

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ LARBI TEBESSI TEBESSA
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES
DE LA NATURE ET DE LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

N° d'ordre :

Série :



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Chimie des matériaux organiques

***SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DE
MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES À PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES MULTIPLES***

Présentée par

M^{me} TIAOUININE Siham

Devant le jury composé de:

GOUASMIA Abdelkrim	Professeur	Univ. Tébessa	Président
KABOUB Lakhemici	Professeur	Univ. Sétif-1	Directeur de thèse
POINTILLART Fabrice	Attaché de recherche	Univ. Rennes-1	Examinateur
BENALI-CHERIF Nourredine	Professeur	Univ. Jijel	Examinateur
DJEDOUANI Amel	Professeur	ENS-Constantine	Examinatrice
BOUGUESSA Sabrina	MCA	Univ. Tébessa	Examinatrice

Soutenue le : 05 / 05 /2022

Dédicace

*Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyée et
encouragée à effectuer ce travail de recherche,
Je dédie cette thèse...*

À MES TRÈS CHERS PARENTS

À MON TRÈS CHER EPOUX Imed

À MA PETITE FILLE ADORÉE Layane

À MON CHER FRÈRE : Ahmed

À MES CHÈRES SŒURS : Hanan, Warda, Loubna, Wafa et Abir

*À MES CHERS PETITS NEVEUX ET NIÈCES : Ikram, Ilyes, Anfel, Iyad,
Djad, Taim et Ghaith.*

À MA FAMILLE ET MA BELLE FAMILLE

À MES TRÈS CHÈRES AMIES

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés en collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie (LMOH) à l'université de Tébessa dirigé par le professeur *GOUASMIA Abdelkrim* et le Laboratoire des Organométalliques et Catalyse (OMC) à l'université Rennes 1, dirigé par le docteur *POINTILLART Fabrice*.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur *KABOUB Lakhemici*, mon directeur de thèse, de m'avoir conseillé, guidé et soutenu pendant ces années. Je le remercie vivement d'avoir su me transmettre son savoir scientifique et son goût pour la recherche. Merci de sa disponibilité, de sa patience, de sa générosité scientifique et de son ouverture d'esprit, qui ont été à l'origine de nombreuses discussions utiles, ainsi que de nombreuses idées ambitieuses et intéressantes. Je lui suis particulièrement reconnaissante de la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.

Double Merci à Monsieur le professeur *GOUASMIA Abdelkrim* Recteur de l'université de Larbi Tébessi et directeur de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie (LMOH) pour m'avoir accueilli au sein du son laboratoire et la confiance qu'il m'a accordée. Je vous remercie aussi pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant que président.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant mon stage à l'université Rennes 1:

Merci à Monsieur, *LAHCENE Ouahab* ancien directeur de recherche au CNRS, pour son accueil et la confiance qu'il m'a accordée dès mon arrivée dans son laboratoire.

Double merci à mon superviseur monsieur *POINTILLART Fabrice* maître de recherche au CNRS, pour son accueil et la confiance qu'il m'a accordée dès mon arrivée dans son laboratoire, pour m'intégrer rapidement au sein de l'équipe, et d'être co-encadré et guidé depuis la synthèse jusqu'aux caractérisations physico-chimiques. Je le remercie particulièrement d'avoir enrichi ma formation par ses conseils et ses commentaires forts utiles et pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période, sans oublier son aide énorme, ses nombreuses idées et toujours son encouragement.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr *LEFEUVRE Bertrand*, pour sa gentillesse, sa disponibilité, et son aide au laboratoire afin de réaliser la voltammétrie cyclique.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les membres permanents de Laboratoire des Organométalliques et Catalyse (OMC) à l'université Rennes 1, pour leurs soutiens. Je

suis reconnaissante au Dr. *CADOR Olivier* et à *GONZALEZ Jessica Flores* pour les mesures magnétiques, à *DORCET Vincent* et *CORDIER Marie* pour la résolution des structures cristalline, à *MATTEI Carlot Andrea* pour leur aide et gentillesse. Un grand merci aussi au personnel du centre CRMPO pour la Formation RMN.

Je suis très reconnaissante à Monsieur *BENALI-CHERIF Noureddine* Recteur de l'université de Jijel, à Madame *DJEDOUANI Amel* professeur à l'ENS-Constantine et à Madame *BOUGUESSA Sabrina* Maitre de conférences «A» à l'université de Larbi Tébessi, pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant d'évaluer ce travail. Veuillez accepter, cher(e)s Mesdames et Messieurs l'assurance de mon estime et profond respect.

Je remercie chaleureusement mes parents, mes sœurs et mon frère qui m'ont soutenu tout au long de mes études. Je les remercie de m'avoir supporté tout au long de la période de rédaction et de m'avoir encouragé dans les moments difficiles.

Je remercie vivement mon mari *GUERFI Imed* qui m'a encouragé et soutenu, surtout durant mon stage en France et son grand effort fourni pour la réalisation de ce manuscrit.

Je veux aussi remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie (LMOH) et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je dois signaler que l'aboutissement de cette thèse a été rendu possible grâce au financement via une bourse d'étude (P.N.E) octroyée par le gouvernement Algérien.

Résumé

Notre contribution consiste à préparer de nouveaux matériaux moléculaires à propriétés magnétiques à base de ligands fonctionnalisés de type tétrathiofulvalène (TTF) mettant en jeu des accepteurs de coordination (pyridine N-1-oxyde, bipyridine, dipyridin-2-yl et terpyridine). Pour l'obtention de nos ligands cibles, nous avons employé, selon le cas considéré, les stratégies de synthèse suivantes : réaction de couplage croisé, protection-déprotection et alkylation. Ces divers ligands ont été exploités pour préparer vingt-huit nouveaux complexes métalliques à visée magnétique. Quatorze complexes mononucléaires à base de métaux de transition 3d ont été isolés. Nous avons ensuite combiné nos ligands avec les différents sels de lanthanide 4f menant à quatorze autres complexes mono et binucléaires. On note que tous les complexes isolés ont un aspect cristallin. L'étude des propriétés magnétiques a permis de révéler, pour les complexes à base de nitrate et tétrafluoroborate de cobalt, une transition de spin thermique graduelle (SCO). Par ailleurs, les autres complexes à base de chlorure et bromure de cobalt ont affiché une relaxation magnétique lente (SMM), tandis que l'investigation des propriétés magnétiques des complexes mono et binucléaire, à base d'ions lanthanide 4f, a dévoilé le comportement de relaxation magnétique lente (SMM) signe de composés aimants.

Mots clés: tétrathiofulvalène, métaux de transition, lanthanides, propriété magnétique, transition de spin graduelle (SCO), molécule aimant (SMM).

Abstract

Our contribution consists in preparing new magnetic molecular materials based on functionalized tetrathiafulvalene (TTF) ligands involving coordination acceptors (pyridine N-1-oxide, bipyridine, dipyridin-2-yl and terpyridine). To obtain our target ligands, we employed the following synthesis strategies, depending on the case considered, cross-coupling reaction, protection-deprotection and alkylation. These various ligands were exploited to prepare twenty-eight new metal complexes for magnetic purposes. Fourteen mononuclear transition metal complexes **3d** were isolated, we then combined our ligands with the various lanthanide salts **4f** leading to a further fourteen mono- and binuclear complexes. It is noted that all of the complexes isolated have a single crystal appearance. The study of the magnetic properties revealed a transition Spin Crossover (SCO) for the cobalt nitrate and tetrafluoroborate complexes, while the other complexes based on cobalt chloride and bromide showed a single-molecule magnet (SMM). Furthermore, the investigation of the magnetic properties of mono and binuclear complexes, based on lanthanide ions (**4f**), revealed a single-molecule magnet (SMM).

Key words: tetrathiafulvalene, transition metals, lanthanides, magnetic property, Spin Crossover, Single-Molecule Magnet.

ملخص

تتمثل مساهمتنا في تحضير مواد جزيئية جديدة ذات خصائص متعددة تعتمد على المركبات من نوع رباعي الثيافولفالين (TTF) من خلال معقدات التنسيق (او كسيد N-1 بيريدين. ديبيريدينيل. بيبيريدين وتيريريدين). للحصول على مركباتنا الجديدة، استخدمنا عدة طرق لتحضيرها: كالتزاوج المختلط، الحماية-نزع الحماية ثم الألكلة. تم استغلال هذه المركبات المختلفة لإعداد ثمانية وعشرين معقداً جديداً بخصائص مغناطيسية. تم عزل أربعة عشر معقداً أحادي النواة يعتمد على المعادن الانتقالية $3d$ ، ثم قمنا بدمج بعض المركبات مع أملاح اللانثانيد $4f$ مما أدى إلى إنتاج أربعة عشر معقداً أحادي وثنائي النواة. مع العلم أن جميع المعقدات المعزولة لها مظهر بلوري. اظهرت دراسة الخصائص المغناطيسية، لمعقدات نترات الكوبالت ورباعي فلوروبورات، انتقال السبين (SCO). بينما اعطت المعقدات القائمة على كلوريد أو بروميد الكوبالت، استرخاء مغناطيسي بطيء (SMM)، كما بينت دراسة الخصائص المغناطيسية للمعقدات احادية وثنائية النواة لأيون اللانثانيد $4f$ استرخاء مغناطيسي بطيء (SMM) دلالة على تكوين جزيئات مغناطيسية.

الكلمات الأساسية: رباعي الثيافولفالين، معادن انتقالية، اللانثانيد، خاصية مغناطيسية، انتقال السبين، مغناطيس أحادي الجزيء.

Liste des figures

N° figure	Titre	Page
Chapitre I		
I.1 :	Représentation générale d'une loi du type curie weiss suivant le signe de θ .	8
I.2 :	(a) Courbes de $\chi_M = f(T)$ et (b) $\chi_M T = f(T)$, avec le paramagnétisme en noir (P), le ferromagnétisme en rouge (F), et l'antiferromagnétisme en bleu (AF).	8
I.3 :	Orientation des moments magnétiques pour les quatre types de magnétisme	9
I.4 :	(a) Représentation de la structure de Mn_{12} . Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant interstitiel sont omis; Mn(III) jaune, Mn(IV) vert, O rouge, C noir. (b) Représentation schématique de la division de l'état fondamental $S = 10$ de Mn_{12} en 21 sous-niveaux par ZFS et de la relaxation de l'aimantation de l'état « spin-up » ($MS = 10$) à « spin down » ($MS = -10$) à $H = 0$ et basse température.	12
I.5 :	Les états de spin du Mn_{12} sous l'effet du champ externe.	12
I.6 :	Deux voies de relaxation : la relaxation thermique et l'effet tunnel quantique.	13
I.7 :	La boucle d'hystérésis magnétique du Mn_{12} à différentes températures.	13
I.8 :	La variation des deux potentiels de puits avec et sans champ externe. (a) à champ nul, deux niveaux latéraux sont en résonance avec l'effet tunnel quantique. (b) avec champ externe, les deux niveaux latéraux ne sont pas en résonance sans effet tunnel quantique. (c) à un champ avec une certaine fréquence, deux niveaux latéraux sont en résonance avec l'effet tunnel quantique.	14
I.9 :	(a) Boucle d'hystérésis magnétique de Mn_{12} ; M vs H mesurée à 2,1 K. (b) $\chi_M T$ Dépendance de la température de Mn_{12} .	14
I.10 :	Magnétisation en phase et déphasée lors d'une mesure AC.	15
I.11 :	Déphasage représenté par les systèmes de coordonnées polaires.	16
I.12 :	Mesure en courant alternatif de Mn_{12} à un champ de courant continu nul avec différentes fréquences.	16
I.13 :	Graphique Cole-cole de Mn_{12} .	17
I.14 :	(a) la décroissance temporelle de l'aimantation du Mn_{12} , mesurée à l'état rémanent à différentes températures; (b) le tracé semilogarithmique temporel caractéristique de Mn_{12} , la ligne droite est l'ajustement d'Arrhenius du régime à haute température.	18
I.15 :	Configuration de l'ion fer(II) (d^6) selon la valeur de Δ .	20
I.16 :	(a) transition graduelle $T_{1/2} = 145$ K ; (b) transition abrupte $T_{1/2} = 245$ K ; (c) transition abrupte avec hystérésis ($T_{1/2} = 165$ K $T_{1/2} = 235$ K); (d) transition incomplète.	22
I.17 :	Présentation des orbitales d.	24
I.18 :	Présentation des orbitales f.	25
I.19 :	Trois représentations possibles de la densité électronique.	25
I.20 :	L'effet de la répulsion électronique, du spin-orbite et de la division du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de l'ion Er(III) dans la silice.	26
I.21 :	Voltammogramme du TTF (10^{-3} M dans CH_3CN , $TBAPF_6$ (10^{-1} M)).	29
I.22 :	Exemples des ligands à base de TTF associant à différents types d'accepteurs variant des groupes monodentés aux groupes multidentés.	30

I.23:	Complexes mononucléaire Cu(hfac) ₂ (TTF-CH=CH-py) ₂ .	31
I.24:	Structure cristalline de Gd(hfac) ₃ L ₃ (L= tétrathiofulvalène amido-2-pyrimidine-1-oxyde).	32
I.25:	Structure cristalline de (N-oxyde methylthio)-4',5'-methyl dithiotétrathiofulvène.	33
I.26:	Structure cristalline de complexe [Fe(H ₂ Bpz ₂) ₂ (L)]·(CH ₂ Cl ₂) ₂ ·(H ₂ Bpz ₂ = dihydrobis(1-pyrazolyl)-borate, X = 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz)).	33
I.27:	Structure cristalline de [Dy(hfac) ₂ (L)]; L: 2-{1-[2-methyl[6]helicene]-4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiofulvalenyl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine.	34
I.28:	Structures cristallines des complexes dinucléaires Dy ₂ H ₂ SQ (en haut) et Dy ₂ Q (en bas) reliés par un processus réversible d'oxydoréduction et de déshydratation / réhydratation.	34

Chapitre II

II.1 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L5. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	53
II.2 :	Empilement cristallin du L5. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	53
II.3 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L6. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule L6 mettant en évidence les deux parties planes.	54
II.4 :	Empilement cristallin du ligand L6. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de (pyridine N-1-oxyde) sont dessinés en représentation «ORTEP».	54
II.5 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L7. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule L7 mettant en évidence sa forme bateau.	55
II.6 :	les courtes distances S...S intermoléculaires du ligand L7. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	55
II.7 :	Empilement cristallin du ligand L7. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de (pyridine N-1-oxyde) sont dessinés en représentation «ORTEP».	56
II.8 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L8. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule L8 mettant en évidence sa planéité.	56
II.9 :	Empilement cristallin du ligand L8.	57
II.10 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L9. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Les interactions intramoléculaire N2...S8 et S4...O1 (en pointillés bleu) pour L9.	57
II.11 :	Empilement cristallin du ligand L9.	65
II.12 :	Spectres UV-visible en DCM à une concentration 2.5×10 ⁻⁵ M des L1-5.	58

II.13 :	Spectres UV-visible en DCM à une concentration $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ des L6-8.	59
II.14 :	Spectre UV-visible en DCM à une concentration $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ de L10.	60
II.15 :	Les voltammogrammes des ligands L1-5 ($C = 10^{-3} \text{M}$, DCM, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).	62
II.16 :	Les voltammogrammes des ligands L6-9 ($C = 10^{-3} \text{M}$, DCM, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).	62
II.17 :	Le voltammogramme de ligand L9 ($C = 10^{-3} \text{M}$, DCM, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).	63
II.18 :	Les voltammogrammes des ligands L11-15 ($C = 10^{-3} \text{M}$, DCM, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).	63

Chapitre III

III.1 :	Spectre IR comparatif des composés L1 avec C1-3 dans la zone 1900-300 cm^{-1} .	68
III.2 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C1. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%. Des atomes d'hydrogène et les molécules de chloroforme viennent de la cristallisation sont omis pour la clarté.	69
III.3 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C2. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène et les molécules de chloroforme viennent de la cristallisation sont omis pour la clarté.	69
III.4 :	Empilement cristallin pour C1 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs le long de l'axe b. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de bis (phényl terpyridine) Co(II) sont dessinés en représentation «balle et bâton».	70
III.5 :	Empilement cristallin pour C2 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs le long de l'axe b. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de bis (phényl terpyridine) Co(II) sont dessinés en représentation «balle et bâton».	70
III.6 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C3. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	71
III.7 :	Empilement cristallin de C3 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de bis (phényl terpyridine) Co(II) sont dessinés en représentation «balle et bâton».	71
III.8 :	Spectre IR comparatif des composés L3 avec C6-7 dans la zone 2000-250 cm^{-1} .	74
III.9 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C4. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	75
III.10 :	Empilement cristallin de C4 mettant en évidence la formation de dimères de dérivés de TTFs. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl_2 sont dessinées en représentation «balle et bâton».	76

III.11 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C5. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	76
III.12 :	Empilement cristallin de C5 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTF. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr ₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».	77
III.13 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C6. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	78
III.14 :	Empilement cristallin de C6. Le fragment DMT-TTF est dessiné en représentation «spacefill» pour mettre en évidence les contacts 1D S...S. Les unités phényl terpyridine CoCl ₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».	78
III.15 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C7. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	79
III.16 :	Empilement cristallin de C7 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTF. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl ₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».	79
III.17 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C8. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	80
III.18 :	Empilement cristallin de C8 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTF. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl ₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».	81
III.19 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C9. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	81
III.20 :	Empilement cristallin de C9. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr ₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».	82
III.21 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C10. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	83
III.22 :	Empilement cristallin de C10. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl ₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».	83
III.23 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C11. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	84
III.24 :	Empilement cristallin de C11. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr ₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».	84
III.25 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C12. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	85
III.26 :	Empilement cristallin de C12. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl ₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».	86
III.27 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C13. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	86
III.28 :	Empilement cristallin de C13. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr ₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».	87
III.29 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C14. Les ellipsoïdes	87

	thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.	
III.30 :	Les interactions intra et intermoléculaire (en pointillés bleu) pour C14.	88
III.31 :	Empilement cristallin de C14. Les dérivés de demi-TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl_2 sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».	88
III.32 :	Les voltammogrammes des complexes C1-4 et C6-7 dans DMF ($C = 10^{-3}$ M, DMF, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).	89
III.33 :	Diagrammes de susceptibilité magnétique CC en fonction de la température pour C1 (cercles noirs ouverts), C2 (cercles noirs complets) et C3 (cercles gris complets).	91
III.34 :	Dépendance champ de l'aimantation à 2 K pour C1 (cercles blancs noirs), C2 (cercles noirs pleins) et C3 (cercles pleins gris).	92
III.35 :	La dépendance thermique $\chi_M T$ du produit entre 2 et 300 K pour C4 (points bleus), C5 (points rouges), C6 (points oranges) et C7 (points violets).	93
III.36 :	Dépendance de champ de l'aimantation à 2 K pour C4 (points bleus), C5 (points rouges), C6 (points oranges) et C7 (points violets).	93
III.37 :	Dépendance de champ de l'aimantation à 2 K pour C4 (spin bleu composantes hors phases (en haut) et hors phases (en bas) de la susceptibilité magnétique alternative; (a) pour C4 à 2 K sous un champ magnétique continu de 0 à 3000 Oe; (b) pour C5 à 2 K sous un champ magnétique continu de 0 à 3000 Oe.), C5 (points rouges), C6 (points oranges) et C7 (points violets).	94
III.38 :	En phase (en haut) et hors phase des composants (en bas) de la susceptibilité magnétique à courant alternatif; (a) pour C6 à 2 K sous un champ magnétique DC 0-3000 Oe; (b) pour C7 à 2 K sous un champ magnétique continu de 0 à 3000 Oe.	95
III.39 :	Dépendance au champ du temps de relaxation à 2 K pour C4 (taches bleues), C5 (taches rouges), C6 (taches orange) et C7 (taches violettes).	95
III.40 :	Dépendance en fréquence de la composante en phase (haut) et hors phase (bas) de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique appliqué (a) de 1700 Oe entre 2 et 3.75 K pour C4. (b) de 1000 Oe entre 2 et 12 K pour C5.	96
III.41 :	Dépendance en fréquence de la composante en phase (haut) et hors phase (bas) de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique appliqué (a) de 2000 Oe entre 2 et 8 K pour C6. (b) de 2200 Oe entre 2 et 10 K pour C7.	96
III.42 :	Tracé de Cole-Cole ; (a) pour C4 à plusieurs températures entre 2 et 4 K sous un champ magnétique appliqué de 1700 Oe. (b) C5 à plusieurs températures comprises entre 2 et 12 K sous un champ magnétique appliqué de 1000 Oe. Les lignes noires sont les courbes les mieux ajustées.	97
III.43 :	Tracé de Cole-Cole (a) pour C6 à plusieurs températures entre 2 et 8 K sous un champ magnétique appliqué de 2000 Oe. (b) pour C7 à plusieurs températures comprises entre 2 et 8 K sous un champ magnétique appliqué de 2200 Oe. Les lignes noires sont les courbes les mieux ajustées.	97
III.44 :	Dépendance en fréquence des composantes en phase (χ_M') et hors phase (χ_M'') de la susceptibilité ac mesurée sur poudre (a) à 2 K et 1700 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C4 ; (b) à 2 K et	98

III.45 :	1000 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C5 Dépendance en fréquence des composantes en phase (χ_M') et hors phase (χ_M'') de la susceptibilité au courant alternatif mesurée sur poudre; (a) à 2 K et 2000 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C6. (b) à 2 K et 2200 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C7.	98
III.46 :	Influence de la température du temps de relaxation de C4 (taches bleues), C5 (taches rouges), C6 (taches de couleur orange) et C7 (taches pourpres) au champ optimal dans la plage de température de 2- 3.75 K (pour C4), 2-6 K (pour C5), 2-4.75 K (pour C6) et 2-5 K (pour C7). La ligne complète est la courbe la mieux ajustée avec Raman (pour C4 et C6) et la combinaison Raman + processus directs (pour C5 et C7).	99
III.47a :	Tracés d'Arrhenius de la dépendance à la température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 1000 Oe (disques noirs) pour C5 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge) et la décomposition de deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés) et Direct (ligne bleue en pointillés) dans la plage de température de 2 à 6 K.	100
III.47b :	Tracés d'Arrhenius de la dépendance à la température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 2200 Oe (disques noirs) pour C7 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge) et la décomposition des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés) et Direct (ligne bleue en pointillés) dans la plage de température de 2 à 5 K.	100
III.48a :	Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 1700 Oe (disques noirs) pour C4 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 5741(119) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1.99}$ et $n = 1,99(2)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 552 \text{ K}$ et $\tau_0 = 2,8 \times 10^{-6} \text{ s}$) dans la plage de température de 2-3.75 K. La ligne verte en pointillés représente l'Orbach processus de relaxation extrait des données à haute température ($\Delta E = 7,2(2) \text{ K}$ et $\tau_0 = 1,8(1) \times 10^{-6} \text{ s}$).	100
III.48b :	Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 1000 Oe (disques noirs) pour C5 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 68(14) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4.1}$ et $n = 4.1(2)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 159 \text{ K}$ et $\tau_0 = 0,4 \times 10^{-6} \text{ s}$) dans la plage de température de 2 à 6 K. La ligne verte en pointillé représente le processus de relaxation d'Orbach extrait des données à haute température ($\Delta E = 27(1) \text{ K}$ et $\tau_0 = 1.1(3) \times 10^{-7} \text{ s}$).	100
III.49a :	Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 2000 Oe (disques noirs) pour C6 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 2530(102) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2.18}$ et $n = 2,18(4)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 32(5) \text{ K}$ et $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-8} \text{ s}$) dans la plage de température de 2-4,75 K. La ligne verte en pointillés représente le processus de relaxation d'Orbach extrait des données à haute température ($\Delta E = 12,1(1) \text{ K}$ et $\tau_0 = 8(2) \times 10^{-7} \text{ s}$).	101

III.49b :	Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 2200 Oe (disques noirs) pour C7 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 193(28) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-3,7}$ et $n = 3,7(1)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 651 \text{ K}$ et $\tau_0 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}$) dans la plage de température de 2 à 5 K. La ligne verte en pointillés représente le Processus de relaxation d'Orbach extrait des données à haute température ($\Delta E = 19,3(2) \text{ K}$ et $\tau_0 = 2(1) \times 10^{-7} \text{ s}$).	101
------------------	--	------------

Chapitre IV

IV.1 :	Spectre IR comparatif des composés L1 avec C15-17 dans la zone 2000-400 cm^{-1} .	107
IV.2 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C15. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%.	108
IV.3 :	Empilement cristallin pour C15 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de phényl terpyridine et Ln(III) sont dessinés en représentation «ORTEP».	108
IV.4 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C16. (b) Empilement cristallin du complexe C16. Les atomes de deux molécules de cristallisation n-hexane sont omis pour plus de clarté.	110
IV.5 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C17. (b) Empilement cristallin du complexe C17. Les atomes des molécules de cristallisation CHCl_3 et n-hexane sont omis pour plus de clarté.	110
IV.6 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C18. (b) Empilement cristallin du complexe C18.	110
IV.7 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C19. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%.	111
IV.8 :	Empilement cristallin pour C19 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de phényl terpyridine et Ln(III) sont dessinés en représentation «ORTEP».	111
IV.9 :	(a) Représentation ORTEP du complexe C20. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. (b) Empilement cristallin pour C20 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments pyridine N-1-oxyde et Ln(III) sont dessinés en représentation «ORETP».	112
IV.10 :	(a) Liaison hydrogène intamoléculaire pour C20 ; (b) pseudo dimérisation de C20 via les liaisons hydrogène. b : Empilement cristallin du complexe C21.	113
IV.11 :	(a) Liaison hydrogène intamoléculaire (en pointillés rouge) pour C24; (b) pseudo dimérisation de C24 via les liaisons hydrogène.	113
IV.12 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C21. (b) Empilement cristallin du complexe C21.	114
IV.13 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C22. (b) Empilement cristallin du complexe C22.	115
IV.14 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C23. (b) Empilement cristallin du complexe C23.	115

IV.15 :	(a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C24. (b) Empilement cristallin du complexe C24.	115
IV.16 :	Spectre IR comparatif des composés L8 avec C25-26 dans la zone 1850-400 cm ⁻¹ .	118
IV.17 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C25. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	119
IV.18 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C26. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène et la molécule de dichlorométhane de la cristallisation sont omis pour la clarté.	119
IV.19 :	(a) les interactions intermoléculaire N2...O8 (en pointillés rouge) pour C25. (b) les interactions intermoléculaire N2...O8 et N2...O5 (en pointillés rouge) pour C26.	120
IV.20 :	Empilement cristallin de C25. Les dérivés de TTF sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités pyridine Tb(hfac) ₃ sont dessinées en représentation «ORTEP».	121
IV.21 :	Empilement cristallin de C26. Les dérivés de TTF sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités pyridine Gd(hfac) ₃ sont dessinées en représentation «ORTEP».	121
IV.22 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C27. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	122
IV.23 :	Empilement cristallin de C27 le long de l'axe c. les représentations "Spacefill" et "ORTEP" sont utilisées pour les ligands L17 et les unités Dy(tta) ₃ , respectivement.	123
IV.24 :	Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C28. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant de cristallisation sont omis pour plus de clarté.	123
IV.25 :	Structures moléculaires de C27 (a) et sa forme oxydée C28. (b) Les atomes d'hydrogène et les deux molécules de dichlorométhane de cristallisation (pour C28) sont omis pour plus de clarté.	124
IV.26 :	Empilement cristallin de C28. Les représentations «Spacefill» et «ORTEP» sont utilisées pour ligand L17 et l'unité Dy(tta) ₃ respectivement.	125
IV.27 :	Spectres UV-visible en DCM à une concentration 2.5×10 ⁻⁵ M; (a) L1 et C15; (b) L6, C20 et C23.	126
IV.28 :	Les voltammogrammes des complexes (a) C15-17 et C19 ; (b) C20-23 ; (c) C25 dans DCM (C = 10 ⁻³ M, DCM, v = 100 mV.s ⁻¹ , Bu ₄ NPF ₆ (0.1M) V vs ECS, Pt).	127
IV.29 :	χ _M T en fonction de la température et Aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K pour les complexes C15 (a), C16 (b) et C19 (c).	129
IV.30 :	Dépendance champ de l'aimantation à 2-4K pour C15.	129
IV.31 :	Dépendance en fréquence de χ _M ' (a) et χ _M '' (b) entre 0 et 3000 Oe pour C15 à 2 K.	130
IV.32 :	Dépendance en fréquence de χ _M ' (a) et χ _M ''(b) entre 0 et 3000 Oe pour C16 à 2 K.	130
IV.33 :	Représentation de la dépendance au champ du temps de relaxation de l'aimantation (a) pour C15 (b) C16 et à 2 K.	131

IV.34 :	Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 2 et 15 K sous un champ magnétique appliqué de 1200 Oe pour C15.	131
IV.35 :	Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 2 et 3.24 K sous un champ magnétique appliqué de 3000 Oe pour C16.	131
IV.36a :	Influence de la température du temps de relaxation de C15 dans la plage de température de 2-7K. La ligne complète est la courbe la mieux ajustée avec Raman.	132
IV.36b	Influence de la température du temps de relaxation de C16 dans la plage de température de 2-4 K. La ligne complète est la courbe la mieux ajustée avec combinaison Raman + processus directs pour C16.	133
IV.37 :	Diagramme cole-cole pour C15 entre 2 et 5 K.	133
IV.38 :	$\chi_M T$ en fonction de la température et Aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K pour les complexes C20 (a), C21 (b), C22 (c), C23 (d) et C25(e).	134
IV.39 :	(a) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 1200 Oe pour C20 à 2 K; (b) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 3000 Oe pour C21 à 2 K.	135
IV.40 :	Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 0 et 3000 Oe pour (a) C20 et (b) C21 à 2 K.	135
IV.41 :	Dépendance en fréquence de χ_M' entre 2 et 15 K pour (a) C20 à 0 Oe et (b) C21 à 1200 Oe.	136
IV.42 :	Dépendance fréquentielle de χ_M'' entre 2 et 15 K pour C20 (a) à 0 Oe et C21 (b) à 1200 Oe.	136
IV.43 :	Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 2 et 14 K sous un champ magnétique appliqué de 1200 Oe pour C20.	136
IV.44 :	La variation de température du temps de relaxation pour C20 dans la plage de température de 2–10 K avec la meilleure courbe ajustée avec la loi d'Arrhenius modifiée (ligne orange pour H = 0 Oe et ligne noire pour H = 1200 Oe).	137
IV.45 :	La variation de température du temps de relaxation pour C21 dans la plage de température de 2–7 K avec la meilleure courbe ajustée avec la loi d'Arrhenius modifiée (ligne rouge).	138
IV.46 :	Dépendance de la température de $\chi_M T$ pour (a) C27 et (b) C28. En médaillon, les variations de champ de l'aimantation à 2 K pour C27 (a) et C28 (b). Les courbes simulées ab initio sont représentées en rouge.	138
IV.47 :	(a) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 3000 Oe pour C27 à 2 K; (b) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 1600 Oe pour C28 à 2 K.	139
IV.48 :	Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 0 et 3000 Oe pour C27 à 2 K.	139
IV.49 :	(a) Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 0 et 1800 Oe pour C28 à 2 K avec les courbes les mieux ajustées; (b) Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 2 et 15 K pour C28 à 1200 Oe avec les courbes les mieux ajustées et (c) la variation de température du temps de relaxation pour C28 dans la plage de température de 2–5.5 K avec la meilleure courbe ajustée avec la loi d'Arrhenius modifiée (ligne rouge). Les lignes d'erreur sont calculées à l'aide du modèle de distribution log-normale au niveau 1 σ .	140
IV.50 :	Représentation de la dépendance au champ du temps de relaxation de l'aimantation à 2 K pour C27(a); et C28 (b).	140
IV.51 :	Dépendance en fréquence de χ_M' entre 2 et 15 K à 1200 Oe pour C27 (a) et C28 (b).	141
IV.52 :	Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 2 et 15 K pour C27 à 1200 Oe.	141
IV.53 :	Diagramme de cole cole pour C28 entre 2 et 5 K.	142

IV.54 :	Dépendance en fréquence des composantes en phase (χ_M') et hors phase (χ_M'') de la susceptibilité ac mesurée sur poudre à 4 K et 1200 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C28.	142
IV.55 :	Orientations du composant principal du tenseur g de l'état fondamental (gz) caractérisant l'anisotropie calculée sur chaque centre Dy ^{III} (vecteurs bleus) pour les structures moléculaires de C27 (a) et C28 (b).	145
IV.56 :	Barrière de blocage de magnétisation calculée dans les complexes C27 (a) et C28 (b). Les nombres fournis sur chaque flèche sont les valeurs absolues moyennes pour les éléments de matrice correspondants du moment dipolaire de transition magnétique.	146

Liste des schémas

<i>N° schéma</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>I.1 :</i>	Structure de tétrathiofulvalène TTF.	28
<i>I.2 :</i>	Les états d'oxydation du TTF.	29
<i>I.3 :</i>	TTFs cibles à différentes sites de coordination L1-15.	36
<i>I.4 :</i>	Complexes mono nucléaires à base de métaux de transition 3d de type (L) ₂ MX ₂ .	37
<i>I.5 :</i>	Complexes mono nucléaires à base de métaux de transition 3d de type LMX ₂ .	37
<i>I.6 :</i>	Complexes mono nucléaires à base de lanthanide 4f.	38
<i>I.7 :</i>	Complexes binucléaires à base de lanthanide 4f.	38
<i>Chapitre II</i>		
<i>II.1 :</i>	Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des nouveaux TTFs cibles.	40
<i>II.2 :</i>	Synthèse des précurseurs 1(a-f).	41
<i>II.3 :</i>	Synthèse des TTFs précurseurs 2(a-c).	42
<i>II.4 :</i>	Synthèse des TTFs précurseurs 2d et 2e.	43
<i>II.5 :</i>	Synthèse de demi-TTF précurseur 3a.	43
<i>II.6 :</i>	Synthèse de BMPT.	44
<i>II.7 :</i>	Synthèse de 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1-oxyde.	45
<i>II.8 :</i>	Synthèse de bromo bipyridine.	45
<i>II.9 :</i>	Synthèse des nouveaux ligands L1-5.	47
<i>II.10:</i>	Synthèse des nouveaux ligands L6-8.	48
<i>II.11:</i>	Synthèse des nouveaux ligands L9 et L10.	49
<i>II.12:</i>	Synthèse des nouveaux ligands L11-14.	50
<i>Chapitre III</i>		
<i>III.1 :</i>	Synthèse des complexes C1-3.	67
<i>III.2 :</i>	Synthèse des complexes C4-9.	72
<i>III.3 :</i>	Synthèse des complexes C10-13.	73
<i>III.4 :</i>	Synthèse de complexe C14.	73
<i>Chapitre IV</i>		
<i>IV.1 :</i>	Synthèse du précurseur Ln(hfac) ₃ .2H ₂ O.	104
<i>IV.2 :</i>	Synthèse du précurseur Ln(tta) ₃ .2H ₂ O.	105
<i>IV.3 :</i>	Synthèse des complexes C15-19.	105
<i>IV.4 :</i>	Synthèse des complexes C20 à C24.	106
<i>IV.5 :</i>	Synthèse des complexes C25 et C26.	116
<i>IV.6 :</i>	Réaction d'oxydation du ligand L16 au ligand L17 avec leurs structures moléculaires.	117
<i>IV.7 :</i>	Synthèse des complexes C27 et C28.	117

Liste des tableaux

<i>N° tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>I.1 :</i>	Les éléments de métaux de transition.	23
<i>I.2 :</i>	Les éléments de lanthanide.	24
<i>I.3 :</i>	Propriété électronique des ions Ln ³⁺ (toutes commençant par [Xe]), les niveaux spectroscopiques ^{2S+1} L _J , les moments magnétiques effectifs μ _{effet} (a : calculé, b : observé) les valeurs χT respectivement.	27
<i>Chapitre II</i>		
<i>II.1 :</i>	Données analytiques des ligands L1-5.	46
<i>II.2 :</i>	Données analytiques des ligands L6-8.	48
<i>II.3 :</i>	Données analytiques des ligands L11-15.	50
<i>II.4 :</i>	Valeurs de maxima d'absorption des nouveaux ligands L1-10.	60
<i>II.5 :</i>	Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu ₄ NPF ₆ , 0.1 M in DCM à 100 mV.s ⁻¹) des ligands L1-15.	64
<i>Chapitre III</i>		
<i>III.1 :</i>	Résultats de l'analyse élémentaire de complexe C1-3.	68
<i>III.2 :</i>	Résultats de l'analyse élémentaire des complexes C4-7.	74
<i>III.3 :</i>	Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu ₄ NPF ₆ , 0.1 M dans DMF à 100 mV.s ⁻¹) des complexes C1-4 et C6-7.	90
<i>Chapitre IV</i>		
<i>IV.1 :</i>	Les longueurs des liaisons moyennes et intramoléculaires pour les complexes C15-19.	109
<i>IV.2 :</i>	Les longueurs des liaisons C=C et les court contacts S...S pour les complexes C15-19.	109
<i>IV.3 :</i>	Les longueurs des liaisons moyennes et intra et intermoléculaire pour les complexes C20-24.	112
<i>IV.4 :</i>	Les longueurs des liaisons C=C et les court contacts S...S pour les complexes C20 à C24.	114
<i>IV.5 :</i>	Les longueurs des liaisons intra et intermoléculaires pour les complexes C25 et 26.	120
<i>IV.6 :</i>	Les valeurs de maxima d'absorption des complexes C15, C20 et C23.	126
<i>IV.7 :</i>	Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu ₄ NPF ₆ , 0.1 M dans DCM à 100 mV.s ⁻¹) des complexes C15-17, C19-23 et C25.	128

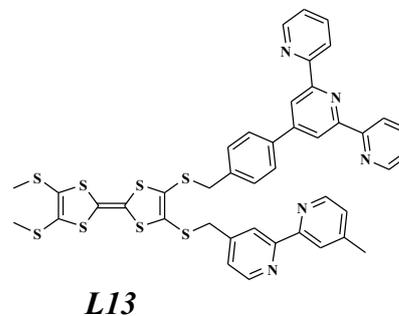
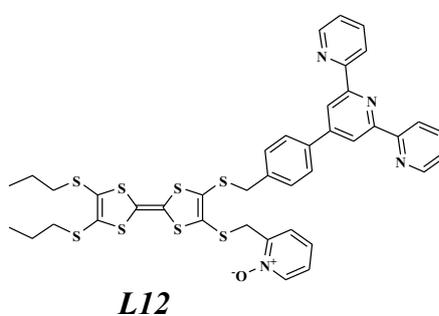
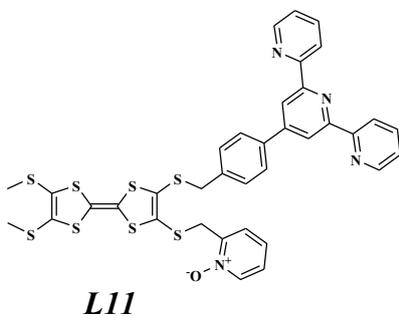
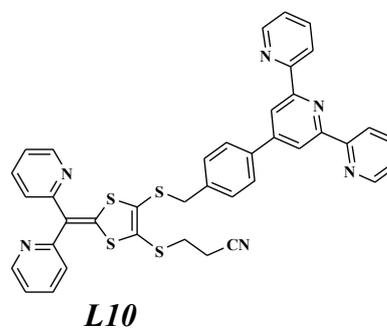
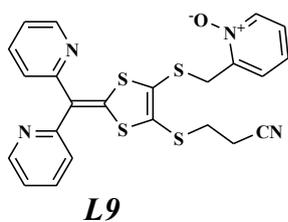
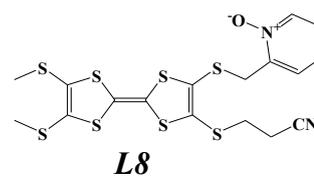
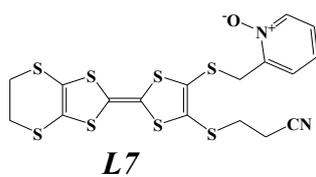
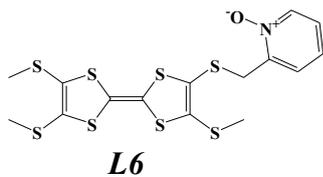
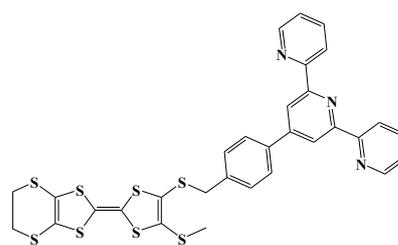
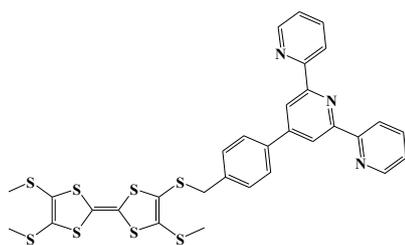
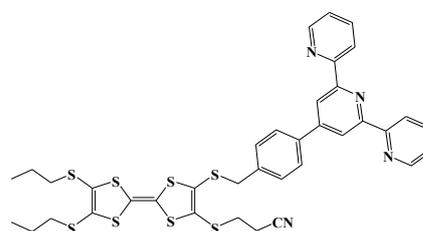
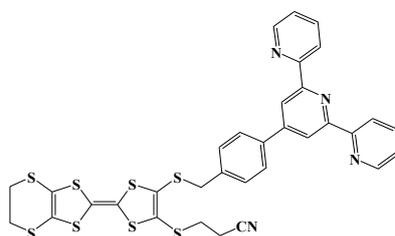
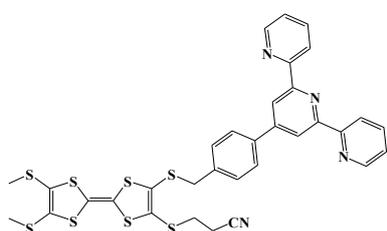
Liste des abréviations et symboles

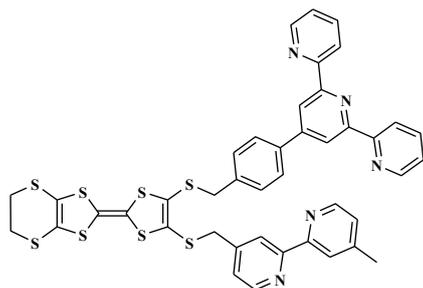
A	A : absorbance AE : analyse élémentaire ac : courant alternatif AIBN : Azobisisobutyronitrile ACN : Acétonitrile	Å : angström aroma : aromatiques AcOEt : Acétate d'éthyle AcOH : Acide acétique
B	MTP: 4'-(4-méthyl) phényle)-2,2'-terpyridine BMPT : benzoimidazol-2-pyridine bzip 4'-(4-bromométhyl) phényle)-2;2'- terpyridine	BEDT-TTF : bis-éthylènedithio-tétrathiofulvalène
C	C : la concentration CsOH : hydroxyde de césium CCM : Chromatographie sur Couche Mince CF ₃ SO ₃ : trifluorométhylsulfonate CASSCF / SI-SO : des calculs ab initio cm : centimètre CMEBA : microscopie électronique à balayage et microanalyse	°C : degré Celsius CHCl ₃ : Chloroforme CH ₂ Cl ₂ : dichlorométhane CDIFX : centre de diffractométrie CS ₂ : disulfure de carbone CCl ₄ : tétrachlorométhane ClO ₄ : perchlorate C≡N : groupement fonctionnel nitrile
D	DCM : dichlorométhane D : anisotropie magnétique uniaxiale DC M vs H : courbe de magnétisation DMT-TTF : diméthyltétrathiofulvalène	dc : courant continu DMF : N,N-diméthylformamide d : doublet dd : doublet dédoublé d moy : distance moyenne
E	E _{red} : potentiels de réduction ECS : Electrode de référence au calomel saturé Et ₂ O : diéthyl éther	éq : Équivalents eV : électron-volt e : charge élémentaire
H	h : heure HS : haut spin Htta : 2-thénoyltrifluoroacétone hfac : hexafluoroacétylacétonate HMTTeF : l'hexaméthylène-tétratellurofulvalène H : l'intensité du champ Hz : Hertz	H _{ee} : la répulsion électronique H _{SO} : la répulsion électronique - le couplage entre le spin et l'orbite de l'électron- H _{LF} : le champ cristallin dû au ligand HSO : le couplage entre le spin et l'orbite de l'électron
G	g : gramme	g : facteur gyromagnétique ou facteur de Landé
I	IR : Infra rouge	
J	J : le moment cinétique quantique et les constantes de couplage J	
K	K : Kélvèn KB : constante de Boltzmann kHz : Kilo hertz	KOH : hydroxyde de potassium kV : Kilo volt kOe : Kilo Oersted
L	L : ligand LS : bas spin Ln : Lanthanide l: nombres quantiques Ln : Lanthanides	L : le moment cinétique angulaire orbitaire LIESST: Light-Induced Excited Spin-State Trapping d'où l'acronyme
M	M : aimantation MeOH : Methanol	MPMS-XL SQUID : magnétomètre Quantum Design

mmol : millimole	mg : milligramme
MHz: mégahertz	Min : minute
MgSO ₄ : Sulfate de magnésium	mL : millilitre
MCPBA: Acide métachloroperbenzoïque	Mv : milivolt
m _e : la masse de l'électron	M/l : mol/L
N NBS : N-Bromosuccinimide	n: nombres quantiques
N _A : numéro d'Avogadro	NIR : la région proche infrarouge
nm : nanomètre	NH ₄ OH : solution aqueuse d'ammoniac
nBu ₄ NBr : bromure de tétra butyl ammonium	NH ₄ hfac : l'hexafluoroacétylacétonate d'ammonium
O Oe : Oersted	
P PPMS : magnétomètre Quantum Design	ppm : Partie par million
Pr : Propyle	Pt : platine
ORTP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot	phterpy : phényl terpyridine
Q QTM : tunnel quantique de l'aimantation	
R R ² : facteur de détermination	Rdt : Rendement
RMN ¹ H : Résonance magnétique nucléaire	RX : diffraction par Rayon X
S S: spin	SMe: thiométhyle
SCO: Spin Crossover (transition de spin)	SEt: thioéthyle
SMM: Single-Molecule Magnet (molécule aimant)	SPr: thiopropyle
SQUID: Superconducting QUantum Interference Device	SM : Spectrométrie de masse
T T:Température	T _B : température de blocage
tta: 2-thényltrifluoroacétonate	T _c : température de Curie
TBAPF ₆ : tétrabutylammonium hexafluorophosphate	T _f : Température de fusion
TTF: Tétrathiofulvalène	T _{amb} : température ambiante
TMS: tétraméthylsilane	TMTSF : tétraméthyltétrasélénofulvalène
TSF: tétrasélénofulvalène	TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane
U UV : ultra-violet	TTeF : tétratellurofulvalène
V V : volt	terpy : terpyridine
X χ: La susceptibilité du matériau	VC: Voltammétrie cyclique
χ _M : susceptibilité molaire	χ _M ' : susceptibilité au courant alternatif en phase
χ ^P : la susceptibilité paramagnétique	χ _M " : susceptibilités magnétiques en courant alternatif hors phase
χ ^D : susceptibilité diamagnétique	χ _T (ω→∞) : les susceptibilités isothermes
χ _M T : susceptibilités magnétiques en courant continu en fonction de la température	χ _S (ω→0) : la susceptibilité adiabatique
Z ZFS : Zero Field Splitting (Fractionnement de champ nul)	ZnCl ₂ : Chlorure de zinc
ω = 2πν : fréquence angulaire	ρ: la masse volumique
θ : constante de Weiss	μ _B : le magnéton de Bohr
ΔE : la barrière énergétique	τ _{T1} (T→0) : le temps de relaxation thermique indépendant à basse température
τ : durée de vie/temps de relaxation	
ħ : constante de Planck	

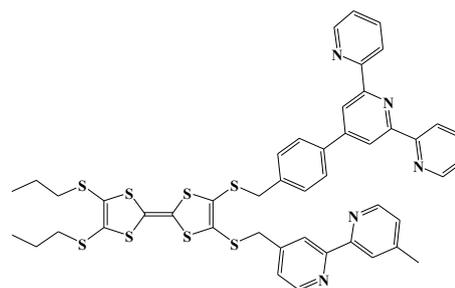
Liste des composés

1-Ligands

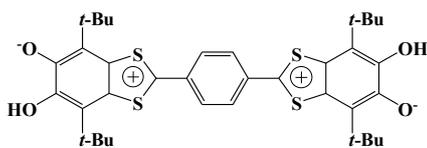




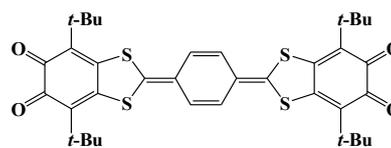
L14



L15



L16



L17

2- Complexes

C1 : (L1)₂Ni(NO₃)₂

C2 : (L1)₂Co(NO₃)₂

C3 : (L1)₂Co(BF₄)₂

C4 : L1CoCl₂. 2(C₃H₇NO)

C5 : L1CoBr₂. (C₃H₇NO)

C6 : 2(L3CoCl₂).C₄H₁₀O.2(C₃H₇NO)

C7 : L3CoBr₂. (C₃H₇NO)

C8 : L2CoCl₂. (C₃H₇NO)

C9 : L2CoBr₂. 1.411(C₃H₇NO),0.589(C₄H₁₀O)

C10 : L4CoCl₂.2(C₃H₇NO)

C11 : L4CoBr₂

C12 : L5CoCl₂.2(C₃H₇NO)

C13 : L5CoBr₂.2(C₃H₇NO)

C14 : L10CoCl₂. (C₃H₇NO)

C15 : L1Dy(hfac)₃.0.5(C₆H₁₄).CHCl₃

C16 : L1Tb(hfac)₃.C₆H₁₄

C17: 2(L1Eu(hfac)₃).C₆H₁₄.0.856 (CHCl₃)

C18 : L1Gd(hfac)₃

C19 : L1Nd(hfac)₃

C20 : L6Dy(hfac)₃

C21 : L6Yb(hfac)₃

C22 : L6Tb(hfac)₃

C23 : L6Gd(hfac)₃

C24 : L6Eu(hfac)₃

C25 : (L8)₂Tb₂(hfac)₆

C26 : (L8)₂Gd₂(hfac)₆.CH₂Cl₂

C27 : L16Dy₂(tta)₆

C28 : L17Dy(tta)₆.2H₂Cl₂

Chapitre I

Introduction générale	1
I. Généralités sur les matériaux moléculaires à propriétés magnétiques	6
I.1. Introduction au magnétisme moléculaire	6
I.2. Comportements magnétiques	8
I.3. Les molécules-aimants (SMM)	9
I.3.1. Mn₁₂, le premier aimant moléculaire	10
I.3.2. Mesures des propriétés SMMs	14
I.3.2.1. Les mesures magnétiques en courant continu DC	14
I.3.2.2. Les mesures magnétiques en courant alternatif AC	15
a- La magnétométrie alternative de Mn₁₂	16
b- Le diagramme de Cole–Cole	17
I.3.2.3. Moment de relaxation τ et barrière énergétique ΔE	17
I.4. Les matériaux moléculaires à transition de spin (SCO)	19
I.4.1. Transition de spin (SCO)	19
a- Les propriétés magnétiques	20
b- Les propriétés structurales	20
c- Les propriétés optiques	21
d- Les propriétés conductrices	21
I.4.2. Transition thermique : notion de coopérativité et bistabilité thermique	21
I.5. Les métaux de transitions 3d	23
I.6. Les lanthanides 4f	24
I.6.1. Origine de l'anisotropie des lanthanides	25
I.6.2. Propriétés Magnétiques des lanthanides	26
II. Choix de ligand	28
II.1. Présentation du ligand TTF	28
II.2. Complexes métallique à base de TTF	31
III. Présentation du travail	35

Chapitre II

I. Synthèse de nouveaux ligands incorporant une ou plusieurs unités acceptrices	39
I.1. Synthèse des précurseurs	41
I.1.1. Synthèse des 4,5-bis (thioalkyl)-1,3-dithiole-2-thiones 1(a-f)	41
I.1.2. Synthèse des TTFs précurseurs 2(a-c)	42
I.1.3. Synthèse des TTFs monométhylés 2(d-e)	43
I.1.4. Synthèse de demi-TTF précurseur (3a)	43
I.2. Synthèse des accepteurs d'électrons	44
I.2.1. Synthèse de 4'-(4-bromométhyl)phényl)-2,2'-terpyridine (BMPT)	44
I.2.2. Synthèse de 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1-oxyde	45
I.2.3. Synthèse de 4-(bromométhyl, 4'-méthyl)-2,2'-bipyridyl	45

I.3. Synthèse de nouveaux ligands incorporant un site de coordination (L1-8).....	46
I.3.1. Synthèse des nouveaux ligands L1-5.....	46
I.3.2. Synthèse des nouveaux ligands L6-8.....	48
I.4. Synthèse de nouveaux TTF incorporant deux sites de coordination (L9-15)	49
I.4.1. Synthèse de nouveaux ligands L9-10.....	49
I.4.2. Synthèse de nouveaux ligands L11-15.....	50
II. Caractérisations des ligands cibles L1-15.....	51
II.1. Spectroscopie RMN ¹ H	51
II.2. Spectroscopie IR	51
II.3. Caractérisation par RX de L5-9	52
II.3.1. Etude de la structure cristalline du L5.....	52
II.3.2. Etude cristalline du L6.....	53
II.3.3. Etude cristallographique du composé L7.....	55
II.3.4. Etude de la structure cristalline du L8.....	56
II.3.5. Etude de la structure cristalline du L9.....	57
III. Propriétés spectroscopiques « UV-Visible »	58
IV. Etude électrochimique de nouveaux ligands cibles.....	61
IV.1. Résultats	61
V. Conclusion.....	64

Chapitre III

I. Préparation des complexes mono nucléaires à base de métaux de transition 3d	
« C1-14 ».....	66
I.1. Préparation des complexes de type (L1) ₂ MX ₂ (C1-3).....	66
I.1.1 Caractérisation par spectroscopie IR de C1-3	67
I.1.2. Caractérisation par Analyse élémentaire de C1-3	68
I.1.3. Diffraction par rayons X des complexes C1-3.....	68
I.1.3.1. Etude cristalline des complexes C1 et C2.....	69
I.1.3.2. Etude de la structure cristalline du complexe C3.....	71
I.2. Préparation des complexes de type LMX ₂ (C4-14).....	72
I.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR des complexes cibles	73
I.2.2. Caractérisation par Analyse élémentaire de C4-7	74
I.2.3. Diffraction par rayons X des complexes C4-14.....	75
I.2.3.1. Etude de la structure cristalline des complexes C4-7.....	75
I.2.3.2. Etude structurale du complexes C8-9.....	80
I.2.3.3. Etude de la structure cristalline des complexes C10-11.....	82
I.2.3.4. Etude de la structure cristalline des complexes C12-13.....	85
I.2.3.5. Etude structurale du complexe C14	87
II. Etude électrochimique des nouveaux complexes	89
III. Propriétés magnétiques des complexes C1-7.....	90
III.1. Mesures magnétiques statiques en courant continu de C1-3.....	91
III.2. Mesures magnétiques statiques en courant continu de C4-7.....	92
III.3. Mesures magnétiques dynamiques à courant alternatif de C4-7.....	94

III.4. Diagrammes de Cole-Cole de C4-7.....	97
III.5. Analyse par modèle Debye étendu.....	97
V. Conclusion.....	102

Chapitre IV

I. Préparation des complexes mono- et bi-nucléaire à base de lanthanide 4f «C15-28».	103
I.1. Préparation des précurseurs à base de lanthanide.....	104
I.1.1. Synthèse de Ln(hfac) ₃ ·2H ₂ O.....	104
I.1.2. Synthèse de Ln(tta) ₃ ·2H ₂ O.....	105
I.2. Préparation des complexes mono nucléaires C15-24.....	105
I.3. Caractérisation par spectroscopie IR de C15-24.....	106
I.4. Diffraction par rayons X des complexes C15-24.....	107
I.4.1. Etude de la structure cristalline des complexes C15-19.....	107
I.4.2. Etude cristalline des complexes C20-24.....	111
I.5. Préparation des complexes binucléaires C25 et C26.....	116
I.6. Préparation des complexes binucléaires C27 et C28.....	116
I.7. Caractérisation des complexes C25 et C26 par spectroscopie IR.....	118
I.8. Diffraction par rayons X des complexes C25-28.....	118
I.8.1. Résolution structurale des complexes C25 et C26.....	118
I.8.2. Description structurale des complexes C27 et C28.....	121
II. Etude spectroscopiques des complexes C15, C20 et C23.....	125
III. Etude électrochimique des nouveaux complexes.....	126
IV. Propriétés magnétiques des nouveaux complexes.....	128
IV.1. Mesure magnétiques en courant continu des complexes C15, C16 et C19....	128
IV.2. Mesures magnétiques dynamiques de C15 et C16.....	130
IV.3. Diagrammes de Cole-Cole de C15.....	133
IV.4. Les propriétés magnétiques en courant continu des complexes C20-23 et C25.....	134
IV.5. Mesures magnétiques dynamiques des complexes C20 et C21.....	135
IV.6. Mesures magnétiques statiques de C27 et C28.....	138
IV.7. Mesures magnétiques dynamiques de C27 et C28.....	139
IV.8. Diagrammes de Cole-Cole de C28.....	142
IV.9. Analyse par modèle Debye étendu de C28.....	142
V. Etude théorique des complexes C27 et C28 - Calculs Ab Initio.....	144
VI. Conclusion.....	146
Conclusion générale.....	148
V. Partie expérimentale.....	152
V.1. Indication générale.....	152
V.2. Synthèse des précurseurs.....	154
V.3. Synthèse des ligands cibles.....	161
V.4. Synthèse des complexes de coordination.....	169
V.4.1. Synthèse des complexes de coordination à basse de métaux de transition 3d.....	169

V.4.2. Synthèse des complexes de coordination à basse de lanthanide 4f.....	171
Annexe I.....	174
Annexe II.....	203

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Durant ces dernières décennies, le développement de l'électronique a conduit à un essor spectaculaire des technologies de l'information et de la communication. Cependant, la miniaturisation des composants électroniques tout en augmentant leurs capacités, leurs performances, leur fiabilité et leurs fonctionnalités reste toujours un enjeu majeur dans le traitement, le stockage et la communication d'une quantité plus importante de données et nécessitent de réduire encore l'échelle des machines vouées à ces activités.

