3)	O21-Dy11-O9	77,4(3)	O25-Dy11-O9	77,1(3)
Dy1 ^{...} Dy2	3,648	Dy1 ^{...} Dy3	3,746	Dy2 ^{...} Dy3	6,853
Dy1 ^{...} Dy2 ^{...} Dy3	135,9	Dy2 ^{...} Dy3 ^{...} Dy1	21,7	Dy3 ^{...} Dy1 ^{...} Dy2	22,4

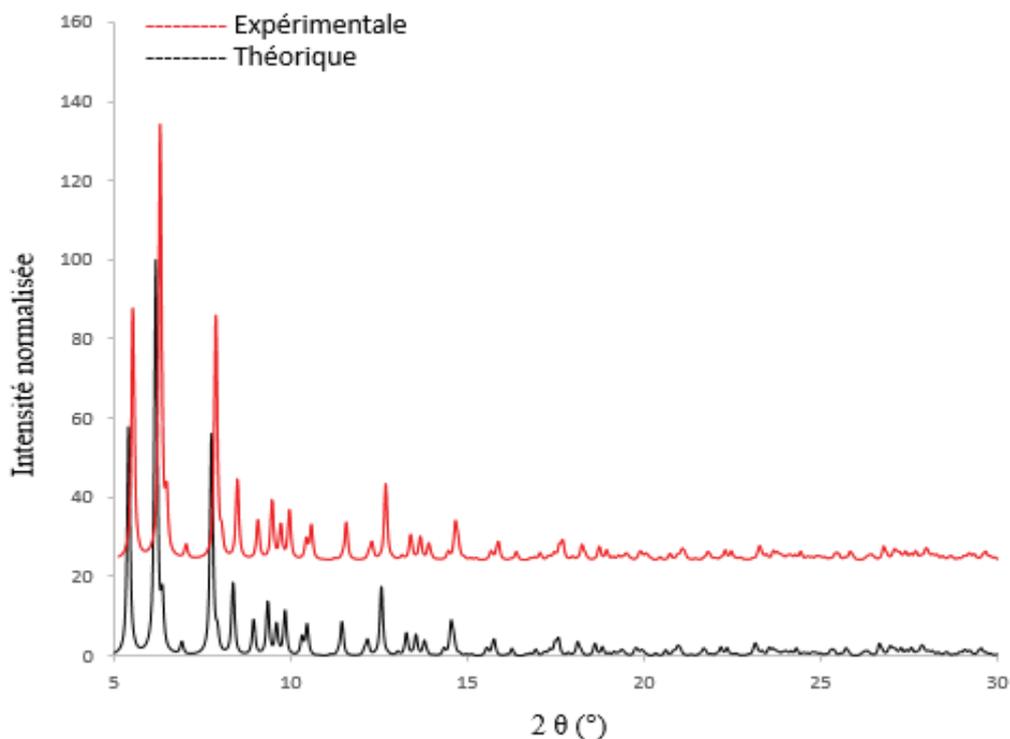


Figure V.3 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe 3

Tableau V.6 : Résumé des longueurs de liaison Dy-O (en Å), angles de liaison O-Dy-O (en degrés), distances Dy^{III}-Dy (en Å) au sein des structures [Dy₄]

Dy1-O2	2,400(2)	Dy1-O2	2,389(2)	Dy1-O5	2,374(3)
Dy1-O3	2,376(3)	Dy1-O12	2,457(3)	Dy1-O13	2,331(3)
Dy1-O22	2,327(3)				
O2-Dy1-O2	69,76(9)	O2-Dy1-O5	77,76(9)	O2-Dy1-O5	86,1(1)
O2-Dy1-O2	69,9(1)	O5-Dy1-O2	144,55(9)	O2-Dy1-O3	77,72(9)
O2-Dy1-O3	144,50(9)	O5-Dy1-O3	100,8(1)	O2-Dy1-O3	86,1(1)
O2-Dy1-O12	130,3(1)	O2-Dy1-O12	142,1(1)	O5-Dy1-O12	71,2(1)
O2-Dy1-O12	142,4(1)	O3-Dy1-O12	71,4(1)	O2-Dy1-O13	138,3(1)
O2-Dy1-O13	112,0(1)	O5-Dy1-O13	142,8(1)	O2-Dy1-O13	72,2(1)
O3-Dy1-O13	83,2(2)	O2-Dy1-O22	138,1(1)	O2-Dy1-O22	72,0(1)
O5-Dy1-O22	83,2(2)	O2-Dy1-O22	111,9(1)	O3-Dy1-O22	143,1(1)
O12-Dy1-O13	75,4(1)	O12-Dy1-O22	75,4(1)	O13-Dy1-O22	73,0(2)
Dy ^{III} -Dy	3,834	Dy ^{III} -Dy	3,851		