Donc, l'industrie de l'électronique se rapproche d'une limite à la fois physique, de par la taille des composants, et économique en raison du coût élevé pour engendrer des structures toujours plus petites. Par rapport aux circuits intégrés sur silicium, l'électronique moléculaire constitue donc une alternative intéressante pour obtenir des composants de taille réduite et l'objectif est de mettre en œuvre la formidable puissance de la synthèse moléculaire au profit des nanotechnologies, ce qui est un atout majeur dans la course vers la miniaturisation des composants. C'est pourquoi l'on assiste à un développement important des recherches sur l'ingénierie de systèmes chimiques pouvant présenter certaines propriétés physiques : conduction électrique, magnétisme, propriétés optiques... L'objectif est de passer d'une approche dite «top-down», visant à diminuer la taille des systèmes existants, à une approche «bottom-up», qui consiste à construire des édifices et des dispositifs fonctionnels par assemblage des molécules possédant les propriétés désirées.

Une des stratégies les plus prometteuses est basée sur la conception des matériaux à transition de spin qui se traduit par le basculement entre deux états électroniques d'une même molécule. En effet, un tel comportement magnétique « bistabilité » est à l'origine de plusieurs applications potentielles telles que les commutateurs, les capteurs et le stockage de données à haute densité. [1] La transition de spin thermique (Spin Crossover SCO) [2] et la relaxation magnétique lente (Single-Molecule Magnet SMM) [3] sont probablement le comportement magnétique le plus étudié avec la bistabilité moléculaire. D'une part, une relaxation magnétique lente a été observée pour la première fois dans les années 90 pour un cluster Mn_{12} et elle est associée au couplage d'une forte anisotropie magnétique uniaxiale (D) avec le spin

¹ a) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186; b) S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336–3355; c) S. Lumetti, A. Candini, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer, S. Klyatskaya, M. Ruben, M. Affronte, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16570–16574; d) A. Ghirri, A. Candini, M. Affronte, *Magnetochemistry* **2017**, *3*, 12; e) A. Cornia, P. Seneor, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 505–506.

² a) P. Gutlich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427; b) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335; c) M.C. Munoz, J.A. Real, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2068–2093; d) G. Aromi, L.A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485–546; e) M.A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119–4142; f) M.A. Halcrow *Spin-Crossover Materials-Properties and Applications*, ed. John Wiley & Sons, Ltd.: New York, **2013**.

³ a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143; b) G. Aromi, E.K. Brechin, in *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena* (Ed.: R. Winpenny), **2006**, p. 1–67.

intrinsèque (S) de la molécule conduisant à une barrière d'anisotropie ($\Delta E = |D|S^2$) pour l'inversion de l'aimantation. [4] Ensuite, les attentions se sont concentrées sur la synthèse de complexes de coordination de métaux de transition avec la valeur de spin de l'état fondamental la plus élevée possible et une forte anisotropie magnétique négative ($D < 0$). Néanmoins, en 2003, l'observation de la première bistabilité magnétique d'un complexe mononucléaire de lanthanide a ouvert la voie à une nouvelle classe de SMM dont les effets de mémoire sont basés sur les propriétés magnétiques d'un seul centre métallique dans un champ cristallin donné. [5]

Le premier SMM mononucléaire 3d a été découvert en 2010 pour un complexe de Fe(II) tétra-coordonné, [6] rapidement suivi par l'extension d'une telle famille de composés comprenant Fe(I, II, III), [7] Co(I, II), [8] Mn(III, IV), [9] Ni(I, II), [10] Cu(II) [11] et V(III) [12]. En ce qui concerne les lanthanides [13], les dernières découvertes dans ce domaine de recherche ont suggéré que de faibles nombres de coordination devraient être favorisés pour concevoir des composés présentant une relaxation magnétique lente avec la température de blocage la plus élevée possible. [14] Les exemples rapportés qui ont montré une relaxation magnétique lente impliquent des complexes coordonnés bi, tri, tétra, penta et

⁴ a) L. Thomas, L. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*. **1996**, 383, 145-147; b) G. Christou, D. Gatteschi, D.N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, 25, 66-71; c) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1986-1995.

⁵ a) S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7010–7018; b) G. A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2135–2147; c) J. Frost, K.L.M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2470–2491; d) K.L.M. Harriman, M. Murugesu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1158–1167; e) J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 339, 17–103.

⁶ D.E. Freedman, W.H. Harman, T.D. Harris, G.J. Long, C.J. Chang, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1224-1225.

⁷ a) J.M. Zadrozny, D.J. Xiao, M. Atanasov, G.J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J.R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 577–581; b) P.P. Samuel, K.C. Mondal, N. Amin Sk, H.W. Roesky, E. Carl, R. Neufeld, D. Stalke, S. Demeshko, F. Meyer, L. Ungur, L.F. Chibotaru, J. Christian, V. Ramachandran, J. van-Tol, N.S. Dalal, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11964–11971.

⁸ a) Y.Y. Zhu, Y.Q. Zhang, T.T. Yin, C. Gao, B.W. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5475–5486; b) R. Díaz-Torres, M. Menelaou, O. Roubeau, A. Sorrenti, G. Brandariz-de-Pedro, E.C. Saudo, S. Teat, J.J. Fraxedas, E. Ruiz, N. Aliaga-Alcalde, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2793–2803; c) F. Shao, B. Cahier, E. Rivière, R. Guillot, N. Guihéry, V.E. Campbell, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1104–1111; d) E.A. Suturina, J. Nehr Korn, J.M. Zadrozny, J. Liu, M. Atanasov, T. Weyhermiller, D. Maganas, S. Hill, A. Schnegg, E. Bill, J.R. Long, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3102–3118.

⁹ a) M. Ding, G.E. Cutsail, D. Aravena, M. Amoza, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac, J.M. Smith, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6132–6140.

¹⁰ a) J. Miklović, D. Valigura, R. Boca, J. Titiš, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12484–12487; b) W. Lin, T. Bodenstein, V. Mereacre, K. Fink, A. Eichhofer, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2091–2100.

¹¹ R. Boca, C. Rajnak, J. Titiš, D. Valigura, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1478–1482.

¹² M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2154–2157.

¹³ a) N.F. Chilton, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2097-2099; b) C.A.P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N.F. Chilton, D.P. Mills, *Nature* **2017**, 548, 439-442; c) F.S. Guo, B.M. Day, Y.C. Chen, M.L. Tong, A. Mansikkamäki, R.A. Layfield, *Science*. **2018**, 362, 1400-1403.

¹⁴ P.P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3482–3507.

hexa pour lesquels le comportement (SMM) est observé à des températures atteignant la température de l'azote liquide ($T = 80$ K). En revanche, le comportement du SCO a été découvert dans les années 30. [15] Il peut être défini comme un changement entre les états haut spin (HS) et bas spin (LS) sous l'action de divers stimuli externes tels que la température, la lumière ou la pression. [16] Le comportement du SCO, en particulier la bistabilité magnétique, est non seulement influencé par la première sphère de coordination du métal ou la nature du complexe mais aussi par l'empilement cristallin et les interactions intermoléculaires telles que l'interaction de van der Waals, les liaisons hydrogène et halogène. En fait, une telle interaction entraîne fortement la coopérativité des systèmes et donc l'observation d'hystérésis thermique. [17] Le candidat le plus populaire pour le comportement (SCO) est le Fe(II) en raison de la grande variation de l'état de spin d'un état paramagnétique ($S = 2$) à un état diamagnétique ($S = 0$). Néanmoins, le Co(II) peut également être un bon candidat pour la conception de complexes donnant un SCO induit thermiquement graduelle et incomplet. [18] Une fois associé à deux dérivés de terpyridine, le complexe Co(II) résultant peut afficher un comportement SCO [19] ou SMM lorsque le Co(II) reste dans son HS à basse température. [20]

Peu d'exemples de complexes 3d (SMM) et 3d (SCO) ont été publiés dans lesquels les ligands coordonnés sont décorés avec un groupement redox-actif tel que le noyau tétrathiofulvalène (TTF) [21] afin de moduler les propriétés magnétiques. Les dérivés du

¹⁵ L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*. **1931**, *13*, 809–813.

¹⁶ a) S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880–2892; b) D.J. Harding, P. Harding, W. Phonsri, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 38–61; c) R.W. Hogue, S. Singh, S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7303–7338.

¹⁷ a) S. Hayami, Z.Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11644–11650; b) A. Tsukiashi, M. Nakaya, F. Kobayashi, R. Ohtani, M. Nakamura, J. Harrowfield, Y. Kim, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2834–2842.

¹⁸ a) H.A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23–47; b) I. Krivokapic, M. Zerara, M.L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378; c) S. Hayami, K. Murata, D. Urakami, Y. Kojima, M. Akita, K. Inoue, *Chem. Commun.* **2008**, 6510–6512; d) C. Ni, J.C. Fettinger, G.J. Long, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2443–2448; e) S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y.H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981–1990.

¹⁹ a) C. Enachescu, I. Krivokapic, M. Zerara, J.A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3945–3950; b) I. Krivokapic, M. Zerara, M.L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378; c) X.P. Zhou, W.X. Ni, S.Z. Zhan, J. Ni, D. Li, Y.G. Yin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2345–2347; d) C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9008–9012.

²⁰ a) H. Xie, K.R. Vignesh, X. Zhang, K.R. Dunbar, *J. Mater. Chem.* **2020**, *8*, 8135–8144 ; b) F. Kobayashi, Y. Komatsumaru, R. Akiyoshi, M. Nakamura, Y. Zhang, L.F. Lindoy, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16843–1852.

²¹ a) M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2154–2156; b) F. Pointillart, X. Liu, M. Kepenekian, B. Le Guennic, S. Golhen, V. Dorcet, T. Roisnel, O. Cador, Z. You, J. Hauser, S. Decurtins, L. Ouahab, S.X. Liu, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11267–11271. c) A. Kawamura, J. Xie, J.N. Boyn, K.A. Jesse, A.J. McNeece, E.A. Hill, K.A. Collins, J.A. Valdez-Moreira, A.S. Filatov, J.W. Kurutz, D.A. Mazziotti, J.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17670–17680.

tétrathiofulvalène (TTF) sont des candidats de choix pour l'obtention de tels matériaux. Ces molécules sont riches en électrons- π , connues par leur activité redox et leurs propriétés de conduction.

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est la préparation et l'étude de nouveaux complexes (SMM et SCO) mono et bi-nucléaires en combinant des dérivés du TTF mono et poly dentés avec quelques métaux de transition 3d ou de lanthanides 4f.

Le travail qui résulte de cette activité est présenté ici en quatre chapitres:

Rappeler, dans le premier chapitre, les données bibliographiques sur les matériaux moléculaires multifonctionnels et leurs propriétés physiques multiples, ce qui permettra de justifier notre choix de nos nouvelles molécules.

Dans le deuxième chapitre, on décrit la synthèse et la caractérisation des nouvelles molécules à base de dérivés de tétrathiofulvalène incorporant un ou plusieurs accepteurs de coordination tels que: «terpyridine, pyridine N-1-oxyde, dipyridin-2-yl et bipyridine» susceptibles de présenter de bons candidats pour des matériaux moléculaires à propriétés magnétiques multiples. Ces nouveaux ligands «L1-15» sont bien caractérisés par les différentes techniques d'analyse: Résonance magnétique nucléaire (RMN¹H), Infra rouge (IR), Ultra-violet-visible (UV/Vis), Analyse Élémentaire (AE), Diffraction par Rayon X (RX) et Voltamètre cyclique.

Le chapitre III quant à lui entièrement consacré à l'élaboration de deux types de matériaux moléculaires à base de métaux de transition 3d. La première série des complexes à base de nitrate et tétrafluoroborate de cobalt a manifesté une propriété de transition de spin graduelle (SCO). Par ailleurs, l'étude magnétique de la famille des complexes à base de chlorure ou bromure de cobalt(II) a relevé une relaxation magnétique lente signe d'un comportement de molécule aimant (SMM).

Enfin, le dernier chapitre sera focalisé sur la préparation de deux variétés des complexes mono- et binucléaires à base des lanthanides 4f, de par la forte anisotropie magnétique de ces ions métalliques «lanthanides 4f», l'investigation magnétique de ces derniers a révélé des propriétés de relaxation magnétique lente (SMM), un comportement de molécule aimant est observé pour un bon nombre des composés décrits dans ce chapitre avec des propriétés remarquables.

Notons que des cristallisations de nos composés ont été menées avec succès et ont fourni les monocristaux désirés. Donc, vingt-huit monocristaux « C1-28 » ont été obtenus. Ces nouveaux complexes ont été caractérisés par les différentes techniques d'analyse physico-chimiques et par diffraction des rayons-X sur monocristal. En outre, la majorité de leurs propriétés électrochimiques et magnétiques ont été étudiées.

Cette thèse est complétée par la partie expérimentale, qui contient le descriptif des modes opératoires des synthèses effectuées, et deux annexes (I et II).

- ✓ **Annexe I** : contient la caractérisation des molécules obtenues (RMN¹H, AE et IR).
- ✓ **Annexe II** : présente les données cristallographiques et magnétiques des complexes obtenues.

***CHAPITRE I : RAPPELS
BIBLIOGRAPHIQUES ET
PRÉSENTATION DES OBJECTIFS***

Les matériaux moléculaires ont connu un net regain d'intérêt ces dernières années, avec l'apparition de nouveaux enjeux avec notamment la préparation de matériaux à propriétés multiples, par exemple, des matériaux combinant ou associant plusieurs propriétés physiques comme : la conductivité électrique et le magnétisme ou encore la conductivité électrique et les propriétés optiques. Notre travail s'inscrit dans ce thème pluridisciplinaire.

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord les matériaux hybrides organiques/inorganiques à propriétés magnétiques, notamment, quelques notions concernant les molécules-aimants en anglais (Single Molecule Magnets) (SMM), les matériaux à transition de spin en anglais (Spin Cross-Over) (SCO), les facteurs qui sont à leur origine dans les matériaux issus de précurseurs de type tétrathiofulvalène. Nous présentons également un bref aperçu concernant les dérivés TTFs, comme précurseurs possibles de ces matériaux moléculaires cibles.

I. Généralités sur les matériaux moléculaires à propriétés magnétiques

Depuis de nombreuses années, les demandes technologiques en termes de capacité de stockage de l'information numérique augmentent de façon considérable et sont en partie à l'origine du développement des nanosciences : l'objectif est de stocker toujours plus d'information dans un volume toujours plus petit et le plus rapidement possible. De même, la miniaturisation d'autres composants électroniques ou photonique tels que les capteurs, les dispositifs pour l'optique constitue un domaine en pleine essor. Les composés moléculaires organiques et inorganiques sont potentiellement prometteurs dans la perspective de telles applications.

I.1. Introduction au magnétisme moléculaire [1]

Un échantillon contenant une mole de produit placé dans un champ magnétique homogène extérieur H acquiert une aimantation M , tel que : $\chi = H/M$ (1)

La susceptibilité du matériau χ , est intrinsèque au matériau, et donc est caractéristique de sa réponse au champ magnétique.

Il est néanmoins plus commode de parler de susceptibilité molaire : $\chi_M = \chi \cdot M / \rho$ (2) avec M la masse molaire et ρ la masse volumique.

¹ O. Kahn, Molecular magnetism, *VCH Publishers*. 1993.

χ peut être décomposé en la somme de la susceptibilité diamagnétique (χ^D) négative, liée aux électrons appariés de cœur, et de la susceptibilité paramagnétique (χ^P) positive, liée aux électrons célibataires périphériques. Lorsque χ^D est majoritaire, l'échantillon est dit diamagnétique et repousse le champ magnétique. À l'opposé, quand χ^P est majoritaire, l'échantillon est dit paramagnétique et attire le champ magnétique. Par la suite χ^D aura préalablement été soustrait des données et équations présentées.

Pour les atomes possédant des électrons de valence, la somme des spins de ces électrons de valences forme le spin total S . De même, la somme des moments cinétiques orbitaux des électrons de valence forme le moment cinétique orbital total L . Enfin le couplage des deux moments S et L forme le moment cinétique quantique $J = L + S$.

Un moment magnétique peut également être défini par : $\vec{m} = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S})$ (3)

Avec le magnéton de Bohr défini comme tel : $\mu_B = \frac{e\hbar}{2me}$ (4)

L'aimantation se définit comme la somme des moments magnétiques. À température ambiante et en l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques d'un échantillon sont désordonnés par l'agitation thermique. Il en résulte une aimantation nulle du composé. L'application d'un champ magnétique entraîne un alignement partiel des moments magnétiques et donc une aimantation non nulle. Ce comportement est caractéristique d'un échantillon paramagnétique. Pierre Curie a établi en 1895 la variation de χ_M en fonction de la température : $\chi_M = C/T$ (5)

Avec la constante de curie $C = N_A g^2 \mu_B^2 / 3k_B J(J+1)$, et le facteur gyromagnétique ou facteur de Landé :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Cependant la loi de Curie ne tient pas compte des interactions qui peuvent exister entre les moments magnétiques voisins. Weiss corrige cette loi en introduisant la température de Weiss θ :

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (7)$$

Où θ est la constante de Weiss (Kelvin).

Le tracé de $1/\chi$ en fonction de la température pour un système obéissant à la loi de curie-weiss mène à l'étude de trois cas distincts qui sont présentés sur la figure I.1.

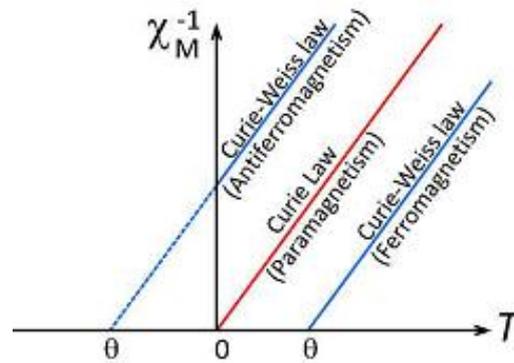


Figure I.1 : Représentation générale d'une loi du type curie weiss suivant le signe de θ .

I.2. Comportements magnétiques [1]

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, qui est toujours présente même quand elle est masquée par le paramagnétisme. Le diamagnétisme est dû à l'interaction du champ magnétique et du mouvement des électrons dans leur orbitale. χ^D varie avec l'intensité du champ magnétique, mais est indépendante de la température.

Un échantillon paramagnétique a une température de Weiss nulle et il n'y a pas d'interaction entre les moments magnétiques, quand θ est négatif les interactions sont antiferromagnétiques, et quand θ est positif les interactions sont **ferromagnétiques** (Figure I.1). Cependant la représentation graphique χ_M en fonction de la température ne permet pas de savoir visuellement quel est le comportement magnétique de l'échantillon, étant donné que pour les trois comportements la susceptibilité molaire augmente lorsque la température diminue (Figure I.2a). La représentation graphique de $\chi_M T$ en fonction de la température permet d'y remédier. Dans le cas du paramagnétisme $\chi_M T$ est constant avec la température, dans le cas de l'antiferromagnétisme $\chi_M T$ décroît quand la température diminue, et dans le cas du ferromagnétisme $\chi_M T$ croît quand la température diminue (Figure I.2b).

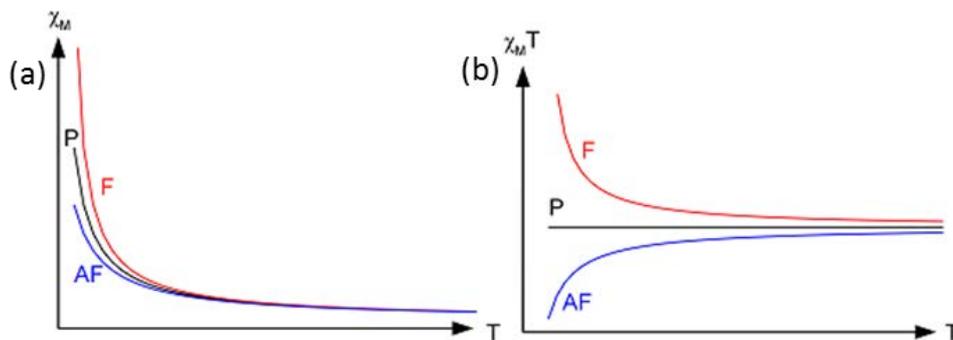


Figure I.2 : (a) Courbes de $\chi_M = f(T)$ et (b) $\chi_M T = f(T)$, avec le paramagnétisme en noir (P), le ferromagnétisme en rouge (F), et l'antiferromagnétisme en bleu (AF).

L'antiferromagnétisme se caractérise par un alignement antiparallèle des moments magnétiques (*Figure I.3*), il en résulte que l'aimantation est nulle en dessous de la température de Néel et à champ nul. À partir de cette température l'agitation thermique domine le couplage des moments et le matériau adopte un comportement paramagnétique. Sous un champ magnétique suffisamment fort, les moments magnétiques sont forcés et s'orientent partiellement suivant le champ. Lorsque l'échantillon est constitué de plusieurs sous réseaux n'ayant pas le même moment magnétique, ces derniers ne se compensent pas totalement et l'aimantation n'est plus obligatoirement nulle en dessous de la température de Néel, le matériau est alors ferrimagnétique (*Figure I.3*).

Le ferromagnétisme se caractérise quant à lui par un alignement parallèle des moments magnétiques (*Figure I.3*), et l'aimantation est non nul à basse température. La température de Curie définit la limite à partir de laquelle l'agitation thermique surpasse le couplage des moments magnétiques et que l'échantillon redevient paramagnétique.

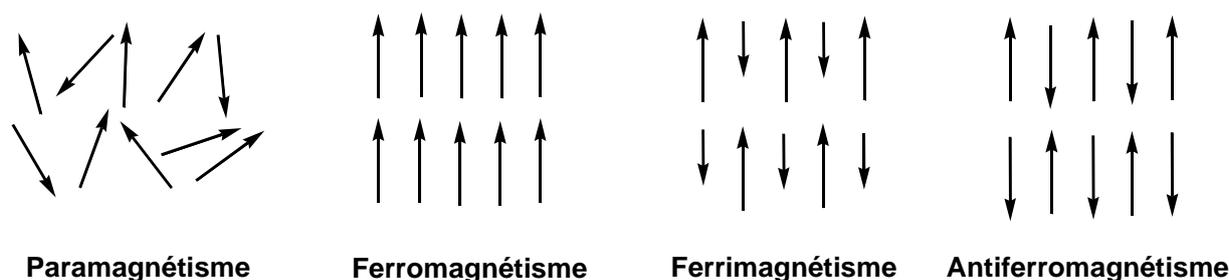


Figure I.3 : Orientation des moments magnétiques pour les quatre types de magnétisme.

Enfin, plus récemment des molécules à plusieurs centres métalliques pontés ont montré une propriété de rétention de l'aimantation en absence de champs magnétiques extérieurs. Ces molécules se comportent donc chacune comme une particule magnétique monodomaine et sont nommées en conséquence « Single-Molecule Magnet » ou SMM.

I.3. Les molécules-aimants (SMM)

Une nouvelle classe de matériaux magnétiques a vu le jour au début des années 1990, ce sont les molécules-aimants ou Single Molecule Magnets (SMM) qui se différencient des aimants classiques par l'apparition d'une bistabilité magnétique à l'échelle de la molécule

individuelle, permettant ainsi d'envisager un stockage de l'information dans des objets magnétiques de la taille du nanomètre. [2]

L'origine de la bistabilité magnétique à l'échelle de la molécule, qui globalement possède un comportement paramagnétique et a donc une aimantation nulle en champ nul, est la présence d'un temps de relaxation relativement lent de leur aimantation en dessous d'une température donnée, appelée température de blocage T_B . [3] Cette relaxation lente confère, pendant un certain temps qui peut être très long, à la molécule individuelle une aimantation non nulle en champ nul. L'information pourrait être codée par l'orientation de leur moment magnétique, stable à basse température, accroissant ainsi la capacité de stockage informatique.

Une autre caractéristique inhérente à ces molécules issues de la chimie de coordination, est la possibilité de rendre leur magnétisme dépendant de stimuli extérieurs tels que la lumière, ou la température. De telles propriétés pourraient être mises en œuvre dans la fabrication de détecteurs, de capteurs, [4] de mémoires, [5] ou bien encore, dans la conception de dispositifs optoélectroniques. [6]

Cependant, l'électronique conventionnelle où l'unité de stockage de l'information peut avoir deux états stables n'est pas la seule possibilité d'application. Les molécules aimants peuvent être aussi considérées comme des bits quantiques car l'état fondamental est un état de superposition des deux orientations du moment magnétique. [7] Cela ouvre la possibilité du traitement quantique de l'information.

I.3.1. Mn_{12} , le premier aimant moléculaire

L'histoire de ces aimants moléculaires débuta par l'obtention en 1980, par *Tadeusz Lis*, d'un complexe possédant douze cations de manganèse, reliés par des ponts oxo et

² R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M.A. Novak, "Magnetic bistability in a metal-ion cluster," *Nature*, **1993**, 365, 141–143.

³ A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, "Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter Band EPR evidence for a ground $S = 10$ state in $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$ " *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873–5874.

⁴ C.C. Chang, K.W. Sun, S.F. Lee, L.S. Kan, "Self-assembled molecular magnets on patterned silicon substrates: Bridging bio-molecules with *nanoelectronics*," *Biomaterials*. **2007**, 28, 1941–1947.

⁵ M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, F. Biscarini, "Magnetic information storage on polymers by using patterned single-molecule magnets," *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44, 888–892,

⁶ S. Sanvito, "Molecular spintronics" *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3336.

⁷ L. Bogani, W. Wernsdorfer, "Molecular spintronics using single-molecule magnets." *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179–186.

acétates. [8] Sa formule est $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ nommé pour la suite (Mn_{12}), Le Mn_{12} devient célèbre une décennie après sa synthèse quand fut déterminé le spin $S = 10$ de l'état fondamental et l'existence d'une relaxation lente de son moment magnétique à basse température, par R. Sessoli et D. Gatteschi. [2-3] Il montre une relaxation lente de l'aimantation à basse température après coupure du champ magnétique (plusieurs mois à 2 K) (**Figure I.4a**). [3] Et le fait que l'origine de cette relaxation lente est la molécule unique au lieu de l'ordre à longue distance comme pour un aimant traditionnel a été confirmé par les mesures sur la solution congelée [9,10] par dilution magnétique [11] (échantillons dans lesquels les molécules de Mn_{12} sont magnétiquement dispersées). Un tel aimant moléculaire a un temps de relaxation magnétique qui est plus de 10^8 fois plus lent que les aimants traditionnels.

Le Mn_{12} est constitué de 8 Mn(III) avec la configuration électronique d^4 ($S = 2$) et 4 Mn(IV) avec la configuration électronique d^3 ($S = 3/2$) dans un cercle non plan. La forte interaction antiferromagnétique entre les deux blocs conduit à l'état fondamental de spin égal à 10 (**Figure I.4b**). De plus, l'anisotropie du Mn(III) se traduit par un Zero Field Splitting (ZFS : absence de champ magnétique appliqué) générant deux états de spin fondamental dégénérés. Ce sont $S = +10$ « up » et $S = -10$ « down » avec des orientations magnétiques différentes qui sont présentées en double puits de potentiel (**Figure I.4b**). La somme vectorielle de ces anisotropies axiales crée un axe de magnétisation facile pour toute la molécule.

Plus la barrière énergétique effective pour le renversement du moment magnétique, souvent notée ΔE , est grande, plus la relaxation du moment magnétique est lente. La barrière énergétique ΔE entre les deux états fondamentaux est déterminée par Spin et D (le paramètre axial de l'anisotropie magnétique). $\Delta E = |D| S^2$ (8)

⁸ T. Lis, "Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate," *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2042–2046.

⁹ A. Caneschi, T. Ohm, C. Paulsen, D. Royal, C. Sangregorio, R. Sessolia, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 177-181, 1330–1336.

¹⁰ H.J. Eppley, H.L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (1), 301–317.

¹¹ F. El Hallak, J. van Slageren, J. Gómez-Segura, D. Ruiz-Molina, Dressel, *M. Phys. Rev. B* **2007**, 75 (10), 104403.

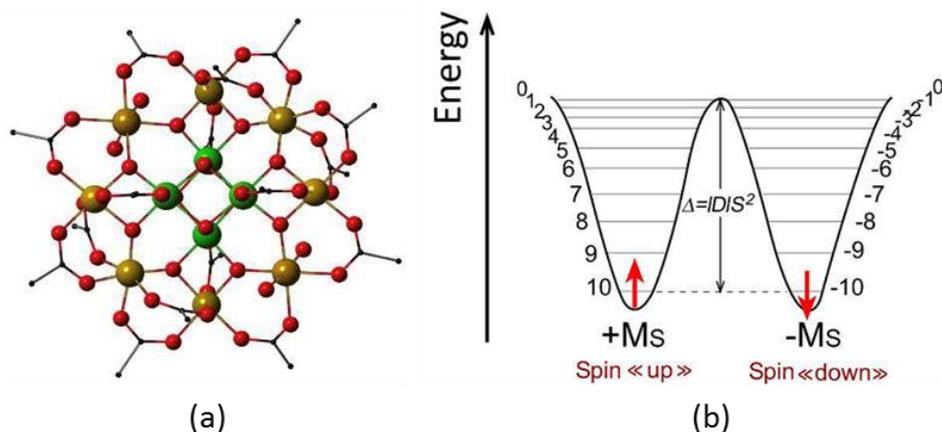


Figure I.4 : (a) Représentation de la structure de Mn_{12} . Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant interstitiel sont omis; Mn(III) jaune, Mn(IV) vert, O rouge, C noir. [2] (b) Représentation schématique de la division de l'état fondamental $S = 10$ de Mn_{12} en 21 sous-niveaux par ZFS et de la relaxation de l'aimantation de l'état « spin-up » ($MS=10$) à « spin down » ($MS=-10$) à $H = 0$ et basse température.

Lors de l'application d'un champ magnétique externe aux molécules, les potentiels des deux puits changent et le spin s'aligne sur le champ. En l'absence de champ, le spin maintient l'orientation donnée à une température inférieure à la barrière énergétique (**Figure I.5**). Le moment magnétique est donc piégé dans l'un des deux puits. En définissant le spin up sur 1 et down sur 0, la molécule peut servir de stockage d'informations binaires.

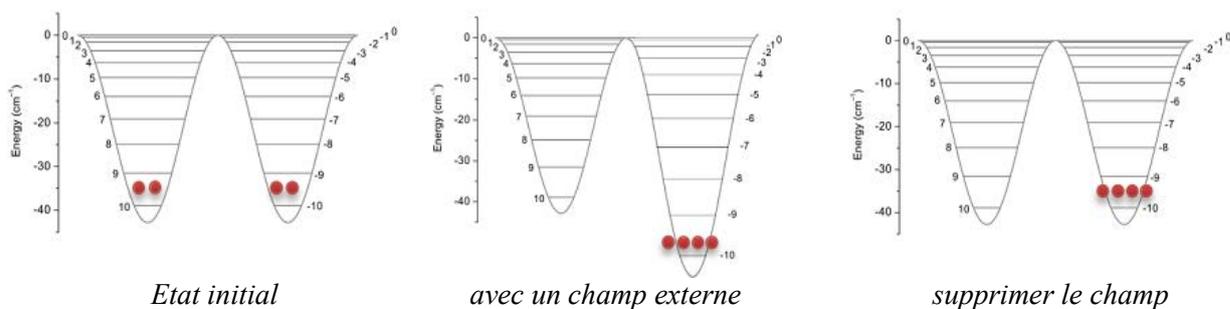


Figure I.5 : Les états de spin du Mn_{12} sous l'effet du champ externe.

L'aimantation se relaxe par une voie thermique lorsqu'on lui donne suffisamment d'énergie au-dessus de la barrière énergétique ΔE . Cependant, la relaxation de l'aimantation a également été observée à la température en dessous de la barrière énergétique, indiquant qu'il existe une autre voie de relaxation, l'effet tunnel quantique (QTM) (**Figure I.6**).

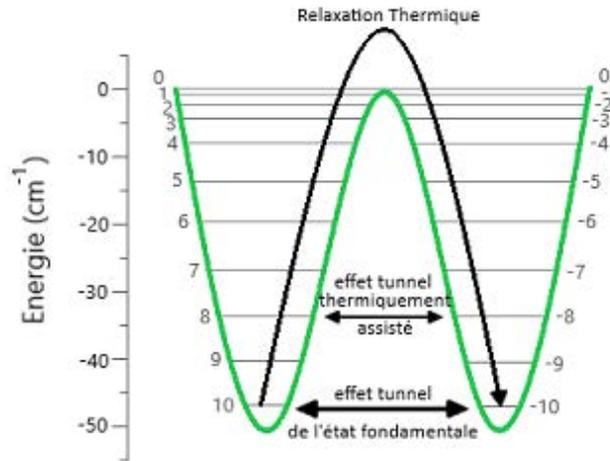


Figure I.6 : Deux voies de relaxation : la relaxation thermique et l'effet tunnel quantique.

Dans la boucle d'hystérésis, l'aimantation M varie avec l'intensité du champ H de manière discontinue à différentes températures, ce qui montre le caractère quantique (**Figure I.7**). Et les « marches » sont constantes à certaines fréquences avec des températures différentes en raison de la résonance.

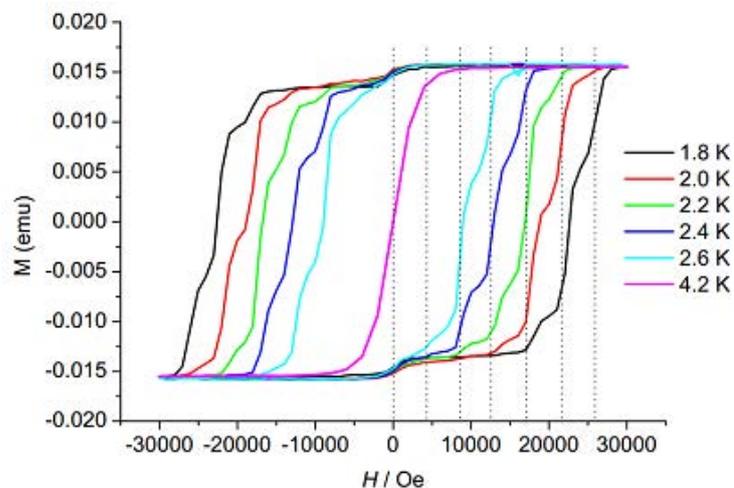


Figure I.7 : La boucle d'hystérésis magnétique du Mn_{12} à différentes températures.

La présence de QTM accélère la relaxation magnétique et réduit la barrière d'énergie pour l'inversion de spin, ce qui empêche l'application pratique des SMMs. L'application d'un champ continu est la stratégie la plus connue et la plus courante pour éviter ou au moins réduire le QTM. En champ nul, les niveaux M à gauche et à droite sont en résonance, donc l'effet tunnel quantique est possible. Avec un champ externe, les potentiels des deux côtés

sont différents, donc il n'y a pas de tunnel quantique, à moins qu'à certaines fréquences, les deux côtés n'atteignent à nouveau la résonance (**Figure I.8**). [12]

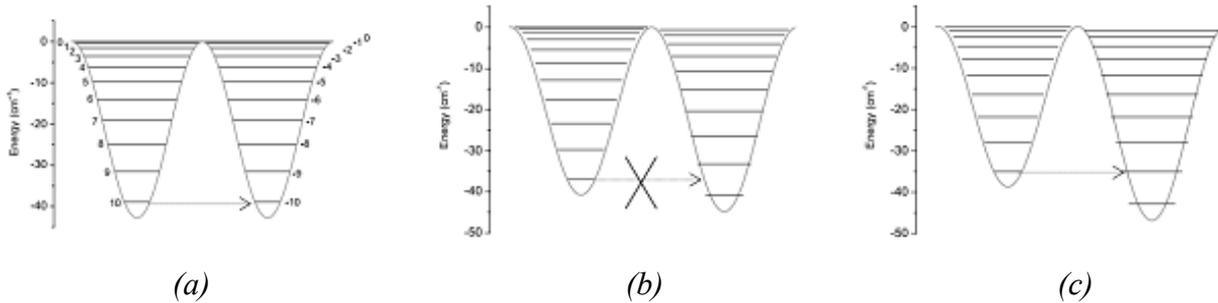


Figure I.8 : La variation des deux potentiels de puits avec et sans champ externe. (a) à champ nul, deux niveaux latéraux sont en résonance avec l'effet tunnel quantique. (b) avec champ externe, les deux niveaux latéraux ne sont pas en résonance sans effet tunnel quantique. (c) à un champ avec une certaine fréquence, deux niveaux latéraux sont en résonance avec l'effet tunnel quantique.

I.3.2. Mesures des propriétés SMMs

Pour caractériser les propriétés SMMs, un SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) ou un PPMS (*Physical properties measurement system Quantum Design*) sont utilisés. Deux applications principales du SQUID sont employées, les mesures magnétiques en courant continu (dc) et en courant alternatif (ac), qui fournissent respectivement M vs H , χT vs T , et la caractérisation de la relaxation magnétique lente.

I.3.2.1. Les mesures magnétiques en courant continu DC

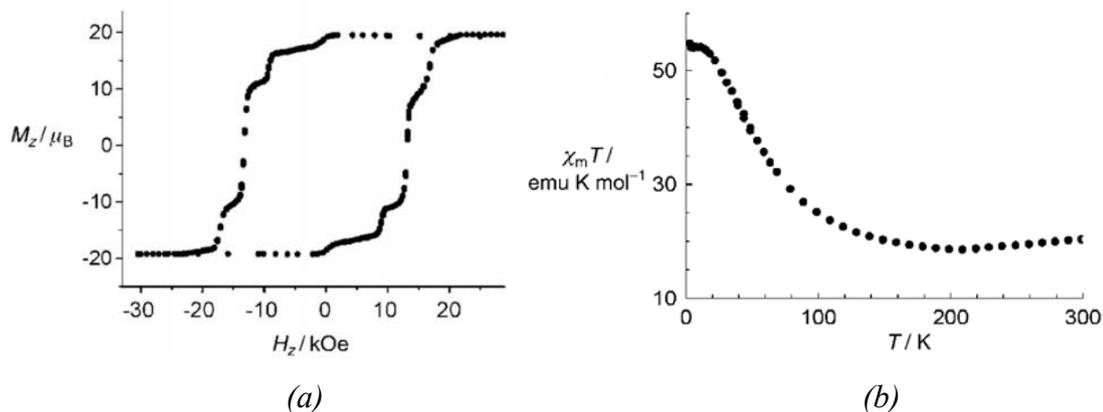


Figure I.9 : (a) Boucle d'hystérésis magnétique de Mn_{12} ; M vs H mesurée à $2,1 \text{ K}$. [13] (b) $\chi_m T$ Dépendance de la température de Mn_{12} . [13]

¹² C. Paulsen, J.G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A.J. Caneschi, *Magn. Magn. Mater.* **1995**, 140-144, 1891–1892.

¹³ D. Gatteschi, R. Sessoli, S. Magnets, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42 (3), 268–297.

Les mesures magnétiques en courant continu déterminent la valeur d'équilibre de l'aimantation dans un échantillon. L'échantillon est magnétisé par un champ magnétique croissant et les moments magnétiques correspondant sont mesurés, produisant une courbe de magnétisation DC; M vs H , sous une température constante généralement à 2 K (**Figure I.9a**). Dans un champ magnétique constant à température variable, la température de susceptibilité magnétique induite χT vs T peut être détectée (**Figure I.9b**).

I.3.2.2. Les mesures magnétiques en courant alternatif AC

Dans les mesures magnétiques AC, un petit champ magnétique d'entraînement AC avec une fréquence égale à ($\omega = 2\pi\nu$) se superpose au champ continu DC, provoquant un moment dépendant du temps dans l'échantillon. $H(t) = H_{ac} \cos \omega t + H_{dc}$ (8)

La fréquence de ce champ alternatif est cruciale pour le résultat.

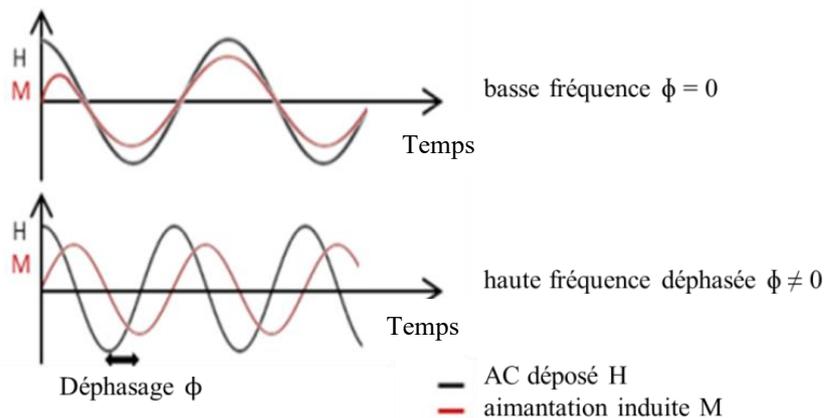


Figure I.10: Magnétisation en phase et hors phase lors d'une mesure AC.

Dans le cas de la basse fréquence, la mesure est similaire à la mesure DC. Le moment magnétique de l'échantillon suit la courbe $M(H)$ qui serait mesurée dans une expérience DC (**Figure I.10**). [14]

À des fréquences plus élevées, en raison d'effets dynamiques, le moment magnétique induit ne suit pas la courbe DC $M(H)$ pour des échantillons avec un comportement de relaxation magnétique lente. Par conséquent, la susceptibilité AC est également appelée susceptibilité dynamique. Un déphasage ϕ entre l'aimantation et le champ d'entraînement serait détecté (**Figure I.10**). [14] Par conséquent, l'aimantation est de [15]:

¹⁴ D. Martien, Introduction to: ac susceptibility, Quantum Design, 1994.

¹⁵ Olivier ISNARD. In 2013 School-Magnetism for Energy - From fundamentals to materials; Cargèse, France, 2013.

$$M(t) = M_{dc} + M_{ac} \cos(\omega t - \phi) = M_{dc} + M_{ac}(\cos\omega t \cos\phi - \sin\omega t \sin\phi)$$

Et le décalage de la susceptibilité AC peut être décrit à l'aide de nombres complexes (Figure I.11).

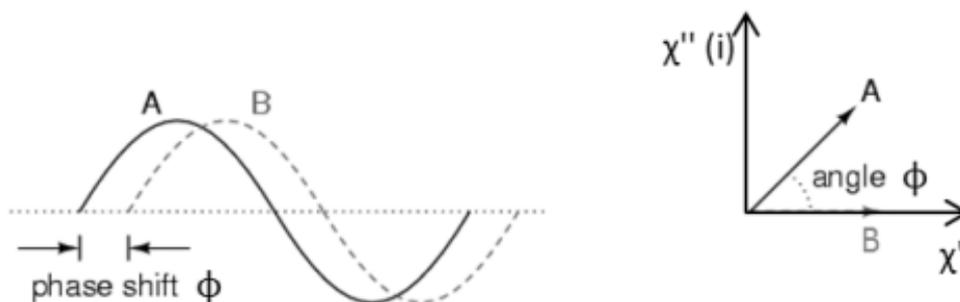


Figure I.11 : Déphasage représenté par les systèmes de coordonnées polaires.

$$\chi' = \chi \cos \phi ; \quad \chi'' = \chi \sin \phi ; \quad \chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} = \chi' + i\chi''$$

Où χ' est la composante en phase/réelle représentant l'amplitude de la susceptibilité, et χ'' est la composante imaginaire ou déphasée indiquant le déphasage ϕ . S'il n'y a pas de déphasage, ou $\phi = 0$, alors $\chi' = \chi$, et $\chi'' = 0$. Par conséquent, χ'' est le signal de relaxation lente, dans le cas d'une molécule-aimant, χ'' est non-nulle et positive.

a- La magnéto-métrie alternative de Mn_{12}

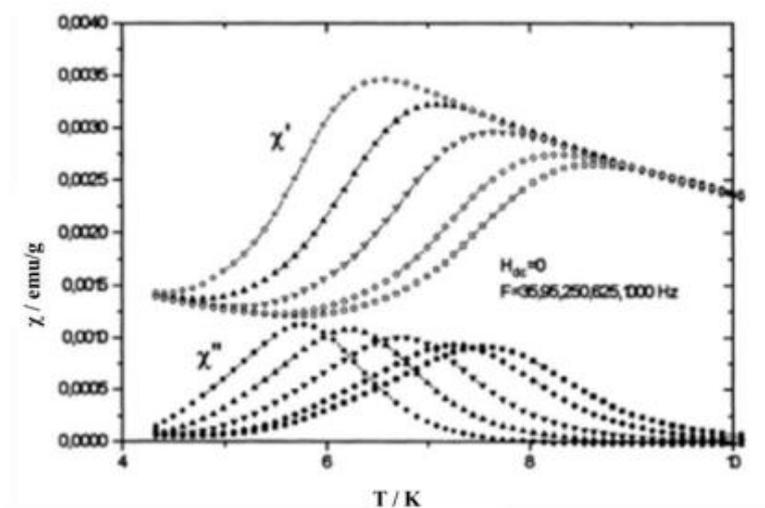


Figure I.12: Mesure en courant alternatif de Mn_{12} à un champ de courant continu nul avec différentes fréquences. [16,17]

¹⁶ M.A. Novak, R. Sessoli, In *Quantum Tunneling of Magnetization -QTM' 94*, B. Barbara, L. Gunther, Eds. Springer: Netherlands. **1995**, 171–188.

¹⁷ M. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 146 (1-2), 211–213.

La mesure alternative de Mn_{12} a été mesurée à un champ continu nul dans la plage de température de 4,2 à 10 K avec différentes fréquences, du champ alternatif de 35 Hz à 1000 kHz. Les susceptibilités χ' et χ'' dépendent à la fois de la température et de la fréquence (**Figure I.12**).

b- Le diagramme de Cole–Cole

Le graphique de Cole-Cole proposé par K.S. Cole, et R.H. Cole [18], est le graphique de χ'' vs χ' . Les tracés de Cole-Cole extraits de la mesure en courant alternatif de Mn_{12} à un champ de courant continu nul (**Figure I.12**) sont illustrés à la **Figure I.13**. Le demi-cercle montre qu'il s'agit d'un processus de relaxation unique.

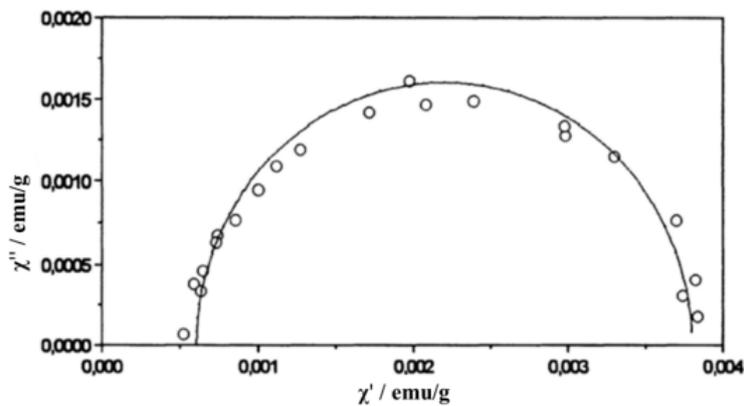


Figure I.13: Graphique Cole-cole de Mn_{12} . [16]

I.3.2.3. Moment de relaxation τ et barrière énergétique ΔE

Le temps de relaxation peut être mesuré expérimentalement. La figure I.14 montre la décroissance du temps de magnétisation du Mn_{12} à différentes températures. A 1.5 K l'aimantation dure 50 ans [13,19]. De plus, ce temps de relaxation peut être sondé en ajustant les mesures en courant alternatif avec le modèle de Debye.

Pour un seul processus de relaxation, $\chi_M'(\omega)$ et $\chi_M''(\omega)$ peuvent être décrits par le modèle de Debye [18,19]:

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_\tau + \chi_s}{(1+i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (9)$$

¹⁸ K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9 (4), 341–351.

¹⁹ S.M.J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L. Brunel, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (23), 5329–5340.

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_\tau + \chi_s}{1 + \omega^2 \tau^2} = \chi_s + \frac{(\chi_\tau + \chi_s) \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (10)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_\tau + \chi_s) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{(\chi_\tau + \chi_s) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (11)$$

Où χ_s ($\omega \rightarrow 0$) est la susceptibilité adiabatique, χT ($\omega \rightarrow \infty$) est les susceptibilités isothermes, ($\omega = 2\pi\nu$) est la fréquence angulaire, α est un paramètre allant de 0 à 1 qui quantifie la largeur de la distribution des temps de relaxation ($\alpha = 0$ correspond au modèle de Debye idéal, avec un seul temps de relaxation), et τ est le temps moyen de relaxation de l'aimantation.

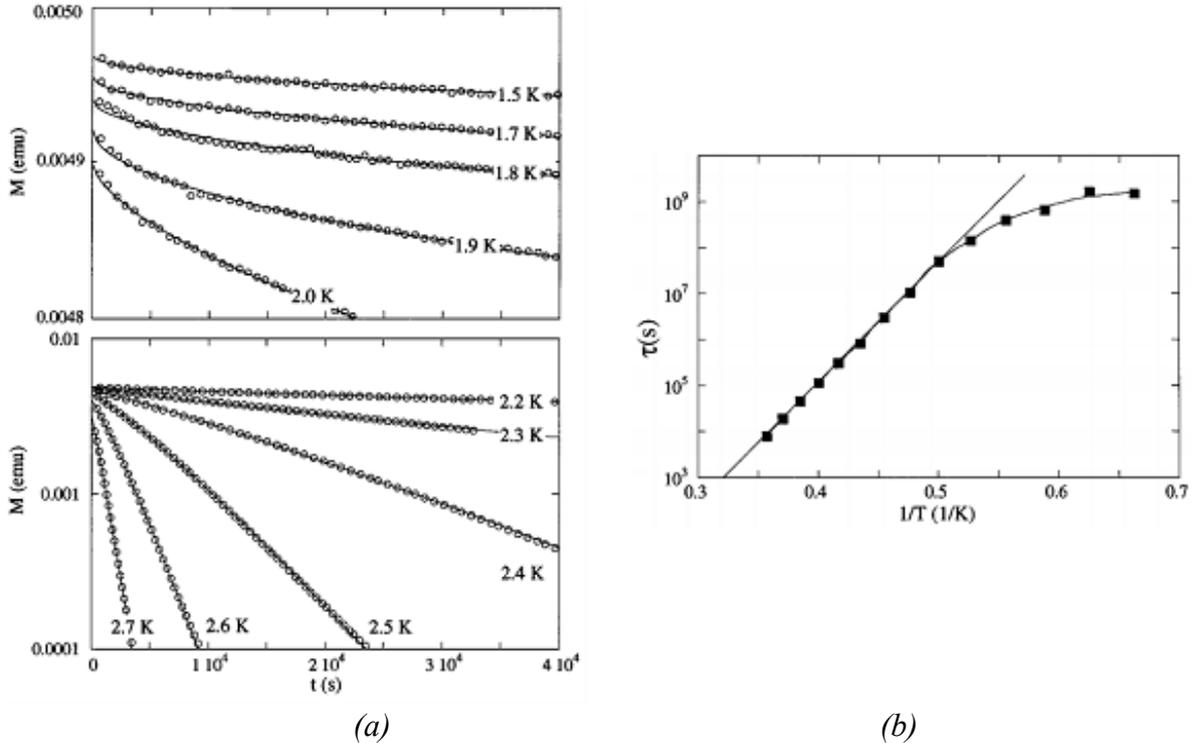


Figure I.14: (a) La décroissance temporelle de l'aimantation du Mn_{12} , mesurée à l'état rémanent à différentes températures; (b) le tracé semilogarithmique temporel caractéristique de Mn_{12} , la ligne droite est l'ajustement d'Arrhenius du régime à haute température. [20]

Ce temps de relaxation unique τ vs t peut être extrait de la susceptibilité AC en ajustant ces données AC avec le modèle de Debye ci-dessus (**Figure I.14 b**). La fonction $\tau(T)$ suit la loi d'Arrhénius [21]:

²⁰ L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83 (12), 2398–2401.

²¹ A. Gomes, M. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **1998**, 57 (9), 5021–5024.

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{T1}} \quad (12)$$

Où τ_0 ($T \rightarrow \infty$) est un préfacteur déterminé expérimentalement qui peut être considéré comme le temps de relaxation à température infinie, ΔE est la barrière énergétique, k_B est la constante de Boltzmann, τ_{T1} ($T \rightarrow 0$) est le temps de relaxation thermique indépendant à basse température. τ_0 et τ_{T1} peuvent être extraits du tracé $\tau(T)$. Par conséquent, en ajustant le $\tau(T)$ avec l'équation (12), la barrière énergétique ΔE peut être obtenue.

I.4. Les matériaux moléculaires à transition de spin (SCO)

Durant ces dernières années, l'électronique moléculaire et plus particulièrement les matériaux à transition de spin ont suscité beaucoup d'intérêts, en raison de leurs nombreuses applications potentielles telles que le stockage d'information et l'affichage. [22,23] le phénomène de transition de spin ou SCO (Spin Cross-Over) se rencontre dans les complexes des métaux de transition de configuration électronique compris entre d^4 et d^7 .

I.4.1. Transition de spin (SCO)

La transition de spin ou conversion de spin est un phénomène qui présente un modèle de la bistabilité moléculaire, et qui décrit la capacité d'un système à être observé dans deux états magnétiques distincts (haut spin (HS) et bas spin (BS)) sous l'action d'une perturbation externe telle que la température, la pression, la lumière, un champ électrique ou un champ magnétique [23-25]. On parle de bistabilité lorsque la transition entre deux états stables se produit à deux différentes valeurs de la perturbation extérieure (en montée et en descente).

Ce phénomène a été mis en évidence au début du XX^{ème} siècle. En effet, des anomalies dans la mesure de la susceptibilité magnétique ont été détectées dans des complexes du fer(III) à base de dithiocarbamate N,N-disubstitués. Ces anomalies ont été publiées en 1931 par Cambi et Szegö. Parmi tous les complexes à transition de spin, les complexes de l'ion fer(II) est sans

²² a) O. Kahn, C.J. Martinez, *Science*. **1998**, 279, 44-48; b) A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2069-2071; c) J. Dugay, M. Giménez- Marqués, T. Kozlova, H. W. Zandbergen, E. Coronado, H.S.J. van der Zant, *Adv. Mat.* **2015**, 27, 1288-1293.

²³ a) M.A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons (Eds), **2013**; b) P. Gütllich, H.A. Goodwin (Eds), *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233-235.

²⁴ a) O. Sato, J. Tao, Y.Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2152; b) S. Brooker, J.A. Kitchen, *Dalton Trans.* **2009**, 7331.

²⁵ a) B. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2493; b) S. Brooker, J.A. Kitchen, *Dalton Trans.* **2009**, 7331; c) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.

équivoque l'ion le plus utilisé. L'intérêt de cet ion réside dans la présence de ces deux états magnétiques bien distincts; l'état paramagnétique (HS) et l'état diamagnétique (BS). Ces complexes sont d'excellents candidats pour une éventuelle utilisation en électronique moléculaire.

Dans le cas des ions fer(II), le complexe de géométrie octaédrique peut se trouver sous deux états de spins différents selon la valeur de l'intensité du champ ligand Δ ; un état Bas Spin (BS) diamagnétique ($S=0$) de configuration $(t_{2g})^4$ et un état Haut Spin (HS) paramagnétique ($S=2$) $(t_{2g})^4(e_g)^2$.

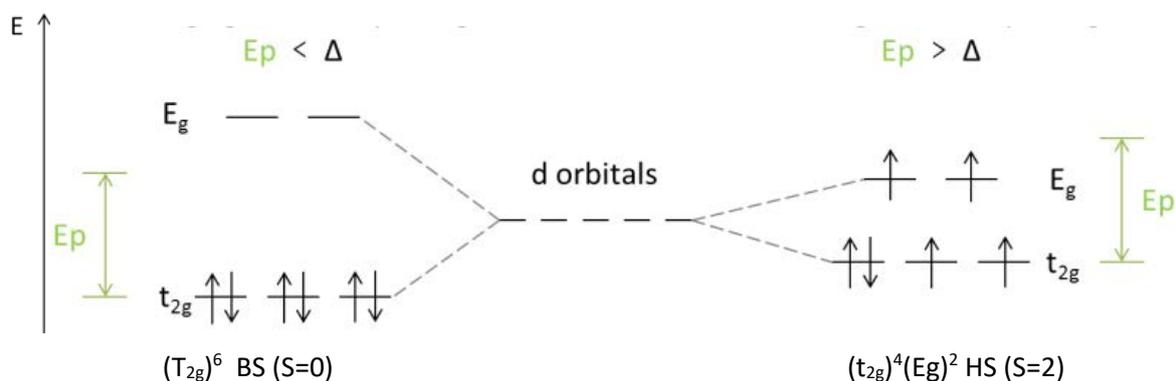


Figure I.15: Configuration de l'ion fer(II) (d^6) selon la valeur de Δ .

Si Δ est proche de l'énergie d'appariement des électrons (E_p), on peut, sous l'effet d'un apport énergétique extérieur (température, pression, irradiation, champ magnétique), passer de façon réversible de l'état BS (stable à basse température) à HS (stable à haute température) et réciproquement. Ce passage d'un état à un autre s'accompagne de modifications des propriétés physiques [26] du complexe étudié :

a- Les propriétés magnétiques : comme nous l'avons déjà souligné, le complexe passe d'un état diamagnétique à paramagnétique.

b- Les propriétés structurales: [27] la transition consiste au remplissage des orbitales E_g , orbitales antiliantes. A l'état HS, les longueurs de liaison sont donc plus grandes. Les mesures des longueurs de liaison moyennes Fe-N montrent une variation de 0.16 à 0.24 Å. Cette variation des longueurs de liaison crée une modification des propriétés vibrationnelles du complexe. A l'état solide, une variation des paramètres de maille est alors observée. Le volume de la maille est modifié et une modification des propriétés mécaniques du cristal apparaît.

²⁶ O. Kahn, J. Krober, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718-728.

²⁷ E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527-622.

c- Les propriétés optiques: nous observons un thermochromisme du complexe qui change de couleur en passant d'un état BS à HS. La couleur d'un complexe est due à des transferts d'électrons entre les orbitales d ou à des transferts de charges qui dépendent de la configuration du complexe. Ce changement de configuration HS/BS entraîne souvent des changements de couleurs selon le complexe : jaune (HS)/rouge (BS); vert (HS)/jaune (BS); transparent (HS)/rose (BS). Ce thermochromisme permet de détecter rapidement une transition de spin.

d- Les propriétés conductrices : il a été montré que la constante diélectrique [28] d'un solide à transition de spin pouvait varier de 10% lors de la transition. De la même manière, la résistance électrique [29] peut varier. Ces modifications des propriétés électriques pourraient entraîner des applications en électronique moléculaire.

Certaines modifications de propriétés font de ces matériaux d'excellents candidats pour de nombreuses applications : dispositifs d'affichage, électronique moléculaire, capteurs [30], stockage de l'information [31], agents de contrastes pour l'IRM [32]...

Comme nous allons le voir, il existe différents types de transition. Certaines transitions thermiques s'effectuent en faisant apparaître une hystérésis. On a donc la possibilité d'avoir à une même température, la coexistence de l'état HS et BS. On parle dans ce cas de bistabilité thermique.

I.4.2. Transition thermique : notion de coopérativité et bistabilité thermique

La caractéristique principale d'une transition de spin est la « $T_{1/2}$ » qui, par définition, est la température pour laquelle la fraction HS est égale à la fraction BS. Les différents complexes à transition de spin synthétisés ont permis de décrire différents types de transition thermique [33] offrant une large gamme de $T_{1/2}$ (**Figure I.16**).

²⁸ a) A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2069-2071; b) S. Bonhommeau, T. Guillon, L.M.L. Daku, P. Demont, J.S. Costa, J.F. Letard, G. Molnar, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Edit*, **2006**, *45*, 1625-1629.

²⁹ Matsuda, M. Tajima, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 700-701.

³⁰ a) J.F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221-249; b) Y. Garcia, V. Ksenofontov, S. Mentior, M. Dîrtu, C. Gieck, A. Bhatthacharjee, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3745-3758.

³¹ E. Corondo, J.R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359-1361.

³² S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F.D. Sonnischen, F. Tucek, *erges, R. Science* **2011**, *331*, 445-448.

³³ M.A. Halcrow, (Ed) *Spin-Crossover Materials, Properties and Applications*, Wiley, Chichester, UK, **2013**.

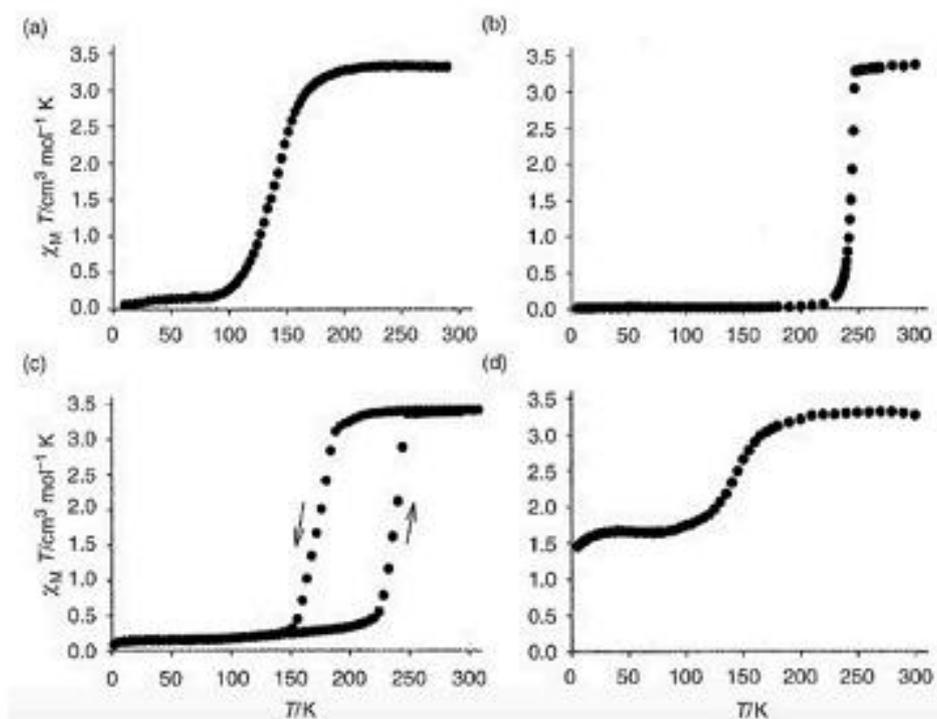


Figure I.16 : (a) transition graduelle $T_{1/2} = 145$ K ; (b) transition abrupte $T_{1/2} = 245$ K ; (c) transition abrupte avec hystérésis ($T_{1/2} = 165$ K $T_{1/2} = 235$ K); (d) transition incomplète. [33]

La caractérisation de la transition dépend de la coopérativité du système [34]. Plus un système est coopératif, plus la transition est abrupte, plus la probabilité d'obtenir une hystérésis est grande. La coopérative est l'aptitude d'un système à propager une distorsion moléculaire. Les liaisons covalentes [35], les interactions moléculaires [36] comme les interactions entre les orbitales (π - π stacking), les interactions de type Van der Waals et les liaisons hydrogène sont à l'origine de la coopérativité.

Pour obtenir de la bistabilité, il faut synthétiser des matériaux où la coopérativité est renforcée. Pour moduler la coopérativité d'un système, il est possible de modifier différents paramètres : utilisation de ligands rigides et contraignants, favoriser la formation de liaison hydrogène en ciblant les ligands et/ou solvants, augmenter la présence de noyaux aromatiques, modifier l'ion et le contre-ion, ...etc.

³⁴ a) A. Hauser, J. Jęftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 471-491; b) Halcrow, M.A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10890-10892.

³⁵ M.C. Munoz, J.A. Real, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2068-2093.

³⁶ a) J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121-141; b) M.A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4119-4124.

I.5. Les métaux de transitions 3d

Les matériaux à base de métaux de transition issus de la chimie de coordination ou de la chimie supramoléculaire pour la conception des applications pour l'électronique moléculaire [37,38] font l'objet de nombreuses recherches.

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique en occupant essentiellement le bloc *d*. Cette définition englobe donc tous les atomes et les ions qui possèdent une sous-couche *d* incomplète : *3d* du scandium au zinc, *4d* de l'yttrium à cadmium et *5d* du lanthane à mercure (**Tableau I.1**).

Tableau I.1 : Les éléments de métaux de transition.

<i>Z</i>	<i>Eléments</i>
(3d) <i>Z = 21 à 30</i>	Sc : Scandium, Ti : Titane, V : Vanadium, Cr : Chrome, Mn : Manganèse; Fe : Fer, Co : Cobalt, Ni : Nickel, Cu : Cuivre, Zn : Zinc.
(4d) <i>Z = 39 à 48</i>	Y : Yttrium, Zr : Zirconium, Nb : Niobium, Mo : Molybdène, Tc : Technétium, Ru : Ruthénium, Rh : Rhodium, Pd : Palladium, Ag : Argent, Cd : Cadmium.
(5d) <i>Z = 57, 72 à 80</i>	La : Lanthane, Hf : Hafnium, Ta : Tantale, W : Tungstène, Re : Rhénium, Os : Osmium, Ir : Iridium, Pt : Platine, Au : Or, Hg : Mercure.

Ainsi, leurs métaux (fer, cuivre, zinc ...) et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours par l'industrie: ferrites en informatique, grenats dopés pour l'émission laser par exemple.

Il faut signaler que ces éléments se caractérisent par une partie active des orbitales (**dx_y**, **dy_z**, **dx_z**, **dz²** et **dx²-y²**), donnant lieu à une chimie extrêmement riche : de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison formant ainsi des complexes moléculaires de structures très variables.

³⁷ a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C.J. Am. Coulon . *Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837; b) H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, K. Yamashita, M. Wernsdorfer, W. Coulon, *C. Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8203; c) C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka. *Phys. Rev. B.* **2004**, 69, 132408.

³⁸ W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. Coulon, L. Lecren, H. Miyasaka. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, in press.

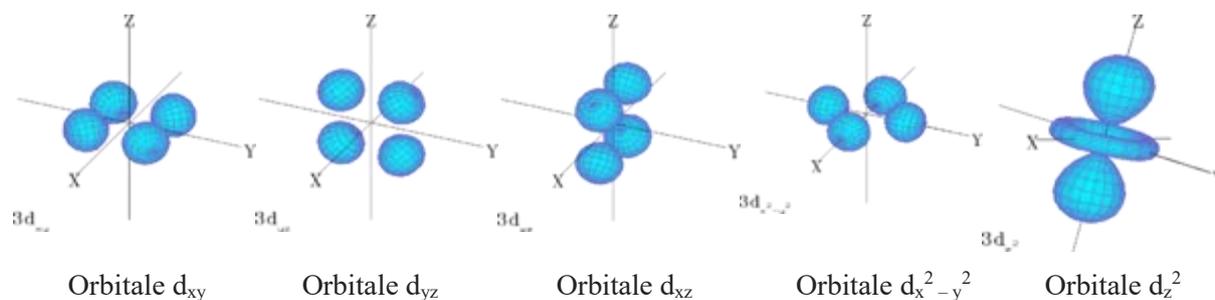


Figure I.17 : Présentation des orbitales d.

I.6. Les lanthanides 4f

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$) (**Tableau I.2**). En parcourant la période, la configuration électronique de l'atome varie de $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ à $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$, conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration $[\text{Xe}] 4f^{n+1} 6s^2$. La perte d'un électron de la couche 4f et des deux électrons de la couche 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [39]. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou Ln^{3+}) que nous nous intéresserons par la suite.

Tableau I.2 : Les éléments de lanthanide.

Z (57-61)	Eléments	Z (62-66)	Eléments	Z (67-71)	Eléments
La	Lanthane	Sm	Samarium	Ho	Holmium
Ce	Cérium	Eu	Europium	Er	Erbium
P	Praséodyme	Gd	Gadolinium	Tm	Thulium
Nd	Néodyme	Tb	Terbium	Yb	Ytterbium
Pm	Prométhéum	Dy	Dysprosium	Lu	Lutécium

Les orbitales 4f (**Figure I.18**) présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines $5s^2$ et $5p^6$ et sont protégées des perturbations externes [40]. Ainsi, contrairement aux métaux d, les niveaux d'énergie dans les complexes de lanthanides(III) sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés magnétiques et spectroscopiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique coordonné au métal.

³⁹ N. Kaltsoyannis et P. Scott, *The f-elements*. Oxford University Press: New York, 1999.

⁴⁰ J.C.G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39 (1), 53–61.

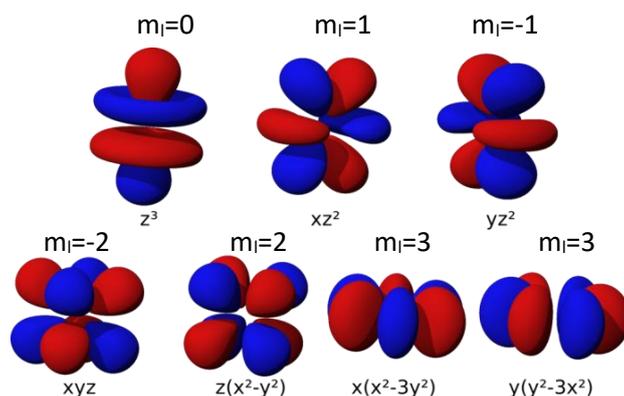
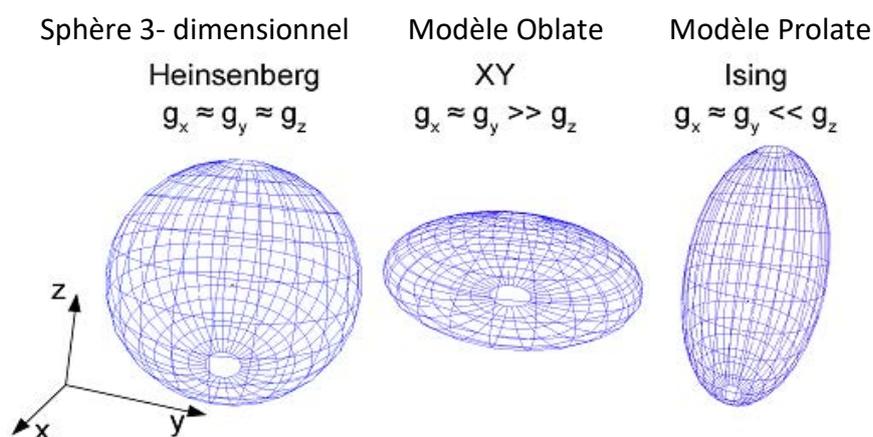


Figure I.18: Présentation des orbitales f.

I.6.1. Origine de l'anisotropie des lanthanides

L'anisotropie magnétique des ions de lanthanide peut être anticipée par la forme de la densité électronique, [41,42,43] Les ions 4f présentent un couplage spin-orbite important qui favorise l'anisotropie magnétique de ces ions lorsqu'ils sont placés dans un champ cristallin. Le facteur de Landé peut être décomposé en trois composantes, g_x , g_y et g_z , suivant les trois directions orthogonales x , y et z . L'anisotropie magnétique est la manifestation de différence notable dans les valeurs de g_x , g_y et g_z (Figure 1.19). Le spin de l'ion a donc tendance à s'orienter plus facilement suivant la(es) direction(s) à forte valeur de g . À l'exception du gadolinium qui est isotrope, et de l'euprium qui possède un $J = 0$, tous les lanthanides présentent une anisotropie de la densité plus ou moins marquée. Le Ce(III), Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III), et Ho(III) ont une anisotropie de type oblate; tandis que les ions Pm(III), Sm(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) ont une anisotropie de type prolate.



(Figure I.19) : Trois représentations possibles de la densité électronique.

⁴¹ Rinehart, J.D. Long, J.R. Chem. Sci. **2011**, 2 (11), 2078–2085.

⁴² Skomski, R. Simple Models of Magnetism, 1 edition. Oxford University Press, **2008**.

⁴³ Jiang, S.D. Qin, S.X. Inorg. Chem. Front. **2015**, 2 (7), 613–619.

I.6.2. Propriétés Magnétiques des lanthanides

Les ions Ln(III) de configuration électronique $4f^n$ sont paramagnétiques dans leur état fondamental, à l'exception du lanthane(III) et du lutécium(III). Chaque électron 4f est caractérisé par les 4 nombres quantiques $n=4$, $l=3$, m_l et m_s . Il est possible de décrire les niveaux d'énergie électronique des ions Ln(III) par un traitement de perturbation d'intensité décroissante : la répulsion électronique (H_{ee}), le couplage entre le spin et l'orbite de l'électron (H_{SO}), le champ cristallin dû au ligand (H_{LF}). Les ions libres sont alors caractérisés par leur multiplicité de spin S , leur moment angulaire orbitaire L , et leur moment cinétique total $J = L + S$, avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Grâce à l'ensemble de ces trois nombres quantiques, il est alors possible de décrire les niveaux d'énergie de l'ion libre, qui ne sont que très peu perturbés par les effets de champ cristallin. La structure de niveau électronique $^{2S+1}L_J$ est appelée schéma de couplage Russell-Saunders. Les différents niveaux d'énergie possibles dans le cas de l'Eu(III) sont représentés sur la Figure I.20.

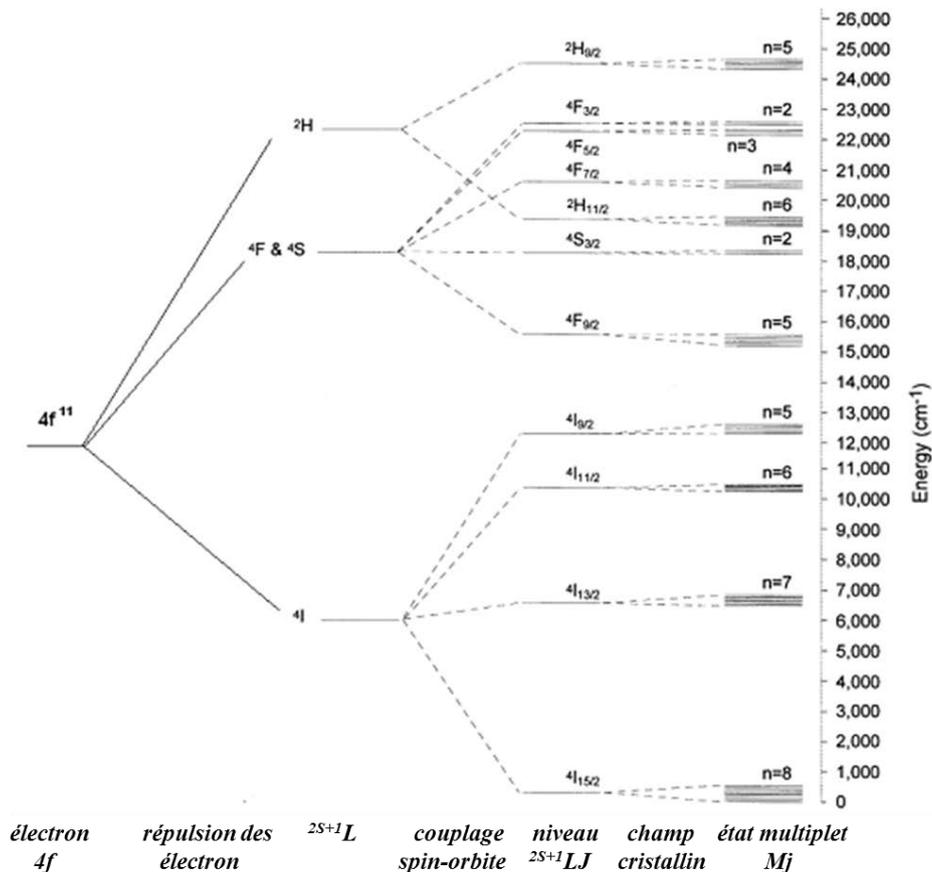


Figure I.20: L'effet de la répulsion électronique, du spin-orbite et de la division du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de l'ion Er(III) dans la silice. [44]

⁴⁴ A. KENYON, *Prog. Quantum Electron.* **2002**, 26 (4-5), 225–284.

En physique atomique, les règles de Hund se réfèrent à un ensemble de règles simples utilisées pour déterminer quel est le terme spectroscopique fondamental de l'atome considéré. Les trois règles de Hund sont : (i) Pour une configuration électronique donnée, l'état le plus stable (énergie minimale) est celui qui possède un S maximal, 2S+1 maximal ou m_s maximal. (ii) Pour un spin total donné, l'état le plus stable est celui qui possède un L maximal, 2L+1 maximal ou m_L maximal. (iii) Pour un terme spectroscopique donné S et L connus l'état le plus stable est celui :

- ✓ pour les sous-couches moins qu'à moitié remplies : $J=|L-S|$.
- ✓ pour les sous-couches exactement à moitié remplies : $J=S$.
- ✓ pour les sous-couches plus qu'à moitié remplies : $J=|L+S|$.

Le tableau suivant montre la configuration électronique et les états de multiplet fondamental des différents ions lanthanides trivalents obtenus en appliquant les règles précédentes.

Tableau I.3: Propriété électronique des ions Ln^{3+} (toutes commençant par [Xe]), les niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$, les moments magnétiques effectifs μ_{eff} (*a* : calculé, *b* : observé [45]) les valeurs χT respectivement. [46]

Ln	Ln ³⁺	m des orbitales 4f							L _{max}	S _{max}	J=L±S	^{2S+1} L _J	μ_{eff}^a (eV)	μ_{eff}^b (eV)	XT (Kcm ³)
		3	2	1	0	-1	-2	-3							
La	4f ⁰								0	0	0		0.0	2.3-2.5	0
Ce	4f ¹	↑							3	1/2	5/2	² F _{5/2}	2.54	3.4-3.6	0.8
Pr	4f ²	↑	↑						5	1	4	³ H ₄	3.58	3.5-3.6	1.6
Nd	4f ³	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}	3.62		1.64
Pm	4f ⁴	↑	↑	↑	↑				6	2	4	⁵ I ₄	2.68	1.4-1.7	0.9
Sm	4f ⁵	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}	0.84	3.3-3.5	0.09
Eu	4f ⁶	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀	0.00	2.3-2.5	
											J=L+S				
Gd	4f ⁷	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}	7.94	7.9-8.0	7,88
Tb	4f ⁸	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆	9.72	9.5-9.8	11,82
Dy	4f ⁹	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}	10.65	10.4-	14,17
Ho	4f ¹⁰	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈	10.61	10.4-	14,07
Er	4f ¹¹	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}	9.58	9.4-9.6	11,48
Tm	4f ¹²	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	³ H ₆	7.56	7.1-7.5	7,15
Yb	4f ¹³	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	5/2	² F _{7/2}	4.54	4.3-4.9	2,57
Lu	4f ¹⁴	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	1S ₀	0.0	0	0

⁴⁵ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements, 2nd ed; Butterworth-Heinemann, 1997.*

⁴⁶ J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* **2012**, 41 (44),13556-13567.

II. Choix de ligand

L'un des challenges dans le domaine de la science des matériaux est le design de nouveaux matériaux moléculaires multifonctionnels qui possèdent une synergie entre plusieurs propriétés, comme par exemple la conductivité électrique et le magnétisme. Ces matériaux résultent de l'assemblage moléculaire de radicaux organiques possédant des électrons- π mobiles sources de conductivité électrique telle que le tétrathiofulvalène avec des contre parties inorganiques contenant les électrons d des métaux de transition paramagnétiques à spin localisés générateurs de propriétés magnétiques. Les ligands TTFs substitués par différents groupements chimiques constituent le réseau organique et sont de bons ligands pour coordiner des complexes métalliques.

II.1. Présentation du ligand TTF

Le 2,2'-bis (1,3-dithiolylidene) ou tétrathiofulvalène, abrégé « TTF » (*Schéma I.1*) synthétisé pour la première fois par Wudl et al. [47] en 1970, le TTF est une molécule organique, symétrique; constituée de deux hétérocycles 1,3-dithiols. Les deux hétérocycles de la molécule de TTF favorise les interactions de type van der Waals entre les atomes de soufre et permet un empilement colonnaire des molécules lors de la cristallisation. Cette structure colonnaire entraine de fait une forte anisotropie du cristal.

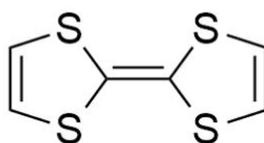


Schéma I.1 : Structure de tétrathiofulvalène TTF.

Les molécules TTFs suscitent un intérêt particulier dans le domaine des matériaux organiques et en synthèse organique à cause de leurs nombreuses propriétés [48] :

- Le TTF est un excellent donneur d'électrons qui s'oxyde réversiblement en monocation radical et en dication à des potentiels accessibles.
- Les espèces oxydées sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3- ditholium (*Schéma I.2*)

⁴⁷ F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, 6 (21), 1453–1454.

⁴⁸ N. Martín, *Chem. Commun.* **2013**, 49 (63), 7025–7707.

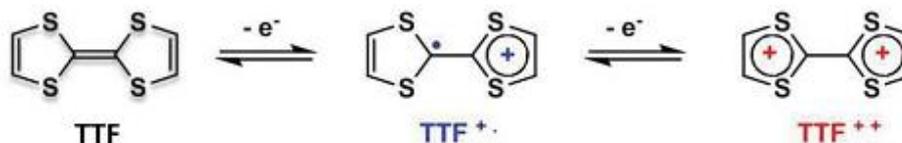


Schéma I.2 : Les états d'oxydation du TTF.

- Les Voltammogrammes réalisés sur les dérivés du TTF illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour (**Figure I.21**).

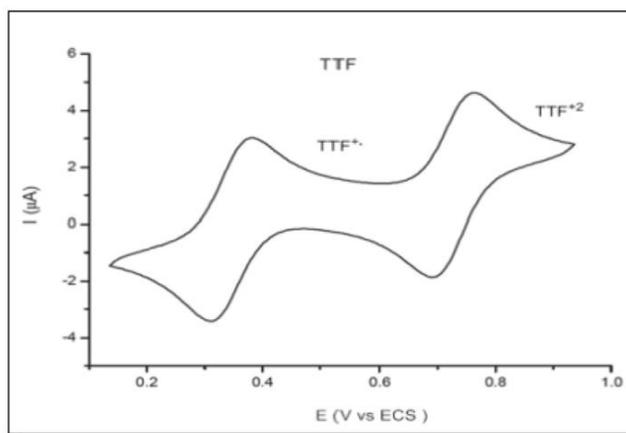


Figure I.21 : Voltammogramme du TTF ($10^{-3}M$ dans CH_3CN , $TBAPF_6$ ($10^{-1}M$)).

- Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.
- Le mono et le dication sont des molécules parfaitement planes, tandis que le TTF est légèrement courbé dans une forme de bateau.
- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuilletts bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions $\pi - \pi$ stacking et soufre-soufre intermoléculaires.
- Le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, il est maintenant possible de synthétiser cette molécule à l'échelle de plusieurs grammes et au cours des années une riche chimie du TTF a été développée.

L'architecture moléculaire du motif TTF présente d'importantes possibilités de modifications structurales. Ces modifications peuvent conduire à des TTFs hautement fonctionnalisés pouvant ainsi donner des matériaux organiques pluridimensionnels présentant des applications diverses.

Plus récemment une stratégie consiste à synthétiser un composé formé d'un seul édifice moléculaire, en reliant par des liaisons covalentes le coeur TTF et les ions *nd* et/ou *4f*. Le suivi de cette stratégie est basé sur la fonctionnalisation des molécules TTFs en remplaçant les atomes hydrogène par des groupes coordinants (**Figure I.22**).

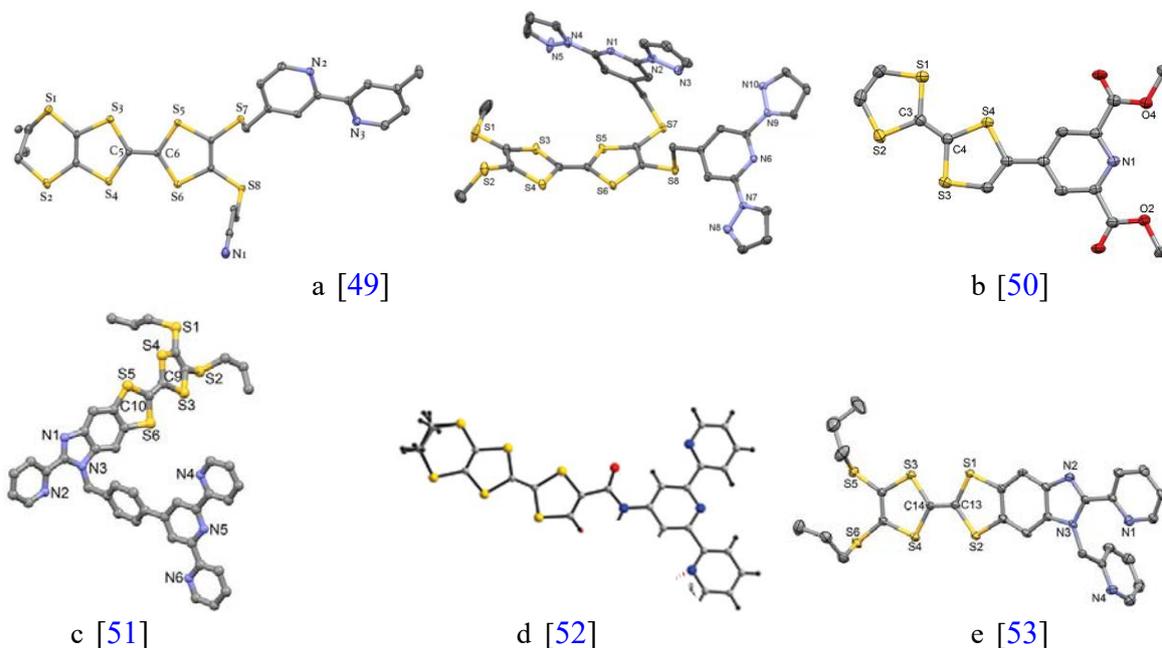


Figure I.22 : Exemples des ligands à base de TTF associant à différents types d'accepteurs variant des groupes monodentés aux groupes multidentés.

La coordination par l'atome d'azote est largement utilisée pour les métaux 3d et 4f, ce type d'accepteur contenant des groupes amine [54-55], nitrile [56], pyridine [53,57,58], 2,6-Di (pyrazol -1-yl) -4-pyridine [49], pyridine-N-oxyde [59], bipyridine [49,60] et

⁴⁹ M. Feng, S. Speed, F. Pointillart, B. Lefeuvre, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2039–2050.

⁵⁰ F. Pointillart, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, and L. Ouahab. *Inorg. Chem.* **2011**, 10, 1021.

⁵¹ F. Pointillart, J. Flores Gonzalez, V. Montigaud, L. Tesi, V. Cherkasov, B. Le Guennic, O. Cador, L. Ouahab, R. Sessoli, V. Kuropatov, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2322–2334.

⁵² Esmah Belhadj, *Thèse doctorat, université d'Angers* **2013**.

⁵³ G. Cosquer, F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, and L. Ouahab. *Chem. Eur. J.* **2013**, 00, 0-0.

⁵⁴ F. Pointillart, T. Cauchy, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, Y. Le Gal, S. Ephanegolhen, O. Cador, L. Eneouahab, *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (4), 1947–1960.

⁵⁵ M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (10), 3807–3809.

⁵⁶ C.E. Uzelmeier, B.W. Smucker, E.W. Reinheimer, M. Shatruck, A.W. O'Neal, M. Fourmigué, K.R. Dunbar, *Dalt. Trans.* **2006**, 35 (44), 5259–5268.

⁵⁷ E. Isomura, K. Tokuyama, ichi, T. Nishinaga, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48 (33), 5895–5898.

⁵⁸ J. Qin, C.X. Qian, N. Zhou, R.M. Zhu, Y.Z. Li, J.L. Zuo, X.Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (2), 234–245.

⁵⁹ F. Pointillart, T. Cauchy, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2010**, 46 (27), 4947–4949.

⁶⁰ Q.Y. Zhu, J.P. Wang, Y.R. Qin, Z. Shi, Q.H. Han, G.Q. Bian, Dai, *J. Dalton Trans.* **2011**, 40 (9), 1977–1983.

terpyridine [51,61], L'association entre les deux sous réseau organique-inorganique, par des liaisons covalentes, peut établir une communication électronique entre le coeur TTF et l'ion métallique. Leur coordination à des centres métalliques, eux-mêmes paramagnétiques, a permis l'obtention de nombreux matériaux aux propriétés magnétiques. La figure I.22 montre les ligands à base de TTF sélectionnés associant à différents types d'accepteurs à travers un alkylthio, une amine, ou un groupe amide. Les accepteurs varient des groupes monodentés aux groupes multidentés.

II.2. Complexes métallique à base de TTF

L.Ouahab et col [62] ont développé les premiers exemples de matériaux hybrides organique/ inorganique, impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique (Cu^{II} , Mn^{II}) et un TTF porteur de groupement aromatique azoté via un pont conjugué covalent; tel que $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$, hfac = hexafluoroacétylacétonate (**Figure I.23**). Ce type de molécules permet d'envisager la synthèse de matériaux à propriétés multiples.

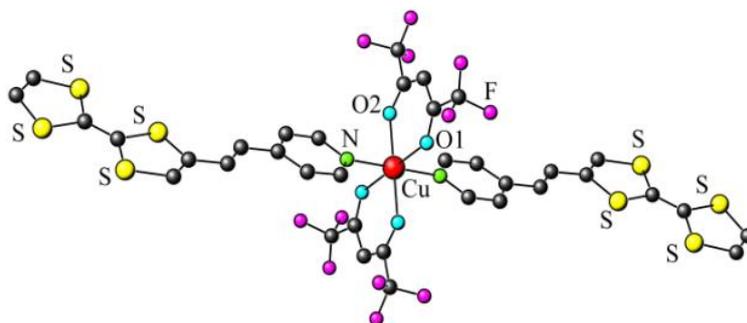


Figure I.23 : Complexes mononucléaire $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$.

En 2002 le premier complexe à base de Ln-TTF a été découvert par Faulkner et al [63]. L'ion Yb a été coordonné à l'unité TTF par le fragment (1,4,7-tris (carboxyméthyl)-1,4,7,10-tétrazacyclododécane) et émis dans la région NIR.

Depuis lors, L. Ouahab et col a signalé une série de complexes de Ln à base de TTF vers l'objectif des matériaux moléculaires multifonctionnels. En 2009, pour la première fois,

⁶¹ a) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6541-6542; b) L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier, J.P. Sutter, *Synth. Met.* **2003**, *133-134*, 505-507; c) F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(6), 1791-1793.

⁶² L. Ouahab, F. Iwahori, S. Golhen, R. Carlier, J.P. Sutter, *Synth. Met.* **2003**, *133-134*, 505-507.

⁶³ S. Faulkner, B.P. Burton-Pye, T. Khan, L.R. Martin, S.D. Wray, P. Skabara, *J. Chem. Commun.* **2002**, *32* (16), 1668-1669.

la structure cristalline du complexe TTF-Ln(III) a été obtenue par L. Ouahab et col [64]. Ce complexe Gd est coordonné à neuf avec neuf atomes d'oxygène. Trois d'entre eux proviennent du groupe pyridine N-oxyde de trois ligands TTF, les autres sont issus des trois ligands hfac⁻ (**Figure I.24**).

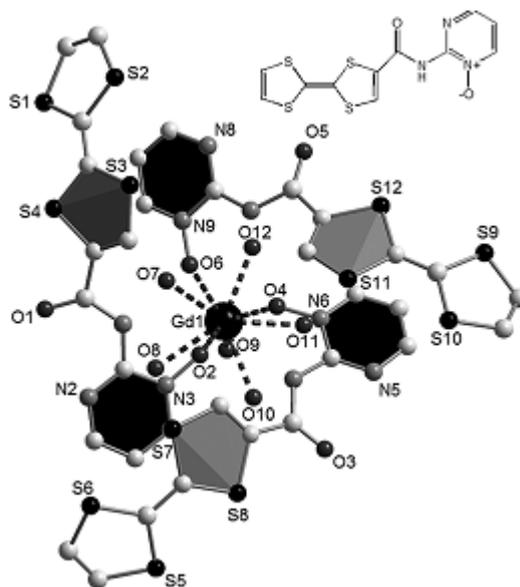


Figure I.24: Structure cristalline de $Gd(hfac)_3L_3$ (L = tétrathiofulvalène amido-2-pyrimidine-1-oxyde).

En 2015 F. Pointillart et col a publié le premier complexe de Dysprosium Dy(III) à base de TTF cationique radicalaire qui est également un SMM. [65] C'est également un complexe dinucléaire dont les ions Dy sont coordonnés au TTF via le groupe pyridine-N-oxyde (**Figure I.25**). Les charges sont complétées par l'anion CF_3SO_3 . Dans le champ 800 Oe, le complexe présente un comportement de relaxation à aimantation lente (SMM) avec une barrière d'énergie à 12K.

⁶⁴ F. Pointillart, Y.L. Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (11), 4631–4633.

⁶⁵ F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab, O. Cador, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54 (5), 1504-1507.

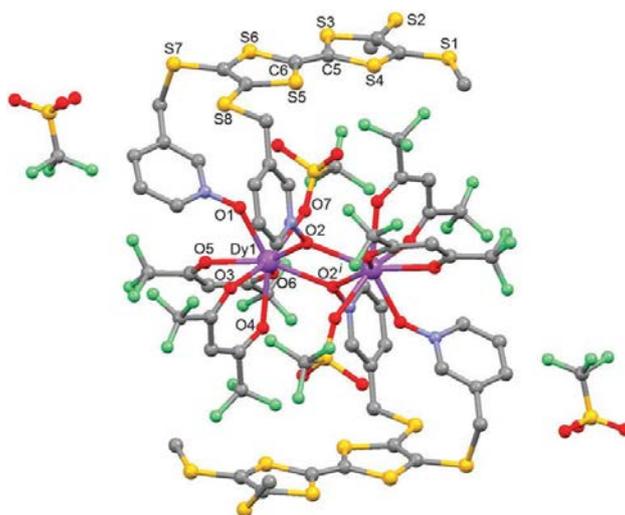


Figure I.25 : Structure cristalline de (N-oxyde méthylthio)-4',5'-méthylthiotétrathiofulvène.

En 2016 F. pointillart et col a synthétisé le premier complexe à base de Fe(II)-TTF présente une transition de spin thermique (SCO) à environ 143 K avec un comportement d'hystérésis à 48 K. Le ligand chromophore et à extension π permet une sensibilisation dans le proche infrarouge (NIR) pour le piégeage de l'état de spin excité induit par la lumière (LIESST) avec $T(\text{LIESST}) = 90 \text{ K}$. [66] (**Figure I.26**).