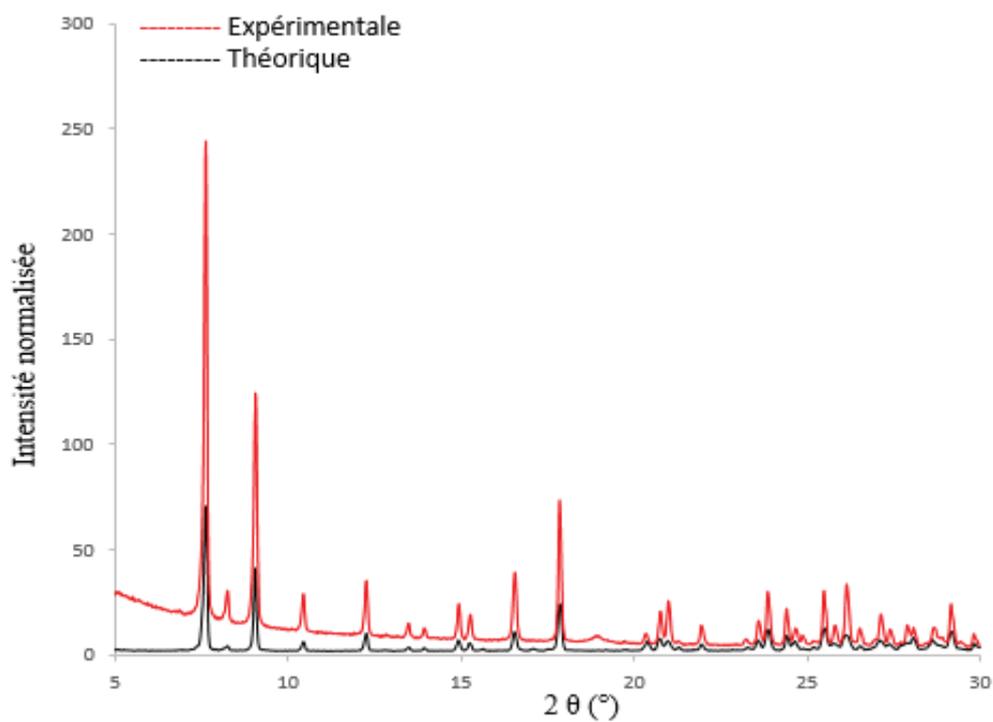


Figure V.4 : Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre du complexe **4**.

V.7.2. Données magnétiques

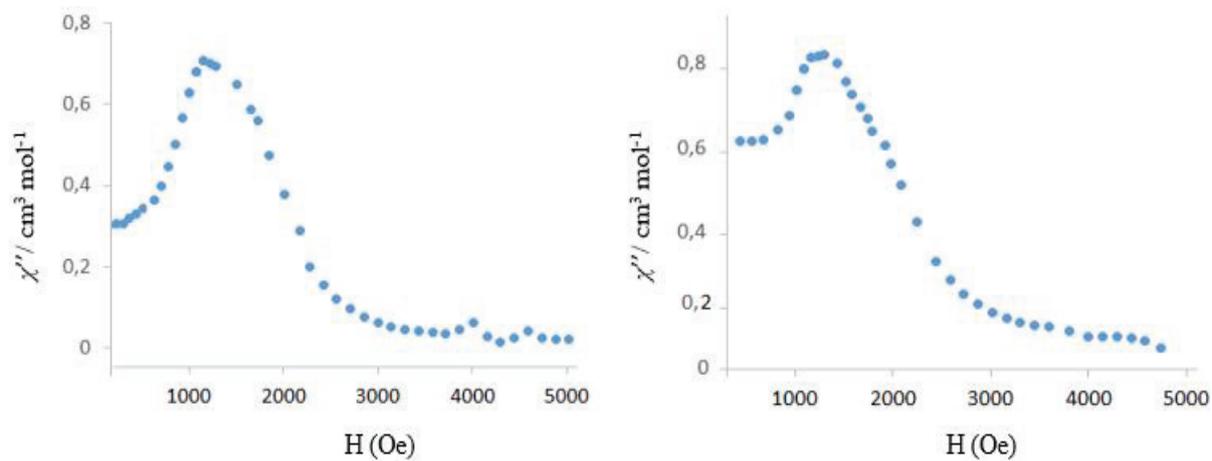


Figure V.5 : Dépendance du signal hors-phase du champ à 2 K, 998 Hz (à gauche) du complexe $[Dy_3]_1$ et (à droite) pour le complexe $[Dy_3]_2$

V.8. Références bibliographiques

- (1) Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3092.
- (2) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chemical Science* **2011**, *2*, 2078.
- (3) Guo, Y.-N.; Xu, G.-F.; Guo, Y.; Tang, J. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 9953.
- (4) Habib, F.; Murugesu, M. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3278.
- (5) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5110.
- (6) Ganivet, C. R.; Ballesteros, B.; de la Torre, G.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Torres, T. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 1457.
- (7) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1729.
- (8) Luzon, J.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Hewitt, I. J.; Powell, A. K. *Physical Review Letters* **2008**, *47*, 3700.
- (9) Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4126.
- (10) Ungur, L.; Langley, S. K.; Hooper, T. N.; Moubaraki, B.; Brechin, E. K.; Murray, K. S.; Chibotaru, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18554.
- (11) Ungur, L.; Van den Heuvel, W.; Chibotaru, L. F. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1224.
- (12) Van Aken, B. B.; Rivera, J.-P.; Schmid, H.; Fiebig, M. *Nature* **2007**, *449*, 702.
- (13) Hinuma, Y.; Meng, Y. S.; Ceder, G. *Physical Review B* **2008**, *77*, 224111.
- (14) Nicola, A. S.; Manfred, F.; Maxim, M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 434203.
- (15) Soncini, A.; Chibotaru, L. F. *Physical Review B* **2008**, *77*, 220406.
- (16) Ungur, L.; Lin, S.-Y.; Tang, J.; Chibotaru, L. F. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6894.
- (17) Luzon, J.; Bernot, K.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Sessoli, R. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 247205.
- (18) Lee, K.; Murray, É. D.; Kong, L.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. *Physical Review B* **2010**, *82*, 081101.
- (19) Xue, S.; Chen, X.-H.; Zhao, L.; Guo, Y.-N.; Tang, J. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 13264.
- (20) Wang, Y.-X.; Shi, W.; Li, H.; Song, Y.; Fang, L.; Lan, Y.; Powell, A. K.; Wernsdorfer, W.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Shen, M.; Cheng, P. *Chemical Science* **2012**, *3*, 3366.
- (21) Guo, P.-H.; Liu, J.-L.; Zhang, Z.-M.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Leng, J.-D.; Guo, F.-S.; Tong, M.-L. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 1233.
- (22) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 2369.
- (23) Zhang, L.; Zhang, P.; Zhao, L.; Wu, J.; Guo, M.; Tang, J. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 5571.
- (24) Gamer, M. T.; Lan, Y.; Roesky, P. W.; Powell, A. K.; Clérac, R. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6581.
- (25) Ke, H.; Xu, G.-F.; Guo, Y.-N.; Gamez, P.; Beavers, C. M.; Teat, S. J.; Tang, J. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6057.
- (26) Lin, S.-Y.; Zhao, L.; Ke, H.; Guo, Y.-N.; Tang, J.; Guo, Y.; Dou, J. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 3248.
- (27) Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9489.
- (28) Peng, J.-B.; Ren, Y.-P.; Kong, X.-J.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2084.
- (29) Zheng, Y.-Z.; Lan, Y.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10813.
- (30) Wu, J.; Lin, S.-Y.; Shen, S.; Li, X.-L.; Zhao, L.; Zhang, L.; Tang, J. *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 1577.
- (31) Goura, J.; Walsh, J. P. S.; Tuna, F.; Chandrasekhar, V. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3385.

- (32) Das, S.; Dey, A.; Biswas, S.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3417.
- (33) Guo, Y.-N.; Chen, X.-H.; Xue, S.; Tang, J. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 4035.
- (34) Cole, K. S. C. a. R. H. *J. Chem. Phys* **1941**, *9*, 341.
- (35) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Folting, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5329.
- (36) Demir, S.; Zadrozny, J. M.; Nippe, M.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18546.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Au terme de ce manuscrit, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de recherche qui avait pour but de synthétiser et d'étudier les propriétés magnétiques et spectroscopiques de complexes à base d'ions lanthanides mono- et multinucléaires.

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps synthétisé une bibliothèque de molécules organiques en fonction des propriétés recherchées dans le complexe final. Notre intérêt s'est porté sur des ligands portant des motifs de type β -dicétone. Ces molécules, longtemps utilisées en chimie de coordination, sont avant tout de bons chélates pour les ions lanthanides en plus d'être facilement fonctionnalisables sur trois différentes positions (la centrale et sur les deux extrémités). Ceci nous a permis de créer une large bibliothèque de ligands, pour certains originaux, avec diverses fonctions. Plus spécifiquement, trois grandes catégories ont été synthétisées : la première est constituée de ligands comportant une seule pince β -dicétone fonctionnalisée par des motifs à effet d'antenne ou push-pull afin d'exacerber le caractère luminescent des ions lanthanides. Dans la deuxième catégorie, les mêmes groupements fonctionnels ont été gardés pour former des ligands cette fois avec deux à quatre pinces coordinantes. Pour certaines de ces entités, la β -dicétone a été insérée sur des complexes de coordination à base d'ions $3d$ dans le but d'incorporer de la multifonctionnalité au sein des complexes finaux. Enfin, la dernière catégorie rassemble des ligands portant une ou deux pinces β -dicétone avec des groupements organiques réactifs (brome, iode, double ou triple liaison terminale). L'intérêt était alors de pouvoir fonctionnaliser ces molécules après la coordination d'un ou de plusieurs centres métalliques et générer ainsi de nouveaux groupements fonctionnels sans modifier pour autant la nucléarité du complexe de départ, et donc certaines de ses propriétés initiales. L'incorporation de ces fonctions modifiables par des réactions simples de chimie organique devait aussi permettre d'assembler entre eux les complexes moléculaires formés. En plus des molécules organiques originales que nous avons synthétisées, deux autres ligands β -dicétone de source commerciale ont été ajoutés à la série. Des tests de complexation avec les ions lanthanides ont été réalisés sur toutes ces catégories avec l'objectif de former des systèmes de nucléarités diverses. Certains de ces tests sont toujours en cours d'optimisation. D'autres, bien qu'ayant conduits à la formation de complexes, n'ont pas permis d'obtenir une caractérisation structurale suffisante (diffraction des rayons X sur monocristal), élément indispensable à nos différentes études et n'ont donc pas été présentés dans ce manuscrit. Nous avons donc privilégié certains résultats par rapport à d'autres et ces derniers ont été répartis dans trois différents chapitres.

En premier, en continuité avec des travaux réalisés précédemment au sein de notre équipe, nous avons étudié des systèmes multinucléaires. L'idée était ici de former une série de complexes polynucléaires avec différentes nucléarités parfaitement contrôlées afin d'étudier l'influence du nombre de centres

métalliques sur les propriétés physiques des complexes isolés. Pour préserver comme seul paramètre variant « la nuclearité », les systèmes ont été synthétisés avec le même ligand dans des milieux réactionnels similaires en variant principalement le nombre d'équivalents de base et de sel métallique (principalement à base de dysprosium(III)). Il en résulte trois systèmes distincts. Le premier est un complexe nonanucléaire. Sa structure originale met en évidence deux positions cristallographiquement différentes pour les ions lanthanides avec des volumes d'accueil tout à fait différents. Cette caractéristique structurale a alors permis d'effectuer deux dopages moléculaires. Le premier a permis d'exacerber les propriétés de luminescence des ions lanthanides au sein des complexes formés. Ainsi une série d'espèces mixtes europium(III)-terbium(III) a été réalisée avec un dopage Eu-Tb finement contrôlé en variant les pourcentages des ions correspondants. Les études photophysiques indiquent une double luminescence ajustable, propre au terbium(III) et à l'euporium(III), l'émission de ce dernier provenant en partie de la sensibilisation du Tb(III). En effet, un transfert d'énergie a été détecté à partir des positions occupées par le terbium(III) vers celles occupées par l'euporium(III). Le deuxième dopage moléculaire a quant à lui permis d'exacerber les propriétés de molécule-aimant au sein de la série de complexes élaborés. Le complexe $[Dy_9]$ présente une relaxation d'aimantation très rapide sous champ. Toujours en tirant profit des volumes d'accueil des positions métalliques au sein de l'architecture nonanucléaire, le dopage moléculaire réalisé a permis d'isoler un ion dysprosium(III) dans une matrice d'yttrium(III) et ainsi de ralentir la relaxation de l'aimantation, très probablement par suppression d'interactions magnétiques intramoléculaires (qui, dans le cas du $[Dy_9]$, accélèrent très fortement la dynamique de l'aimantation). Ensuite, afin de renforcer notre étude sur le contrôle fin de la nuclearité des complexes à base d'ions lanthanide et donc le contrôle des propriétés de molécule-aimant, un second système a été isolé à partir du même ligand : un cubane $[Dy_4]$. Bien que sa structure cristalline soit originale, ses propriétés physiques sont loin d'être intéressantes. En effet, aucune luminescence du Dy(III) n'est observée, probablement en raison d'un quench dû aux nombreux groupements hydroxydes que comporte la structure. Parallèlement aucun signal d'un comportement de molécule-aimant n'a été détecté. Enfin, la dernière nuclearité isolée est celle d'un dimère de dysprosium(III). L'étude décrit un composé multifonctionnel regroupant un comportement de molécule-aimant et de la luminescence. Cette dernière propriété est ici étudiée comme support pour comprendre le comportement magnétique de complexe aidés par des calculs théoriques de type *ab initio*. Néanmoins ces derniers, qui devraient permettre de corréler les deux propriétés, n'ont pour le moment pas abouti à un modèle reproduisant les données expérimentales de manière satisfaisante. D'autres calculs sont toujours en cours.