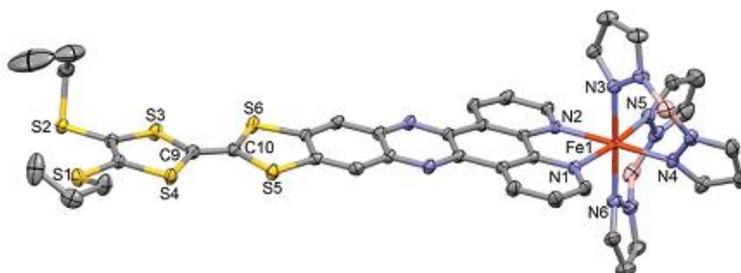


Figure I.26: Structure cristalline de complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2$. ($\text{H}_2\text{Bpz}_2 = \text{dihydrobis}(1\text{-pyrazolyl})\text{-borate}$, $X = 2,2'\text{-bipyridine}$, $1,10\text{-phénanthroline}$, $\text{dipyrido-}[3,2\text{-}a:2',3'\text{-}c]\text{phenazine}$ (dppz)).

En 2018 l'équipe de Fabrice pointillart a synthétisé un nouveau ligand tétrathiofulvalène (L) fonctionnalisé par un fragment d'hélicène qui a été cordonné par le dysprosium (**Figure I.27**). Des études magnétiques ont montré un comportement molécule-aimants (SMM) induit par un champ magnétique appliqué de 1000 Oe pour $[\text{Dy}(\text{hfac})(\text{L})] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Ce SMM induit par champ chiral à activité redox ouvre la voie à la conception de SMM multipropriétés commutables. [67]

⁶⁶ F. Pointillart, X. Liu, M. Kepenekian, B. Le Guennic, S. Golhen, V. Dorcet, T. Roisnel, O. Cador, Z. You, J. Hauser, S. Decurtins, L. Ouahab, S. X. Liu. *Dalton trans.* **2016**, *45*, 11267-11271.

⁶⁷ F. Pointillart, J. Ou-Yang, G. Fernandez Garcia, V. Montigaud, J. Flores Gonzalez, R. Marchal, L. Favereau, F. Totti, J. Crassous, O. Cador, La. Ouahab, B. Le Guennic. *Inog. chem.* **2018**.

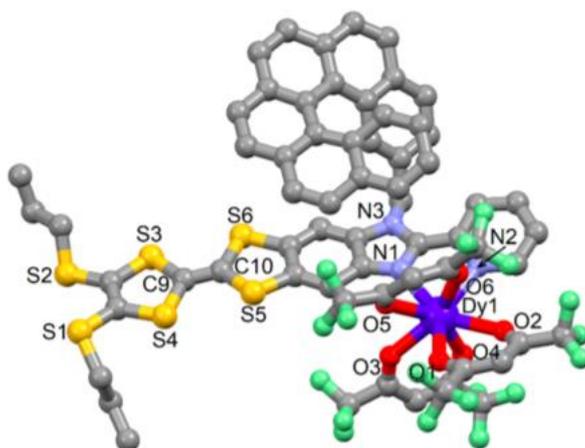


Figure I.27: Structure cristalline de $[Dy(hfac)_2(L)]$; L: 2-{1-[2-méthyl[6]helicène]-4,5-[4,5-bis(propylthio)tétrathiofulvalényl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine.

Plus récemment, la première commutation redox et solvato-magnétique simultanée a été réalisée par le même groupe de F. Pointillart. En effet, Le complexe dinucléaire $[Dy_2(hfac)_6(H_2SQ)] \cdot CH_2Cl_2$ (Dy_2H_2SQ) a été oxydé de manière réversible pour le complexe dinucléaire $[Dy_2(hfac)_6(H_2O)_2(Q)]$ (Dy_2Q) induisant le réversible coordination des molécules d'eau à l'ion Dy(III) (**Figure I.28**). Des mesures de susceptibilité magnétique, ont démontré que Dy_2H_2SQ est un aimant moléculaire (SMM) avec une relaxation magnétique 7000 fois plus lente que Dy_2Q (à 3K) permettant une commutation «ON – OFF» de la bistabilité magnétique. [68]

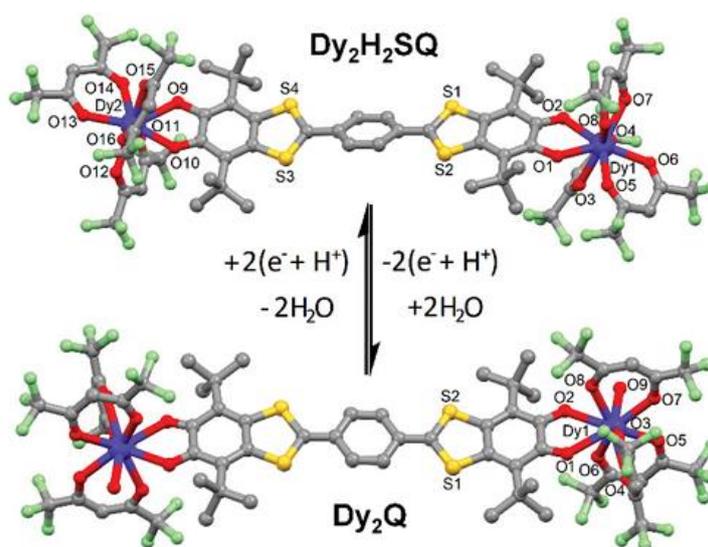


Figure I.28: Structures cristallines des complexes dinucléaires Dy_2H_2SQ (en haut) et Dy_2Q (en bas) reliés par un processus réversible d'oxydoréduction et de déshydratation / réhydratation.

⁶⁸ F. Pointillart, J. Flores Gonzalez, V. Montigaud, L.V. Tesi, Cherkasov, B. Le Guennic, O. Cador, L. Ouahab, R. Sessoli, V. Kuropatov, *Inorg. Chem. Front.*, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2322–2334.

III. Présentation du travail

A la lumière de cette présentation bibliographique générale, nous pouvons dire qu'à l'heure actuelle, les chimistes et physiciens disposent d'une palette extrêmement large de molécules de type donneurs- π exploitées ou à tester dans le domaine des matériaux moléculaires à propriétés magnétiques.

Le magnétisme moléculaire est un domaine très actif où les chimistes les physiciens recherchent des systèmes dotés de capacités de mémoire à haute densité. Dans ce contexte, les molécule-aimants (SMM) [2,69] et les matériaux à transition de Spin (SCO) [70] sont intensivement étudiés en raison de leurs applications potentielles.

Dans cette optique, notre objectif était de synthétiser de nouveaux matériaux moléculaires de type SMM et SCO, pour l'accès à ces propriétés physiques visées, il faut renforcer la coopérativité des matériaux synthétisés par : l'utilisation des ligands rigides, la variation des métaux de transition et l'implication des ions lanthanides où les contre-ions semblent être intéressants.

En effet, nous avons orienté nos travaux vers la synthèse de plusieurs séries de ligands à propriétés électro-actives (ligands dérivés de TTF) et fonctionnalisées par des hétérocycles azotés de coordination mono ou multidentate tels que « terpyridine, pyridine N-1-oxyde, dipyridin-2-yl et bipyridine » (*Schéma I.3*). Il s'agit des ligands redox actifs capables de se coordonner à un ou plusieurs centres métalliques. Ces systèmes cibles sont, à priori, potentiellement prometteurs par :

- ✓ L'utilisation des dérivés du TTF car les noyaux TTFs forment facilement des dimères, des empilements ordonnés ou des feuilletts bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions π - π stacking et soufre-soufre.
- ✓ L'introduction d'une dissymétrie puisque les TTFs dissymétriquement substitués ont tendance à former des dimères centrosymétriques au sein du matériau ce qui favorise leur bidimensionnalité.
- ✓ L'introduction des cycles aromatiques azotés qui sont aptes à créer des complexations avec les métaux de transition d'une part et des complexes impliquant les lanthanides d'autre part.

⁶⁹ G. Aromi, E.K. Brechin, in *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena* (Ed: R. Winpenny), **2006**, 1–67.

⁷⁰ a) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335; b) M.C. Munoz, J.A. Real, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2068–2093; c) G. Aromi, L.A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485–546; d) M.A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119–4142; e) M.A. Halcrow *Spin-Crossover Materials-Properties and Applications*, ed. John Wiley & Sons, Ltd.: New York, **2013**. f) P. Gutlich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.

- ✓ La multiplication des hétéroatomes (soufre, oxygène, azote) susceptibles d'engendrer des liaisons hydrogène dans le but d'accroître le recouvrement orbitalaire intra et inter chaîne afin d'augmenter la dimensionnalité.
- ✓ L'implication des noyaux aromatiques pour accentuer les interactions moléculaires comme les interactions entre les orbitales (π - π stacking) et les interactions de type Van der Waals.

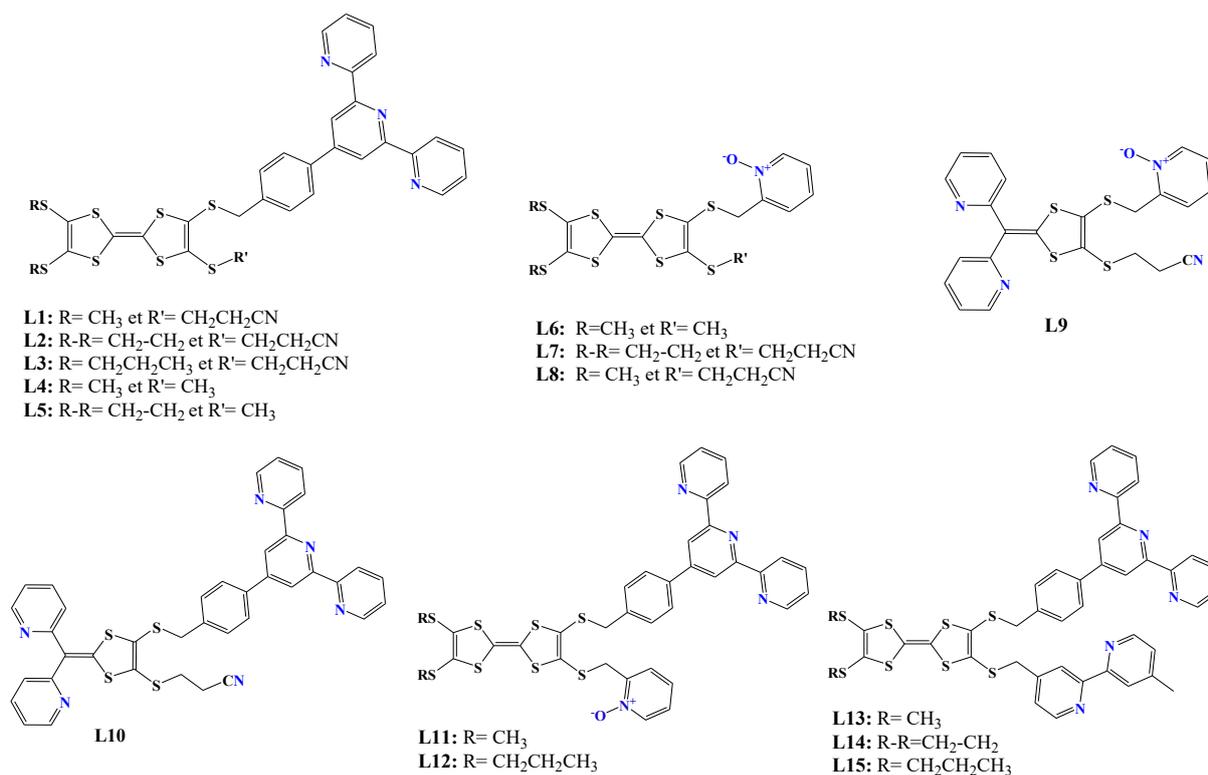


Schéma I.3: TTFs cibles à différents sites de coordination L1-15.

Compte tenu du fait que ces dérivés de TTF, fonctionnalisés par des différents sites de coordinations (**Schéma I.3**), peuvent être des ligands appropriés pour les métaux de transition 3d tels que Co(II), [71] Ni(II), [72] d'une part et des lanthanides 4f [73] d'autre part, ce qui donne lieu à une large anisotropie et une bistabilité magnétiques d'origine purement moléculaire afin d'observer le comportement SMM et SCO.

Après avoir obtenu plusieurs catégories de ligands « L1-15 », ces derniers ont été exploités pour la complexation d'ions 3d et 4f, avec des proportions ligand / ion de (1 :1, 2 :1

⁷¹ a) Y.Y. Zhu, Y.Q. Zhang, T.T. Yin, C. Gao, B.W. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5475–5486; b) F. Shao, B. Cahier, E. Rivière, R. Guillot, N. Guihéry, V.E. Campbell, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1104–1111.

⁷² a) Miklovi, D. Valigura, R. Bo a, J. Titi, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12484–12487; b) W. Lin, T. Bodenstein, V. Mereacre, K. Fink, A. Eichhofer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2091–2100.

⁷³ F.S. Guo, B.M. Day, Y.C. Chen, M.L. Tong, A. Mansikkamäki, R.A. Layfield, *Science*. **2018**, *362*, 1400-1403.

et 2 :2). Enfin plusieurs complexes de coordination, mono et binucléaires à base de métaux de transition 3d et de lanthanide 4f ont été isolés avec succès, leurs structures aux rayons X sur monocristal ont été dévoilées et leurs propriétés électrochimiques et magnétiques ont été étudiées. (*Schéma I.4-I.7*).

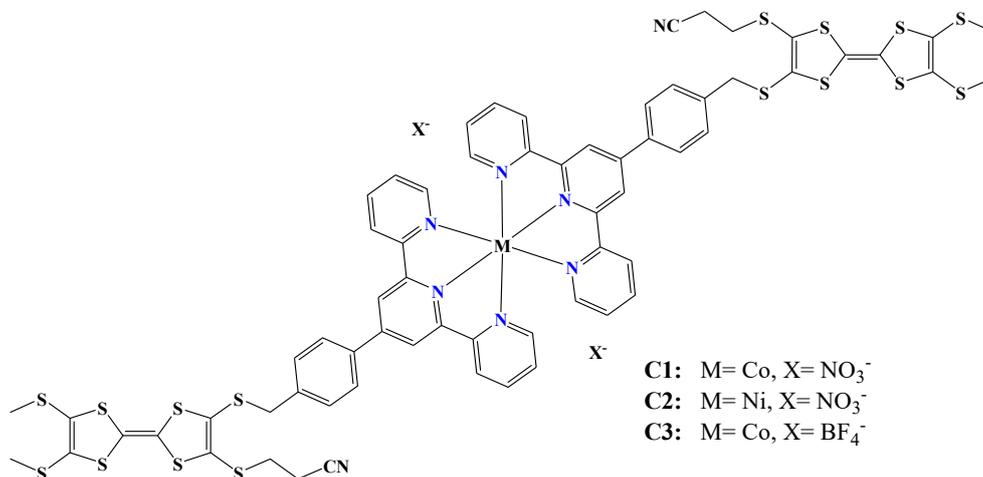


Schéma I.4: Complexes mono nucléaires à base de métaux de transition 3d de type (L)₂MX₂.

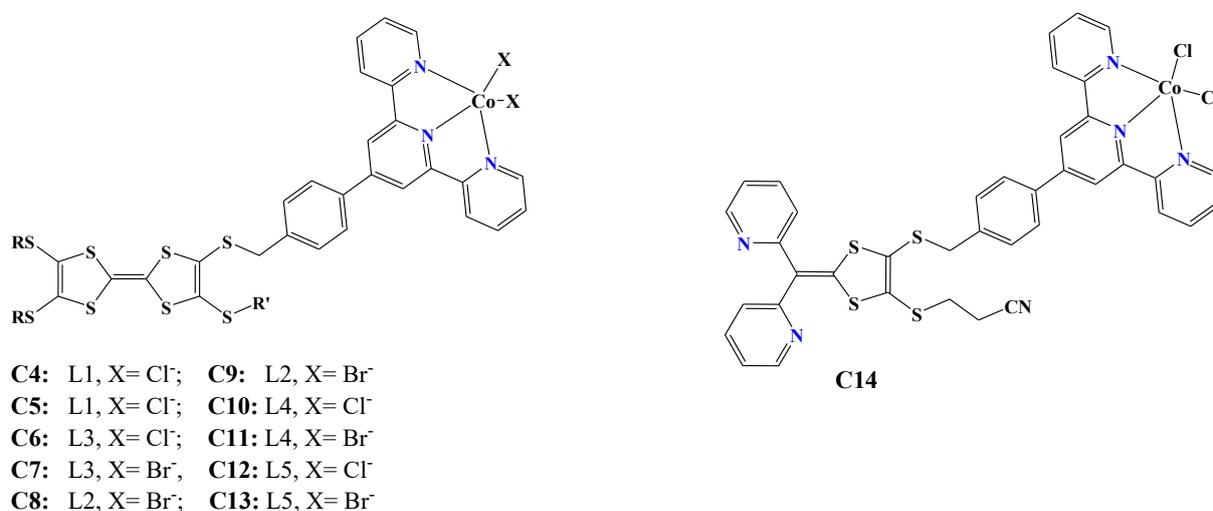


Schéma I.5: Complexes mono nucléaires à base de métaux de transition 3d de type LMX₂.

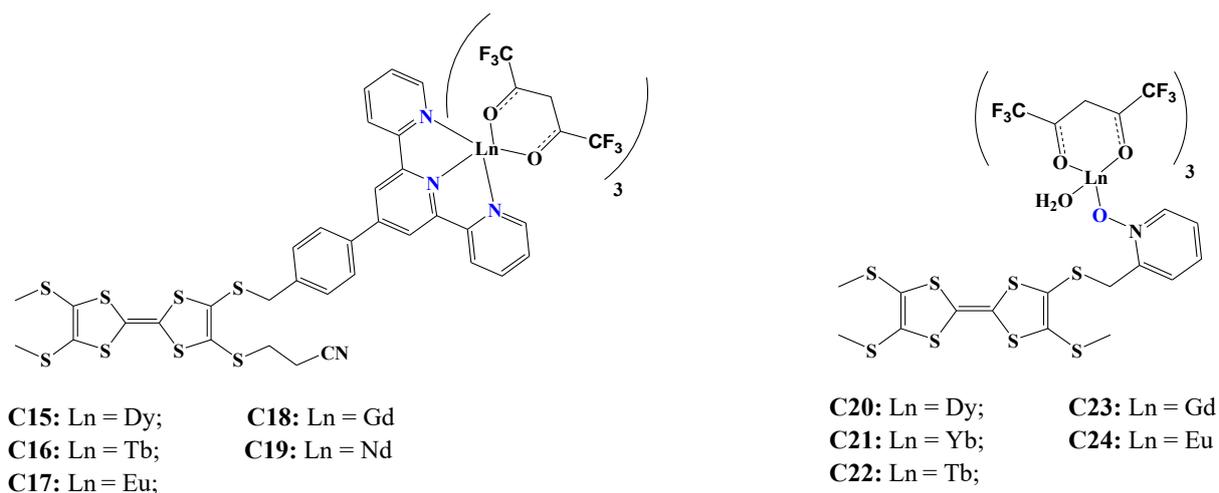


Schéma I.6: Complexes mono nucléaires à base de lanthanide 4f.

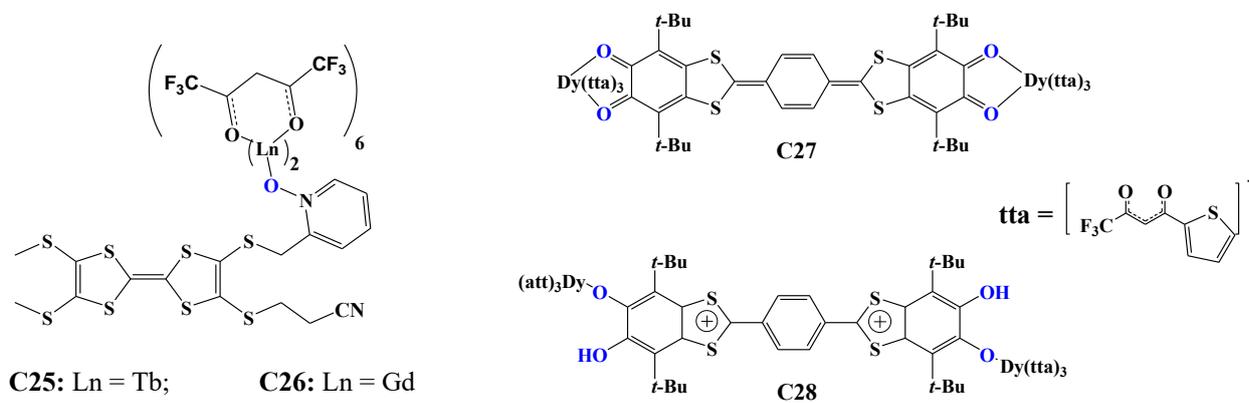


Schéma I.7: Complexes binucléaires à base de lanthanide 4f.

***CHAPITRE II: SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DES TTF_s CIBLES
À DIFFÉRENTS SITES DE
COORDINATION***

Dans ce deuxième chapitre nous présentons la préparation de nouveaux ligands de coordination à base de ligands mono et poly denté issus de la famille du tétrathiofulvalène (TTF) connu par ses bonnes propriétés redox et fonctionnalisé par différents accepteurs de coordination capables de se coordonner à un ou plusieurs centres métalliques.

Dans ce contexte, nous avons souhaité étendre nos études à plusieurs types d'accepteurs de coordination plus riches en hétéroatomes (oxygène et azote) tels que (pyridine N-1-oxyde, bipyridine, terpyridine, dipyridin-2-yl, triade A-D-A...). Ceci devrait permettre une meilleure coordination avec les métaux de transition et les lanthanides et conférer aux matériaux correspondants des propriétés structurales, électroniques et magnétiques intéressantes.

I. Synthèse de nouveaux ligands incorporant une ou plusieurs unités acceptrices

Pour accéder à des ligands incorporant un ou plusieurs motif aromatique azoté « N-1-oxyde pyridine, phényl terpyridine et bipyridine », nous avons utilisé la stratégie de protection-déprotection-alkylation développé par Becher et ses collaborateurs [1]. Les fonctions chalcogénates sont générées via l'élimination d'un seul groupe cyanoéthyle du TTF à l'aide d'un équivalent d'hydroxyde de césium dans le méthanol à température ambiante. Les espèces ioniques instables à l'air réagissent ensuite avec l'agent alkylant mono halogéné pour donner le produit souhaité.

A noter que l'utilisation de l'entité cyanoéthyle comme groupe protecteur offre plusieurs avantages :

- ✓ La réaction d'élimination basique (déprotection) est une réaction quantitative.
- ✓ La monodéprotection sélective des bis (cyanoéthyle) TTF (suivant la base et/ou le nombre d'équivalent utilisée) d'où la possibilité d'introduire d'autres substituants.

Comme représentée dans le Schéma II.1, l'analyse rétrosynthétique de ces molécules cibles, fait apparaître comme voie de synthèse possible une réaction de protection-déprotection-alkylation de fonctions thiolates qui a permis d'insérer les cycles aromatiques azoté « pyridine N-1-Oxyde, terpyridine et bipyridine » à l'unité TTF via un enchaînement saturé flexible :

¹ a) J. Lau, O. Simonsen, *J. Becher, Synthesis*. **1995**, 521; b) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Becher, *Chem. Commun.* **1996**, 615; c) J. Lau, J. Becher, *Synthesis*. **1997**, 1015; d) K.B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*. **1997**, 1399; e) J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M.P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4936; f) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Bertheot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1743; g) C.A. Christensen, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, *J. Becher, Chem. Commun.*, **2000**, 331; h) L. Binet, J.M. Fabre, C. Montginoul, K.B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 783-788.

-S-CH₂-. Cette séquence réactionnelle impliquant à la fois les stratégies de protection-déprotection, alkylation et de couplage croisé est présentée au schéma suivant.

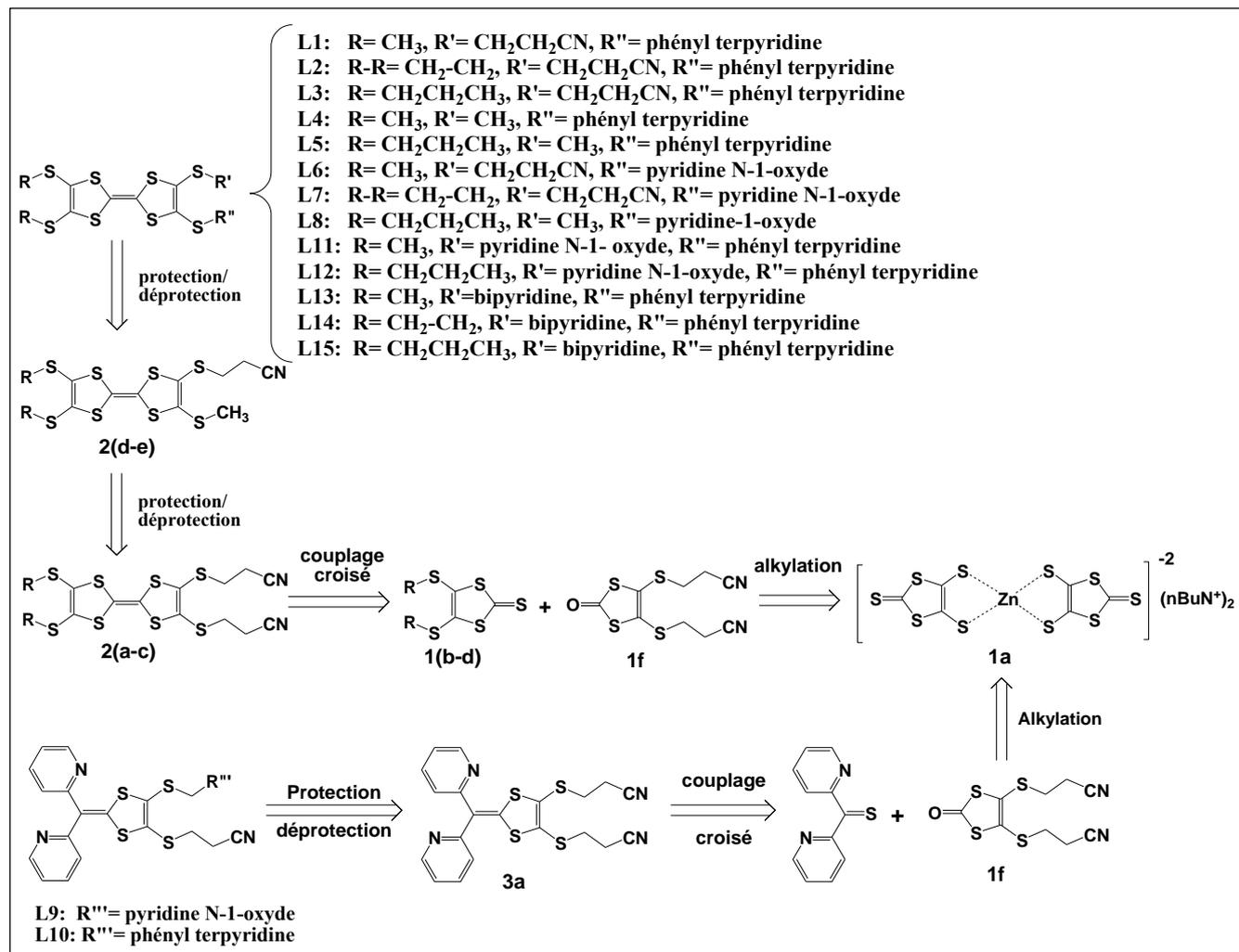


Schéma II.1: Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse des nouveaux TTFs cibles.

Pour atteindre nos molécules cibles, il est nécessaire de préparer au préalable les TTFs précurseurs et les accepteurs indispensables (*Schéma II.1*):

- 1/ Les TTFs protégés 2(a-e)
- 2/ le demi TTF protégé 3a
- 3/ 4'-(4-bromométhyl) phényl-2,2'-terpyridine (BMPT)
- 4/ 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1-oxyde
- 5/ 4-(bromométhyl, 4'-méthyl)-2,2'-bipyridyl

Pour réaliser cette synthèse, il nous a fallu tout d'abord préparer les intermédiaires nécessaires selon la littérature.

I.1. Synthèse des précurseurs

I.1.1. Synthèse des 4,5-bis (thioalkyl)-1,3-dithiole-2-thiones 1(a-e)

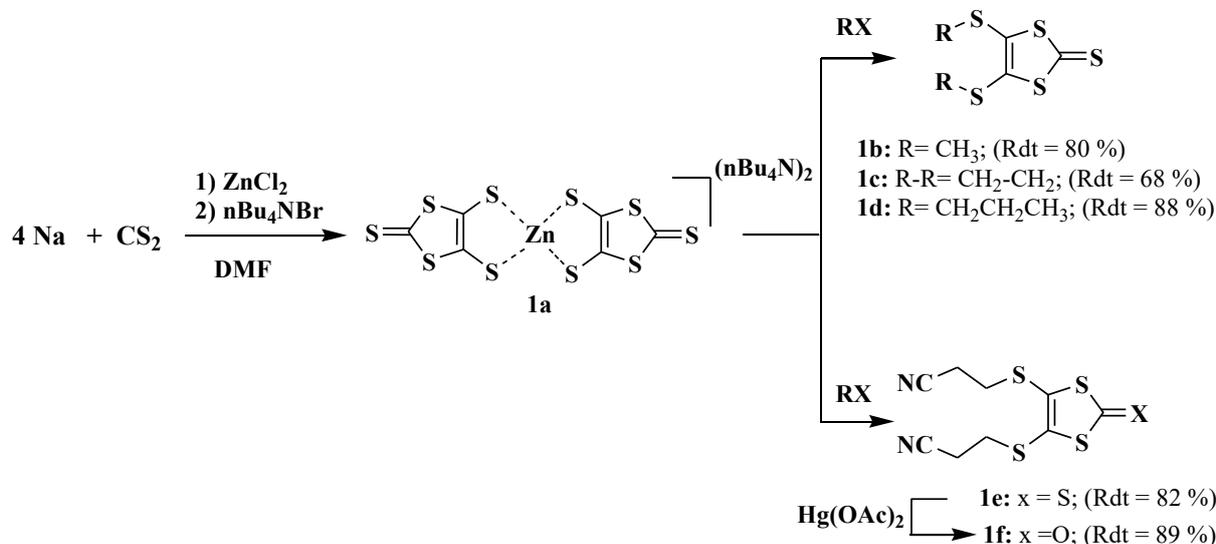


Schéma II.2 : Synthèse des précurseurs 1(a-f).

La réduction du disulfure de carbone par le sodium dans le DMF anhydre conduit après complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium au composé zincique (1a) [2]. (Schéma II.2) Celui-ci est alors traité par différents composés halogénés (iodométhane, 1,2-dibromoéthane, 1-bromopropane ou 3-bromopropionitrile) dans l'acétonitrile pour donner les quatre demi-TTFs (Schéma II.2): 4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-thione (1b) [3]; 4,5-éthylènedithio- 1,3-dithiole-2-thione (1c) [3]; 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione (1d) [4] et 4,5-bis (2'-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione (1e) [5].

L'accès au dithiolone « 4,5-bis (2'-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one (1f) [6] s'effectue par conversion du groupement thiocarbonyle en carbonyle suite à l'action de

² a) N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*. **1994**, 809; b) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2715.

³ a) N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*. **1994**, 809; b) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2715.

⁴ J.A. Hansen, J. Becher, J.O. Jeppesen, E. Levillain, M.B. Nielsen, B.M. Petersen, J.C. Petersen, Y. Sahin. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 179.

⁵ a) G. Stimecke, H.J. Sieler, R. Kimse, E. Hoyer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. **1979**, *7*, 49; b) N. Sevenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, *8*, 809; c) M. Xu, Y. Ji, J.L. Zuo, X.Z. You, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 847; d) L. Binet, J.M. Fabre, C. Montginoul, K.B. Simonsen, *J. Becher, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1996**, *8*, 783.

⁶ a) P. Blanchard, *Thèse de doctorat de l'université de Nantes et de l'université d'Angers*, 20 septembre 1994; b) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron. Lett.* **1992**, *33*, 2685; c) P. Blanchard, G. Duguay, J. Cousseau, M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, P. Batail, *Synth. Met.* **1993**, *2113*, 55-57; d) A. Javidan, M. Calas, A.K. Gouasmia, J.M. fabre, L. Ouahab, S. Golhen, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1811-1812.

l'acétate mercurique [7] dans un mélange chloroforme et acide acétique à température ambiante. (*Schéma II.2*)

I.1.2. Synthèse des TTFs précurseurs 2(a-c)

La synthèse des TTFs asymétriques se fait selon la littérature [8,9] par une réaction de couplage croisé des chalcogénones de (1b et 1f), (1c et 1f) et (1d et 1f) dans le triéthylphosphite. (*Schéma II.3*)

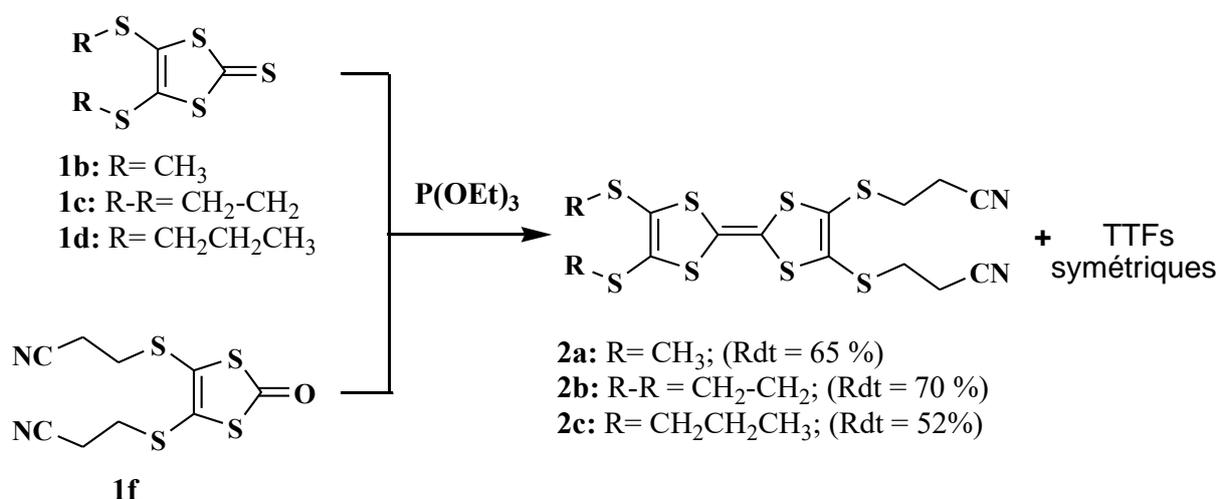


Schéma II.3 : Synthèse des TTFs précurseurs 2(a-c).

Les conditions réactionnelles de cette stratégie sont:

- ✓ Un couplage réalisé sous atmosphère contrôlée dans un milieu de phosphite de triéthyle fraîchement distillé.
- ✓ L'usage de quantités équimolaires des chalcogénones.
- ✓ Un chauffage à 90-100°C du milieu réactionnel pendant 2 heures (jusqu'à la disparition totale des produits de départ).

Les espèces formées lors du couplage précipitent par refroidissement du milieu réactionnel à 0°C, le précipité formé est alors filtré et lavé avec du méthanol.

La réaction est non sélective cela, implique une séparation des produits cibles à partir du mélange formé. Ainsi, les produits dissymétriques ont été, à chaque fois, séparée par chromatographie sur colonne de silice, avec le dichlorométhane, comme éluant conduisant

⁷ F. Challenger, E.A. Mason, E.C. Holdsworth, R. Emmot, *J. Chem. Soc.* **1953**, 292.

⁸ a) W. Liu, R. Wang, X.H. Zhou, J.L. Zuo, X.Z. You, *Organometallics*. **2008**, 27, 126.

⁹ S.X. Liu, S. Dolder, E.B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Comptes Rendus Chim.* **2003**, 6 (7), 657–662.

aux trois TTFs asymétrique qui sont le 4,5-diméthylthio-4',5'-bis (2'-cyanoéthylthio) tétrathiofulvalène (2a), 4,5-éthylènedithio-4', 5'-bis (2'-cyanoéthylthio) tétrathiofulvalène (2b) et 4,5-dipropylthio-4', 5'-bis (2'-cyanoéthylthio) tétrathiofulvalène (2c) sous forme de poudre orange avec des bons rendements. (*Schéma II.3*)

I.1.3. Synthèse des TTFs monométhylés 2(d-e)

Les TTFs monométhylés (2d, 2e) sont obtenus par la monodéprotection des TTFs (2a et 2b) dans le DMF anhydre suite à l'addition d'un équivalent d'hydroxyde de césium placé en solution dans le méthanol. Après 30 mn d'agitation, les TTFs monothiolates résultants sont traités par un excès d'iodure de méthane pour conduire aux TTFs 2(d-e) [1] attendus sous forme des poudres orangés avec des bons rendements. (*Schéma II.4*)

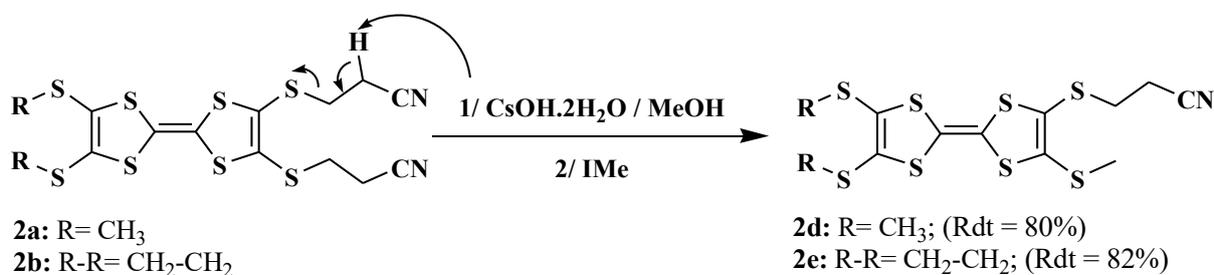


Schéma II.4 : Synthèse des TTFs précurseurs 2d et 2e.

I.1.4. Synthèse de demi-TTF précurseur (3a)

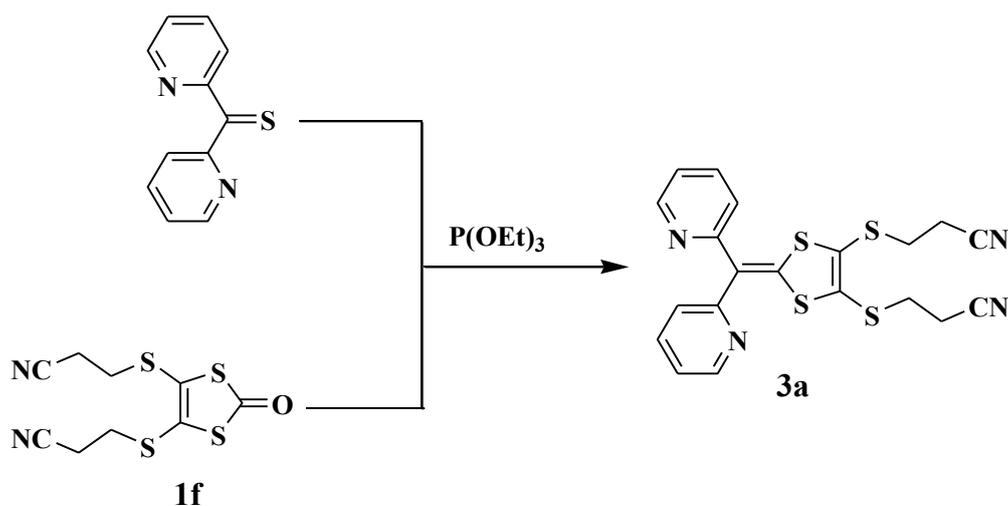


Schéma II.5: Synthèse de demi-TTF précurseur 3a.

La synthèse de demi-TTF (3a) se fait selon la littérature [10] par une réaction de couplage croisé des chalcogénones (1f) et le produit commercial di(pyridin-2-yl) methanethione dans la triéthylphosphite. Après quatre heures de reflux sous atmosphère inerte. Le demi-TTF est isolé après une chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂) sous forme de poudre jaune avec 62% de rendement.

I.2. Synthèse des accepteurs d'électrons

I.2.1. Synthèse de 4'-(4-bromométhyl) phényl)-2,2'-terpyridine (BMPT)

Le 4'-(4-bromométhyl) phényl)-2,2'-terpyridine (BMPT) a été synthétisé selon les données de la littérature [11-12] comme l'illustre le schéma suivant :

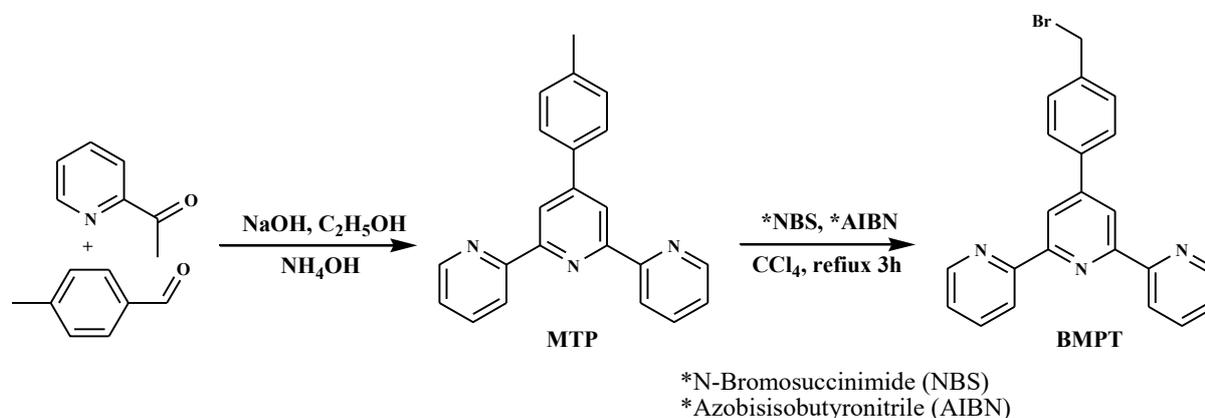


Schéma II.6: Synthèse de BMPT.

La synthèse de MTP débute par une réaction de condensation de deux équivalents de 2-acétylpyridine et un équivalent de 4-méthylbenzaldéhyde dans une solution aqueuse d'ammoniaque. La solution est agitée et chauffée pendant 24 h à 34°C. Le précipité formé est filtré, rincé au l'EtOH froid et séché sous vide, Le solide jaune clair a été recristallisé dans EtOH pour donner un solide cristallin blanc avec 74% de rendement.

La stratégie de synthèse de BMTP consiste à une réaction radicalaire sélective dite bromation de Wohl-Ziegler [11-12] aboutissant à la bromation benzylique d'un hydrocarbure de MTP en présence de N-Bromosuccinimide (NBS) avec un amorceur radicalaire du 2,2'-

¹⁰ L. Binet, J.M. Fabre, C. Montginoul, K.B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1996**, 8, 783–788.

¹¹ A. Wohl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, 52, 1, 51-63.

¹² K. Ziegler, « *Die Synthese des Cantharidins* », *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 551, 1, 1–79.

azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) [13] (*Schéma II.6*). Le produit désiré est obtenu sous forme de poudre beige claire avec rendement 65%.

I.2.2. Synthèse de 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1-oxyde

Le 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1-oxyde a été synthétisé selon les données de la littérature [14] comme l'illustre le schéma suivant :

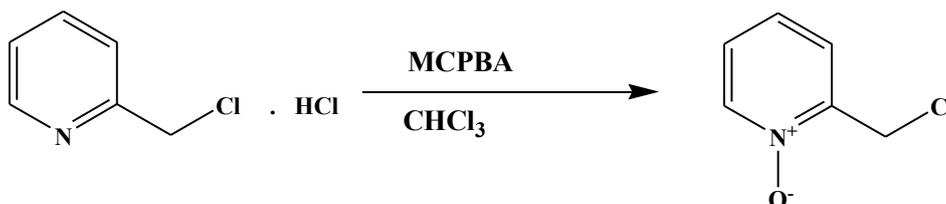


Schéma II.7: Synthèse de 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1-oxyde.

Le produit commercial 2-(chlorométhyl) pyridine hydrochloride est purifié d'abord sur colonne d'alumine; cette colonne permet également de déprotéger la pyridine, puis une solution de l'acide chloro per benzoïque dans CHCl₃ est ajoutée goutte à goutte très lentement dans un bain de glace. Le produit est purifié par chromatographie sur alumine en utilisant comme éluant un mélange CHCl₃/MeOH (95 / 5), le produit final est récupéré sous forme d'une huile jaunâtre qui cristallise spontanément.

I.2.3. Synthèse de 4-(bromométhyl, 4'-méthyl)-2,2'-bipyridyl

La synthèse de 4-(bromométhyl, 4'-méthyl)-2,2'-bipyridyl est réalisée selon l'indication de schéma suivant :

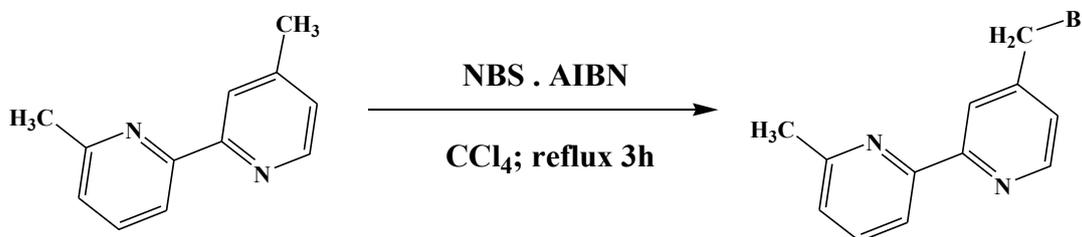


Schéma II.8: Synthèse de bromo bipyridine.

¹³ F.L. Greenwood et M.D. Kellert, « 4-bromo-2-heptene », *Org. Synth.* **1958**, 58, 8.

¹⁴ J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, N. Levi, S.S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4468-4469.

Cette stratégie similaire au protocole de BMPT [11-12], consiste à une halogénéation radicalaire de 4,4'-(méthyl)-2,2'-bipyridyl en présence de N-Bromosuccinimide (NBS) et une quantité catalytique du 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) [13] à trois heures de reflux dans le CCl₄ (*Schéma II.8*). La réaction n'est pas sélective cela implique une séparation de produit bromo bipyridine à partir du mélange formé. Le produit désiré est obtenu, après une colonne d'alumine avec (éluant : CH₂Cl₂/MeOH (98 /2)), sous forme de poudre blanche avec un rendement de 49%.

I.3. Synthèse de nouveaux ligands incorporant un site de coordination (L1-8)

I.3.1. Synthèse des nouveaux ligands L1-5

Afin de synthétiser des TTFs associés à un accepteur d'électrons de type « *phényl terpyridine* » (*Schéma II.9*) nous avons utilisé la stratégie de protection-déprotection-alkylation développée par Becher et coll [1]. Cette stratégie débute par la mono déprotection des TTFs dicyané 2(a-c) dans le DMF anhydre et sous argon, suite de l'addition goutte à goutte d'un équivalent d'hydroxyde de césium mono hydraté placé en solution dans le méthanol, après 30 minutes d'agitation, les TTFs monothiolate résultant, instable à l'air, est directement traité sous argon par un excès de 4'-(4-bromométhyl) phényl)-2;2'-terpyridine (BMPT) dans le MeOH anhydre, la réaction est laissé agiter pendant une nuit. Une quantité de dichlorométhane a été ajouté et le mélange a été lavé trois fois avec HNaCO₃ et avec de l'eau. Après extraction, les couches organiques ont été rassemblées, séchées sur MgSO₄ et le solvant a été évaporé sous vide. Les résidus obtenus ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice avec un éluant CH₂Cl₂/AcOEt (4:1), une recristallisation dans un mélange de CH₂Cl₂/hexane, a permis de séparer aisément les TTFs cibles L1-5 avec des bons rendements. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques physiques et rendements des ligands cibles.

Tableau II.1 : Données analytiques des ligands L1-5.

Ligand	Aspect	Rdt %	Tf
L1	Poudre cristalline orange	56	143
L2	Poudre cristalline jaune	54	132
L3	Poudre orange	45	135
L4	Cristaux orange	62	143
L5	Cristaux jaune	68	132

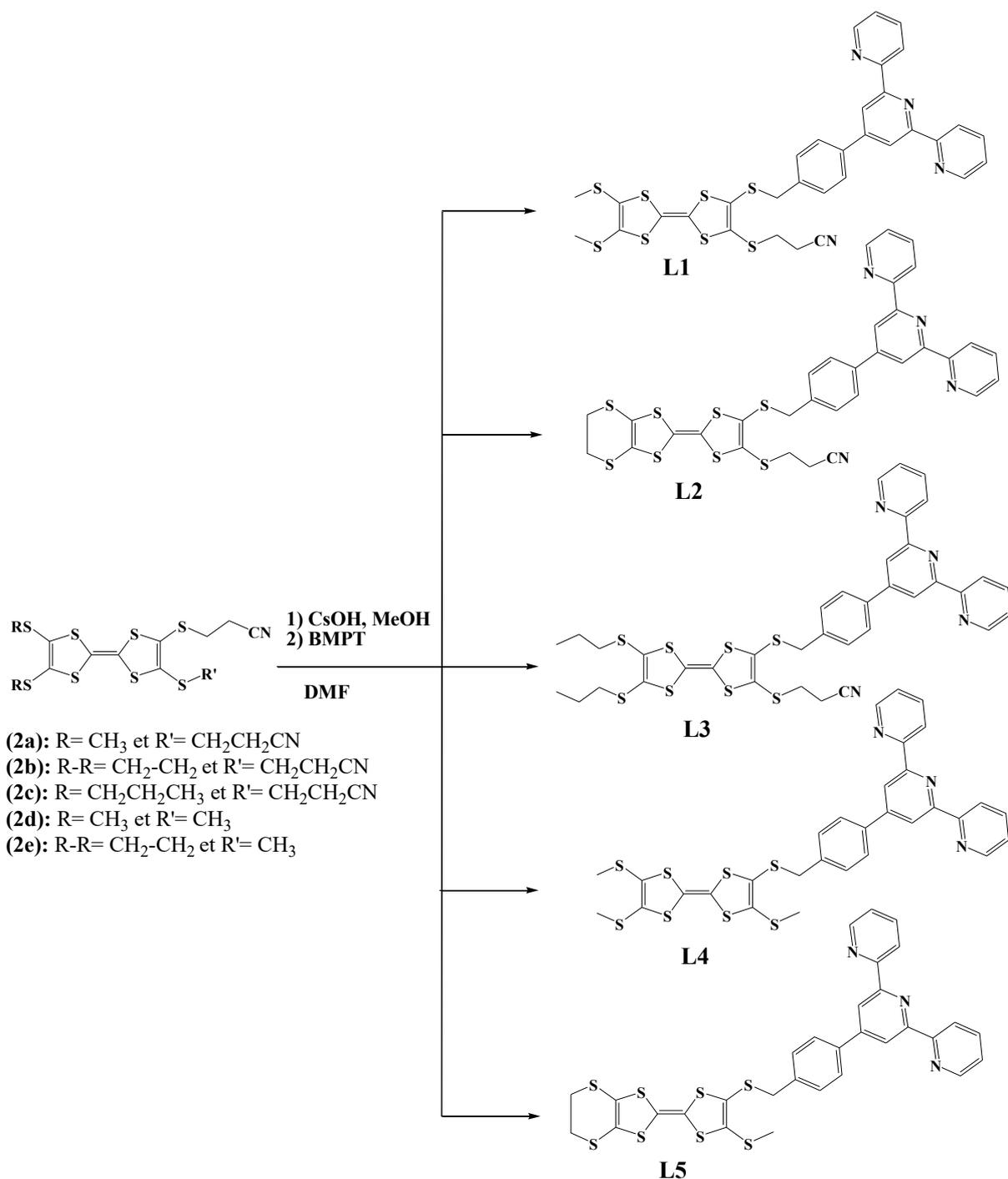


Schéma II.9: Synthèse des nouveaux ligands L1-5.