Grace à ces différents résultats, nous avons constaté dans cette série (même ligand, même centre métallique) que les fortes nuclearités privilégient les propriétés spectroscopiques tandis que la relaxation de l'aimantation est plus lente lorsque la nuclearité est faible. Il s'avère donc que le complexe

mononucléaire de Dy(III) est plus intéressant magnétiquement parlant que ces analogues multinucléaires. Ces résultats se révèlent être en parfait accord avec les discussions présentes dans la littérature. En effet, augmenter la nuclearité ne semble pas être la solution pour former de complexes présentant un caractère intéressant de molécule-aimant puisque la relaxation lente de l'aimantation dépend de plusieurs paramètres qui sont plus facilement contrôlés dans des systèmes plus simples. C'est justement cette idée, des complexes à faible nuclearité et dont les paramètres sont plus facilement contrôlables, que nous nous sommes intéressés par la suite.

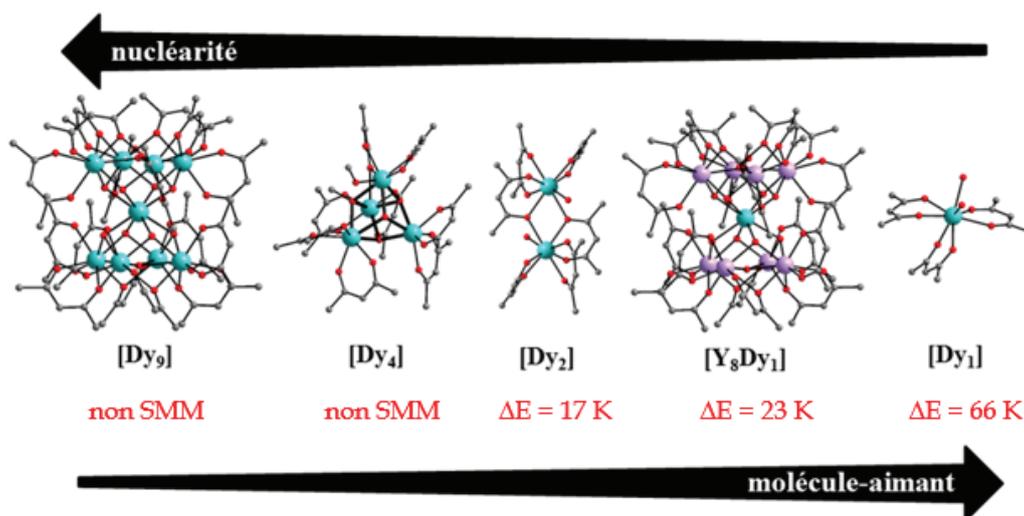
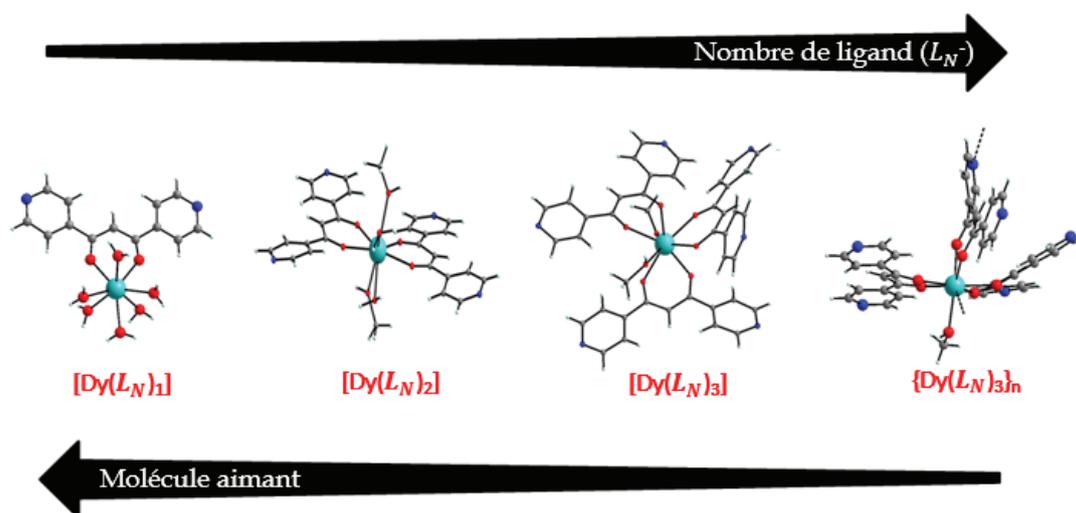


Figure 1 : Illustration des différentes nuclearités possible pour les complexes de lanthanides à base d'acétylacétone.

La seconde partie des résultats de la complexation présentés dans le chapitre IV présente la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques d'une série de complexes mononucléaires. Le principe reste le même : « varier un seul paramètre dans la structure ». Ainsi les composés ont été élaborés dans des conditions semblables de synthèse avec le même ligand de type β -dicétone et le même ion lanthanide en jouant sur le temps de réaction, la température et la pression. Il en résulte quatre différents systèmes, isolés et polymérique, dont le nombre de ligands à motif β -dicétone coordinant le Dy(III) varie de 1 à 3. Les environnements des centres métalliques sont alors différents et les propriétés magnétiques s'en voient influencées. En effet, les complexes sont tous des molécules-aimants avec un comportement assez similaire. En revanche, la relaxation est d'autant plus lente pour les systèmes comportant le moins de ligands β -dicétone coordonnés. Jusqu'à présent, les calculs théoriques réalisés sur cette série n'ont pas permis d'expliquer la nature de la relaxation de l'aimantation. Différents processus sont probablement impliqués (Raman, direct, Orbach, effet tunnel). Les systèmes étudiés dans cette série montrent que le contrôle de l'environnement n'est donc pas suffisant pour contrôler et expliquer le processus de la relaxation de l'aimantation mais aussi que les systèmes les plus simples (cette fois-ci en terme de nombre de ligands coordonnés) semblent être une fois de plus les plus intéressants. là encore, ces

résultats sont en accord avec la tendance observée dans la littérature, la communauté se penchant de plus en plus sur des systèmes mononucléaires. Il est effectivement plus judicieux d'aller vers des entités moléculaires simples et essayer de contrôler un maximum de paramètres tels que l'anisotropie, l'environnement de coordination, la géométrie, les interactions métalliques... plutôt que de construire des systèmes complexes qui rendent le contrôle de ces paramètres difficiles.



Figures 2 : Illustration des différents complexes étudiés et la variation de leur propriété magnétique.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons voulu mettre à profit les études précédentes (contrôle fin de la nucléarité et contrôle fin de l'environnement de coordination) pour cibler des propriétés physiques bien spécifiques. Ainsi nous nous sommes intéressés à un phénomène récemment observé au sein de quelques complexes multinucléaires d'ions lanthanide : l'arrangement vortex des moments magnétiques à l'état fondamental. Jusqu'à présent, cette propriété a uniquement été détectée dans des complexes planaires et souvent trimétalliques donnant lieu à un moment toroïdal pouvant se révéler très intéressant pour différentes applications telles que le stockage de l'information. En premier lieu, la stratégie était ici de conditionner un ligand β -dicétone de sorte qu'il devienne une pince favorisant la synthèse des systèmes trinucléaires. Une série de trois cœurs inorganiques en forme de triangle a ainsi été synthétisée, deux reproduisant parfaitement l'architecture de la structure interne présentée dans la littérature mais avec différents environnements autour des trois ions métalliques. Le troisième quant à lui se différencie dans l'arrangement du triangle de Dy(III) et dans l'environnement de coordination. La caractérisation magnétique de ces systèmes met en évidence pour certains complexes un état fondamental non magnétique dû à la présence d'un arrangement toroïdal des moments magnétiques. Il en ressort qu'il est indéniablement important de préserver l'architecture du triangle équilatéral pour reproduire l'arrangement toroïdal à l'état fondamental. Cependant les changements dans les environnements de coordination (H_2O , Cl^- , NO_3^-) des ions lanthanides n'impactent que le comportement dynamique des molécules. Avec le même objectif, un complexe tétranucléaire de

Dy(III) a été isolé en mettant à profit le rôle de pont de certains ligands permettant ainsi de connecter les ions lanthanides coordonnés préalablement à leurs pinces β -dicétone. Le cubane élaboré arbore une architecture éloignée des systèmes planaires étudiés jusqu'à présent et pourtant les mesures statiques montrent contre toute attente un état fondamental non magnétique. Cette observation est confirmée par un modèle théorique appliqué à ce dernier. L'arrangement des moments magnétiques peut laisser penser à la forme vortex observée pour le moment toroïdal bien que la disposition des ions $4f$ au sein de la structure cristalline ne la favorise pas. Cet exemple original d'un complexe non planaire présentant une aimantation nulle à l'état fondamental apportera forcément une nouvelle perception pour la catégorie de complexes multinucléaires de lanthanide à l'état fondamental non-magnétique.

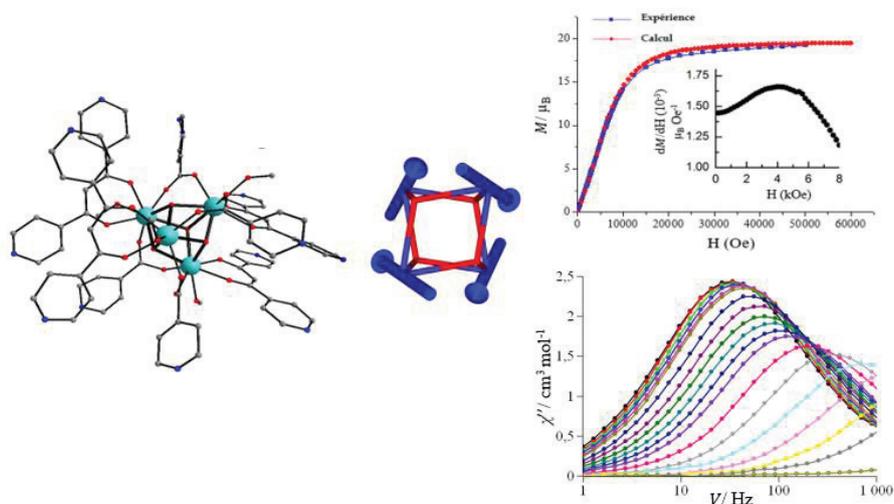


Figure.3. Structure cristalline du complexe $[Dy_4]$ formé avec le ligand $(HL_N)_4$ et les caractérisations magnétiques correspondantes.

Perspectives

Plusieurs perspectives à ce travail de thèse peuvent être envisagées et sont regroupées en deux parties :

La première concerne les travaux à terminer. Comme mentionné précédemment, une large bibliothèque de ligands à motifs β -dicétone a été synthétisée, les résultats présentés dans ce manuscrit ne représentant qu'une étroite partie de cette dernière. Le handicap majeur des tests de complexation sur le reste des ligands dont les résultats n'ont pas été mentionnés ici est la caractérisation des structures des produits formés. Nous avons certes privilégié la présentation des complexes permettant une étude de la structure cristalline mais la diffraction des rayons X n'est pas pour autant l'unique méthode d'identification possible. Différentes techniques sont envisageables : par exemple, reproduire les complexes à partir des ligands non présentés dans ce manuscrit avec des ions $4f$ luminescents tels que l'euprimum(III) qui permettrait par l'étude de l'aspect de la bande $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de nous informer sur le nombre de sites émissifs au sein du complexe et sur la symétrie de chacun d'entre eux, comme cela a été identifié dans le chapitre III. Il est aussi possible d'élaborer des systèmes à base d'yttrium(III) et

contrôler ainsi la coordination par spectroscopie RMN voire par spectroscopie de masse. De fait, généralement, l'ensemble de ces techniques est indispensable pour proposer une structure.