En s'appuyant sur les premiers résultats acquis avec les ligands L1-5 qui comportent un site de coordination tridentate de type (phényl terpyridine), nous nous sommes intéressés à d'autres types de ligands contenant un site de coordination mono dente (pyridine N-1-oxyle) avec différents groupements (thio méthyle, thio méthyle, thiocyanure d'éthyle et éthylène dithio) riches en électrons susceptibles de moduler les caractéristiques électroniques et d'assurer une bonne solubilité dans le solvant organiques.

I.3.2. Synthèse des nouveaux ligands L6-8

Pour accéder à ces molécules cibles (*Schéma II.10*), nous avons utilisé la même stratégie de synthèse pour préparer les ligands L1-5 [1]. Les TTFs dicyané (2a, 2b et 2d) sont converti, par action d'un équivalent de CsOH et d'un excès 2-(chlorométhyl) pyridine N-1-oxyle dans le MeOH en TTFs attendus.

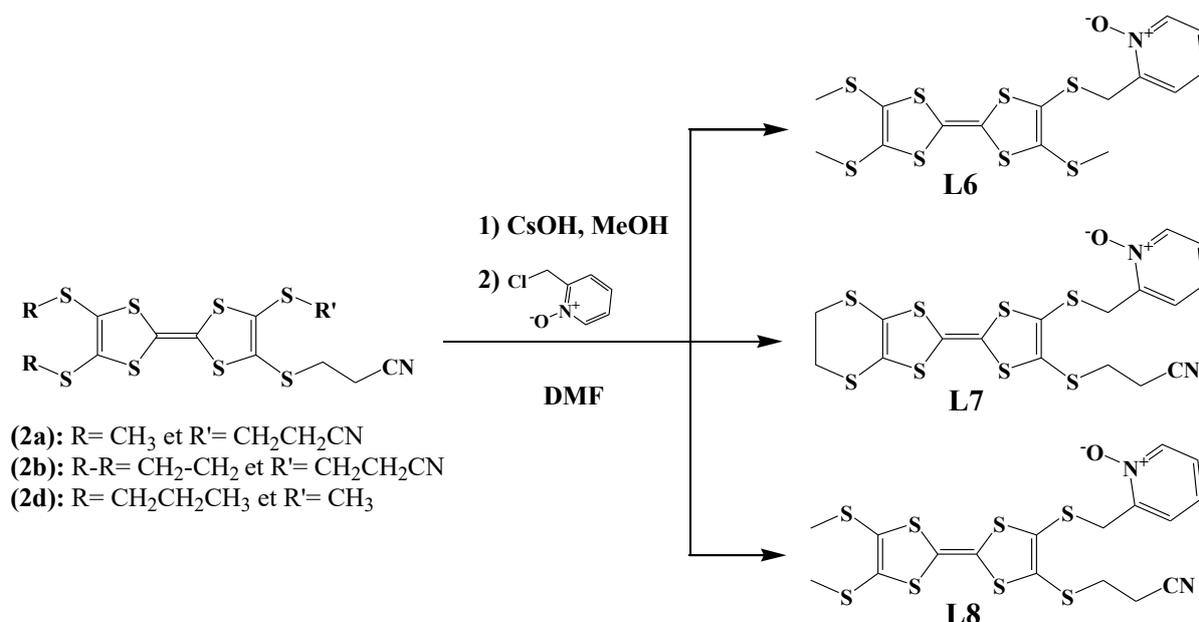


Schéma II.10: Synthèse des nouveaux ligands L6-8.

Les résidus obtenus ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice avec un éluant CH₂Cl₂ /MeOH (9:1), une recristallisation dans un mélange de CH₂Cl₂/hexane, a permis de séparer aisément les TTFs cibles L6-L8 sous forme des cristaux avec des bons rendements. Le tableau suivant récapitule les caractérisations physiques et les rendements des ligands obtenus.

Tableau II.2 : Données analytiques des ligands L6-8.

<i>Ligand</i>	<i>Aspect</i>	<i>Rdt %</i>	<i>Tf</i>
L6	Cristaux rouge	59	102
L7	Cristaux jaune	52	140
L8	Cristaux orange	45	101

I.4. Synthèse de nouveaux TTF incorporant deux sites de coordination (L9-15)

I.4.1. Synthèse de nouveaux ligands L9-10

Pour accéder à nos ligands cibles contenant les motifs dipyridin-2-yl et pyridine N-1-oxyde (L9) ou dipyridin-2-yl et phényl terpyridine (L10), nous avons utilisé le même protocole de synthèse précédent. Le demi TTF dicyané (3a) est converti, par action d'un équivalent de CsOH et d'un excès de 2-(chlorométhyl) pyridine N-1-oxyde ou de 4'-(4-bromométhyl) phényl)-2;2'-terpyridine (BMPT) dans le MeOH, en demi-TTFs attendus (*Schéma II.11*). Le L9 a été purifié par chromatographie sur silice (éluant : CH₂Cl₂/MeOH : 9/1). Une recristallisation dans un mélange de CHCl₃/ hexane a permis d'isoler le demi-TTF L9 sous forme de cristaux jaune avec 80% de rendement. Le L10 est obtenu par précipitation dans le MeOH. La recristallisation du résidu obtenu dans CHCl₃ / MeOH conduit au demi-TTF cible L10 sous forme de poudre orange avec 76 % de rendement.

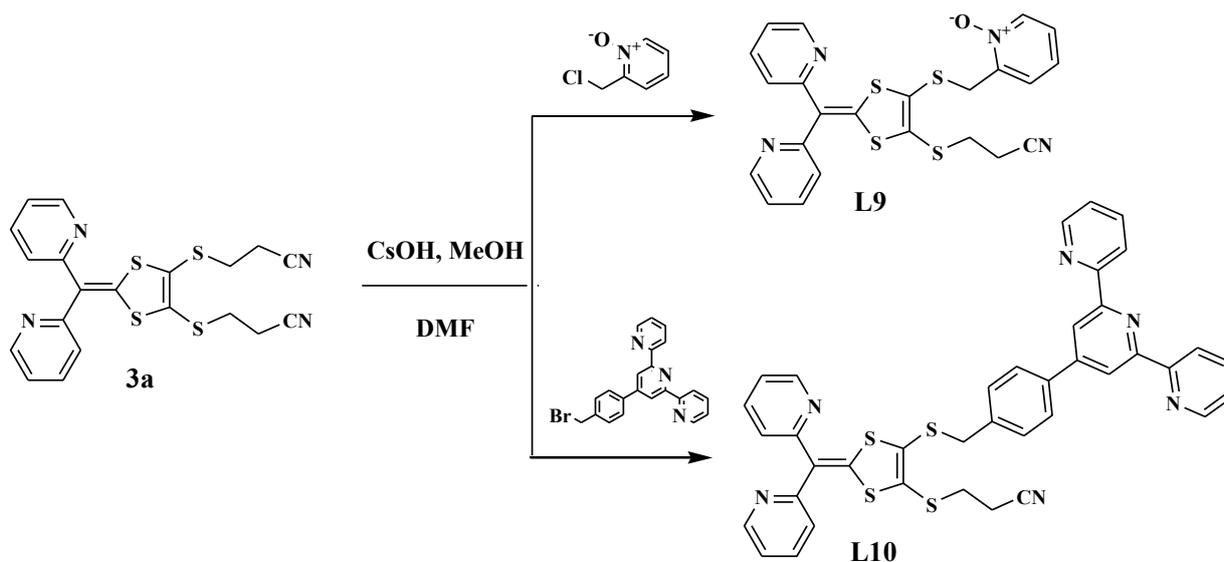


Schéma II.11: Synthèse des nouveaux ligands L9 et L10.

Nous nous sommes intéressés à d'autres types de ligands contenant deux sites de coordination de type mono- et tridentate (phényl terpyridine - pyridine N-1-oxyde) ou bien deux sites de genre bi- et tridentate (phényl terpyridine - bipyridine) avec différents groupements (thiométhyle, éthylènedithio et thiopropyle). Pour accéder à ces molécules cibles L11-15, nous avons utilisé la même stratégie de protection-déprotection-alkylation développé par Becher et ses collaborateurs [1]

I.4.2. Synthèse de nouveaux ligands L11-15

La déprotection de L1, L2 et L3 sont réaliser dans le DMF anhydre par l'addition d'un équivalent d'hydroxyde de césium placé en solution dans de MeOH anhydre. Après 30 mn d'agitation, les TTFs monothiolate résultants sont traité par un excès de 2-(chlorométhyl) pyridine N-1-oxde ou bromure de bipyridine pour conduire au TTFs attendus L11-15 (*Schéma II.12*) avec de bons rendements.

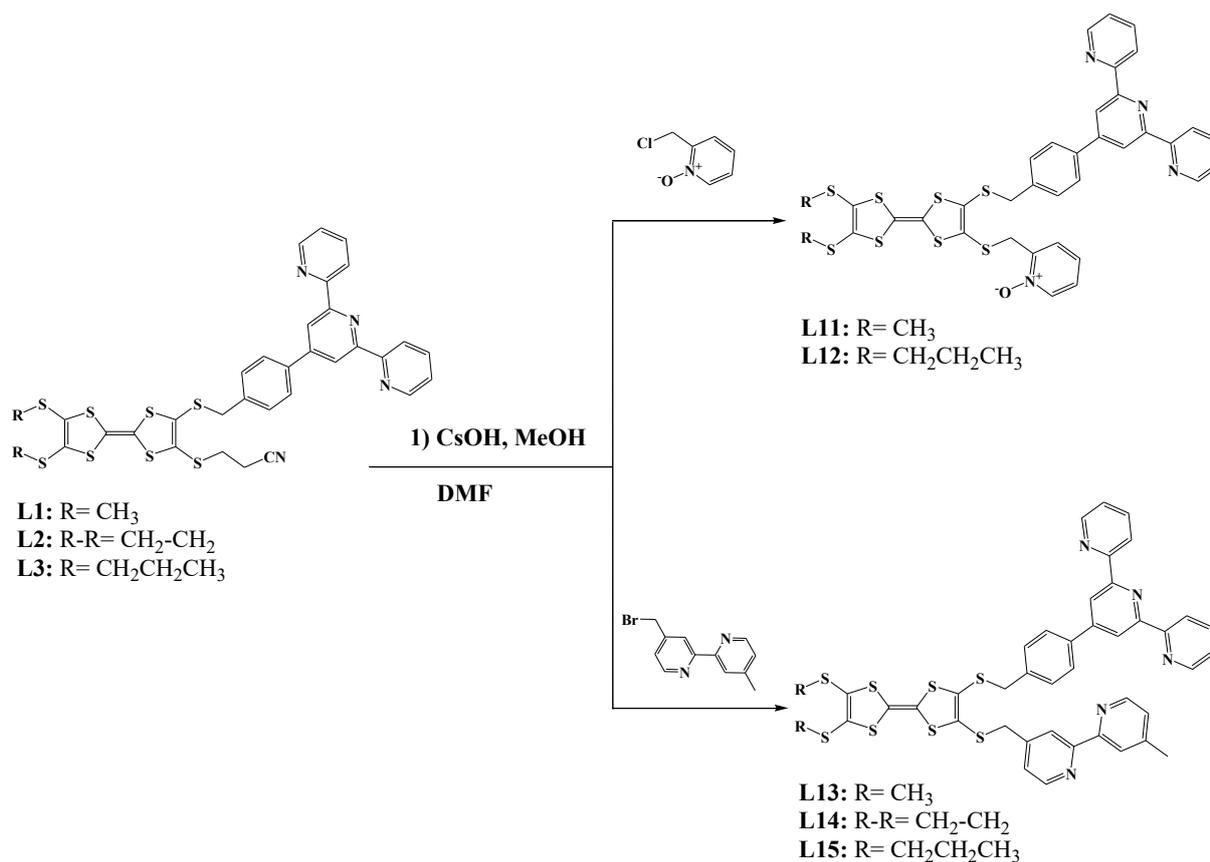


Schéma II.12: Synthèse des nouveaux ligands L11-15.

Le tableau suivant récapitule les caractérisations physiques et rendements des ligands cibles L11-15.

Tableau II.3: Données analytiques des ligands L11-15.

<i>Ligand</i>	<i>Aspect</i>	<i>Rdt %</i>
L11	Cristaux rouge	55
L12	Poudre orangé	48
L13	Poudre orangé	60
L14	Poudre orangé	54
L15	Cristaux rouge	58

II. Caractérisations des nouveaux ligands cibles L1-15

Les nouveaux ligands (L1-15) ont été caractérisés par les différentes techniques d'analyse physico-chimiques usuelles (RMN¹H, IR et AE), les spectres sont présentés dans l'annexe I (*Figures AI.1-AI.27*), à noter que l'investigation des RX a pu dévoiler les structures cristallines de la série des ligands L5-9.

II.1. Spectroscopie RMN ¹H

Les ligands cibles L1-15 ont été parfaitement purifiés et caractérisés par la spectroscopie RMN¹H, les déplacements chimiques δ sont en ppm, le solvant utilisé est le CDCl₃ et les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. A partir des spectres RMN¹H des composés L1-15 :

- ✓ Les spectres des composés L1-3 et L7-8 ont révélé des triplets entre 2.43 et 2.94 ppm du groupement CH₂CH₂CN qui sont absents pour L4-6 et L11-15. Les protons thiométhyle de L4-6 présentent un singulet autour de 2.24 à 2.26 ppm.
- ✓ Les protons du groupement thiométhyle des ligands L4-6, L8, L11 et L13 sont repérés sous forme d'un singulet à $\delta = 2.24$ ppm et les protons éthylène dithio des L2, L5, L7 et L14 raisonnent un singulet autour de 3.29-3.34 ppm. Ainsi, les spectres des composés L3, L12 et L15 affichent deux triplets à 1.04 et 2.44 ppm ainsi qu'un multiplet situé à 1.70 attribués au groupement thiopropyle.
- ✓ les protons des groupes aromatiques de L1-15 présentent des signaux protoniques δ entre 7.15 et 8.78 ppm.

II.2. Spectroscopie IR

L'étude par spectroscopie infrarouge indique la présence des bandes d'absorption caractéristiques des composés synthétisés L1-15.

L'analyse des spectres IR de ces molécules fait apparaître :

- ✓ Deux pics situés à 3030 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration CH₃.
- ✓ Deux pics situés à 2990 et 2848 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration C-H.
- ✓ des pics à 1643 cm⁻¹ attribués à la bande de vibration C=N.
- ✓ des bandes de vibration C=C aromatique apparaissant dans la fourchette 1500-1600 cm⁻¹.

- ✓ des bandes de vibration C-C apparaissant autour de 1200 cm⁻¹.
- ✓ Plusieurs bandes entre 685-900 cm⁻¹ correspondant à la bande de déformation C-H aromatique.
- ✓ Un pic intense à 510-710 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration de C-S.

Le L1, L2 et L3 se caractérisent par l'apparition d'une bande d'absorption IR vers 2246 cm⁻¹ due à l'absorption du groupement fonctionnel nitrile (C≡N). Néanmoins, cette dernière bande nitrile est absente dans les spectres des séries L4-6 et L11-15.

L'ensemble de ces caractéristiques (RMN¹H, IR et AE) sont regroupés dans l'annexe I (*Tableaux AI.1-AI.15; Figures AI.1-AI.27*).

II.3. Caractérisation par RX de L5-9

Les structures cristallines des ligands L5-9 ont été résolues par diffraction de RX sur monocristaux. Les paramètres cristallographiques sont regroupés dans l'annexe II (*Tableaux AII.1 et AII.2*).

II.3.1. Etude de la structure cristalline du L5

Les cristaux de composé L5 ont été isolés sous forme des cristaux jaune après évaporation lente d'un échantillon solubilisé dans le dichlorométhane. La structure résolue de ces cristaux est représentée sur la figure II.1.

Ce ligand L5 cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système cristallin monoclinique (*Figure II.1, Tableau AII.1-Annexe II*). L'unité asymétrique est constituée de cycle phényl terpyridine, lié à l'unité TTF par l'intermédiaire d'un groupement CH₂-S. L'anneau de phényl terpyridine et le plan TTF sont presque perpendiculaires avec un angle de 99.02°. La neutralité du ligand L5 a été confirmée par la longueur de la liaison centrale C3-C4 (1.35 Å) [15]. L'empilement cristalline (*Figure II.2*) montre la formation des dimères de ligands pour la moitié du noyau TTF on trouve des contacts S2...S6 de l'ordre de (3.62 Å), valeurs inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals ($d_{vdw}S...S = 3.7^{\circ}A$). Ces derniers interagissent avec les dimères adjacents via les interactions S6...S6 latérales de l'ordre de (3.796 Å).

¹⁵ a) A.E. Jones, C.A. Christensen, D.F. Perepichka, A.S. Batsanov, A. Beeby, P.J. Low, M.R. Bryce, A.W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 973-978; b) W.F. Cooper, J.W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 23-26; c) A. Ellern, J. Bernstein, J.Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1378-1385.

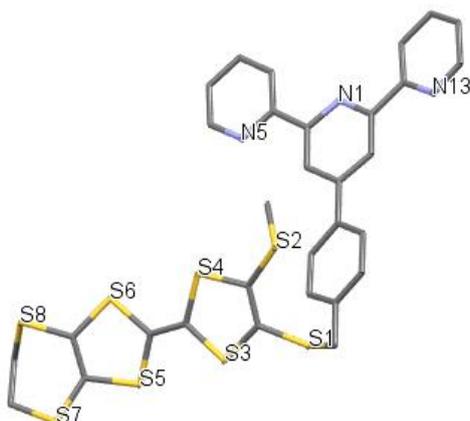


Figure II.1: Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L5. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

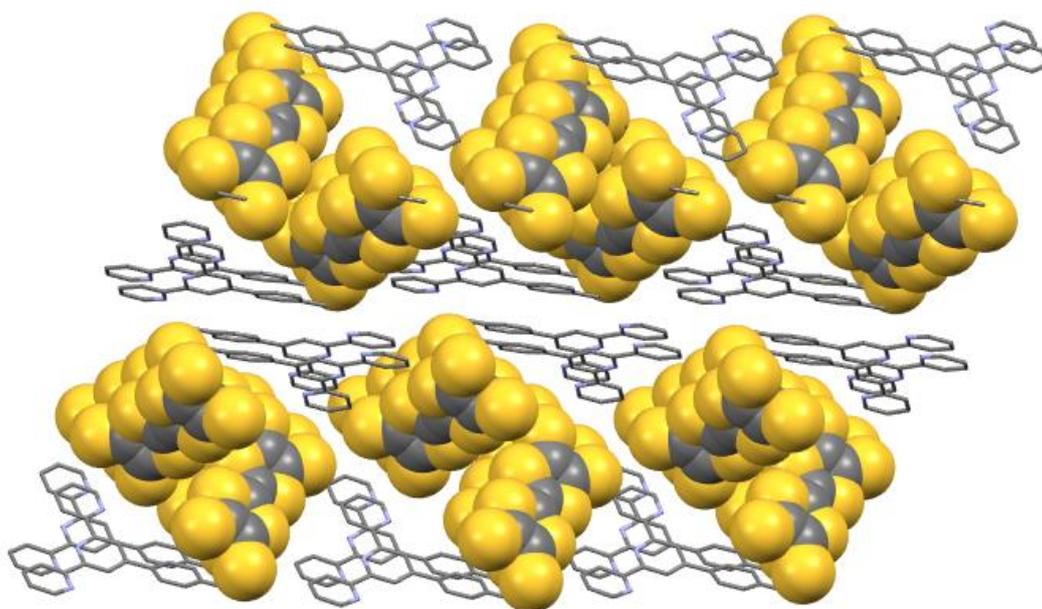


Figure II.2: Empilement cristallin du L5. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

II.3.2. Etude cristalline du L6

D'après les données cristallographiques, le ligand L6 cristallise dans le groupe d'espace $Pca2_1$ du système cristallin orthorhombique et est constituée d'une molécule de donneur L6 (**Figure II.3, Tableau AII.8-Annexe II**).

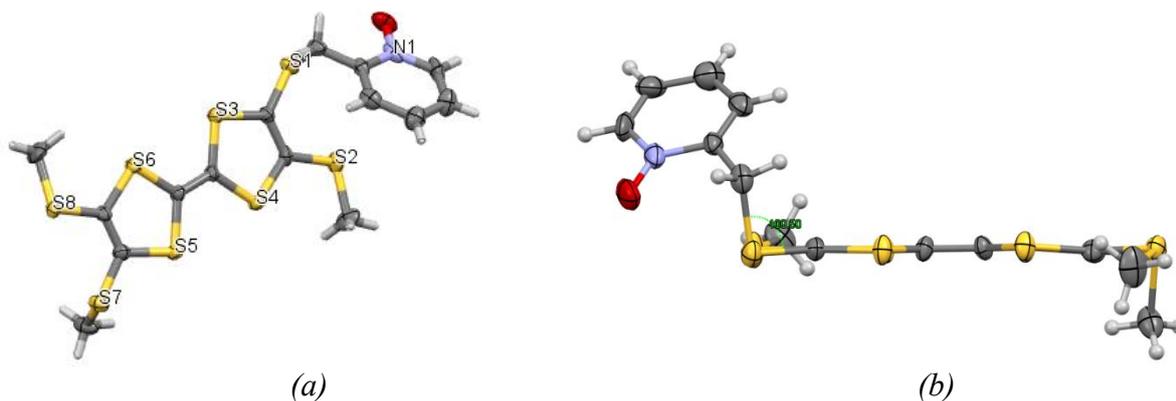


Figure II.3: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L6. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule L6 mettant en évidence les deux parties planes.

La molécule représentée sur la figure II.3b est pratiquement plane, l'anneau de pyridine et le plan TTF sont presque perpendiculaires avec un angle de 100.5° . La longueur de liaison centrale $C1 = C2$ (1.349 \AA) indique la forme neutre du ligand [15]. On note la formation de dimères à travers les contacts $S\dots S$ via les plus courts contacts $S4\dots S6 = 3.689 \text{ \AA}$, $S7\dots S8 = 3.702 \text{ \AA}$, et l'entité pyridine favorise des interactions π - π entre les molécules dans l'empilement cristallin. (**Figure II.4**).

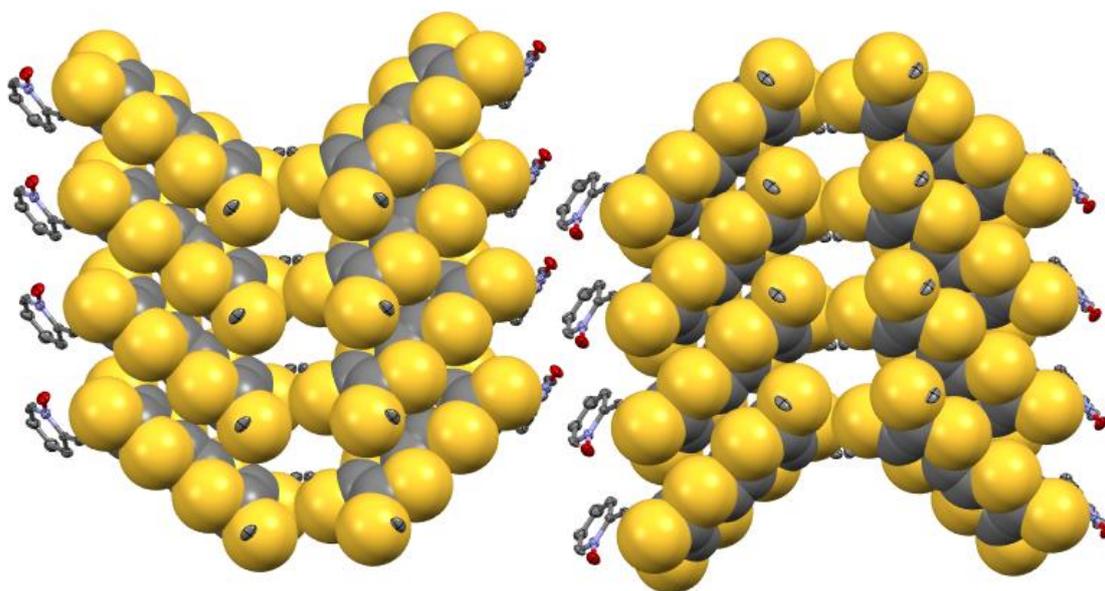


Figure II.4: Empilement cristallin du ligand L6. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de (pyridine N-1-oxyde) sont dessinés en représentation «ORTEP».

II.3.3. Etude cristallographique du composé L7

La substitution de groupement thiométhyle du ligand L6 par le groupement éthylène dithio (L7) induit des modifications significatives de la structure, le L7 cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système cristallin monoclinique (**Figure II.5, Tableau AII.1-Annexe II**). L'unité asymétrique est composée d'une molécule de L7, le noyau TTF est associé d'un groupe pyridine N-1-oxyde. La longueur de liaison centrale C1 = C2 (1.342 Å) indique la forme neutre du ligand [15], qui est en outre confirmée par la forme bateau du cœur TTF. Cette conformation permet un empilement efficace des molécules dans le cristal. L'empilement cristallin a dévoilé la formation de dimères « tête-à-queue » à travers les plus courts contacts S...S (S8... S8 = 3.446 Å, S6... S7 = 3.389 Å et S5... S6 = 3.641 Å) (**Figures II.6-II.7**).

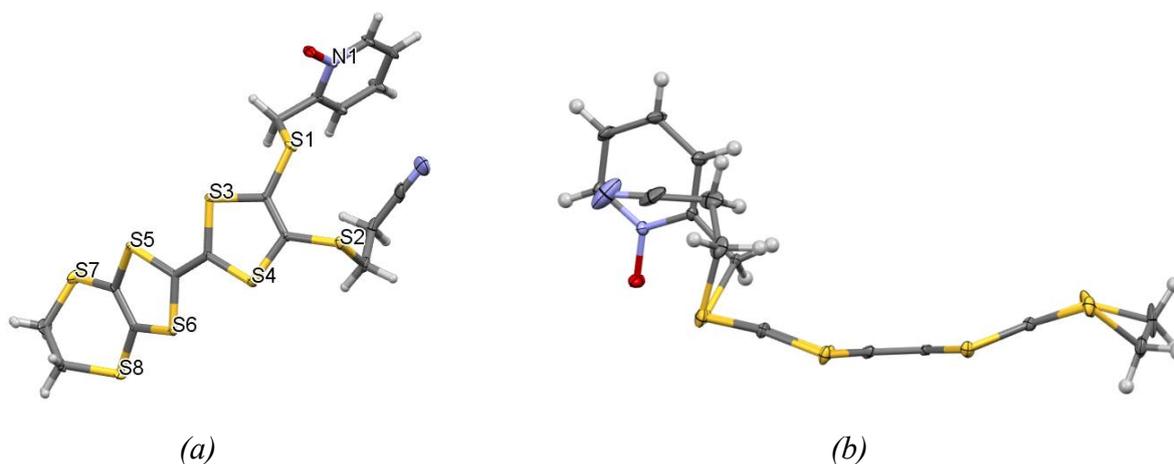


Figure II.5: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L7. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule L7 mettant en évidence sa forme bateau.

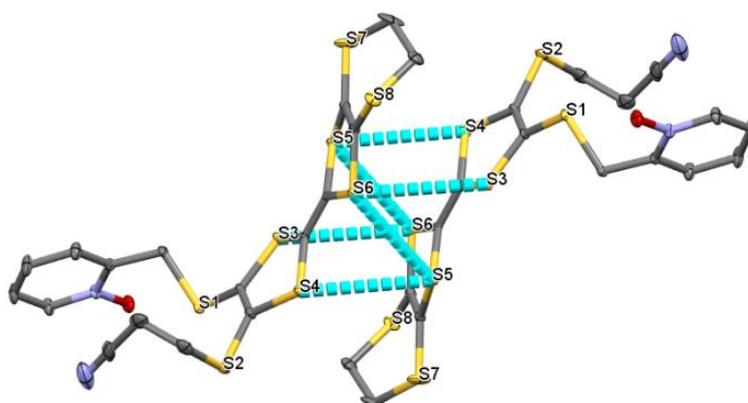


Figure II.6: Les courtes distances S...S intermoléculaires du ligand L7. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

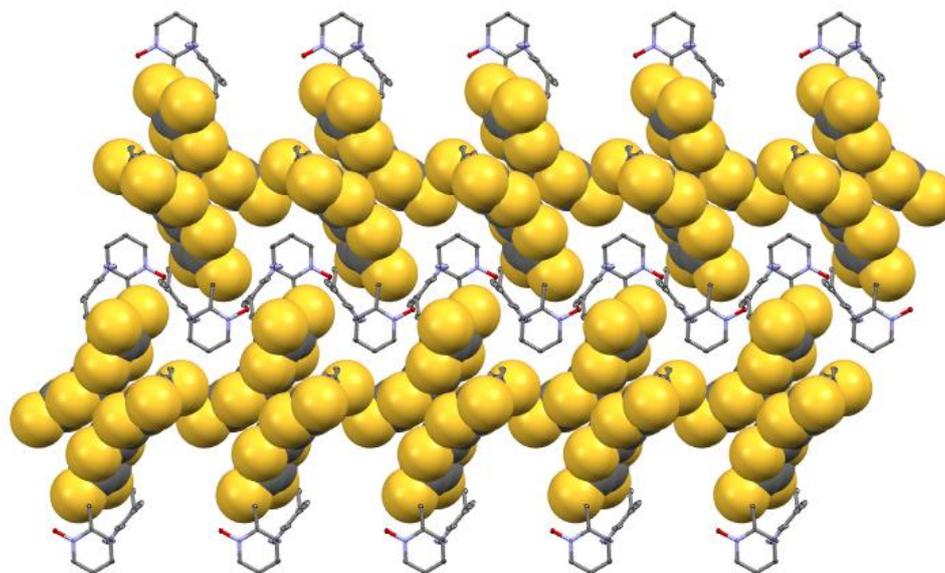


Figure II.7: Empilement cristallin du ligand L7. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de (pyridine N-1-oxde) sont dessinés en représentation «ORTEP».

II.3.4. Etude de la structure cristalline du L8

Le remplacement du ligand L7 par L8 induit des modifications structurales significatives; l'unité asymétrique se compose d'une molécule de L8. Ce dernier cristallise avec le groupe d'espace P-1 du système cristallin triclinique (**Figure II.8, Tableau AII.2**). La molécule représentée sur la figure 8b est pratiquement plane, la longueur de liaison centrale C1 = C2 (1.332 Å) indique la forme neutre du ligand [15]. L'empilement cristallin a montré la formation de dimères de TTF «tête-à-queue» à travers les contacts S4...S5 (3.75 Å) interagissant avec les dimères voisins via les contacts latéraux S7...S7 (3.56 Å). (**Figure II.9**)

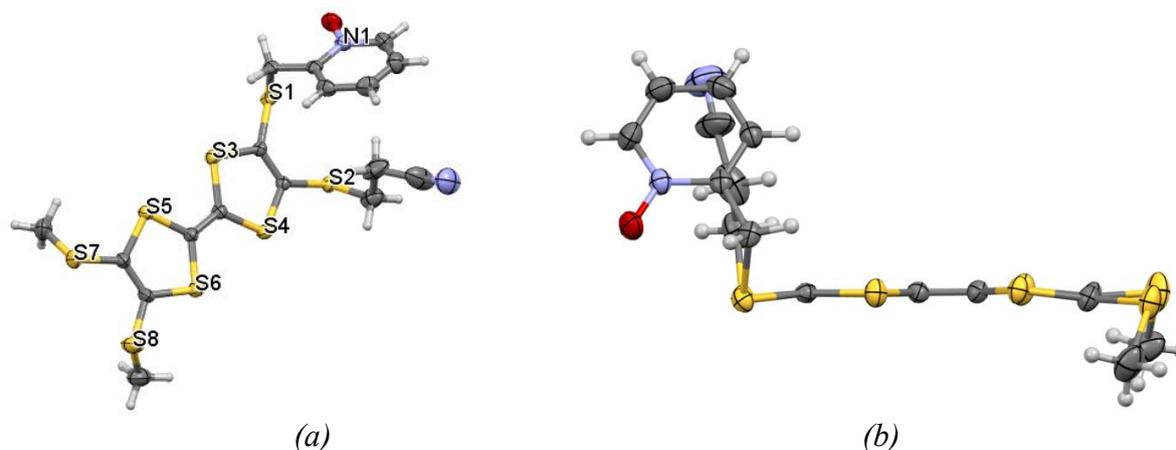


Figure II.8: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L8. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%, (b) Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule L8 mettant en évidence sa planéité.

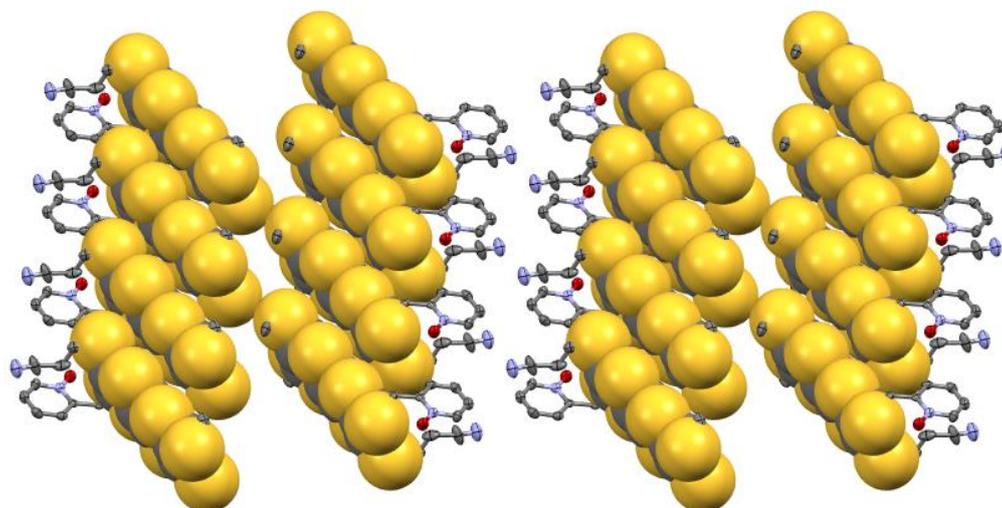


Figure II.9: Empilement cristallin du ligand L8.

En fin les substituants (SCH₃, SCH₂CH₂S, SCH₂CH₂CN) du L6-8 ont provoqué des plusieurs variations dans la conformation du TTF (plane vers bateau), les plus courts contacts (S...S), l'empilement cristallin et le recouvrement π - π stacking entre les unités pyridinique.

II.3.5. Etude de la structure cristalline du L9

L'unité asymétrique est constituée d'une molécule de L9. Ce ligand cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système cristallin triclinique (**Figure II.10, Tableau AII.2-Annexe II**), la structure de la molécule est stabilisée par deux types d'interactions Intramoléculaires; un contact Intramoléculaire de type S...N, $d(S2...N2) = 2.667\text{Å}$ d'une part et une liaison de type S...O, $d(S4...O1) = 3.053\text{Å}$ d'autre part. L'empilement cristallin a montré la formation de dimères à base de demi-TTF «tête-à-queue», les unités pyridine sont empilées via des interactions π - π stacking. (**Figure II.11**)

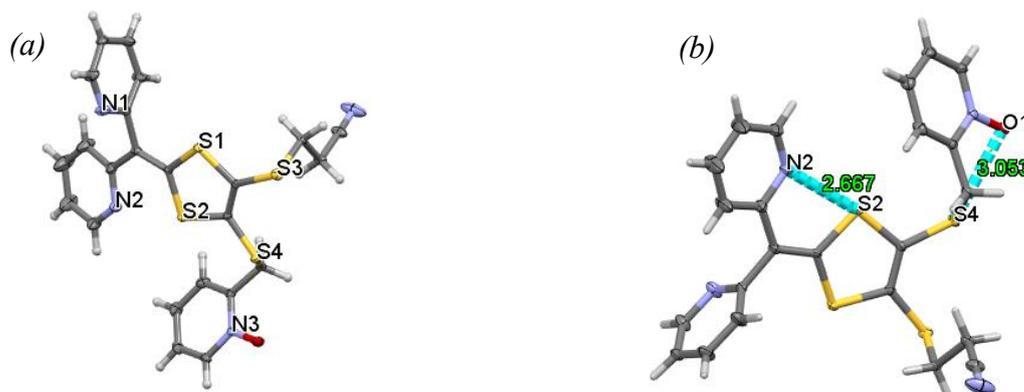


Figure II.10: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du ligand L9. Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. (b) Les interactions intramoléculaire N2...S2 et S4...O1 (en pointillés bleu) pour L9.

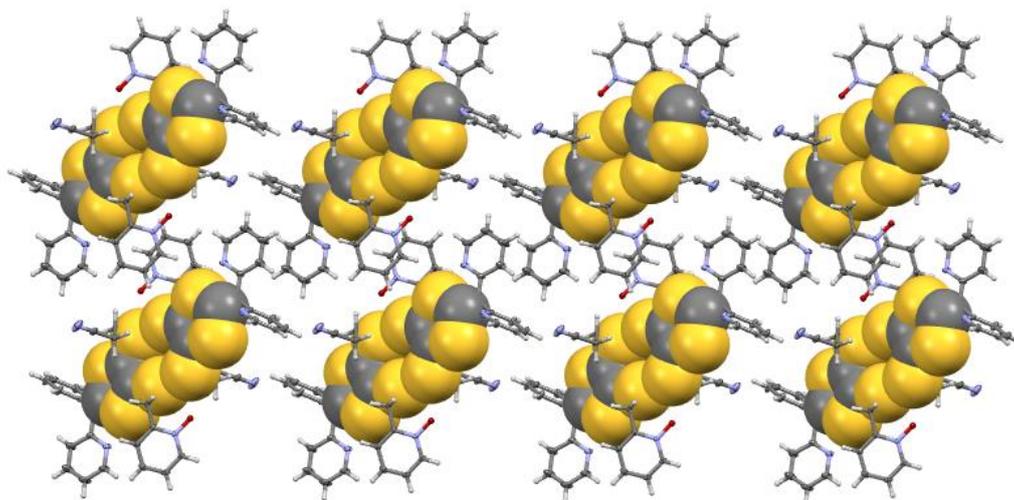


Figure II.11 : Empilement cristallin du ligand L9.

III. Propriétés spectroscopiques « UV-Visible »

Les spectres d'absorption électroniques de nos ligands synthétisés ont été enregistrées dans le dichlorométhane avec une concentration de 2.5×10^{-5} M dans l'intervalle 200–500 nm, à température ambiante. Les spectres obtenus sont représentés sur les Figures II.12-II.14.

Les spectres d'absorption des cinq TTFs incorporant un motif phényl terpyridine « L1-5 » présentent trois bandes d'absorption électronique à des intensités bien remarquables vers 229 à 281 nm et deux autres mais d'intensités faibles vers 313 à 350 nm. (**Figure II.12**, **Tableau II.4**) Ces bandes sont attribuées aux transitions ($\pi-\pi^*$) et ($n-\pi^*$) du cycle TTF et de cycle aromatique phényl terpyridine.

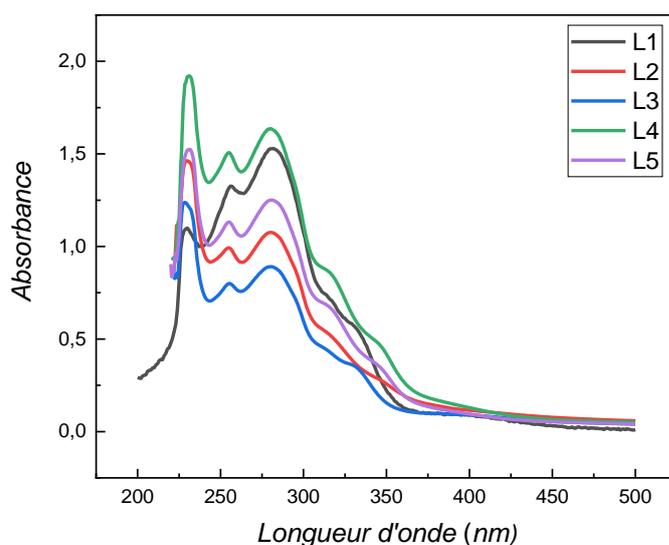


Figure II.12: Spectres UV-visible en DCM à une concentration 2.5×10^{-5} M des L1-5.

Pour les trois TTFs fonctionnalisés par le groupement pyridine N-1-oxyde « L6-8 », on constate l'existence d'une bande d'absorption plus intense vers les hautes énergies centrée autour de 228 nm et trois faibles bandes d'absorption à une énergie plus faible autour de 277 à 334 nm caractéristique du noyau TTF et du cycle aromatique (pyridine N-1-oxyde). (**Figure II.13, Tableau II.4**)

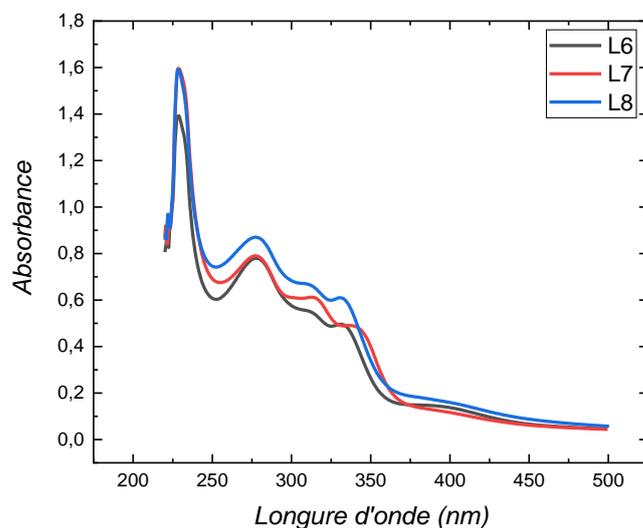


Figure II.13: Spectres UV-visible en DCM à une concentration $2.5 \times 10^{-5} M$ des L6-8.

Le spectre d'absorption UV-Visible de demi-TTF substitué par phényl terpyridine et 2-pyridyl « L10 » présente deux bandes d'absorption intense (**Figure II.14, Tableau II.4**) repérées vers 230 nm et 254 nm associées aux transitions ($\pi-\pi^*$). Deux autres bandes apparaissent à 280 nm et 323 nm caractéristiques de la transition ($n-\pi^*$). Une cinquième bande large observée dans le visible à $\lambda_{\max} = 387$ nm qui est due au transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre l'unité demi-TTF riche en électrons π et le groupe accepteur (dipyridin-2-yl).

A noter que cette bande de transfert de charge est absente dans les spectres des composés « L1-8 », cela est dû probablement à la présence du groupement thiométhylène ($-S-CH_2-$) saturé empêchant ce transfert électronique. Le Tableau II.14 regroupe les maxima d'absorption.

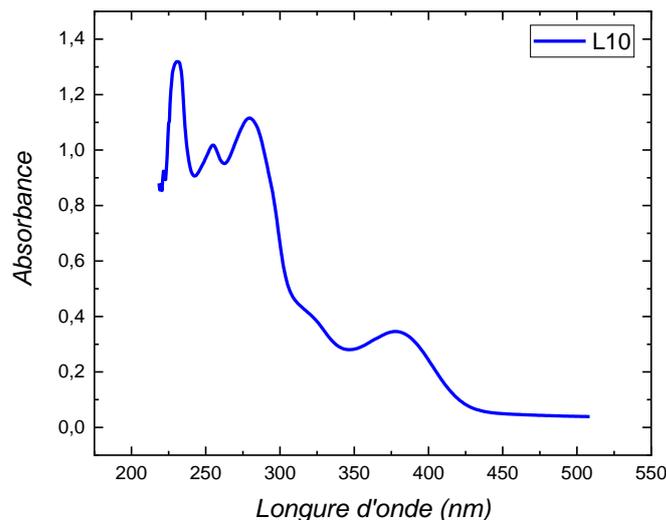


Figure II.14: Spectre UV-visible en DCM à une concentration $2.5 \times 10^{-5} M$ de L10.

Tableau II.4 : Valeurs de maxima d'absorption des nouveaux ligands L1-10.

Ligands	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}	λ_{max4}	λ_{max5}	λ_{max6}
L1	229 (π - π^*)	255 (π - π^*)	281 (n- π^*)	316 (n- π^*)	332 (n- π^*)	/
L2	229 (π - π^*)	254 (π - π^*)	280 (n- π^*)	317 (n- π^*)	350 (n- π^*)	/
L3	228 (π - π^*)	254 (π - π^*)	280 (n- π^*)	313 (n- π^*)	332 (n- π^*)	/
L4	231 (π - π^*)	254 (π - π^*)	280 (n- π^*)	317 (n- π^*)	348 (n- π^*)	/
L5	231 (π - π^*)	254 (π - π^*)	280 (n- π^*)	317 (n- π^*)	346 (n- π^*)	/
L6	228 (π - π^*)	/	278 (π - π^*)	311 (n- π^*)	334 (n- π^*)	/
L7	228 (π - π^*)	/	278 (π - π^*)	316 (n- π^*)	341 (n- π^*)	/
L8	229 (π - π^*)	/	277 (π - π^*)	313 (n- π^*)	332 (n- π^*)	/
L10	230 (π - π^*)	254 (π - π^*)	280 (n- π^*)	323 (n- π^*)	/	387 (ICT)

En conclusion, les différentes valeurs significatives des ligands sont directement corrélées à la nature de l'entité aromatique acceptrice (phényl tepyridine, pyridine N-1- oxyde ou 2-pyridyl) reliée à la partie donatrice (TTF). En effet, Les unités donatrices et acceptrices sont conjuguées en « L10 », tandis que pour la série des ligands « L1-8 » à lien saturé flexible, on constate l'absence de transition de transfert de charge intramoléculaire (ICT) justifiée par la diminution de la communication électronique entre les deux fragments donatrices et acceptrices.

IV. Etude électrochimique de nouveaux ligands cibles

Afin de contrôler les propriétés électrochimiques de L1-15, des études de voltammétrie cyclique ont été effectuées, Pour enregistrer les voltammogrammes de tous ces nouveaux TTFs synthétisés, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- ✓ Solvant : CH₂Cl₂
- ✓ Electrolyte support : Bu₄N⁺PF₆⁻ (0.1 M)
- ✓ Electrode de travail en platine
- ✓ Electrode Auxiliaire : Pt
- ✓ Electrode de référence : ECS
- ✓ Vitesse de balayage : 100 mVs⁻¹

IV.1. Résultats

L'étude du comportement électrochimique des TTFs synthétisés a permis d'enregistrer des voltammogrammes réversibles présentant 2 vagues à 1 électron chacune, habituellement rencontrés pour des dérivés TTFs, correspondant à la formation successive des cations radicaux stables de type TTF^{•+} et TTF²⁺ (**Figures II.15-II.18**). Les valeurs des potentiels d'oxydation E^{1ox} , E^{2ox} de nos ligands, sont regroupés dans le tableau II.11.

La figure II.15 montre les voltammogrammes des ligands L1-5, présentent deux vagues d'oxydation réversible. On note que les valeurs des potentiels redox sont nettement influencées par la nature des groupements fonctionnels introduits sur l'unité TTF. En effet, la présence de groupement électroattracteur « SCH₂CH₂CN » dans la série (L1-3), fait augmenter les potentiels d'oxydation par rapport aux dérivés de TTFs porteurs de groupements moins électroattracteurs tel que « SMe » (L4 et L5). (**Figure II.15, Tableau II.5**)

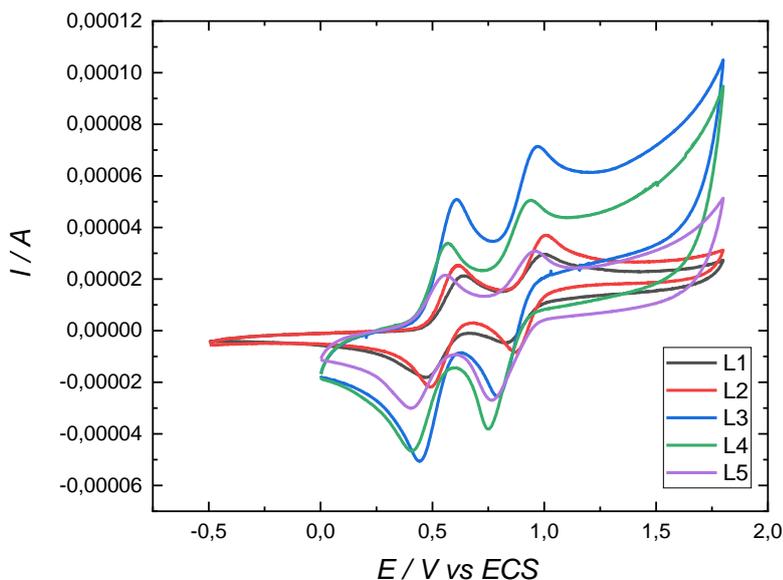


Figure II.15: Les voltammogrammes des ligands L1-5 ($C = 10^{-3}M$, DCM, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).

Ensuite, nous avons réalisé l'enregistrement des voltammogrammes des différents composés synthétisés (L6-8) en utilisant toujours les mêmes conditions. Les voltammogrammes présentent deux vagues d'oxydations réversibles caractéristiques de l'unité TTF. Ainsi la présence du groupement électroattracteur cyanure de thioéthyle « $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ » dans les composés (L7 et L8), fait décaler les valeurs vers des potentiels plus anodiques par rapport au composé L6 substitué par des groupements « SMe » (**Figure II.16**, **Tableau II.5**).

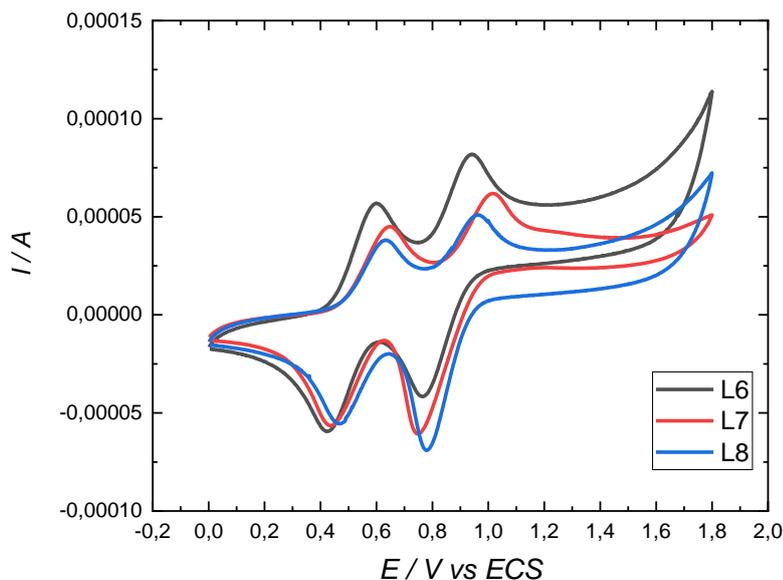


Figure II.16: Les voltammogrammes des ligands L6-9 ($C = 10^{-3}M$, DCM, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).