En revanche, d'autres complexes ont été caractérisés au point de vue structural mais pour des raisons pratiques (défaillances répétées des appareils de mesures), l'étude des propriétés physiques n'a pas été menée à bout. Faire aboutir ces dernières est une optique qui permettra certainement d'élargir davantage les séries de complexes illustrées dans le cœur du manuscrit.

Deuxièmement, il semble que la modification de la nuclearité du complexe engendre forcément une variation de la géométrie voire de l'environnement de coordination des ions métalliques. De fait, comme nous l'avons constaté au travers des différents exemples traités dans ce manuscrit, la variation de nucléarité au sein des complexes de coordination a un impact crucial sur les propriétés magnétiques et spectroscopiques. A titre d'exemple et pour rappel, au sein de la série de complexes formés avec le ligand acétylacétone (chapitre III), l'augmentation de la nuclearité semble avoir un effet négatif sur le comportement de molécule-aimant des complexes. Néanmoins, des complexes avec d'importantes nucléarités sont présentés dans la littérature avec de meilleures propriétés de molécules-aimant que les complexes mononucléaires correspondants. Le problème ne semble pas tant être la nucléarité en elle-même du complexe mais bien les modifications géométriques autour de l'ion métallique que cette dernière engendre.

L'idée est donc d'élaborer un système multinucléaire avec d'intéressantes propriétés magnétiques et/ou spectroscopiques à partir de ligands post-fonctionnalisables à l'image de la troisième catégorie de ligands présentés dans la bibliothèque du chapitre II. L'objectif de cette étude est de pouvoir fonctionnaliser la partie organique de ces complexes, une fois les réactions de chimie de coordination finies. Cette stratégie synthétique devrait permettre d'apporter de nouveaux groupements fonctionnels aux complexes (et donc de nouvelles propriétés ou bien d'exacerber celles existantes) tout en préservant la nuclearité du complexe de départ. Une autre stratégie envisagée suite à ces post-fonctionnalisations pourra être la possibilité d'assembler entre elles les entités moléculaires pré-formées. Dans ce cas, un exemple pratique de post-fonctionnalisation possible est la réaction de Sonogashira,¹ cette dernière couplant une extrémité d'un groupement halogéné avec un autre portant une liaison C-C triple terminale. Si ces deux groupements se trouvent sur deux complexes différents ou un complexe et une molécule organique, il est possible de les assembler comme le montre la [Figure 4](#).

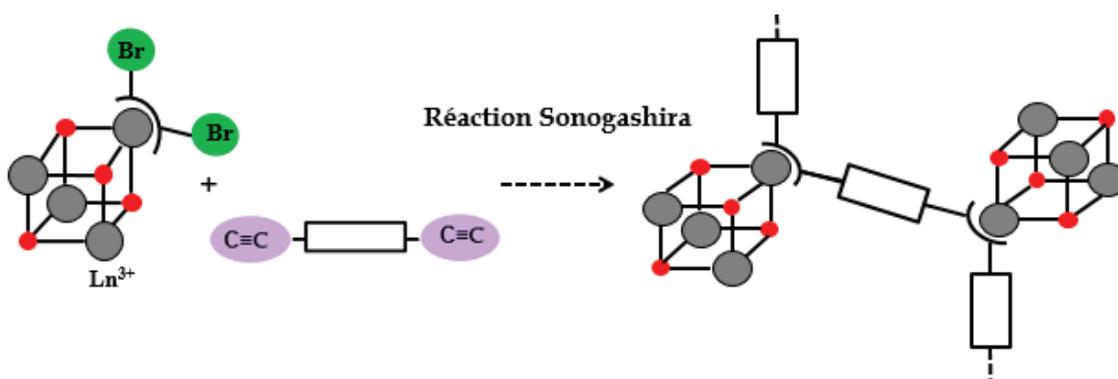


Figure.4 : Schéma illustrant le couplage Sonogashira sur un complexe post-fonctionnalisable.

Les exemples de post-fonctionnalisation en chimie de coordination ne sont pas nombreux dans la littérature. Cependant, dans le cas des métaux de transition, la post-synthèse a été largement utilisée pour fonctionnaliser les polymères de coordination de types MOFs, en particulier par l'équipe de M. Cohen,² ou bien sur des complexes d'Iridium(III) pour exacerber la phosphorescence des composés.^{3,4} En ce qui concerne les ions lanthanides, cette stratégie est bien moins développée. Cependant, dans la littérature récente, la combinaison de complexes d'ions lanthanides avec des nanoparticules afin d'élaborer de nouveaux nanomatériaux hybrides pour des applications dans la détection, l'imagerie biomédicale, et le relargage de médicament ont été détaillées.⁵ De même, des systèmes mononucléaires ont été rapportés où le ligand coordonné est fonctionnalisé dans le cadre des applications mentionnées précédemment.⁶ Néanmoins, plus fréquemment, le ligand est fonctionnalisé avant coordination à cause, notamment, de la faible stabilité des complexes $4f$ en solution.

Avec pour perspectives de développer la post-fonctionnalisation de complexes d'ions lanthanides, trois complexes à base de dysprosium(III) ont été synthétisés (Figure 5) pour jouer le rôle de complexes moléculaires précurseurs.

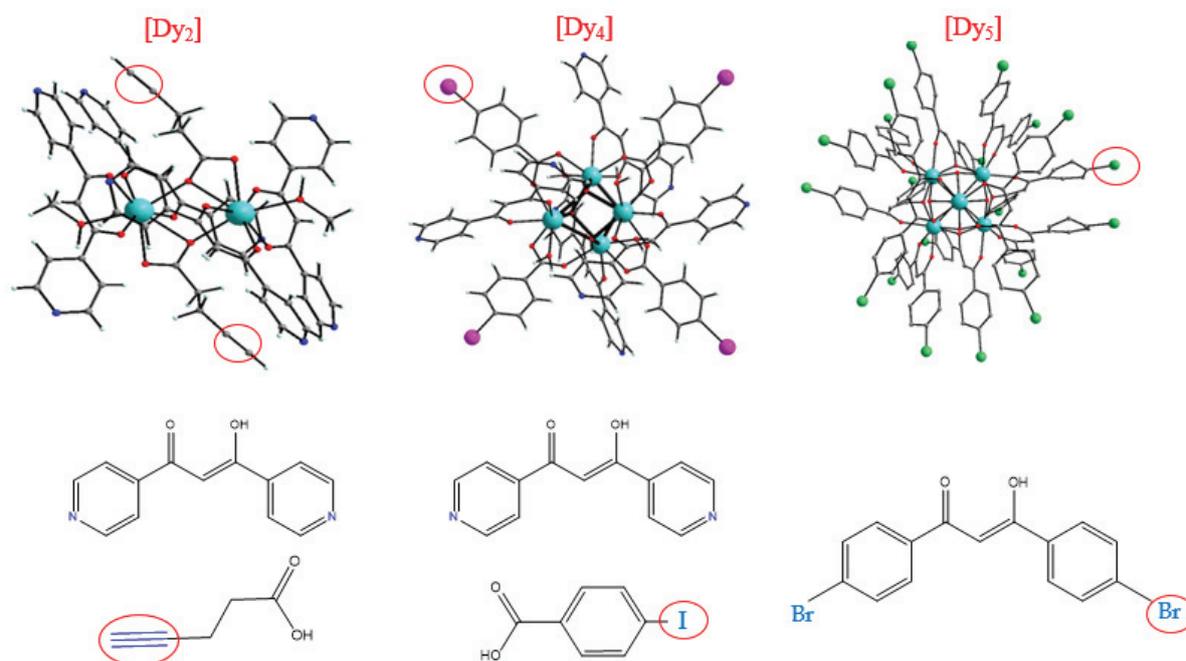


Figure.5 : (en haut) la série de complexes de dysprosium(III) post-fonctionnalisables à différentes nucléarités [Dy_x] avec x = 2, 4, 5 ; (en bas) ligands utilisés dans la coordination.

Le complexe [Dy₂] a été synthétisé avec le ligand HL_N, l'extrémité fonctionnalisable étant portée par le ligand HL'' et pouvant ainsi servir d'intermédiaire à la connexion de deux complexes d'ions lanthanides. Le complexe [Dy₄] est d'une structure identique au tétranucléaire à état fondamental non-magnétique décrit dans le chapitre V. Cependant, un seul détail les sépare : il s'agit de la fonction brome qui remplace dans ce composé l'azote du ligand pontant. Cette modification ne change en rien la coordination des quatre ions lanthanides, nous nous attendons alors à des propriétés magnétiques similaires. Le [Dy₅] a été formé avec un ligand dont les positions extérieures de la β-dicétonate sont fonctionnalisées par des motifs « bromobenzène ». Ici le brome est la position fonctionnalisable. La structure de ce complexe (pyramide à base carrée) est similaire à celle du complexe reporté par Robin J. Blagg et Richard E. P. Winpenny.⁷ Sachant que les propriétés magnétiques sont particulièrement gouvernées par la structure interne du complexe multinucléaire, il est très probable que notre complexe soit aussi une bonne molécule-aimant. Les propriétés de luminescence devraient elles aussi être améliorées puisque ce composé, comparés aux complexes étudiés dans ce manuscrit, présente moins de groupement favorisant la désactivation non radiative de l'émission.

Les groupements fonctionnalisables portés par les trois complexes sont pointés vers l'extérieur du cœur inorganique ce qui devrait faciliter la fonctionnalisation de ces dernières (encombrement stérique réduit). La stabilité dans les conditions d'une réaction de Sonogashira a été vérifiée pour les complexes di- et tétra-nucléaires de dysprosium(III).

Dans le but d'identifier les comportements magnétiques au sein de complexes post-fonctionnalisables, des mesures ont été réalisées pour le moment uniquement dans le cas du complexe [Dy₂]. Ce dernier se révèle être une molécule-aimant avec une barrière d'énergie ΔE égale à 30 K.

En premier, pour preuve de concept, nous avons tenté de fonctionnaliser le dimère [Dy₂] par réaction de Sonogashira entre l'extrémité triple liaison du ligand pontant du composé et un motif aromatique bromé. Le produit formé est difficilement isolable et n'a pu être pour l'instant complètement caractérisé. Néanmoins, pour suivre l'avancement de la réaction par RMN, l'analogue [Y₂] a été élaboré et les études sont toujours en cours. D'autres techniques d'identification ont besoin d'être réalisées pour arriver un à résultat convaincant. En ce qui concerne l'assemblage de complexes à base d'ions lanthanide, des essais ont été réalisés, toujours par le biais de réactions de Sonogashira pour combiner les complexes [Dy₂] et [Dy₄]. Là encore, le plus grand handicap de cette stratégie se révèle être la purification du produit brut. La meilleure méthode est évidemment la cristallisation, mais cette dernière ne donne pour l'heure aucun résultat et demande donc à être optimisée.

Cette perspective de travail, tout à fait originale en chimie de coordination des clusters à base d'ions lanthanide, est intéressante puisqu'elle permettrait l'accès à différents angles d'approche pour l'amélioration des propriétés des composés visés.