Comme attendu, le voltammogramme de demi-TTF (L9) présente une seule vague d'oxydation réversible de demi-TTF et une autre vague attribuée au cycle aromatique (dipyridin-2-yl). (**Figure II.17, Tableau II.5**)

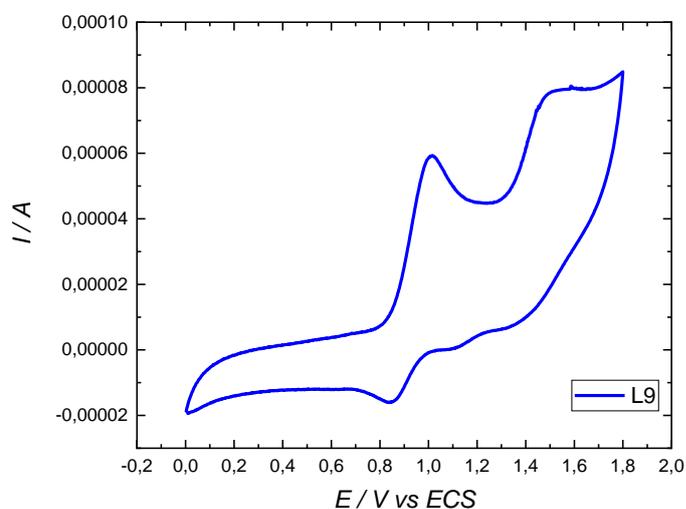


Figure II.17: Le voltammogramme de ligand L9 ($C = 10^{-3}M$, DCM, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).

Enfin, l'enregistrement des voltammogrammes de la série « L11-15 » fait apparaître deux vagues d'oxydation réversible de noyau TTF. La présence de groupe SPro dans les TTFs (L12 et L15) fait abaisser les potentiels d'oxydation par rapport au TTF porteur de groupement SMe (L11 et L13) ou thioéthylène (L14), cela est dû à l'effet électro attracteur relativement fort des groupements (tiométhyle, thioéthylène) par rapport au thiopropyle. (**Figure II.18, Tableau II.5**)

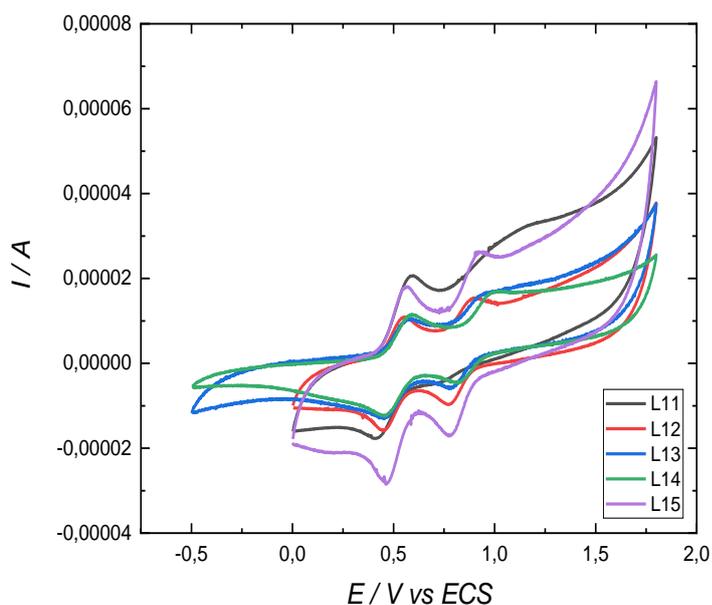


Figure II.18: Les voltammogrammes des ligands L11-15 ($C = 10^{-3}M$, DCM, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).

Tableau II.5 : Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu_4NPF_6 , 0.1 M in DCM à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) des ligands L1-15.

<i>Ligand</i>	$E^1_{1/2}/V$		$E^2_{1/2}/V$		$E^3_{1/2}/V$	
	$oxE^1_{1/2}$	$redE^1_{1/2}$	$oxE^2_{1/2}$	$redE^2_{1/2}$	$oxE^3_{1/2}$	$redE^3_{1/2}$
L1	0.64	0.46	1.00	0.83	/	/
L2	0.61	0.48	1.00	0.87	/	/
L3	0.61	0.44	0.97	0.79	/	/
L4	0.56	0.40	0.93	0.74	/	/
L5	0.55	0.40	0.95	0.76	/	/
L6	0.60	0.41	0.93	0.75	/	/
L7	0.65	0.43	1.01	0.74	/	/
L8	0.63	0.45	0.96	0.77	/	/
L9	/	/	1.01	0.84	1.49	1.36
L11	0.58	0.41	0.98	0.73	/	/
L12	0.54	0.44	0.90	0.77	/	/
L13	0.57	0.45	0.94	0.78	/	/
L14	0.58	0.45	0.99	0.81	/	/
L15	0.54	0.44	0.90	0.77	/	/

En fin, la comparaison des valeurs des potentiels de ces TTFs avec leur analogue BEDT-TTF ($oxE^1_{1/2}=0.61\text{ V}$, $oxE^2_{1/2}=1.04\text{ V}$), à l'origine de très nombreux sels conducteurs et supraconducteurs, ne montre pas de différence notable. Ces composés sont donc à priori aptes eux aussi à former des matériaux organiques. Ces résultats électrochimiques nous ont encouragés à initier la préparation des matériaux moléculaires à propriétés variés.

V. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse de deux nouvelles séries des ligands donneur d'électron- π issu de la famille du tétrathiofulvalène fonctionnalisés par différents sites de coordination de métaux de transitions 3d et/ou 4f. La première série concerne des unités TTFs incorporant une entité de coordination tridenté tel que « phényl terpyridine » et mono dente comme « pyridine N-1- oxyde ». La deuxième série concerne des unités TTFs incorporant deux différents sites de coordination multidenté tels que « dipyridin-2-yl avec

phényl terpyridine ou pyridine N-1-oxyde» ou bien « phényl terpyridine avec pyridine N-1-oxyde ou bipyridine». Pour accéder à ces nouveaux ligands, nous avons utilisé les stratégies de couplages croisés et de protection-déprotection-alkylation développé par Becher et ses collaborateurs.

Ces nouveaux ligands cibles «L1-15» ont été bien caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse (RMN¹H, IR, UV et AE) et par diffraction des rayons X pour certaines ligands qui sont obtenu sous forme des cristaux.

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique a permis d'enregistrer des voltammogrammes présentant chacun deux vagues d'oxydation réversibles, ce qui est caractéristique au tétrathiofulvalène et ses dérivés. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différents substituants introduits sur l'unité TTF. Ces valeurs situées, dans leur ensemble, au voisinage de celles observées avec le BEDT-TTF à l'origine des sels supraconducteurs, ceci montrait que ces composés sont donc à priori aptes eux aussi à former des matériaux moléculaires hybrides organique/inorganique à propriétés multiples.

***CHAPITRE III : ÉLABORATION DES
COMPLEXES À BASE DE MÉTAUX
DE TRANSITION 3d***

Dans ce travail, les propriétés redox et magnétiques telles que les transitions de spin (SCO) et le comportement de molécule aimant (SMM) sont ciblés pour les matériaux moléculaires aux propriétés physiques multiples. Il est bien connu que la coopérativité dans les matériaux moléculaires magnétiques est le plus souvent liée à la présence au sein du matériau d'interactions intermoléculaires fortes. Il est souvent subtil et non prévisible de contrôler ces interactions qui peuvent dépendre de plusieurs facteurs tel que, le type du ligand, la nature du solvant de co-cristallisation, l'ion et le contre ion utilisé.....etc.

Pour atteindre de tels systèmes à transition de spin SCO ou possédant les propriétés d'une molécule aimant SMM, les dérivés de tétrathiofulvalène porteurs de groupements terpyridiniques s'avèrent de bons précurseurs de départ qui en association avec les métaux de transition peuvent conduire aux systèmes possédant les propriétés recherchées. Dans ce chapitre nous présenterons de nouveaux complexes mononucléaire à base des métaux de transition de configuration électronique 3d et des ligands dérivés du TTFs fonctionnalisés avec un accepteur phényl terpyridine (L1 jusqu'à L5). Ces ligands ont été conçus en vue de leur aptitude à chélater les ions des métaux de transition comme par exemple le Ni(II) et Co(II).

I. Préparation des complexes mono nucléaires à base de métaux de transition 3d « C1-14 »

La préparation des complexes (C1-14) est réalisée par une réaction d'un ligand porteur d'un groupement terpyridinique (L1-5) et un métal de transition tel que le nickel : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou le cobalt : CoX_2 ($\text{X}=\text{BF}_4^-$, NO_3^- , Cl^- et Br^-), la réaction est maintenue à reflux pendant trois heures. Pour avoir des cristaux de bonne qualité nous avons opté pour l'utilisation de la méthode de diffusion vapeur-liquide. Cette dernière nécessite deux compartiments renfermant chacun un solvant. Le solvant le plus volatil comme par exemple diéthyl éther (Et_2O) se condense sur le solvant le moins volatil comme l'acétonitrile (ACN) ou le N,N-diméthylformamide (DMF) provoquant une diminution de la solubilité du composé jusqu'à une possible germination, puis cristallisation après quelques jours.

I.1. Préparation des complexes de type $(\text{L1})_2\text{MX}_2$ (C1-3)

La synthèse des complexes (C1): $(\text{L1})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, (C2): $(\text{L1})_2\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et (C3): $(\text{L1})_2\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ a été réalisée à reflux en utilisant un équivalent de ligand « L1 » avec un demi équivalent du sel métallique tel que $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou cobalt ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), la réaction est maintenue à reflux pendant trois heures selon le schéma réactionnel suivant :

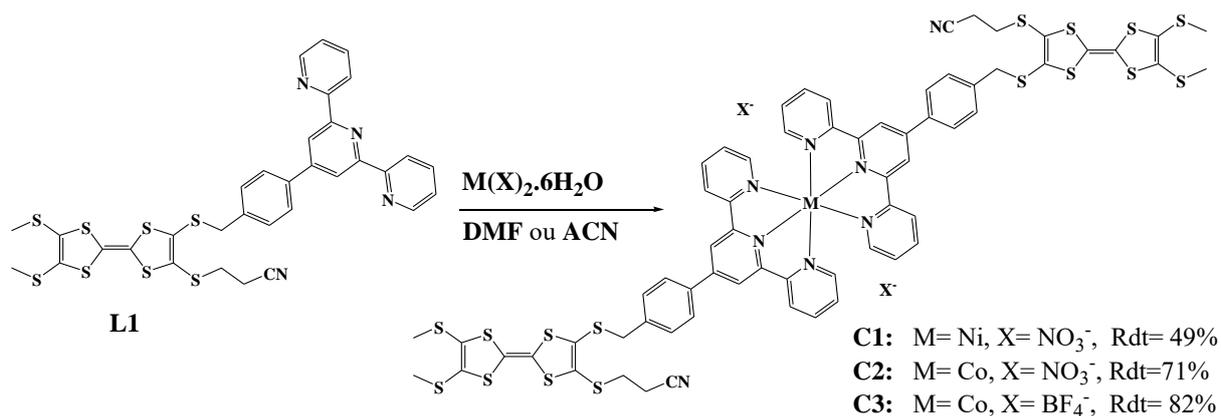


Schéma III.1: Synthèse des complexes C1-3.

A la fin des trois heures à reflux, nous avons procédé à la recristallisation des complexes par diffusion lente en utilisant un système à deux compartiments, l'un renfermant la solution préparée et l'autre contenant le diéthyl éther. Ce dernier plus volatil, se condense sur le DMF ou l'ACN ce qui donne lieu après quatre jours seulement à des cristaux (C1-3) obtenus avec de bons rendements.

Ces nouveaux complexes C1-3 ont été caractérisés par les différentes techniques d'analyse : *Infra rouge (IR)*, *Analyse élémentaire (AE)*, *diffraction des Rayons X (RX)*, et leurs propriétés électrochimiques et magnétiques sont également étudiées.

I.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR de C1-3

Ces nouveaux complexes C1-3 sont bien caractérisés par spectroscopie IR (les spectres sont représentés dans l'annexe I (*Figures AI.27-AI.29*)). Comme attendu, les bandes C=N et C=C des complexes C1-3, repérées à 1665 cm⁻¹ et 1612 cm⁻¹ respectivement, ont subi un effet hypsochrome par rapport à celles du ligand C=N (1604 cm⁻¹) et C=C (1582 cm⁻¹). [1]

On constate aussi l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques très larges [2] de l'anion nitrate (NO₃⁻) à 1375 cm⁻¹ pour les complexes C1-2 et de l'anion tétrafluoroborate (BF₄⁻) à 1060 cm⁻¹ assignées au complexe C3. Une preuve concluante de la coordination de notre ligand avec les ions métalliques. La figure suivante présente les bandes caractéristiques dans la zone 1900-400 cm⁻¹.

¹ K.K. Narang, V.P. Singh and D. Bhattacharya, *Transition Met Chem.* **1997**, 22, 333- 337

² Fatima El-Khatib, *Thèse doctorat, université libanaise* **2017**.

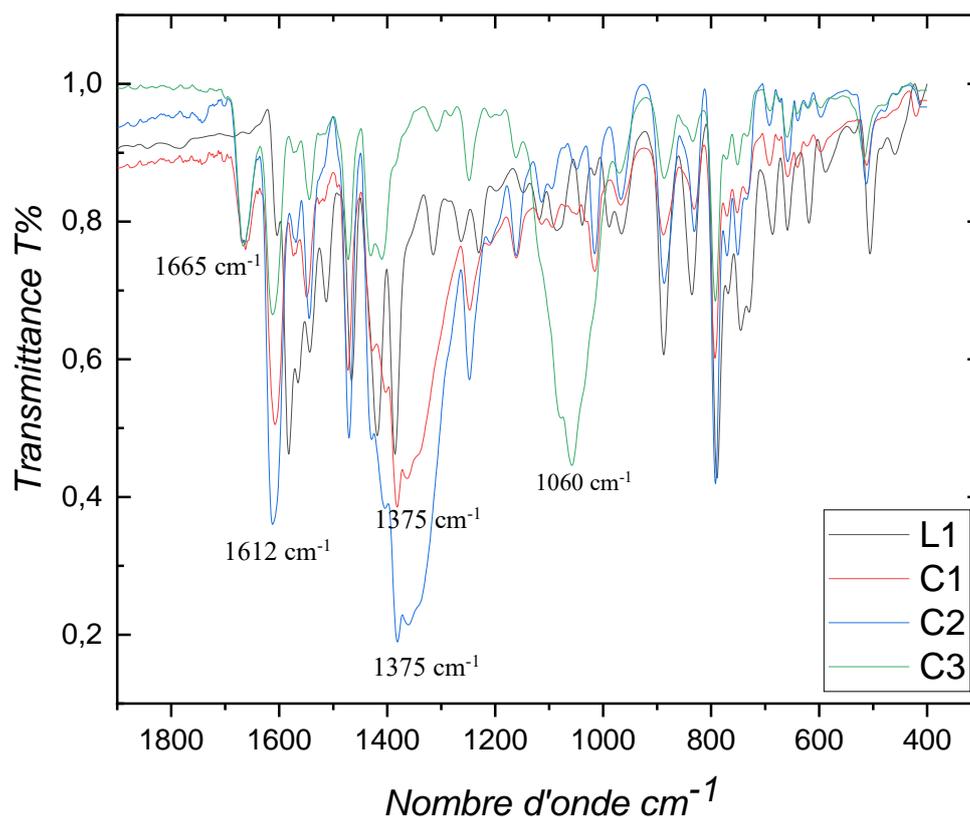


Figure III.1 : Spectre IR comparatif des composés L1 avec C1-3 dans la zone 1900-300 cm^{-1} .

I.1.2. Caractérisation par Analyse élémentaire de C1-3

L'analyse élémentaire nous a permis de déterminer les proportions d'atomes essentiels comme le carbone (C), l'hydrogène (H) et l'azote (N) contenues dans chaque composé. L'ensemble des résultats expérimentaux, consignés dans le tableau III.1, sont conformes aux calculs théoriques.

Tableau III.1: Résultats de l'analyse élémentaire de complexe C1-3.

	<i>Formule brute</i>	<i>Calculé %</i>	<i>Trouvé %</i>
C1	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{NiO}_6\text{S}_{16}$	C 47.92, H 3.15, N 8.47	C 47.87, H 3.24, N 8.42.
C2	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{CoO}_6\text{S}_{16}$	C 47.91, H 3.15, N 8.47	C 47.80, H 3.28, N 8.41.
C3	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{CoB}_2\text{F}_8\text{S}_{16}$	C 46.52, H 3.05, N 8.22	C 46.39, H 3.04, N 8.29.

I.1.3. Diffraction par rayons X des complexes C1-3

L'obtention de cristaux de bonne qualité pour l'ensemble des complexes C1-3, nous a permis de mener à bien une étude cristallographique, par diffraction des rayons X. Les

principaux paramètres d'affinement de la structure cristalline des composés C1-3 sont regroupés dans l'annexe II (*Tableau AII.3*).

I.1.3.1. Etude cristalline des complexes C1 et C2

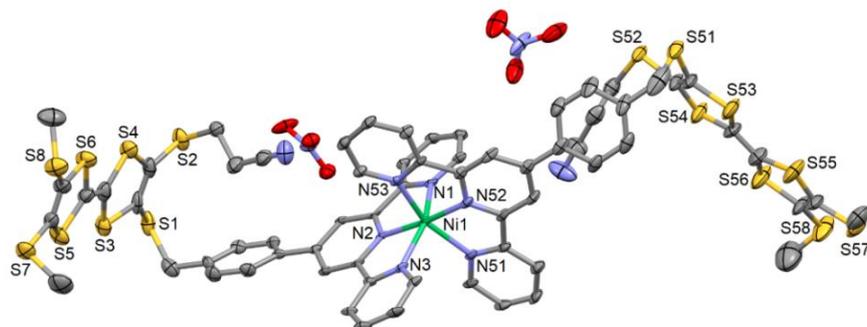


Figure III.2: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C1. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%. Des atomes d'hydrogène et les molécules de chloroforme viennent de la cristallisation sont omis pour la clarté.

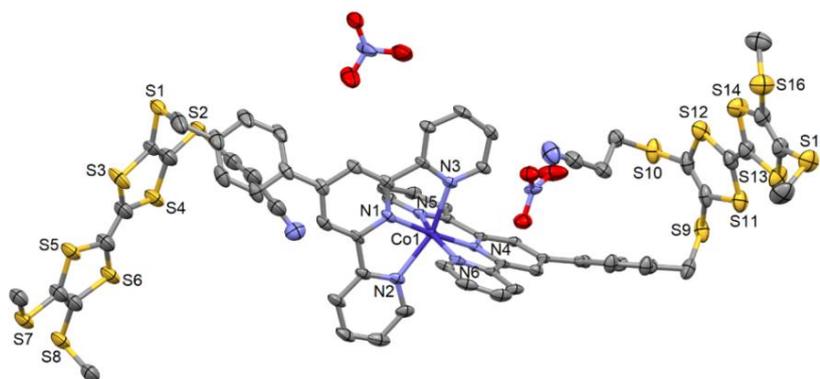


Figure III.3: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C2. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène et les molécules de chloroforme viennent de la cristallisation sont omis pour la clarté.

Les deux complexes $[M(L1)_2](NO_3)_2$ ($M = Ni(II)$ (C1) et $Co(II)$ (C2)) cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système cristallin triclinique (*Tableau AII.3*). L'unité asymétrique est formée de deux ligands L1 et de deux contre ions NO_3^- (*Figure III.2*). Ceci confère au centre métallique un environnement octaédrique contracté le long de l'axe portant les groupements pyridiniques et incluant le centre métallique avec des distances moyennes Ni-N de l'ordre de 1.965 (8) Å pour C1 et Co-N de l'ordre de 1.884 (6) Å pour C2 tandis que les distances moyennes M-N en positions équatoriales sont de l'ordre de 2.102 (7) Å pour C1 et 2.074 (5) Å pour C2. Il est à noter que le noyau TTF dans ce cas est plan alors que le groupement phényl terpyridine n'est pas plan. Les longueurs des liaisons centrales, qui varient

de 1.326 (15) à 1.355 (15) Å, confirme la forme neutre pour les deux complexes [3]. La cohésion de l'ensemble du système cristallin est assuré par les liaisons hydrogène courts entre les groupes nitrile et les fragments pyridine (contacts N...H allant de 2.846 Å à 3.103 Å) (**Figure III.3**).

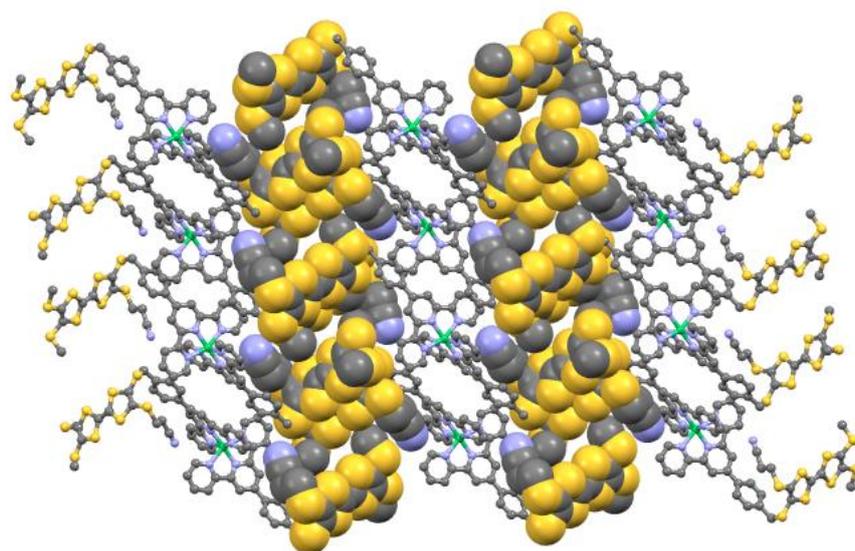


Figure III.4: Empilement cristallin pour C1 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs le long de l'axe b. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de bis (phényl terpyridine) Co(II) sont dessinés en représentation «balle et bâton».

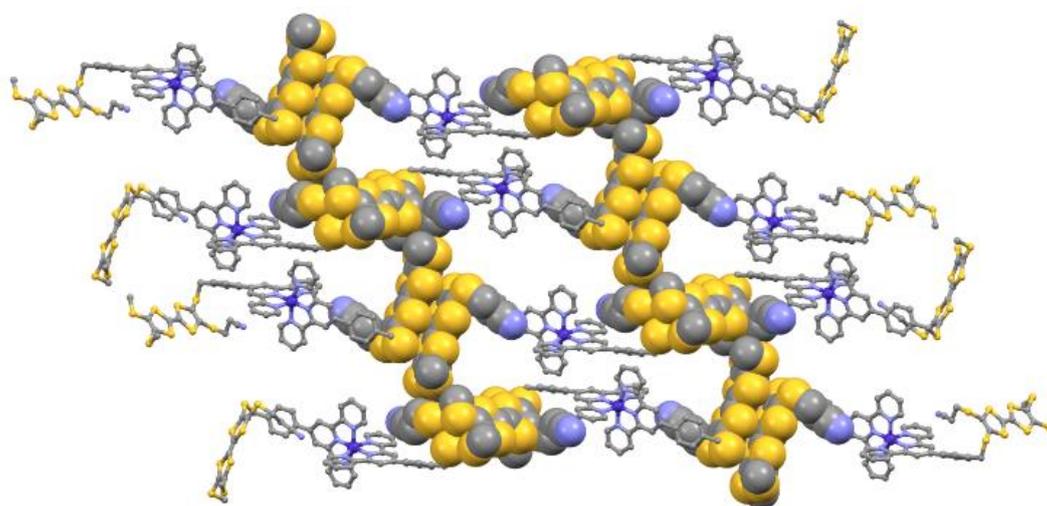


Figure III.5: Empilement cristallin pour C2 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs le long de l'axe b. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de bis (phényl terpyridine) Co(II) sont dessinés en représentation «balle et bâton».

³ a) A.E. Jones, C.A. Christensen, D.F. Perepichka, A.S. Batsanov, A. Beeby, P.J. Low, M.R. Bryce, A.W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 973-978; b) W.F. Cooper, J.W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 23-26; c) A. Ellern, J. Bernstein, J.Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1378-1385.

L'empilement cristallin de C1 et C2 présente une dimérisation «tête-à-queue» des dérivés du TTF le long de l'axe b (**Figure III.4-III.5**) avec des contacts S...S plus courts que la somme des rayons de van der Waals pour ces atomes (3.501 – 3.507 Å). La cohésion de la partie bis (phényl terpyridine) est assurée par des interactions π - π stacking.

I.1.3.2. Etude de la structure cristalline du complexe C3

Le remplacement des anions nitrates par des tétrafluoroborates [Co(L1)₂](BF₄)₂ (C3), n'a pas induit de modification structurale significative du point de vue complexe moléculaire (**figure III.6**). Un complexe de coordination similaire 2: 1 (L1: Co) dans lequel le centre Co(II) se trouve dans un environnement octaédrique distordu cristallise également dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique (**Tableau AII.3**).

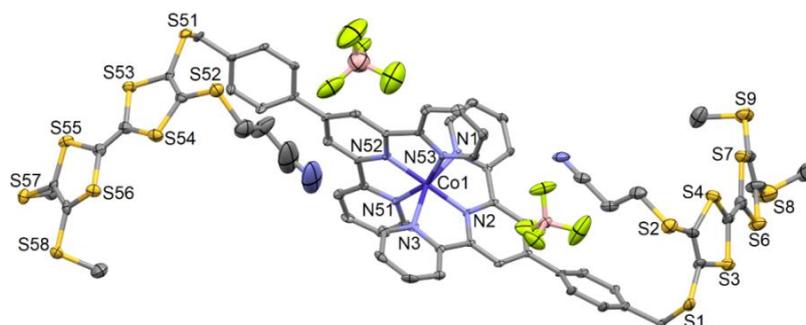


Figure III.6: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C3. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

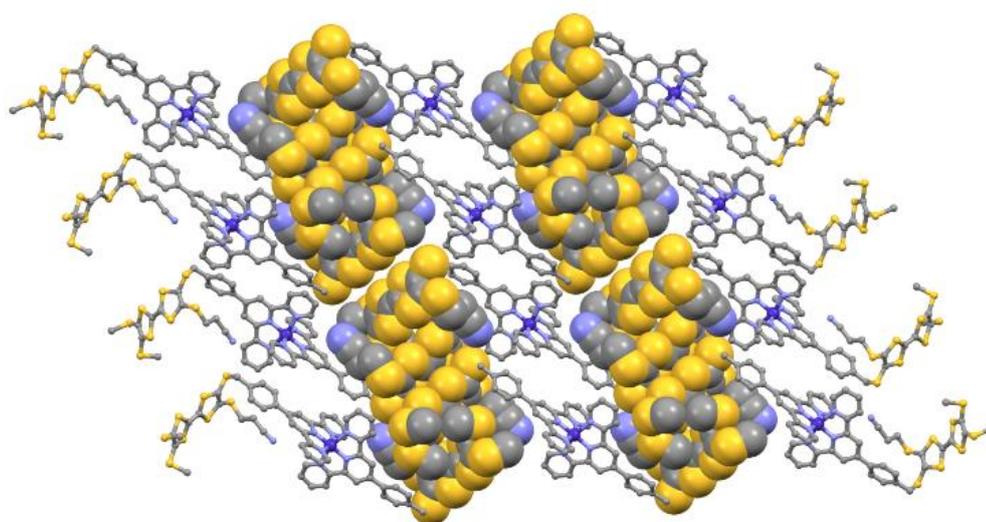


Figure III.7: Empilement cristallin de C3 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de bis (phényl terpyridine) Co(II) sont dessinés en représentation «balle et bâton».

Dans ce cas la seule différence au niveau structurale a été observée au niveau de l'empilement cristallin, ou nous avons constaté la formation de tétramères des dérivés de TTFs (**Figure III.7**) au lieu des dimères. Les plus courts contacts S...S entre les deux cœurs TTFs non parallèles est de l'ordre de 3,753 Å (S7...S54), alors qu'ils sont égaux avec une valeur de 3,840 Å (S51...S55) pour les deux noyaux TTFs "Tête à queue". Les deux noyaux TTFs non parallèles et les deux noyaux TTFs "Tête à queue" constituant un tétramère.

I.2. Préparation des complexes de type LMX₂ (C4-14)

L'élaboration des complexes L1CoX₂ (C4) : X=Cl⁻, (C5) : X= Br⁻, L3CoX₂ (C6) : X=Cl⁻, (C7) : X= Br⁻, L2CoX₂ (C8) : X=Cl⁻, (C9) : X= Br⁻, est réalisé en mélangeant deux quantités équimolaires des ligands, fonctionnalisés par les groupements phényl terpyridine et cyanoéthylthio « L1, L2 et L3 », et des sels métalliques, à savoir le chlorure de cobalt (CoCl₂) ou bromure de cobalt (CoBr₂) dans le DMF (**Schéma III.2**), la réaction est maintenue à reflux pendant trois heures, des cristaux de C4-9 ont été obtenus après quelques jours de cristallisation dans le diéthy éther avec de bons rendements (**Schéma III.2**).

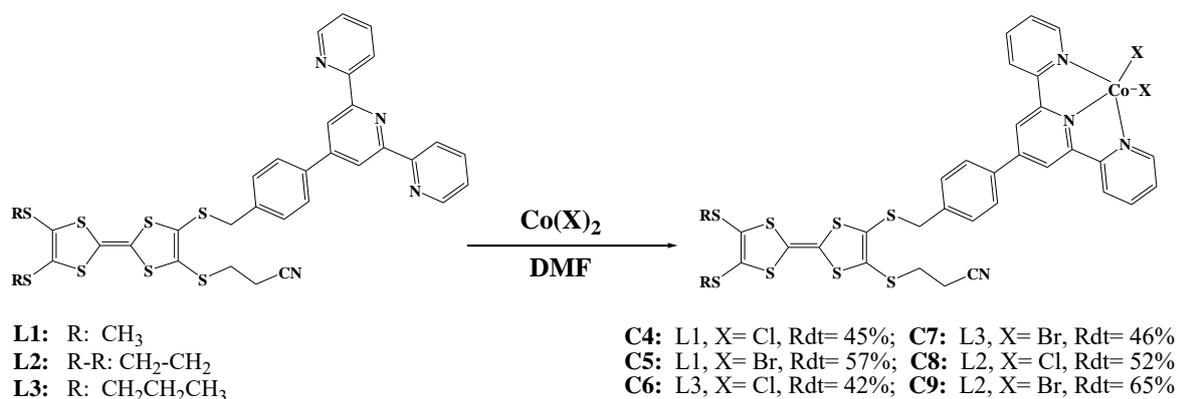


Schéma III.2: Synthèse des complexes C4-9.

Des réactions de complexation similaires aux précédents ont été réalisées en utilisant des ligands possédant un seul site de coordination, à savoir le phényl terpyridine « L4 et L5 » en association avec le chlorure de cobalt (CoCl₂) ou bromure de cobalt (CoBr₂) dans le DMF (**Schéma III.3**). Des cristaux de L4CoX₂ (C10) : X=Cl⁻, (C11) : X= Br⁻, L5CoX₂ (C12) : X=Cl⁻, (C13) : X= Br⁻ ont pu être isolés après quelques jours de cristallisation dans le diéthy éther. (**Schéma III.3**)

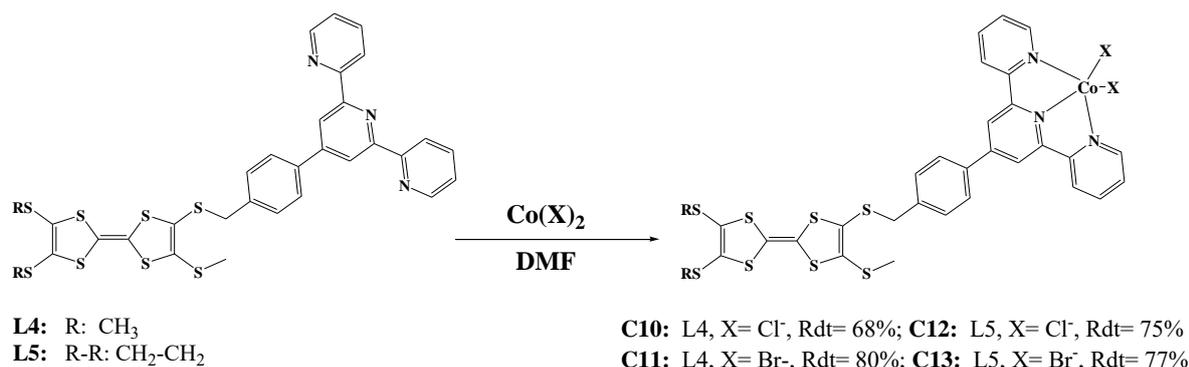


Schéma III.3: Synthèse des complexes C10-13.

La synthèse du complexe L10CoCl₂ (C14), a été réalisée de la même manière de C4-9 en association du à deux sites de coordination de type phényl terpyridine et dipyridin-2-yl « L10 » avec le chlorure de cobalt (CoCl₂) (Schéma III.4). Des cristaux oranges ont été formés après quelques jours de cristallisation dans le diéthyl éther avec un rendement de 62%.

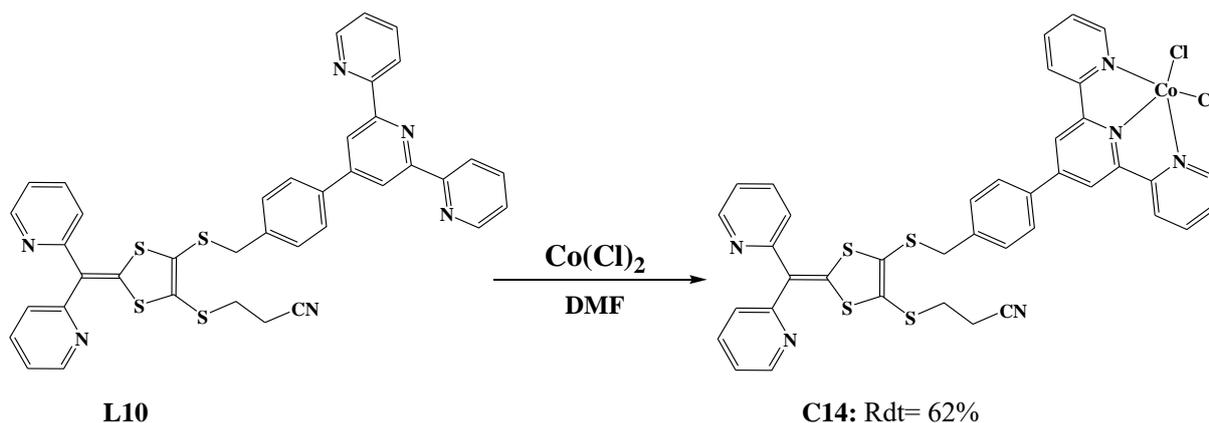


Schéma III.4: Synthèse de complexe C14.

Ces nouveaux complexes C4-14 ont été caractérisés par les différentes techniques d'analyse à savoir : *Infra rouge (IR)*, *Analyse élémentaire (AE)* et *diffraction par Rayon X (RX)*.

I.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR des complexes cibles

L'étude comparative des spectres infrarouge des complexes C6-7 avec celui du ligand L3 libre, montre que les déplacements de certaines bandes de vibration d'élongation des liaisons C=N et C=C apparaissent à 1606 cm⁻¹ et 1583 cm⁻¹ de L3. Tandis que ceux des complexes correspondant sont observés vers 1668 et 1609 cm⁻¹ respectivement [1]. La figure

ci-dessous (**Figure III.8**) présente les bandes caractéristiques dans la zone 2000-250 cm^{-1} . Les spectres IR des complexes « C4-13 » sont illustrés dans l'annexe I (**Figures AI.30-AI.39**).

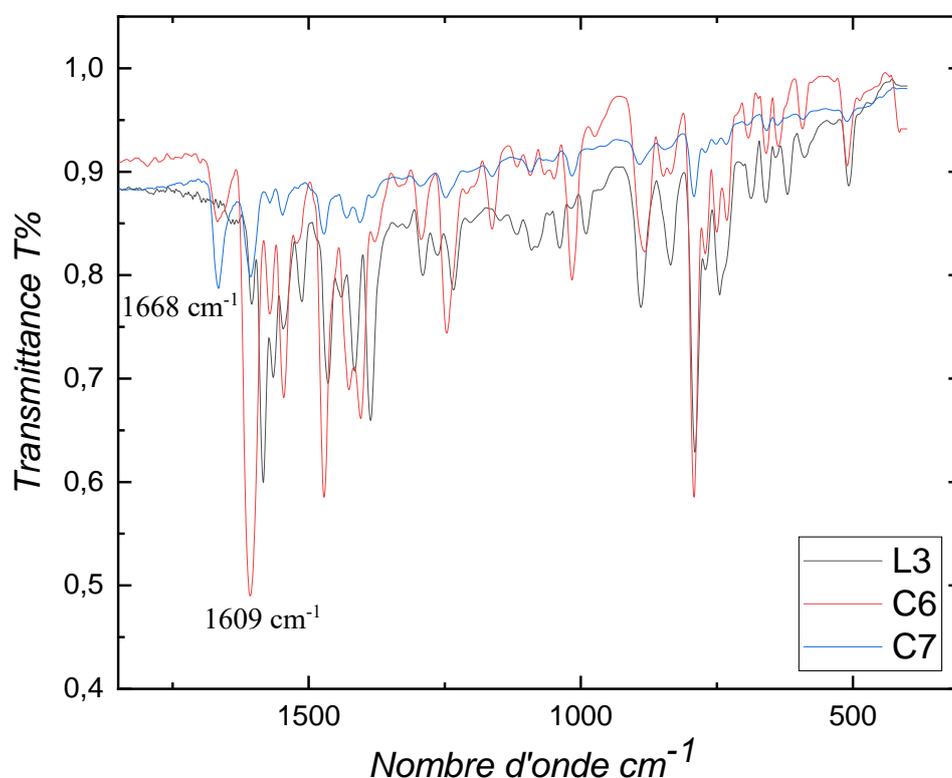


Figure III.8 : Spectre IR comparatif des composés L3 avec C6-7 dans la zone 2000-250 cm^{-1} .

I.2.2. Caractérisation par Analyse élémentaire de C4-7

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents complexes organométalliques élaborés (**Tableau III.2**) révèlent des valeurs expérimentales qui sont en parfait accord avec celles calculées théoriquement.

Tableau III.2: Résultats de l'analyse élémentaire des complexes C4-7.

Complexe	Formule brute	Calculé %	Trouvé %
C4	$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{CoCl}_2\text{S}_8$	C 45.84, H 3.01, N 6.48	C 45.74, H 3.07, N 6.32.
C5	$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{CoBr}_2\text{S}_8$	C 41.51, H 2.73, N 5.87	C 41.37, H 2.84, N 5.82.
C6	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{CoCl}_2\text{S}_8$	C 48.87, H 3.64, N 6.00	C 48.69, H 3.74, N 6.02.
C7	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{CoBr}_2\text{S}_8$	C 45.15, H 3.37, N 5.54	C 45.09, H 3.24, N 5.62.

I.2.3. Diffraction par rayons X des complexes C4-14

Les structures cristallines de l'ensemble de ces complexes ont été résolues par diffraction RX sur monocristaux. Les paramètres cristallographiques sont reportés dans l'annexe II (*Tableaux AII.4-AII.7*).

I.2.3.1. Etude de la structure cristalline des complexes C4-7

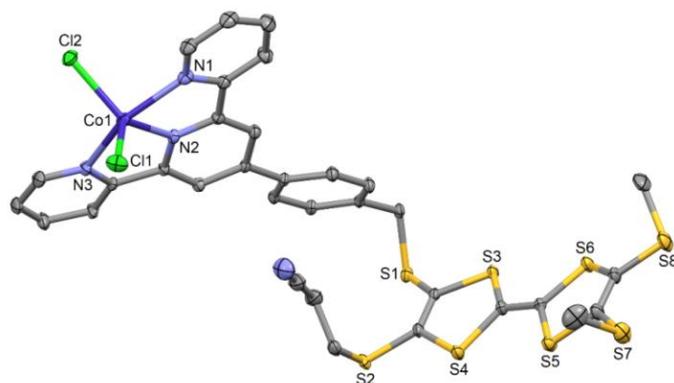


Figure III.9: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C4. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

D'après les données cristallographiques, ce complexe $[\text{CoCl}_2(\text{L1})](\text{DMF})_2$ (C4) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ (*Tableau AII.4-Annexe II*). L'unité asymétrique est formée d'un complexe neutre de formule $[\text{CoCl}_2(\text{L1})]$ et de deux molécules de solvant (DMF) (*Figure III.9*). L'ion Co(II) se trouve entouré de trois atomes d'azote provenant du ligand L1 tandis que la sphère de coordination est complétée par deux ions chlorure. Les distances Co-N varient de 2.038 (3) à 2.177 (4) Å tandis que les longueurs de liaison Co-Cl sont similaires et sont de l'ordre de (2.279 (1) Å et 2.280 (1) Å). L'arrangement des ligands autour du Co(II) lui confère une géométrie d'une bipyramide trigonale pour laquelle la base trigonale est formée par les deux chlorures et l'atome d'azote du cycle pyridinique central.

Pour ce complexe de coordination 1: 1 (L1: M), le système aromatique phényl terpyridine n'est pas plan tandis que le noyau de TTF est planaire. La longueur de la liaison centrale $\text{C}=\text{C}$ de l'ordre de 1.342 (5) Å est en accord avec une forme neutre du TTF [3]. Les contacts $\text{N}\dots\text{H}$ ont été identifiés entre le groupement nitrile et les groupements pyridine néanmoins le groupement nitrile et le noyau phényle sont en interaction par l'intermédiaire de leurs systèmes π (*Figure III.10*). L'empilement cristallin a montré la formation d'un réseau

monodimensionnel de dérivés TTF empilés le long de l'axe c. Il est à noter que nous avons la formation de dimères de TTF «tête-à-queue» à travers les contacts S3...S4 (3.730 Å) interagissant avec les dimères voisins via les contacts latéraux S6...S6 (3.864 Å), cela a conduit à la formation d'un monodimensionnel de dérivés TTFs empilés le long de l'axe c (**Figure III.10**). La cohésion entre les unités phényl terpyridine-CoCl₂ est assurée via des interactions π - π .

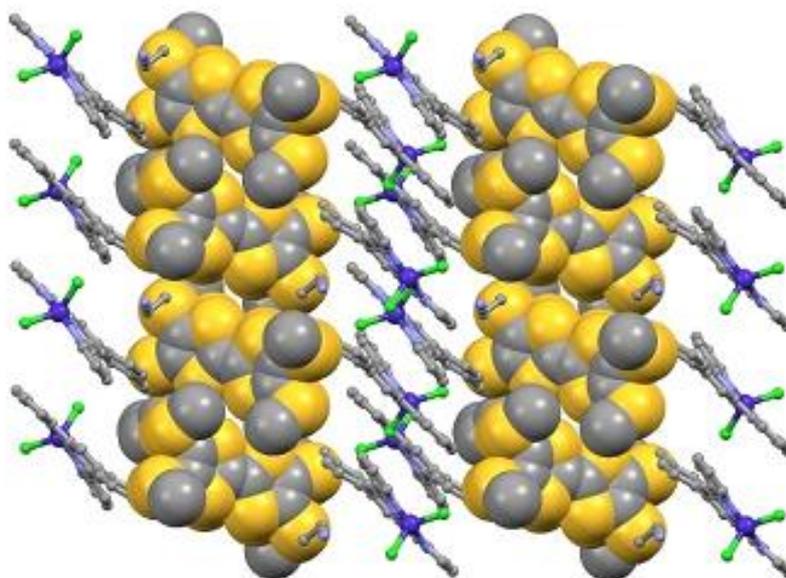


Figure III.10: Empilement cristallin de C4 mettant en évidence la formation de dimères de dérivés de TTFs. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».

En remplaçant le sel CoCl₂ par CoBr₂, on a obtenu le complexe C5 qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c (**Tableau AII.4**).

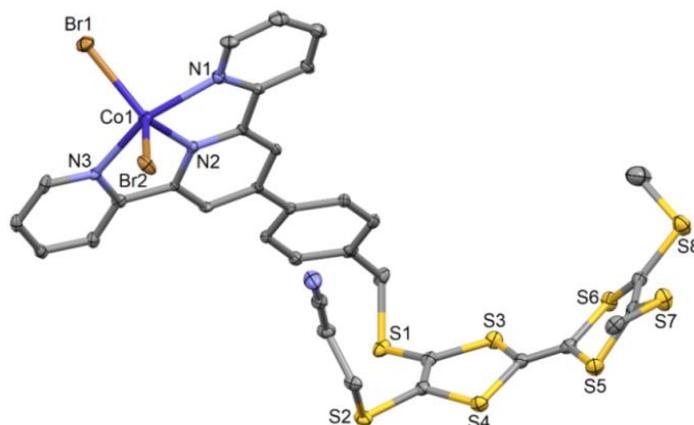


Figure III.11: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C5. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

L'unité asymétrique est constituée d'un ion Co(II), deux anion Br⁻, un ligand L1 et une molécule de solvant (DMF), ce qui génère un complexe neutre de formule [CoBr₂(L1)]DMF. Le Co(II) a conservé dans ce cas aussi sa sphère de coordination bipyramidale trigonale avec les deux bromures et l'atome d'azote de la pyridine centrale formant la base trigonale (**Figure III.11**). Alors que les longueurs de liaison Co-N restent similaires à celles de C4, les distances Co-Br sont plus longues que les distances Co-Cl et sont de l'ordre de (2.429(1) Å).

Le noyau TTF adopte une conformation bateau qui pourrait être une indication d'un empilement cristallin différent. En effet, des dimères de ligands se forment mais seulement pour la moitié du noyau TTF on trouve des contacts plus courts que la somme des rayons de van der Waals S2...S4 de l'ordre de (3.453 Å). En d'autres termes, les deux noyaux TTFs au sein du dimère sont décalés. Chaque noyau TTF d'un dimère génère des contacts latéraux S3...S6 (3.655 Å) avec un autre noyau TTF voisin conduisant à la formation d'un arrangement bidimensionnel 2D de noyau tétrathiofulvalène dans le plan (110) (**Figure III.12**).

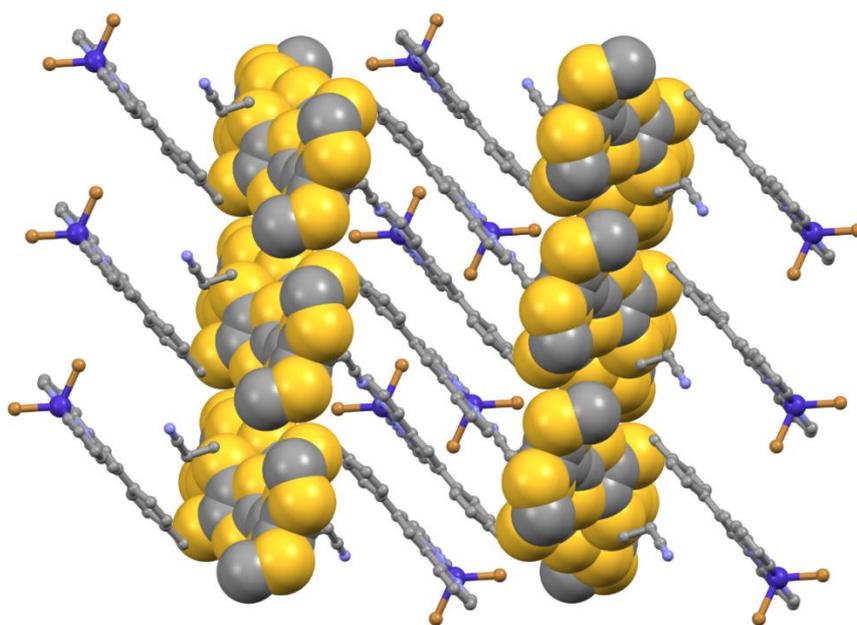


Figure III.12: Empilement cristallin de C5 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTF. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».

Le changement du L1 par L3, c'est-à-dire les deux groupements thiométhyle (SMe) ont été substitués par des groupements thiopropyle (SPro), ne change pas de manière significative la structure cristallographique de C6: [CoCl₂(L₂).(DMF).0.5(Et₂O)] par rapport à

C4 (*Tableaux AII.4 -Annexe II, Figure III.13*). Le Co(II) adopte une géométrie de coordination bipyramidale trigonale. Le TTF qui se trouve dans le plan ainsi que les groupements nitrile et le cycle phényle interagissent à travers leurs systèmes π .

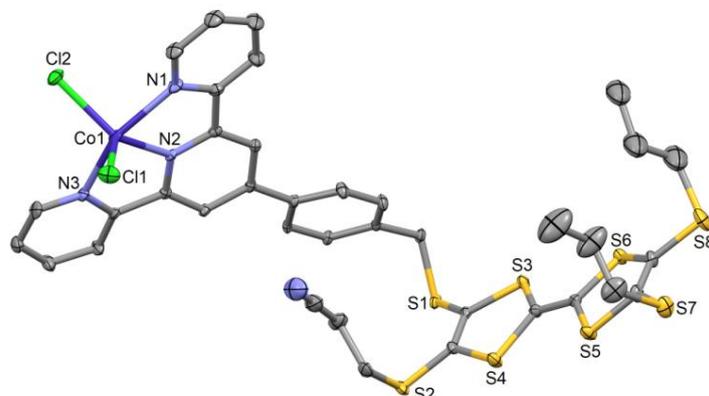


Figure III.13: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C6. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

L'empilement cristallin nous renseigne sur la formation d'un réseau monodimensionnel de dérivés TTFs empilés le long de l'axe c avec à des dimères à base de TTF «tête-à-queue» (contacts S4...S6, 3.742 Å) et des contacts latéraux S6...S6 (3.683 Å) (*Figure III.14*). Ces derniers ont été trouvés légèrement plus courts que ceux de C4. Les unités «CoCl₂ - terpyridine» sont empilées par les interactions π - π stacking entre des deux cycles pyridiniques.