-
- (1) Sonogashira, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 46.
 - (2) Islamoglu, T.; Goswami, S.; Li, Z.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 805.
 - (3) Shi, H.; Sun, H.; Yang, H.; Liu, S.; Jenkins, G.; Feng, W.; Li, F.; Zhao, Q.; Liu, B.; Huang, W. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3268.
 - (4) Shi, H.; Sun, H.; Yang, H.; Liu, S.; Jenkins, G.; Feng, W.; Li, F.; Zhao, Q.; Liu, B.; Huang, W. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 6505.
 - (5) Comby, S.; Surender, E. M.; Kotova, O.; Truman, L. K.; Molloy, J. K.; Gunnlaugsson, T. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 1867.
 - (6) Hanna, J.; Allan, C.; Lawrence, C.; Meyer, O.; Wilson, N.; Hulme, A. *Molecules* **2017**, *22*, 802.
 - (7) Blagg, R. J.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10587.

Description de l'appareillage

Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Oxford Gemini (source au Molybdène, $\lambda = 0,7173 \text{ \AA}$), généralement à température ambiante et, pour certains complexes, à basse température (150 K) pour résoudre et affiner plus facilement les désordres statistiques de certains atomes. Les données ont ensuite été traitées (intégration) à l'aide des programmes affiliés au diffractomètre (*Crysalis*).^[1] A toutes les données de tous les enregistrements a été appliqué une correction d'absorption (*Analytical*) basée sur la forme du cristal et la formule brute du complexe.^[2] Les structures ont été résolues par le programme *SIR97*^[3] et affinées à l'aide du programme *Crystals*.^[4] Tous les paramètres des déplacements atomiques pour tous les atomes sauf les atomes d'hydrogène ont été affinés de façon anisotropique. Les atomes d'hydrogène, quant à eux, ont été positionnés grâce à la densité électronique résiduelle soit en tenant compte de la présence de potentielles liaisons hydrogènes soit en fonction de l'hybridation de l'atome portant l'atome d'hydrogène considéré. Dans tous les cas, le modèle *riding* a été appliqué lors de l'affinement (contraintes sur les longueurs de liaison, sur les paramètres de déplacement atomique). Pour chaque structure cristalline, les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement sont regroupés dans un tableau en Annexes du chapitre considéré. Les angles de liaison ainsi que les longueurs de liaison et les distances importantes sont rassemblées dans un tableau en Annexes du chapitre.

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XpertPro MRD (source au Cuivre, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) dans les conditions suivantes : 40 kV / 30 mA, mode θ/θ , réflexion. De façon générale, la diffraction des rayons X sur poudre a permis de déterminer la pureté des échantillons obtenus en comparant les diagrammes théoriques générés à partir des structures cristallines affinées et les diagrammes expérimentaux avant de réaliser les mesures magnétiques ou de luminescence.

[1] CrysAlisPro, v. 1.171.33.46 (rel. 27-08-2009 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., **2009**.

[2] J. de Meulenaar, H. Tompa, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 1014-1018.

[3] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1996**, *52*, C-79.

[4] D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 11*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, **1999**.

Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur des échantillons polycristallins à l'aide d'un magnétomètre SQUID de Quantum Design (MPMS-XL) au sein de notre laboratoire dans l'intervalle de température 2 K - 300 K et sous champ qui varie de 200 à 1000 Oe. Les mesures d'aimantation ont été examinées à la température constante de 2 K dans un champ magnétique variant de 0 Oe à 50000 Oe. Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon en téflon équipé d'un piston ou dans une matrice polymérique 1-Eicosene pour éviter les problèmes d'orientation dans le cas des composés présentant une forte anisotropie magnétique, dans le même but certains échantillons ont été mesurés dans une matrice visqueuse (la 1-Eicosene comme support). Les données ont été corrigées des contributions diamagnétiques du porte-échantillon et des composés à partir des Tables de Pascal. Les mesures de susceptibilités AC sous un champ magnétique 0 Oe, 1100 Oe, 1500 ou 2000 Oe dont la fréquence d'oscillation varie de 1 à 1400Hz avec une amplitude de ± 3 G.

Spectroscopie de luminescence

Sur monocristal : les mesures ont été réalisées à l'Université de Montréal, dans le groupe du Pr. C. Reber. Les spectres de luminescence des échantillons solides ont été mesurés à l'aide d'un microscope Raman Invia de Renishaw. Il s'agit d'un appareil équipé d'un détecteur de type CCD. Ce système permet de mesurer des spectres entre 100 nm et 1000 nm. Les sources d'excitation utilisées sont des lasers argon. Ce système comprend un contrôleur de température qui permet des variations de température entre 77 K et 350 K.

Sur poudre : les spectres d'émission et d'excitation à l'état solide ont été mesurés à l'ENS de Lyon dans l'équipe d'Olivier Maury à l'aide des fluorimètres Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog-3 équipés d'une sphère d'intégration (GMP). L'excitation de l'échantillon est effectuée par une lumière non polarisée à partir d'une lampe CW au xénon de 450 W et détectée à 90 ° par un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928. Les spectres ont été corrigés à la fois pour la variation d'intensité lumineuse de la source d'excitation et pour la réponse spectrale d'émission. La durée de vie de la phosphorescence a été obtenue par excitation pulsée à l'aide d'une lampe au xénon FL-1040 UP. Les courbes de décroissance de la luminescence ont été ajustées par méthode des moindres carrés utilisant Origin®.

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN du proton et du carbone ont été enregistrés à 400 et 600 MHz sur un appareil Bruker ALS-400-600. Les déplacements chimiques ont été attribués par rapport au TMS (tétraméthylsilane) utilisant les signaux résiduels du solvant. Le logiciel MestRec a été utilisé pour visualiser et calculer les paramètres (intégrales, pics) des spectres RMN.

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a été réalisée au Centre Commun de Spectrométrie de masse à l'Université de Claude Bernard Lyon 1 sur un modèle MicrOTOFQ II - Bruker par ionisation par électrospray (ESI).

Analyse dispersive en énergie (EDS)

Les matériaux cristallins ont été observés par microscopie électronique à balayage sur un microscope FEI Quanta 250 FEG dans le centre de microscopie CT μ de l'Université Lyon1. Les échantillons ont été placés sur des supports en acier inoxydable et ont été pulvérisés avec du carbone sous vide poussé. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a été effectuée avec une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 10 mm.

Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES)

La concentration en ions lanthanides a été obtenue par analyse par spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) sur un modèle Varian Vista-MPX.