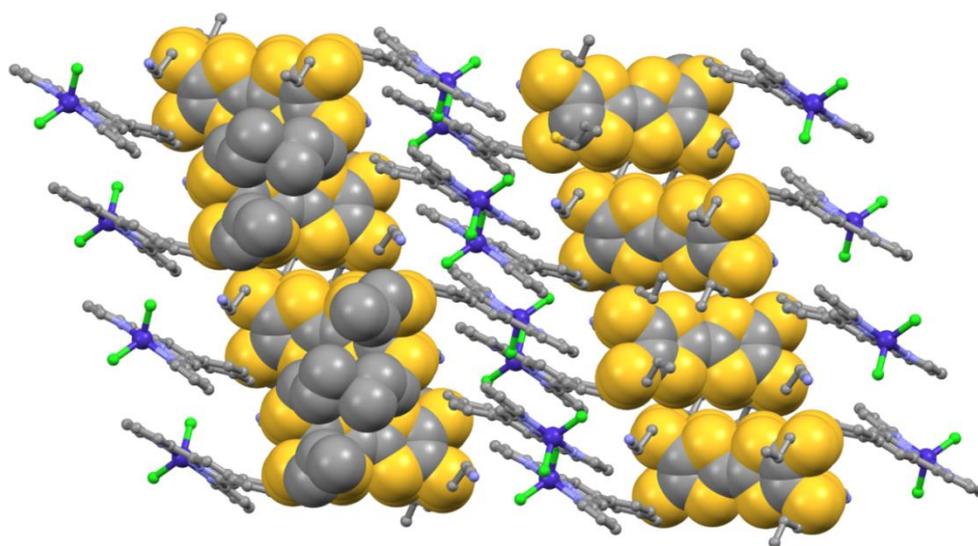


Figure III.14: Empilement cristallin de C6. Le fragment DMT-TTF est dessiné en représentation «spacefill» pour mettre en évidence les contacts 1D S...S. Les unités phényl terpyridine CoCl₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».

Le dérivé de bromure (C7) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique (**Tableau AII.5**). L'unité asymétrique est composée de deux complexes $[CoBr_2(L3)]$ et de deux molécules DMF de cristallisation (**Figure III.15**). Les centres métalliques Co1 et Co2 adoptent respectivement une géométrie de coordination de type bipyramidale trigonale et du type pyramidale carrée avec une base trigonale formée de deux anions bromures et d'un atome azote appartenant au groupement pyridinique central tandis que la base carrée est formée par les trois azotes appartenant au fragment terpyridine et un anion bromure.

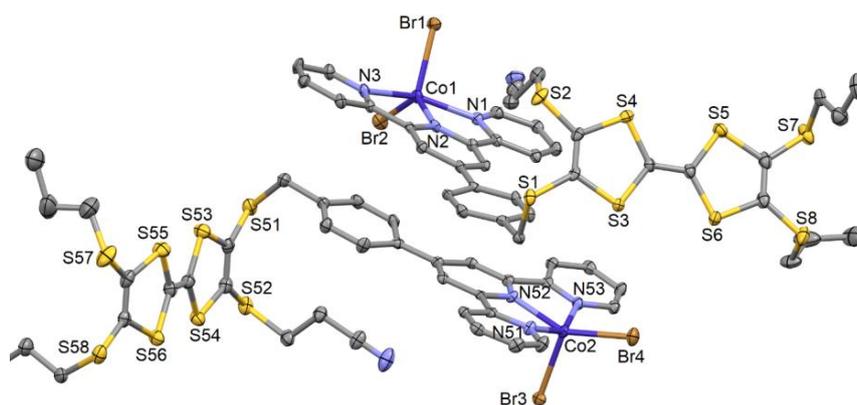


Figure III.15: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C7. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

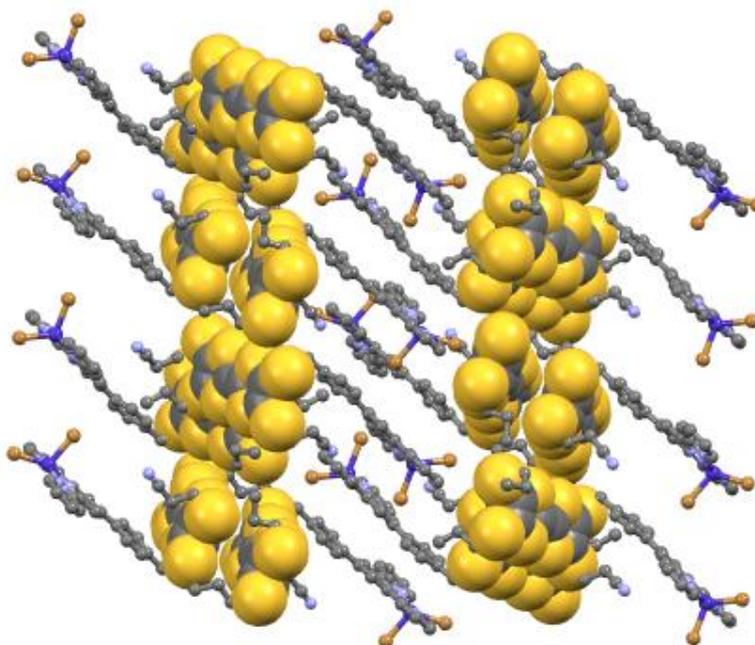


Figure III.16: Empilement cristallin de C7 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTF. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine $CoCl_2$ sont dessinées en représentation «balle et bâton».

Les distances Co1-Br (2.428 (13) Å) et Co2-Br (2.435 (12) Å) presque du même ordre de grandeur ainsi que les distances moyennes Co1-N (2.108 (6) Å) et Co2-N (2.112 (6) Å)). Les deux noyaux TTFs sont planaires et les longueurs de liaison C=C centrales (1.352(11) Å) sont en bon accord avec la forme neutre du ligand. [3] L'empilement cristallin est formé d'un réseau organique monodimensionnel 1D impliquant des dimères «tête-à-queue» de dérivés TTFs avec des contacts courts S4...S4 (3.616 Å). Tandis que d'autres contacts relativement plus courts que la somme des rayons de van der Waals S3...S58 (3.492 Å) ont été identifiés entre les dimères adjacents, cependant les entités CoBr₂ et terpyridine montrent un recouvrement π - π stacking significatif (*Figure III.16*).

I.2.3.2. Etude structurale du complexes C8-9

Ce complexe C8 cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/n (*Tableau AII.5*). L'unité asymétrique est constituée d'un complexe neutre de formule [CoCl₂(L2)]DMF. Le Co(II) adopte une géométrie de coordination bipyramidale trigonale. Les distances Co-N sont presque identiques et varient de 2.034 à 2.182 Å et les longueurs de liaison Co-Cl varient de 2.283 à 2.297 Å. Le noyau TTF montre une conformation de bateau tandis que le système aromatique phényl terpyridine dévie du plan et les longueurs de liaison C=C centrales (1.345(19) Å) sont en bon accord avec la forme neutre du ligand. [3]

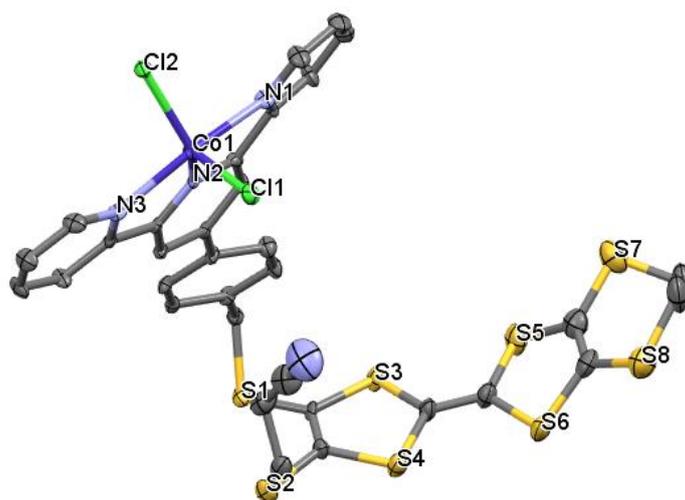


Figure III.17: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C8. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

L'empilement cristallin a montré la formation de dimères «tête-à-queue» avec des interactions S3...S4 de l'ordre de (3.623 Å). Ces derniers interagissent avec les dimères adjacents via les interactions S3...S5 latérales de l'ordre de (3.904 Å) (**Figure III.18**).

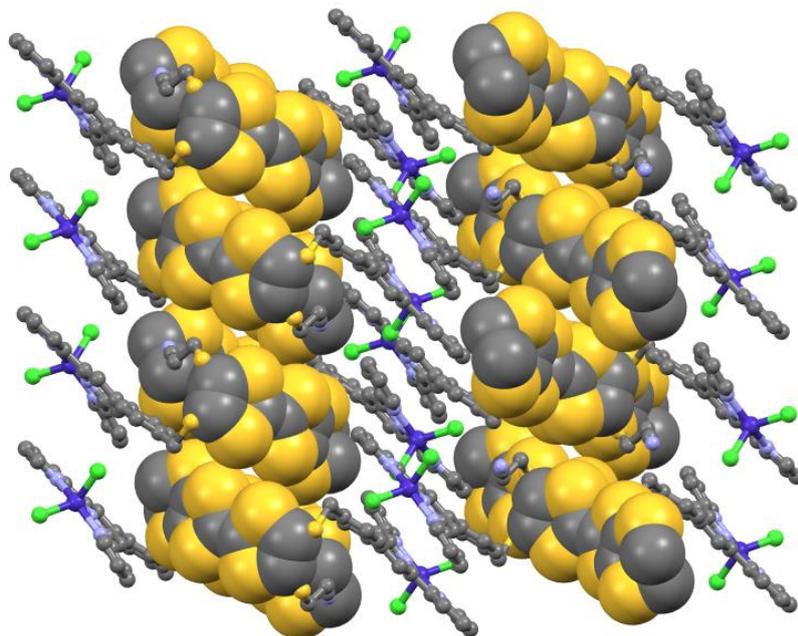


Figure III.18: Empilement cristallin de C8 mettant en évidence la formation de tétramères de dérivés de TTF. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl₂ sont dessinées en représentation «balle et bâton».

La substitution du contre ion chlorure par le bromure modifie significativement la structure cristallographique de C9 par rapport aux autres complexes (C4 à C8) (**Tableau AII.5- Annexe II, Figure III.19**). Ce complexe [CoBr₂(L2)](DMF)₂ (C9) cristallise dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace P2₁/n.

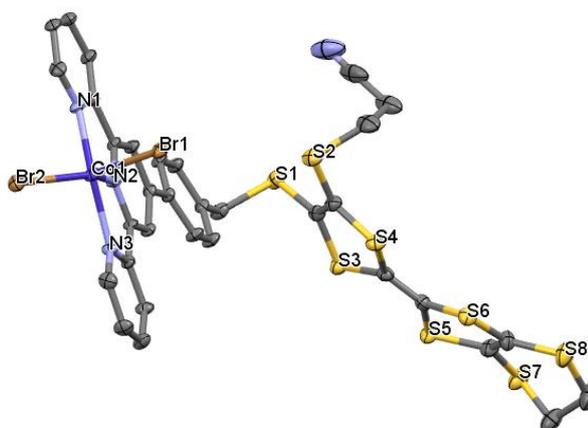


Figure III.19: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C9. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

L'unité asymétrique se compose d'un complexe neutre de formule $[\text{CoBr}_2(\text{L}2)]$ et de molécule de solvant (DMF) de cristallisation. Les distances Co-N sont similaires et varient de 2.027 à 2.140 Å tandis que les longueurs de liaison Co-Br varient de 2.418 à 2.429 Å. L'empilement cristallin a montré la formation de dimères de TTF via les plus courts contacts latéraux S2...S7 (3.673 Å), S7...S8 (3.881 Å) (**Figure III.20**).

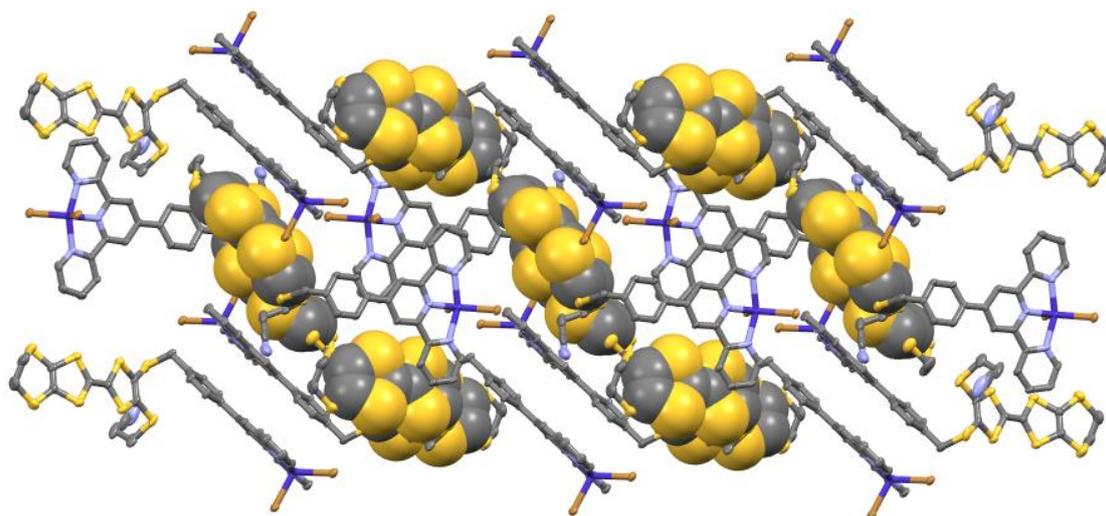


Figure III.20: Empilement cristallin de C9. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr_2 sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».

I.2.3.3. Etude de la structure cristalline des complexes C10-11

L'utilisation de ligand TTF fonctionnalisé par tri thiométhyle et phényl terpyridine a conduit à des modifications au niveau d'empilement cristallin des C10-11 par rapport à celle des complexes C4-9. Le complexe $[\text{CoCl}_2(\text{L}4)](\text{DMF})$ (C10) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ (**Tableau AII.6**). L'unité asymétrique est constituée d'un complexe neutre de formule $[\text{CoCl}_2(\text{L}4)]$ et de deux molécules de solvation (DMF). Le Co(II) adopte une géométrie de coordination bipyramidale trigonale. Le noyau TTF maintenant adopte une conformation bateau. Le Co(II) est entouré de trois atomes d'azote provenant du ligand L4 tandis que la sphère de coordination est complétée par deux ions chlorure. Les distances Co-N varient de 2.040 à 2.159 Å tandis que les longueurs de liaison Co-Cl varient de 2.285 à 2.296 Å. (**Figure III.21**)

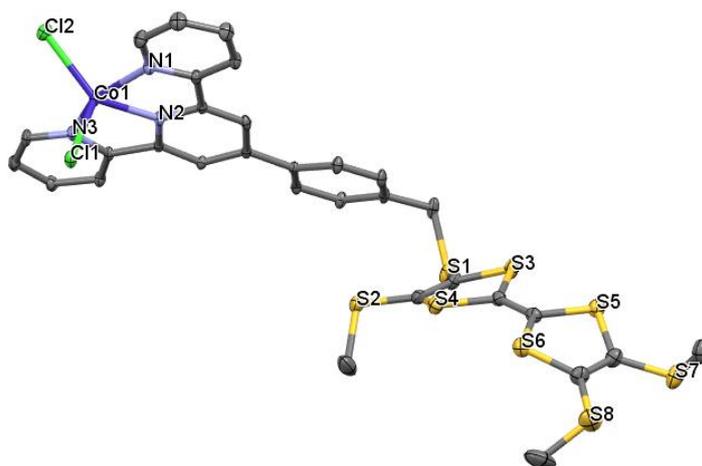


Figure III.21: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C10. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

Dans cette structure la principale modification se situe au niveau de l'empilement cristallin et concerne la formation de tétramères de dérivés du TTFs qui se forment au moyen des contacts latéraux S7...S7 (3.883 Å) et S5...S7 (4.081 Å) au lieu de la formation de dimères comme observé dans les complexes C4-9. Il est à noter que les distance intermoléculaire de Co1-Co1 la plus courte est de l'ordre 7.44 Å. (**Figure III.22**)

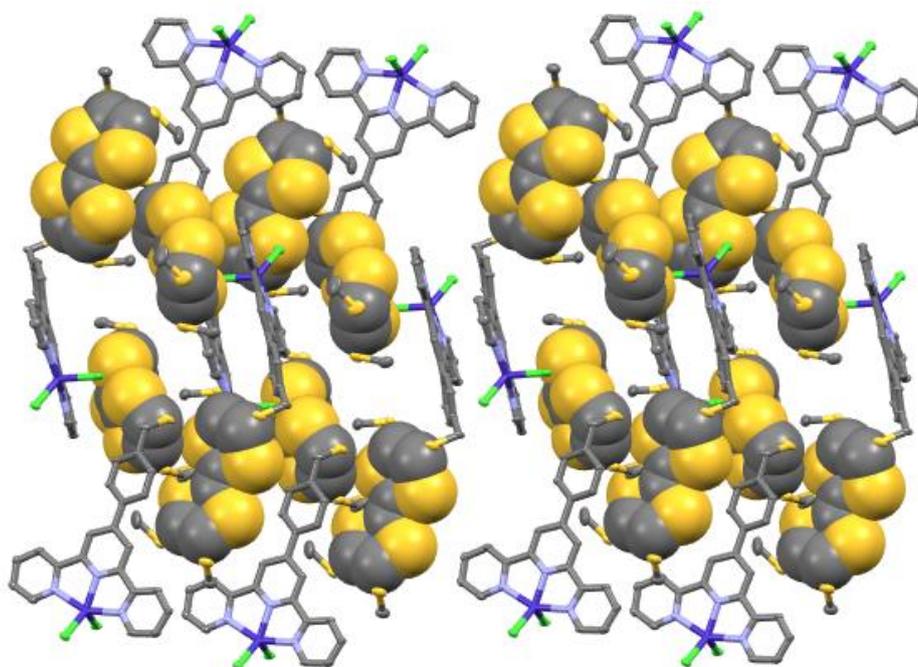


Figure III.22: Empilement cristallin de C10. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».

La substitution de l'ion chlorure par l'ion bromure avait pour effet de modifier la structure cristallographique de C11 par rapport à celle des complexes C1-10. Ce complexe $[\text{CoBr}_2(\text{L4})](\text{DMF})$ (C11) cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1 (**Tableau AII.6**). L'unité asymétrique est formée de trois molécules neutres de formule $[\text{CoBr}_2(\text{L4})]$ (**Figure III.23**). Les distances cobalt-azote (Co-N) varient de 2.035 à 2.140 Å pour Co1-N et Co2-N; tandis que pour Co3-N varient de 2.047 à 2.150 Å. Les longueurs de liaison Co1-Br varient de 2.415 et 2.433 Å; de 2.410 et 2.441 Å pour Co2-Br et de 2.412 et 2.426 Å pour Co3-Br.

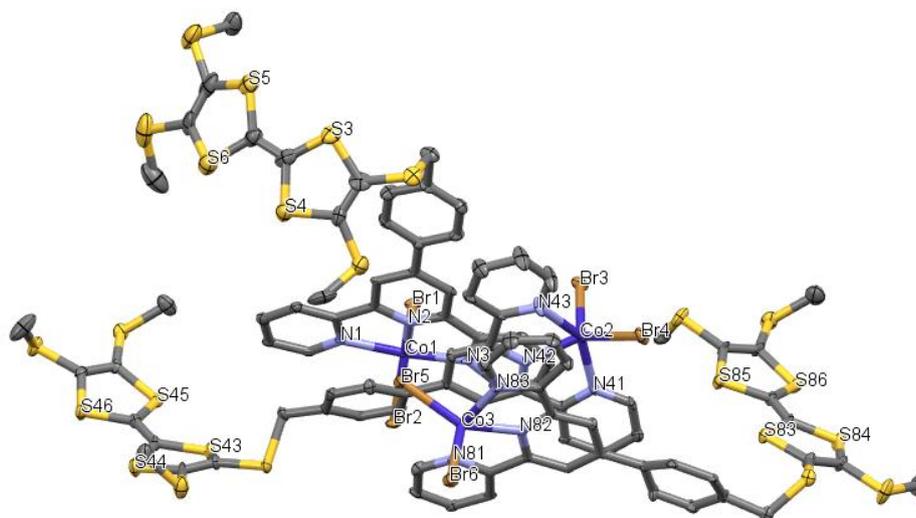


Figure III.23: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C11. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

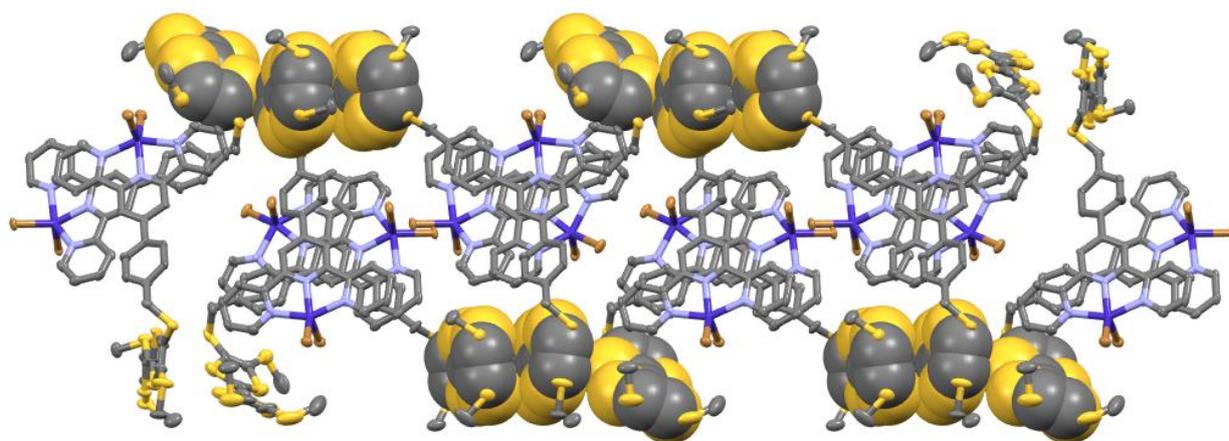


Figure III.24: Empilement cristallin de C11. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phénylterpyridine CoBr_2 sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».

L'empilement cristallin montre la formation de trimères par le biais des contacts S46...S86 (3.514) qui interagissent à leur tour avec les trimères voisins via les plus courts contacts latéraux S88...S88 avec un ordre de grandeur de 3.332Å (**Figure III.24**). Dans ce cas deux noyaux TTFs adoptent une conformation bateau et un noyau TTF est planaire. L'empilement cristallin a mis en évidence la formation d'un réseau bidimensionnel de dérivés TTFs empilés via le long des axes a et b. Les trois unités phényl terpyridine CoBr₂ sont se recouvrent via des interactions π - π stacking significatif avec la plus courte distance entre les centres métalliques Co2-Co3 est égale à 5.66 Å.

I.2.3.4. Etude de la structure cristalline des complexes C12-13

D'après les données cristallographiques le complexe [CoCl₂(L5)].2(DMF) (C12) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/n (**Tableaux AII.6 – Annexe II, Figure III.25**). L'unité asymétrique se compose d'un complexe neutre de formule [CoCl₂(L5)] et deux molécules de solvant (DMF) de cristallisation.

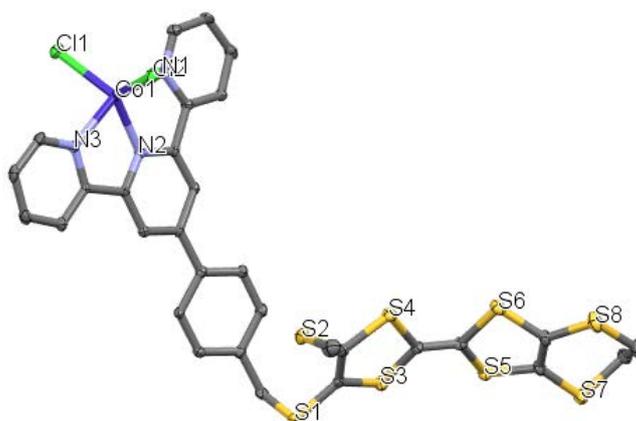


Figure III.25: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C12. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

L'ion Co(II) se trouve entouré de trois atomes d'azote provenant du ligand L4 et la sphère de coordination est complétée par deux ions chlorure. Les distances cobalt-Azote (Co-N) sont similaires par rapport à celle du complexe C10 et varient de 2.033 à 2.158 Å. Les longueurs de de liaison cobalt-chlore (Co-Cl) varient de 2.283 et 2.292 Å.

L'empilement cristallin montre la formation de dimères au moyen les contacts S...S via les plus courts contacts latéraux S2...S7 (3.450 Å) (**Figure III.26**).

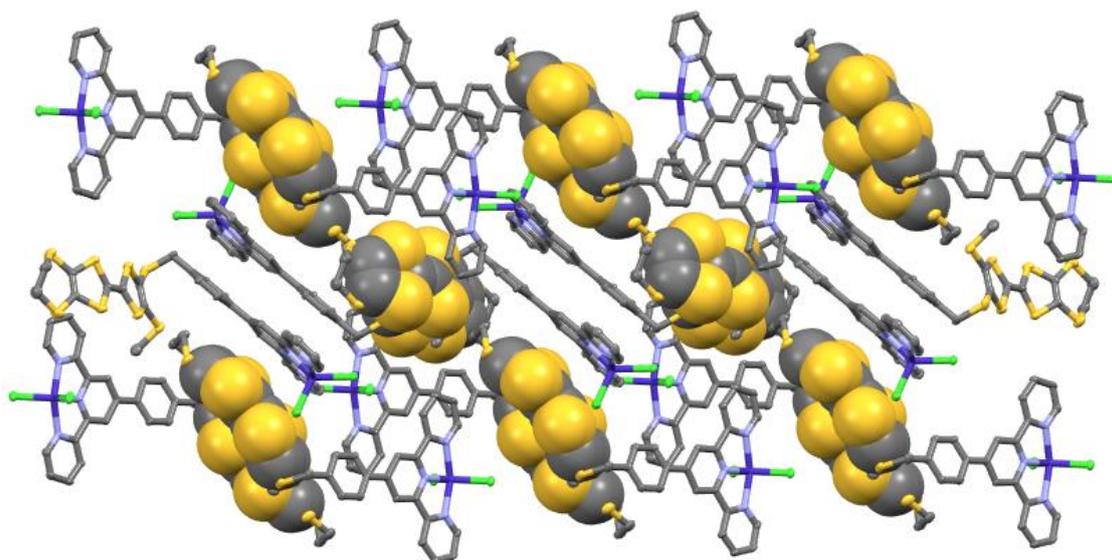


Figure III.26: Empilement cristallin de C12. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl_2 sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».

La substitution de l'ion chlorure par l'ion bromure ne change pas la structure cristallographique de C13 par rapport à celle de C12 (**Figurex III.27 et III.28**). Ce complexe de formule $[\text{CoBr}_2(\text{L5})].2(\text{DMF})$ (C13) cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$ (**Tableau AII.7 -Annexe II**). L'unité asymétrique contient un complexe neutre de formule $[\text{CoBr}_2(\text{L5})]$ et deux molécules de solvant (DMF), le TTF adopte une conformation bateau. (**Figure III.27**)

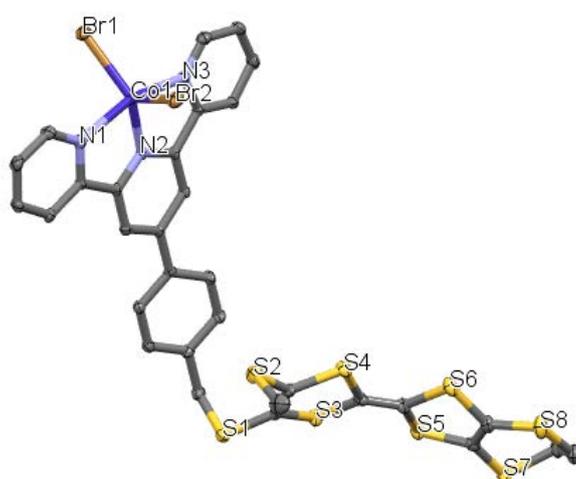


Figure III.27: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C13. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

Le Co(II) de C13 adopte une géométrie de coordination bipyramidale trigonale. Les distances cobalt-azote (Co-N) sont similaires à celles observées pour C12 avec des valeurs allant de 2.030 à 2.156 Å ; tandis que les longueurs de liaison cobalt-brome (Co-Br) varient de 2.418 à 2.429 Å. L'agencement cristallin a révélé la formation de dimères à travers les contacts latéraux plus courts que la somme des rayons de van der Waals S2...S7 d'un ordre de grandeur de (3.509Å) (*Figure III.28*).

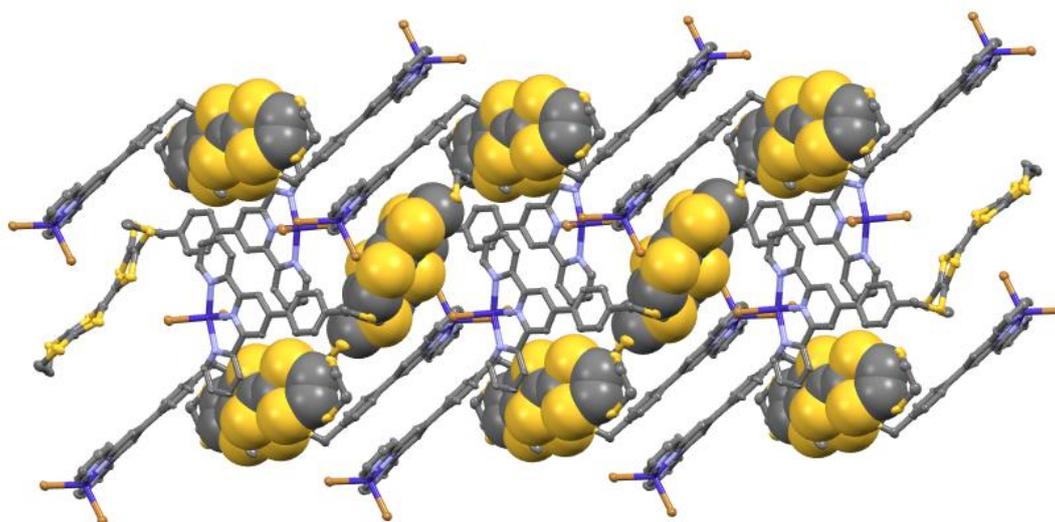


Figure III.28: Empilement cristallin de C13. Les dérivés de TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoBr₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».

I.2.3.5. Etude structurale du complexe C14

Ce complexe de formule [CoCl₂(L9)].(DMF) (C14) cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1 (*Tableau AII.7*). L'unité asymétrique est constituée d'un complexe neutre de formule [CoCl₂(L9)] et une molécule de solvatisation (DMF) (*Figure III.29*).

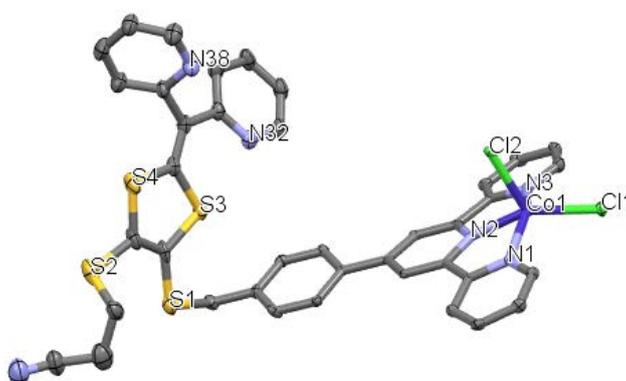


Figure III.29: Vue en perspective de l'unité asymétrique pour C14. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30%.

Le cation métallique Co(II) est entouré de trois atomes d'azote provenant du ligand L9 tandis que la sphère de coordination est complétée par deux ions chlorure. Les distances Co-N varient de 2.050 à 2.137 Å, tandis que les longueurs de liaison Co-Cl varient de 2.293 à 2.343 Å. L'empilement cristallin montre la formation de dimères «tête-à-queue» à travers les interactions intramoléculaire et intermoléculaire N...S ($d(S3...N32)=2.742 \text{ \AA}$); ($d(S2...N26)=2.50 \text{ \AA}$); et des interactions N...N ($d(N26...N26)= 2.508 \text{ \AA}$), la figure suivante montre ces interactions.

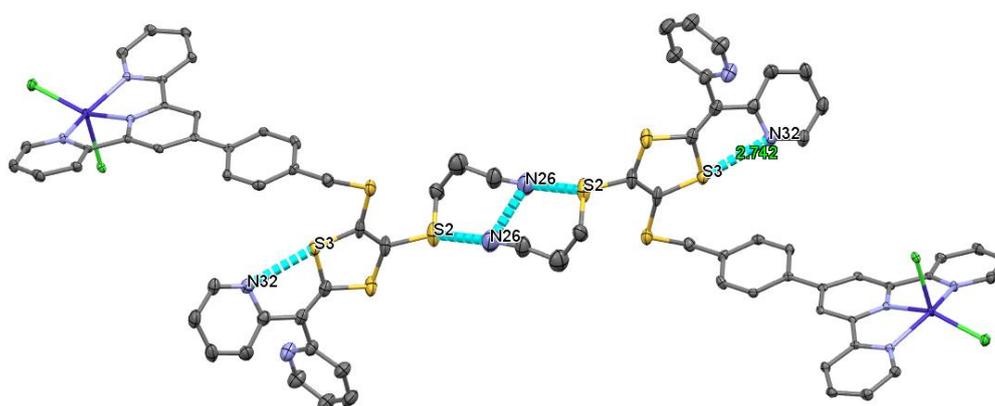


Figure III.30: Les interactions intra et intermoléculaire (en pointillés bleu) pour C14.

La figure suivante montre la formation de dimères via les interactions inter et intramoléculaire et les unités phényl terpyridine CoCl₂ se recouvrent via des interactions π - π stacking.

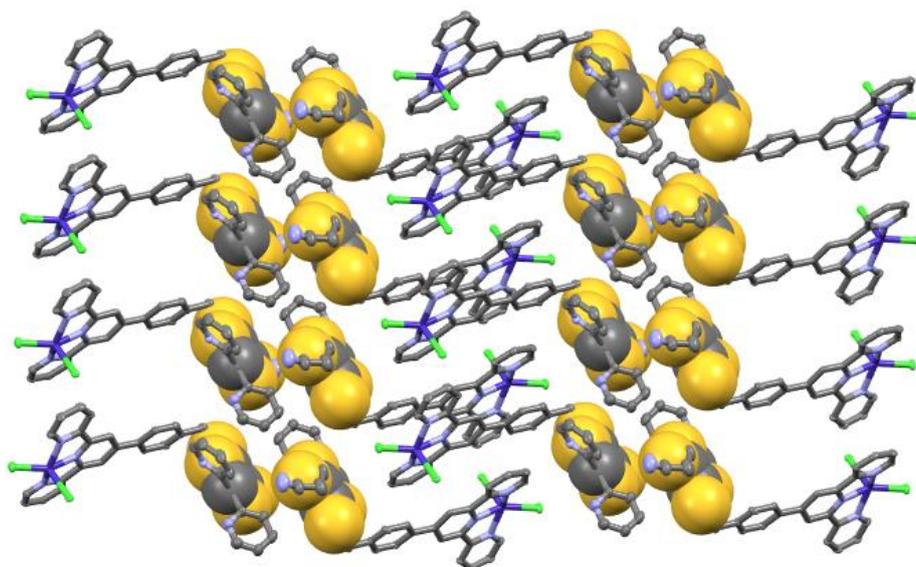


Figure III.31: Empilement cristallin de C14. Les dérivés de demi-TTFs sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités phényl terpyridine CoCl₂ sont dessinées en représentation «Ellipsoïde».

II. Etude électrochimique des nouveaux complexes

Afin de contrôler les propriétés électrochimiques des complexes isolés, des études par voltammétrie cyclique ont été effectuées avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le DMF et en présence du sel de fond : hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF_6) (10^{-1}M) comme électrolyte support. La vitesse de balayage est égale à 100 mV/S et la solution est désaérée par barbotage préalable d'argon.

L'étude du comportement électrochimique des complexes préparés selon les mêmes conditions a permis d'enregistrer des voltammogrammes présentant 2 à 3 vagues à 1 électron chacune (*Figure III.32*), malheureusement nous n'avons pas pu caractériser la majorité des complexes en raison de leurs insolubilité dans les solvants usuels. Les voltammogrammes des TTFs cibles sont représentés sur la figure ci-dessous.

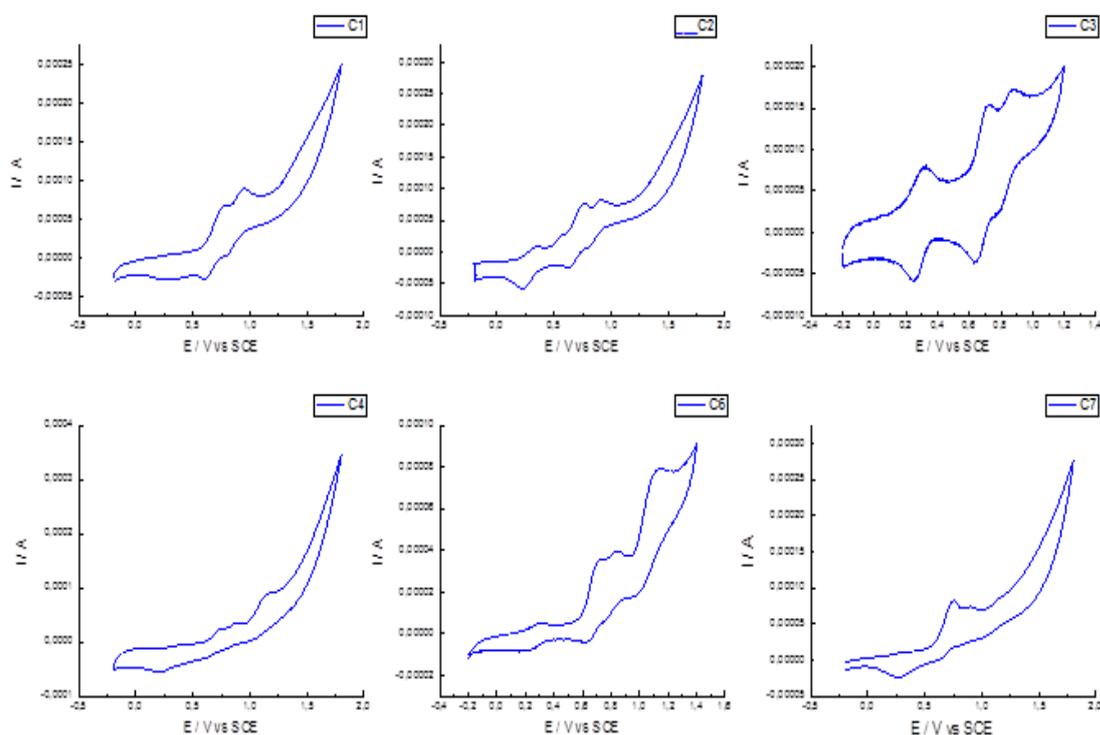


Figure III.32 : Les voltammogrammes des complexes C1-4 et C6-7 dans DMF ($C = 10^{-3}\text{M}$, DMF, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).

Le complexe C1 présente deux vagues d'oxydation à 0.78 V et 0.95 V , attribuées à l'entité TTF, alors qu'aucun comportement redox n'est observé pour le centre Ni(II) . Concernant leurs analogues de Co(II) , les deux oxydations monoélectroniques centrées sur le

cœur TTF sont observées à 0.76 V et 0.92 V pour C2 et 0.72 V et 0.88 V pour C3 tandis que l'oxydation monoélectronique réversible supplémentaire repérée à 0.33 V est assignée à l'oxydation de l'ion Co(II) en Co(III). [4] (**Tableau III.3**)

A noter que dans le cas des complexes C4, C6 et C7, on observe des vagues d'oxydation dues à l'unité TTF, mais l'oxydation du Co(II) en Co(III) est décalée vers des potentiels plus élevés soit ($E^{\text{ox}}_{1/2} = 1.11$ V) pour les complexes à base de CoCl_2 (complexes C4 et C6) et ($E^{\text{ox}}_{1/2} = 0.76$ V) pour le matériau issu du sel de bromure CoBr_2 (complexe C7). Enfin la réversibilité des potentiels d'oxydation est conservée pour tous les complexes, les légers décalages anodiques, intervenant lors de l'oxydation centrée au TTF dans les complexes, pourraient être attribués à l'effet du solvant (CH_2Cl_2 pour les ligands libres, DMF pour les complexes).

Les valeurs des potentiels d'oxydation E^1_{ox} , E^2_{ox} , E^3_{ox} , obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.3 : Potentiels d'oxydation (V vs ECS, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0.1 M dans DMF à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) des complexes C1-4 et C6-7.

	$E^1_{1/2} / V$		$E^2_{1/2} / V$		$E^3_{1/2} / V$		$E^4_{1/2} / V$	
	$\text{ox}E^1_{1/2}$	$\text{red}E^1_{1/2}$	$\text{ox}E^2_{1/2}$	$\text{red}E^2_{1/2}$	$\text{ox}E^3_{1/2}$	$\text{red}E^3_{1/2}$	$\text{ox}E^4_{1/2}$	$\text{red}E^4_{1/2}$
C1	/	/	0.78	0.60	0.95	0.78	/	/
C2	0.34	0.23	0.76	0.62	0.92	0.79	/	/
C3	0.33	0.25	0.72	0.64	0.88	0.77	/	/
C4	/	/	0.75	0.62	0.90	0.77	1.11	0.96
C6	/	/	0.73	0.63	0.84	0.75	1.14	0.98
C7	/	/	0.76	0.63	0.92	0.78	0.76	0.63

III. Propriétés magnétiques des complexes C1-7

Les mesures de susceptibilité magnétique en courant continu ont été effectuées sur un échantillon polycristallin immobilisé solide avec un magnétomètre Quantum Design MPMS-XL (SQUID) entre 2 et 300 K dans un champ magnétique appliqué de 0.02 T pour des températures de 2-20 K, 0.2 T pour une température de 20-80 K et 1T pour des températures

⁴ T. Ayers, S. Scott, J. Goins, N. Caylor, D. Hathcock, S.J. Slattery, D.L. Jameson, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 307, 7-12.

de 80 à 300 K. deux séries de mesures ont été menées : en appliquant un champ magnétique extérieur statique (mesure dc), et en présence d'un champ magnétique alternatif (mesure ac). L'utilisation de mesure ac permet de savoir si le complexe étudié possède un caractère de molécule aimant.

Les graphiques $\chi_M T$ vs T pour les complexes C1-3 sont représentés respectivement par les figures III.33- III.36. (χ_M est la susceptibilité magnétique molaire et T la température est exprimée en Kelvin).

III.1. Mesures magnétiques statiques en courant continu de C1-3

La mesures magnétiques en courant continu de C1-3 montre que le complexe C1 affiche une valeur à température ambiante de $1.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ en accord avec le centre Ni(II) avec $S = 1$ et $g = 2.13$. En abaissant la température, la valeur $\chi_M T$ reste constante jusqu'à 15 K puis diminue à $0.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K du fait de l'anisotropie magnétique de l'ion Ni(II) et/ou de l'interaction intermoléculaire de nature antiferromagnétique (**Figure III.33**). Les deux dérivés de Co(II) ont présenté une transition de spin très graduelle avec des produits $\chi_M T$ égaux à $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à très basse température en accord avec le centre de Co(II) bas spin ($S = 1/2$ et g proche de 2) [5] alors que la valeur $\chi_M T$ atteint $1.30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (pour C2) et $1.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (pour C3) à 400 K. (**Figure III.33**)

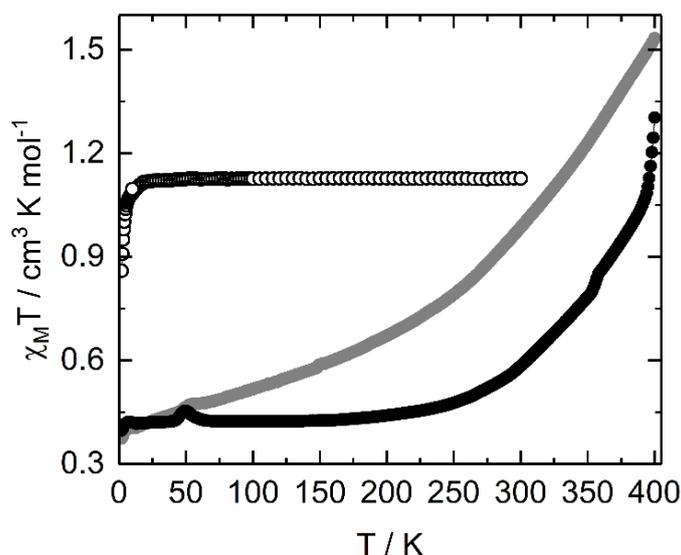


Figure III.33: Diagrammes de susceptibilité magnétique CC en fonction de la température pour C1 (cercles noirs ouverts), C2 (cercles noirs complets) et C3 (cercles gris complets).

⁵ C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 203.

La transition de spin thermique est incomplète car la valeur $\chi_{\text{M}}T$ attendue pour les composés $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ haut spin est proche de $2.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ [5-6], donc les composés C2 et C3 sont dans leur état haut spin respectivement 45% et 55% à 400 K. On pourrait en déduire que la nature du contre-ion a une influence sur la forme de la transition de spin thermique. En effet, le dérivé de nitrate (composé C2) présente une transition moins graduelle avec un état bas spin parfaitement identifié sur la plage de température 2-200 K tandis que le dérivé de tétrafluoroborate (composé C3) n'atteint son état bas spin qu'à des températures cryogéniques. (**Figure III.33**)

Les courbes de magnétisation pour les trois complexes à 2 K dans la plage de champ de 0 à 50 kOe sont représentées sur la figure III.34. Les valeurs à 50 kOe sont proches des valeurs de saturation attendues pour Ni(II) ($S = 1$) et un état de spin pour le Co(II) ($S = 1/2$).

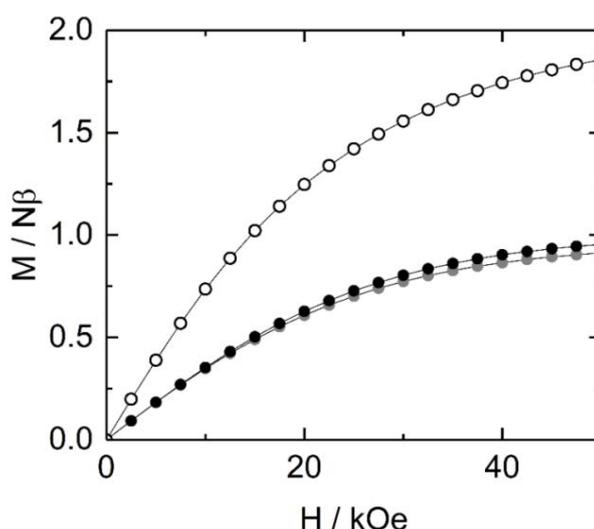


Figure III.34: Dépendance champ de l'aimantation à 2 K pour C1 (cercles blancs), C2 (cercles noirs) et C3 (cercles gris).

III.2. Mesures magnétiques statiques en courant continu de C4-7

Les valeurs de $\chi_{\text{M}}T$ pour C4-7 à température ambiante sont égales à 2.73, 2.71, 2.79 et $2.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**Figure III.35**) respectivement en accord avec la valeur observée expérimentalement pour Co(II) dans un environnement pentacoordonné [7] et plus que prévu pour le système $S = 3/2$ spin seul ($1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Lorsque la température diminue, les

⁶ a) C. Enachescu, I. Krivokapic, M. Zerara, J.A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chem. Acta* **2007**, 360, 3945-3950; b) I. Krivokapic, M. Zerara, M.L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 364-378.

⁷ C. Harris, T. Lockyer, R. Martin, H. Patil, E. Sinn, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 2105-2116.

courbes $\chi_M T$ vs T mettent en évidence une décroissance monotone due au dépeuplement des sous-niveaux $S = 3/2$ pour atteindre les valeurs 1.80, 1.68, 1.97 et 1.54 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ pour C4-7 respectivement à 2 K.

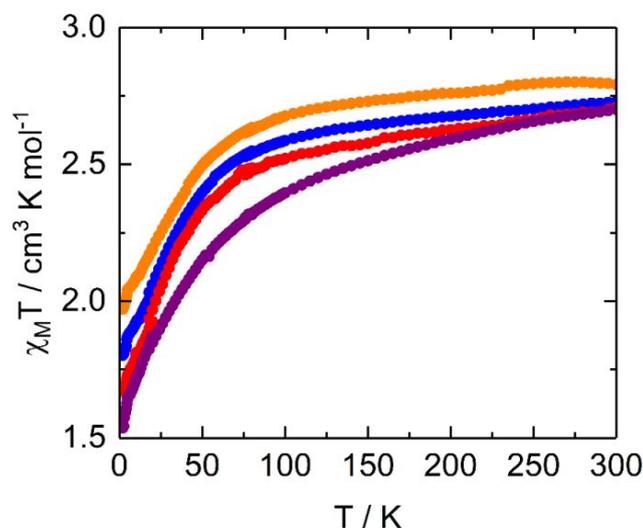


Figure III.35: La dépendance thermique $\chi_M T$ du produit entre 2 et 300 K pour C4 (points bleus), C5 (points rouges), C6 (points oranges) et C7 (points violets).

Les courbes de magnétisation pour les quatre complexes à 2 K dans la plage de champ de 0 à 50 kOe sont représentées sur la figure III.36. Aucune de ces courbes ne sature jusqu'à 50 kOe et l'augmentation presque linéaire aux champs élevés pourrait indiquer la présence d'états de basse énergie.

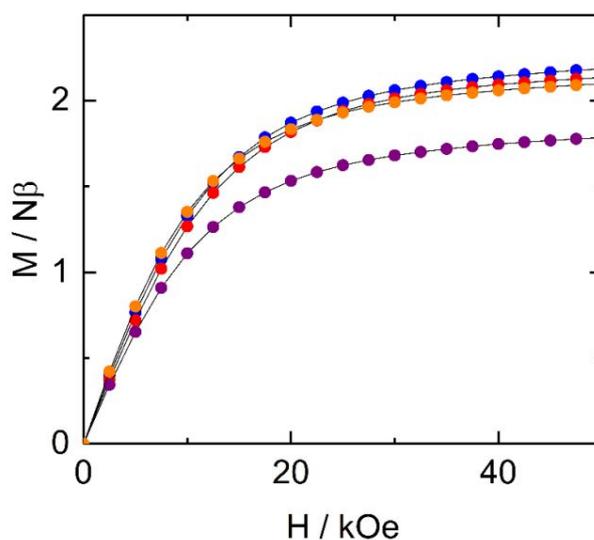


Figure III.36: Dépendance de champ de l'aimantation à 2 K pour C4 (points bleus), C5 (points rouges), C6 (points oranges) et C7 (points violets).

III.3. Mesures magnétiques dynamiques à courant alternatif de C4-7

Les mesures de susceptibilité sous champ magnétique oscillant permettent de déterminer le temps de relaxation d'un échantillon en faisant varier la fréquence d'oscillation du champ magnétique pour différentes températures et champs magnétiques. Il est possible d'obtenir deux jeux de données la susceptibilité en phase χ_M' et la susceptibilité hors phase χ_M'' . La dépendance en fréquences ou en température de ces deux jeux de données à différentes fréquences et à température et champ magnétique constant est caractéristique d'une molécule aimant.

Les mesures de susceptibilité magnétique en courant alternatif ont été effectuées sur un magnétomètre PPMS Quantum Design sur la gamme de fréquences 50-10000 Hz. Aucun des complexes C1-3 ne présente de contribution χ_M'' sous champ magnétique appliqué dans la gamme de fréquences 1-10000 Hz en accord avec des ions octaédriques Ni(II) et Co(II) à bas spin.

Comme pour les systèmes précédents, les complexes C4-7 ne présentaient aucune relaxation magnétique lente de leur aimantation en champ magnétique appliqué nul. Cependant, une relaxation magnétique lente est induite par l'application d'un champ externe dans la gamme de fréquences 1-10000 Hz. (*Figures III.37 et III.38*)

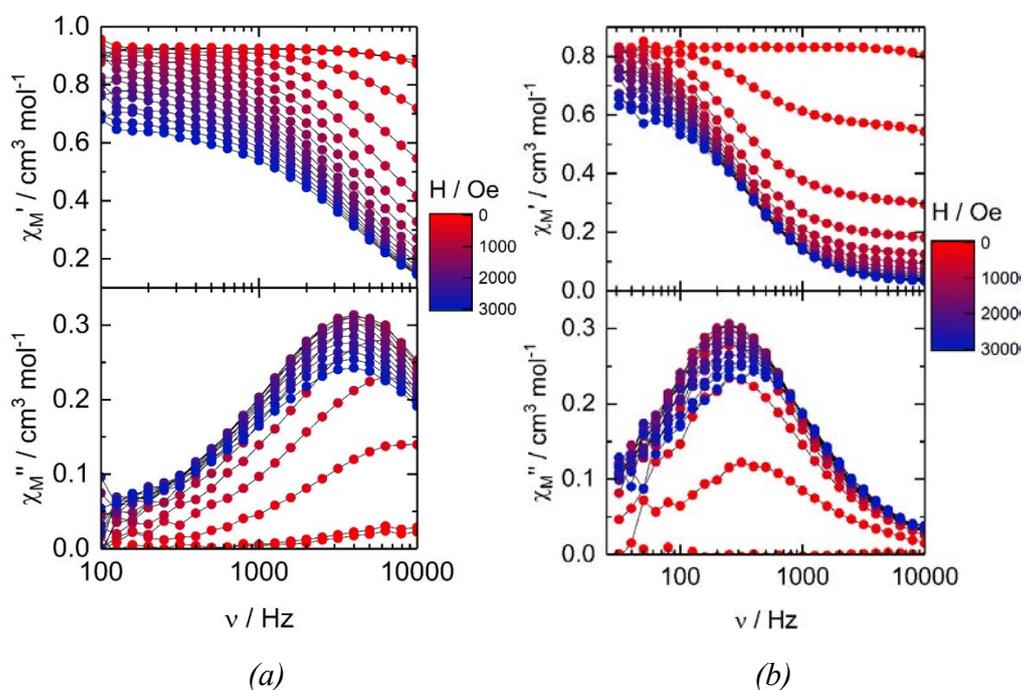


Figure III.37 : Dépendance de champ de l'aimantation à 2 K en phases (en haut) et hors phases (en bas) de la susceptibilité magnétique alternative; (a) pour C4 à 2 K sous un champ magnétique continu de 0 à 3000 Oe; (b) pour C5 à 2 K sous un champ magnétique continu de 0 à 3000 Oe

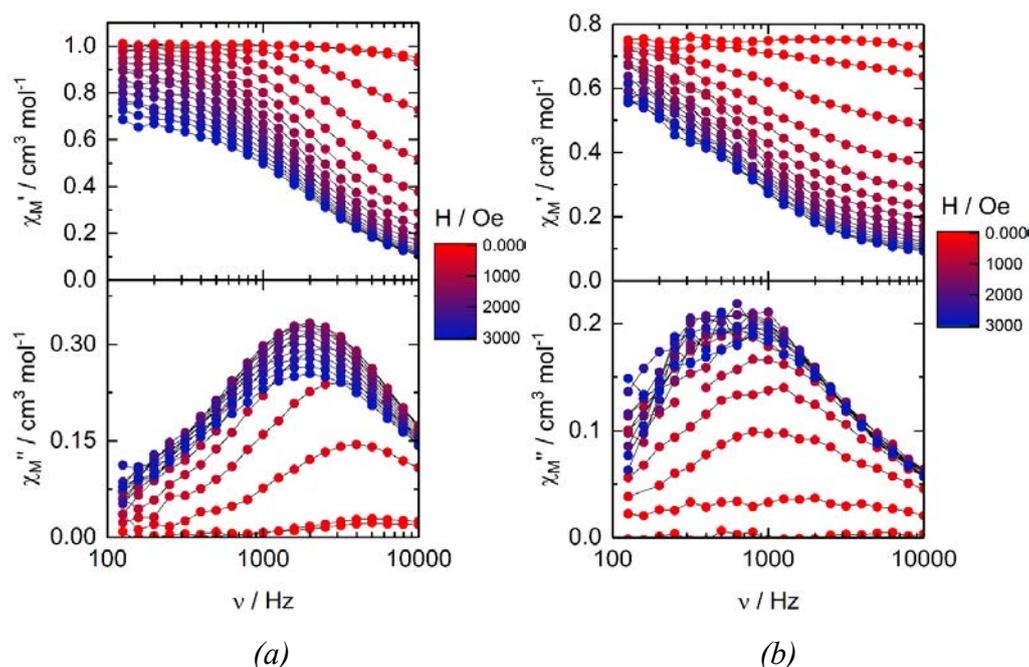


Figure III.38 : En phase (en haut) et hors phase des composants (en bas) de la susceptibilité magnétique à courant alternatif; (a) pour C6 à 2 K sous un champ magnétique DC 0-3000 Oe; (b) pour C7 à 2 K sous un champ magnétique continu de 0 à 3000 Oe.

Pour les quatre complexes C4-7, l'intensité du signal hors phase de la susceptibilité magnétique croît avec le champ magnétique. Les valeurs optimales du champ magnétique ont été sélectionnées comme étant les maxima des courbes τ vs H (**Figure III.39, Tableaux AII.4-AII.18 – Annexe II**).

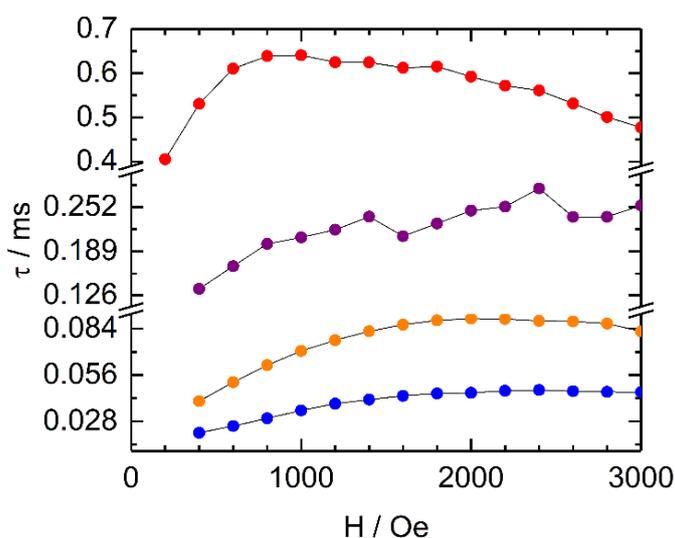


Figure III.39: Dépendance au champ du temps de relaxation à 2 K pour C4 (taches bleues), C5 (taches rouges), C6 (taches orange) et C7 (taches violettes).

L'analyse quantitative peut être effectuée au champ optimal de 1700 Oe (pour C4), 1000 Oe (pour C5), 2000 Oe (pour C6) et 2200 Oe (pour C7) en faisant varier la température. (Figures III.40-III.41)

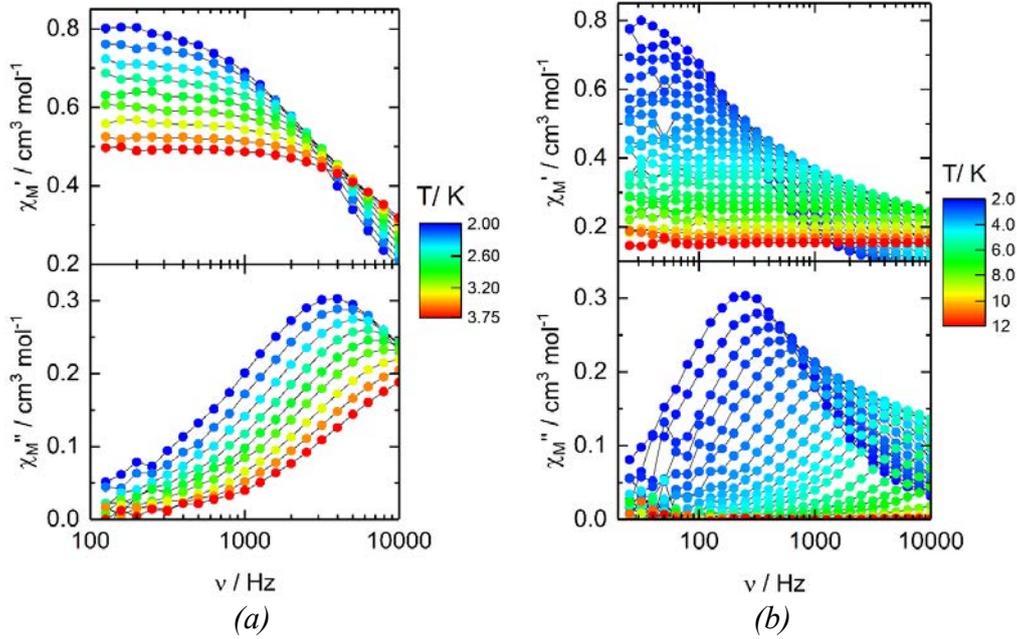


Figure III.40: Dépendance en fréquence de la composante en phase (haut) et hors phase (bas) de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique appliqué (a) de 1700 Oe entre 2 et 3.75 K pour C4. (b) de 1000 Oe entre 2 et 12 K pour C5.

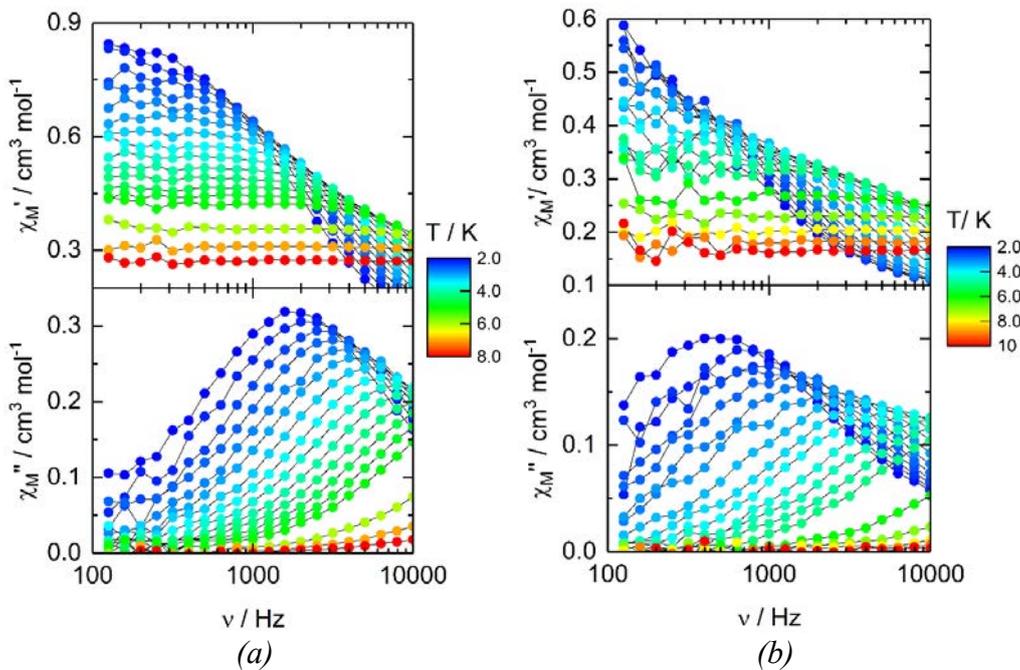


Figure III.41: Dépendance en fréquence de la composante en phase (haut) et hors phase (bas) de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique appliqué (a) de 2000 Oe entre 2 et 8 K pour C6. (b) de 2200 Oe entre 2 et 10 K pour C7.

III.4. Diagrammes de Cole-Cole de C4-7

La fraction de relaxation magnétique lente a été déterminée à partir des graphiques de Cole-Cole et égale à plus de 90% de la susceptibilité magnétique pour les composés C4-7, signe de composés aimants. (*Figures III.42 et III.43*)

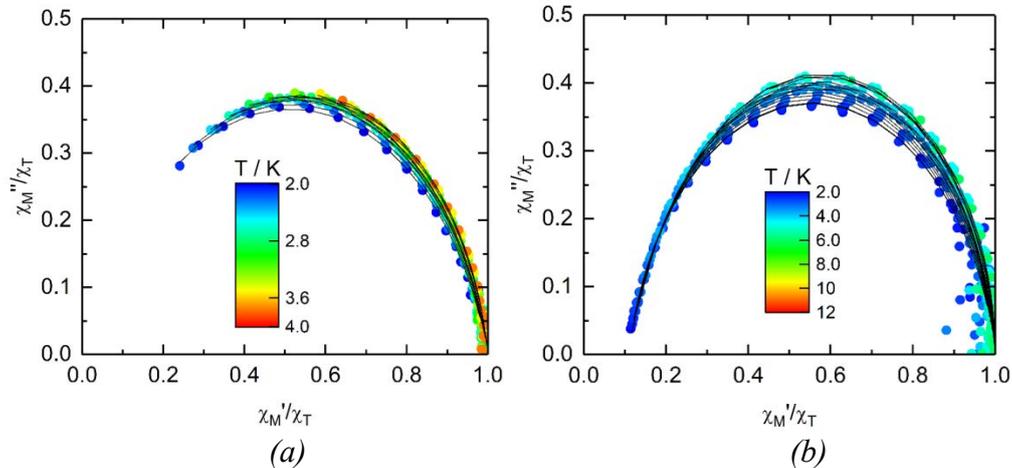


Figure III.42: Tracé de Cole-Cole ; (a) pour C4 à plusieurs températures entre 2 et 4 K sous un champ magnétique appliqué de 1700 Oe. (b) C5 à plusieurs températures comprises entre 2 et 12 K sous un champ magnétique appliqué de 1000 Oe. Les lignes noires sont les courbes les mieux ajustées.

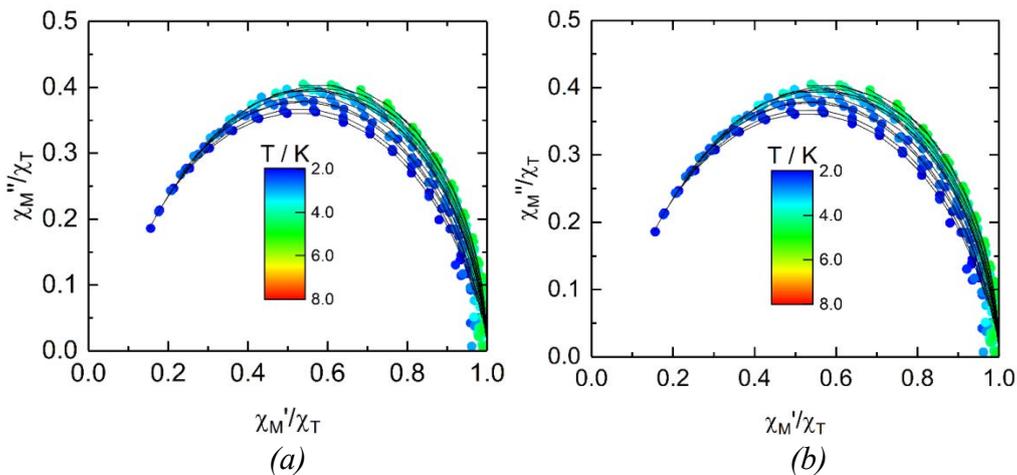


Figure III.43: Tracé de Cole-Cole (a) pour C6 à plusieurs températures entre 2 et 8 K sous un champ magnétique appliqué de 2000 Oe. (b) pour C7 à plusieurs températures comprises entre 2 et 8 K sous un champ magnétique appliqué de 2200 Oe. Les lignes noires sont les courbes les mieux ajustées.

III.5. Analyse par modèle Debye étendu

Le modèle de Debye étendu a été appliqué pour ajuster simultanément les variations expérimentales de données χ_M' et χ_M'' avec la fréquence du champ oscillant ($\omega = 2\pi\nu$) (*Figures III.44 et III.45*), (*Tableaux AII.19-AII.22 - Annexe II*) par les deux équations suivantes:

$$\chi_M' = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}}$$

$$\chi_M'' = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}}$$

Il est ainsi possible d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'échantillon, à une température et un champ magnétique donné. Ces paramètres sont : χ_T la susceptibilité isotherme, χ_S la susceptibilité adiabatique, τ le temps de relaxation et α un paramètre empirique qui décrit la distribution du temps de relaxation, pour une SMM avec un seul temps de relaxation α est proche de zéro. Typiquement, seules les températures pour lesquelles un maximum sur les courbes χ'' vs ν , ont été considérées. Les paramètres les mieux ajustés τ , α , χ_T , χ_S sont répertoriés dans l'annexe II (**Tableaux AII.15-AII.22**) avec le coefficient de détermination R^2 .

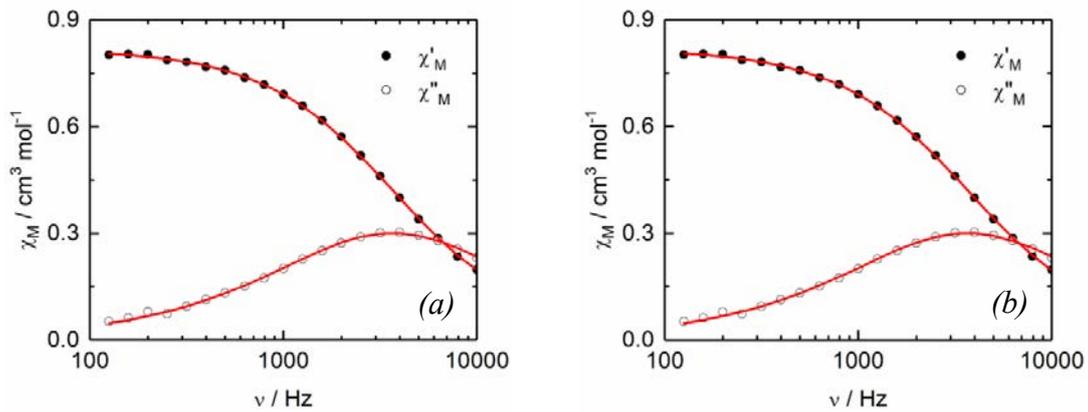


Figure III.44: Dépendance en fréquence des composantes en phase (χ_M') et hors phase (χ_M'') de la susceptibilité ac mesurée (a) à 2 K et 1700 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C4 ; (b) à 2 K et 1000 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C5.

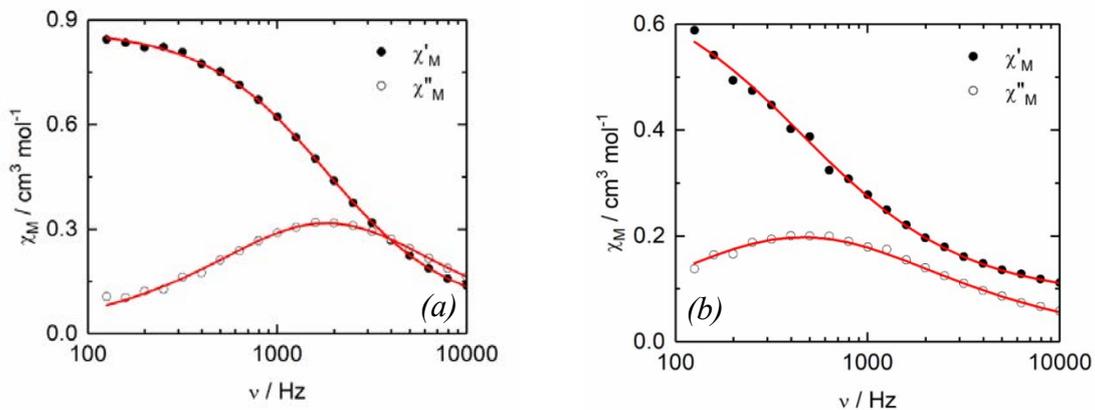


Figure III.45: Dépendance en fréquence des composantes en phase (χ_M') et hors phase (χ_M'') de la susceptibilité au courant alternatif; (a) à 2 K et 2000 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C6. (b) à 2 K et 2200 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C7.

La dépendance à la température du temps de relaxation est représentée sur la figure III.46. Du point de vue du temps de relaxation magnétique, l'utilisation de Br⁻ (C5 et C7) dans la sphère de coordination du Co(II) semble être plus favorable que Cl⁻ (C4 et C6).

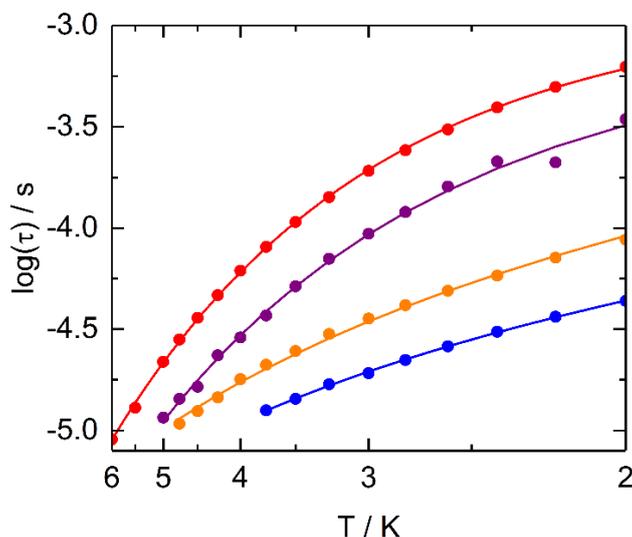


Figure III.46: Influence de la température du temps de relaxation de C4 (taches bleues), C5 (taches rouges), C6 (taches de couleur orange) et C7 (taches pourpres) au champ optimal dans la plage de température de 2- 3.75 K (pour C4), 2-6 K (pour C5), 2-4.75 K (pour C6) et 2-5 K (pour C7). La ligne complète est la courbe la mieux ajustée avec Raman (pour C4 et C6) et la combinaison Raman + processus directs (pour C5 et C7).

L'équation représentée ci-dessous permet l'ajustement de la variation de température du temps de relaxation: $\tau^{-1} = AH^m T + BT^n$ où le premier et le deuxième terme partant du côté gauche de l'équation sont respectivement les processus direct et Raman. Il est à noter que pour les ions Kramer, le paramètre m est fixé à 4 tandis que n est égal à 9 pour les processus Raman opérant par phonons acoustiques (vibrations du réseau). [8]

La combinaison des processus Raman et Direct permet de reproduire la dépendance thermique du temps de relaxation pour C5 et C7 (**Figure III.47**) avec les paramètres décrits dans l'Annexe II - tableau AII.14, tandis qu'un Raman seulement suffisant pour ajuster la dépendance thermique du temps de relaxation pour C4 et C6 (**Figure III.48, Tableau AII.14-Annexe II**).

Il est important de noter que les valeurs de barrière énergétique effective et les temps de relaxation ont été extraits des données dans la région de température (ligne verte complète sur les figures III.48-III.49).

⁸ C.A.P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N.F. Chilton, D.P. Mills, *Nature*. **2017**, 548, 439-442.

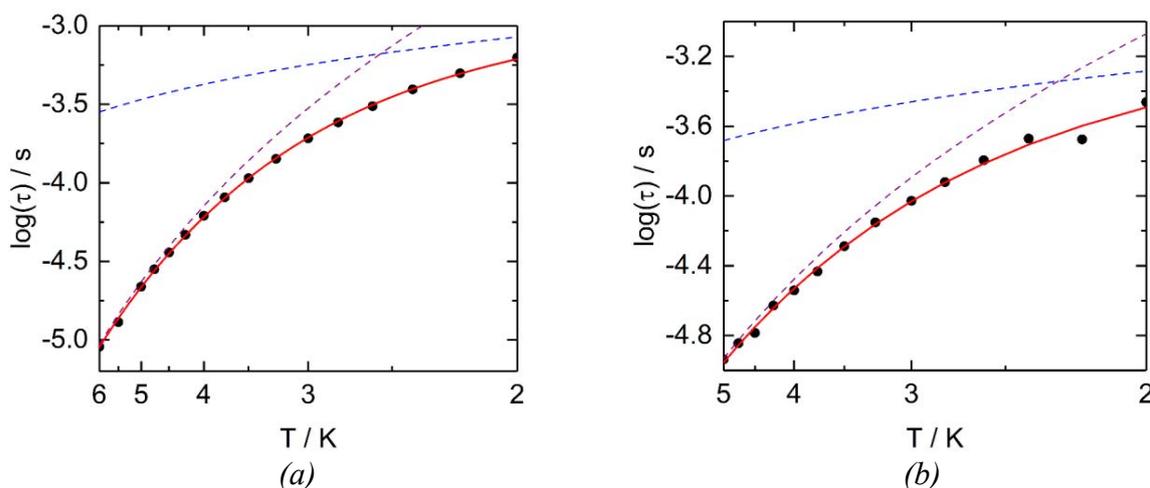


Figure III.47a: Tracés d'Arrhenius de la dépendance à la température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 1000 Oe (disques noirs) pour C5 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge) et la décomposition de deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés) et Direct (ligne bleue en pointillés) dans la plage de température de 2 à 6 K.

Figure III.47b : Tracés d'Arrhenius de la dépendance à la température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 2200 Oe (disques noirs) pour C7 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge) et la décomposition des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés) et Direct (ligne bleue en pointillés) dans la plage de température de 2 à 5 K.

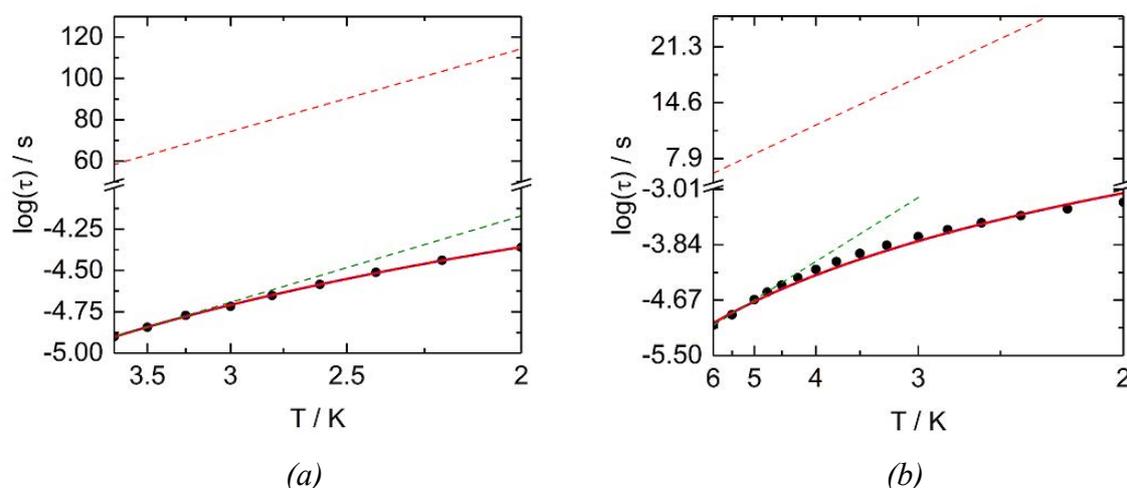


Figure III.48a : Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 1700 Oe (disques noirs) pour C4 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 5741(119) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1.99}$ et $n = 1,99(2)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 552 \text{ K}$ et $\tau_0 = 2,8 \times 10^{-6} \text{ s}$) dans la plage de température de 2-3.75 K. La ligne verte en pointillés représente l'Orbach processus de relaxation extrait des données à haute température ($\Delta E = 7,2(2) \text{ K}$ et $\tau_0 = 1,8(1) \times 10^{-6} \text{ s}$).

Figure III.48b : Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 1000 Oe (disques noirs) pour C5 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 68(14) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4.1}$ et $n = 4.1(2)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 159 \text{ K}$ et $\tau_0 = 0,4 \times 10^{-6} \text{ s}$) dans la plage de température de 2 à 6 K. La ligne verte en pointillé représente le processus de relaxation d'Orbach extrait des données à haute température ($\Delta E = 27(1) \text{ K}$ et $\tau_0 = 1.1(3) \times 10^{-7} \text{ s}$).

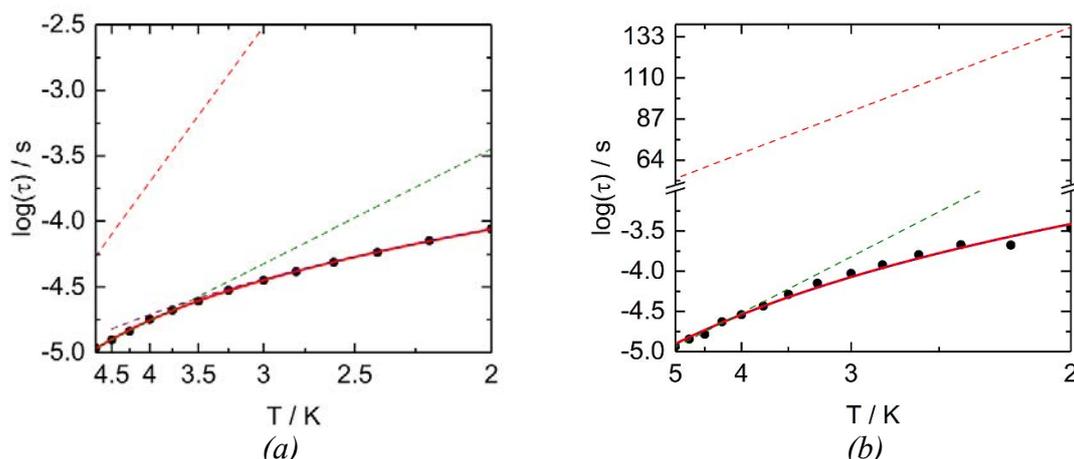


Figure III.49a : Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 2000 Oe (disques noirs) pour C6 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 2530 (102) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2.18}$ et $n = 2,18(4)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 32(5) \text{ K}$ et $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-8} \text{ s}$) dans la plage de température de 2-4,75 K. La ligne verte en pointillés représente le processus de relaxation d'Orbach extrait des données à haute température ($\Delta E = 12,1(1) \text{ K}$ et $\tau_0 = 8(2) \times 10^{-7} \text{ s}$).

Figure III.49b : Dépendance en température du temps de relaxation dans un champ magnétique appliqué de 2200 Oe (disques noirs) pour C7 avec la courbe la mieux ajustée (ligne rouge pleine) obtenue avec la combinaison des deux processus de relaxation Raman (ligne violette en pointillés, $B = 193(28) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3.7}$ et $n = 3,7(1)$) et Orbach (ligne rouge pointillée, $\Delta E = 651 \text{ K}$ et $\tau_0 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}$) dans la plage de température de 2 à 5 K. La ligne verte en pointillés représente le Processus de relaxation d'Orbach extrait des données à haute température ($\Delta E = 19,3(2) \text{ K}$ et $\tau_0 = 2(1) \times 10^{-7} \text{ s}$).

Des tentatives pour ajuster les dépendances thermiques du temps de relaxation avec une combinaison de processus d'Orbach et de Raman ont démontré l'implication non-significative du processus d'Orbach sur la relaxation de l'aimantation pour C4-7 (**Figures III.48-III.49**). De plus, les valeurs de α (où α représente la distribution des temps de relaxation) vont de 0 à 0,3 pour les températures élevées et basses respectivement (**Tableaux AII.19-AII.22 - Annexe II**). De telles valeurs sont en accord avec une seule voie de relaxation à basse température tandis que plus davantage de voies de relaxation pourraient fonctionner à 2K.

L'absence d'effet tunnel de l'aimantation (QTM) est justifiée par les relaxations magnétiques lentes observées sous champ magnétique appliqué alors que la contribution non significative du processus d'Orbach est en accord avec un ion Co(II) pentacoordonné en environnement N_3X_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). [9] On peut remarquer que pour les deux composés dont Br^- fait partie intégrante de la sphère de coordination du Co(II) (C5 et C7), une contribution directe significative est impliquée dans le mécanisme de relaxation magnétique alors que ce

⁹ A. Switlicka, B. Machura, M. Penkala, A. Bienko, D.C. Bienko, J. Titis, C. Rajnak, R. Boca, A. Ozarowski, M. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12740-12755.

n'est pas le cas pour les deux composés impliquant l'ion Cl^- (C4 et C6). Pour les quatre composés, la valeur du paramètre n a été trouvée inférieure à la valeur attendue pour un ion Co(II) Kramers indiquant la participation de phonons optiques (vibrations moléculaires) dans le processus Raman. Néanmoins les valeurs n ont été trouvées beaucoup plus faibles en C4 et C6 par rapport à C5 et C7 (*Tableau AII.14-Annexe II*) ce qui pourrait être dû à une plus grande participation des phonons optiques dans la relaxation magnétique en raison de la différence des modes de vibration Co-Cl et Co-Br .

V. Conclusion

Dans ce chapitre notre travail est porté sur la synthèse, la caractérisation, l'étude cristallographique et les mesures magnétiques de deux séries de complexes à base de métaux de transition 3d; la première série concerne les complexes « C1-3 » de type 2: 1 (ligand: métal) de formule: $[\text{M}(\text{L}1)_2]^{2+}\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ et $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-$) tandis que la seconde série englobe les complexes « C4-14 » de type 1: 1 de formule : $[\text{CoX}_2(\text{Ln})]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ et $n = 1, \dots, 10$). L'investigation cristallographique montre que la forme générale des complexes « C1-14 » dépend de la substitution chimique du ligand à base de TTF par (SMe, SEt ou SPr), la substitutions de groupe cyanure d'éthyle par le groupe méthyle ainsi que la nature des contre- ions ($\text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{Cl}^-$ ou Br^-).

L'étude de comportement électrochimique de complexe à base de nickel présente deux vagues d'oxydation du cœur TTF. Toutefois, les complexes à base de cobalt ont révélé des voltammogrammes à trois vagues, deux vagues d'oxydations mono-électroniques centrées sur le cœur TTF et une troisième vague attribuée à l'oxydation de l'ion Co(II) en Co(III) .

L'étude des propriétés magnétiques des complexes « C2-3 » de formule $[\text{Co}(\text{L}1)_2](\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Co}(\text{L}1)_2](\text{BF}_4)_2$ présentent une transition de spin graduelle (SCO), le dérivé de nitrate présente une transition moins graduelle que le dérivé de tétrafluoroborate. Les complexes « C4-7 » de formule $[\text{CoX}_2(\text{L})]$ ont affiché une relaxation magnétique lente (SMM). Ce dernier s'est produit par combinaison Raman ou Raman/Direct selon la nature de l'halogénure coordonné au centre Co(II) . La dépendance à la température du temps de relaxation montre l'utilisation de contre ion Br^- dans la sphère de coordination du Co(II) plus favorable que le contre ion Cl^- . Enfin une dépendance de la valeur de l'exposant avec l'halogénure est observée. La fraction de relaxation magnétique lente a été déterminée par le graphique de Cole-Cole et égale à plus de 90% de la susceptibilité magnétique signe de molécules aimantes.

***CHAPITRE IV : ÉLABORATION DES
COMPLEXES À BASE DE
LANTHANIDE 4F***

Fort des résultats obtenus précédemment sur les complexes de coordination à base de métaux de transition 3d, nous avons souhaité étendre nos recherches en élaborant des complexes à base de Lanthanide 4f.

Ainsi, l'une des voies de recherche les plus prometteuses en magnétisme moléculaire est la conception de complexes de coordination à base de lanthanides [1-4]. Les ions de terres rares sont au centre d'une recherche focalisée sur les molécules-aimants (SMM), de tels composés sont capables de présenter une bistabilité magnétique même pour les espèces mononucléaires [5] en raison des caractéristiques intrinsèques des ions lanthanides [6]. Pour atteindre cet objectif, nous présentons la préparation et l'étude de nouveaux complexes mono- et binucléaires issus d'ions lanthanides 4f et de dérivés de tétrathiofulvalène (TTF) : L1, L6, L8, L16 et L17.

I. Préparation des complexes mono- et bi-nucléaire à base de lanthanide 4f « C15-28 »

L'élaboration des complexes (C15-28) est réalisée par une réaction équimolaire des ligands électro-actifs (L1, L6, L8, L16 et L17) et un ion lanthanide 4f trivalent tel que (Ln(III) = Dy, Tb, Yb, Eu, Gd, Nd), la réaction est maintenue sous agitation 15 minutes à température ambiante. Pour avoir des cristaux de bonne qualité nous avons utilisé la méthode de cristallisation à diffusion liquide-liquide.

Cette méthode de cristallisation implique l'utilisation d'un solvant binaire dont les densités spécifiques doivent être différentes. Le premier solvant, le dichlorométhane ou chloroforme (1) dans lequel les deux composés (ligand et sel) sont solubles, est sélectionné et forme la couche inférieure. Un deuxième solvant (2) (*n*-hexane) moins dense, dans lequel les deux composés sont insolubles, est choisi et forme la couche supérieure. Ensuite, les deux solvants sont ajoutés à un récipient afin qu'ils forment deux couches distinctes. A ce moment-là, le solvant 2 diffuse progressivement dans le solvant 1, créant un mélange de solvants avec une solubilité inférieure à celle du solvant pur 1. Comme le solvant 2 diffuse de plus en plus

¹ D.N. Woodru, R.E.P. Winpenny, R.A. Layfield, Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.

² R. Sessoli, A.K. Powell, Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.

³ F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, L. Ouahab, Uncommon Lanthanide ions in purely 4f Single Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150–175.

⁴ J.D. Rinehart, J.R. Long, Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085.

⁵ N.I. Shikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.

⁶ R.L. Carlin, *Magnetochemistry*; Springer: Berlin, Germany, **1986**.

dans le solvant 1, la solubilité diminue de plus en plus, forçant le produit de la réaction à atteindre le point de germination et ainsi l'apparition de cristaux. Avec cette technique nous avons pu produire, après quelques jours de croissance cristalline, des monocristaux de nos complexes avec une qualité suffisante pour des études par diffraction des rayons X.

I.1. Préparation des précurseurs à base de lanthanide

En général, les sels des lanthanides se trouvent sous forme de nitrates, chlorures, fluorures, hydroxydes, etc.... cependant, la sphère de coordination des ions 4f peut être substituée par des anions comme le 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacétylacétonate (hfac⁻) et le 2-thényltrifluoroacétonate (tta⁻). Le choix s'est porté sur ces deux ligands ancillaires pour les raisons suivantes. D'abord, les anions mentionnés sont relativement volumineux réduisant les interactions entre les porteurs de spin, de plus les groupements CF₃ sont attracteurs d'électrons ce qui renforce le caractère acide de Lewis du centre lanthanide et qui par conséquence augmente sa réactivité vis-à-vis des bases de Lewis faible. Enfin, ils permettent la neutralité de l'édifice et facilitent la cristallisation via des interactions F...F et F...H.

I.1.1. Synthèse de Ln(hfac)₃·2H₂O

La synthèse de ces précurseurs à base de lanthanide [7] s'est déroulée en trois étapes (*Schéma IV.1*). Premièrement, la molécule d'hexafluoroacétylacétonate (hfac⁻) est déprotonée par une solution aqueuse d'ammoniac NH₄OH en formant l'hexafluoroacétylacétonate d'ammonium (NH₄hfac). Ensuite, une solution de nitrate de lanthanide (Ln(NO₃)₃·6H₂O) est ajoutée pour former deux espèces, une neutre Ln(hfac)₃·2H₂O et l'autre chargée [Ln(hfac)₄] NH₄. Finalement, le complexe cible neutre est récupéré par extraction dans de l'hexane.

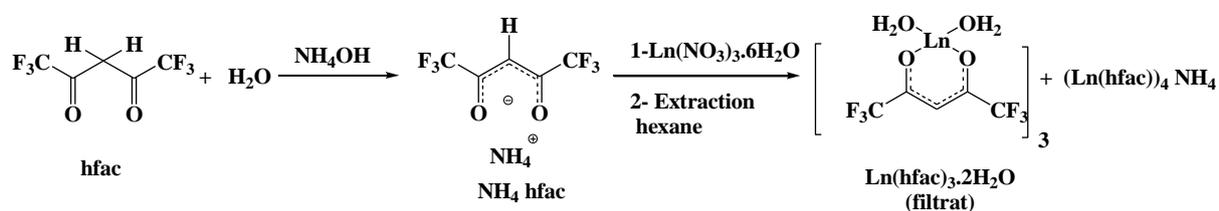
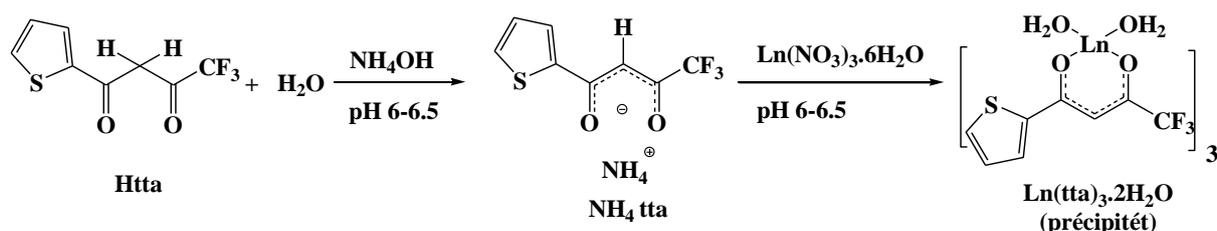


Schéma IV.1 : Synthèse du précurseur Ln(hfac)₃·2H₂O.

⁷ M.F. Richardson, W.F. Wagner, D.E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 1275-1289.

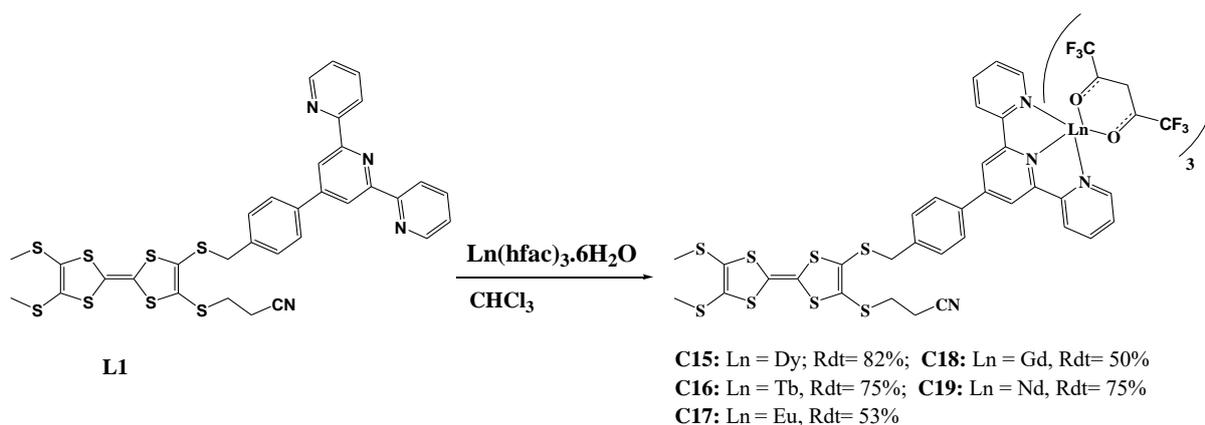
I.1.2. Synthèse de $\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La synthèse des précurseurs [8] (*Schéma IV.2*) à base de 2-thényltrifluoroacétate (tta^-), est décrite sur le schéma IV.2. La réaction s'effectue à un pH légèrement acide (pH = 6-6.5) pour permettre une déprotonation aisée du composé Htta (2-thényltrifluoroacétone), favoriser sa coordination au lanthanide et, enfin, assurer la précipitation du complexe $\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, car la reformation de l'acide Htta est possible à $\text{pH} < 6$.



I.2. Préparation des complexes mono nucléaires C15-24

La préparation des complexes (L1) $\text{Ln}(\text{hfac})_3$, ((C15) : Ln = Dy, (C16) : Ln = Tb, (C17) : Ln = Eu, (C18) : Ln = Gd, (C19) : Ln = Nd), est effectuée par une réaction à température ambiante d'une quantité équimolaire de TTF associé à un accepteur d'électron de type phényl terpyridine «L1» avec les différents Lanthanides; la réaction est maintenue sous agitation pendant 15 minute, des cristaux de bonne qualité des composés C15-19 sont obtenus après une diffusion dans l'hexane avec de bons rendements (*Schéma IV.3*).



⁸ A.I. Vooshin, N.M. Shavaleev, V.P. Kazakov, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 49-58.

Des réactions de complexation similaires ont été réalisées en utilisant de TTF associé un site de coordination de type pyridine N-1-oxyde « L6 ». Des cristaux de (L6) Ln (hfac)₃; {(C20) : Ln = Dy, (C21) : Ln = Yb, (C22) : Ln = Tb, (C23) : Ln = Eu, (C24) : Ln = Gd} sont obtenus après quelques jours de cristallisation avec des rendements significatifs (*Schéma IV.4*).

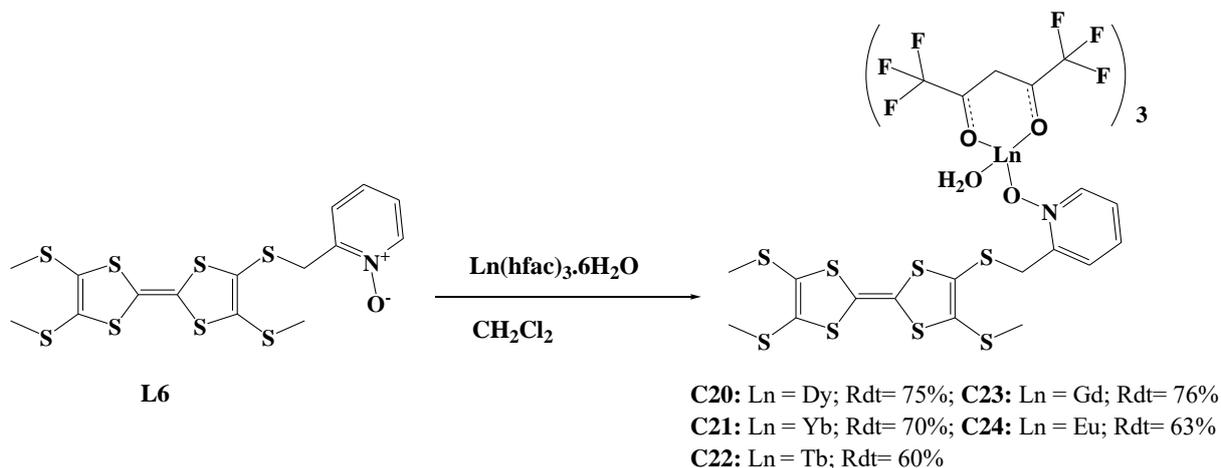


Schéma IV.4: Synthèse des complexes C20 à C24.

Ces nouveaux complexes C15-24 sont caractérisés par les différentes techniques d'analyse à savoir : *Infra rouge (IR)*, *diffraction des Rayons X (RX)*, *UV-visible* et la majorité de leurs propriétés électrochimiques et magnétiques sont également étudiées.

I.3. Caractérisation par spectroscopie IR de C15-24

Ces nouveaux complexes C15-24 sont bien caractérisés par spectroscopie IR, (les spectres des complexes « C15-24 » sont représentés dans l'annexe I. (*Figures AI.40-AI.47*))

A titre d'exemple nous présentons l'étude comparative des spectres infrarouge des complexes C15-17 avec celui du ligand L1 libre. Cette étude montre le déplacement de certaines bandes et l'apparition d'une nouvelle bande intense de vibration vers 1655 cm⁻¹ due à ν(C=O) des coligands (hfac⁻) et l'apparition de trois nouveaux pics intenses caractéristiques des groupements C-F à 1254, 1204 et 1146 cm⁻¹ dans les spectres des complexes C15-17, la figure IV.1 présente les bandes caractéristiques dans la zone 2000-400 cm⁻¹.

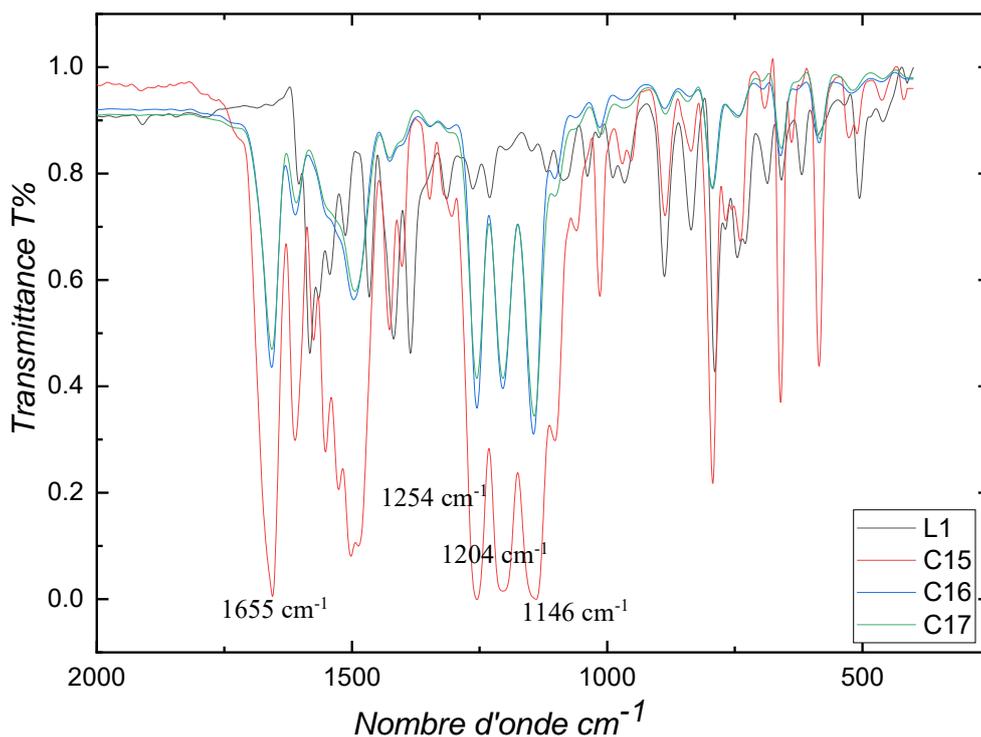


Figure IV.1 : Spectre IR comparatif des composés L1 avec C15-17 dans la zone 2000-400 cm^{-1} .

I.4. Diffraction par rayons X des complexes C15-24

Les structures cristallines de C15-24 ont été résolues par diffraction RX sur monocristaux. Les paramètres cristallographiques sont reportés dans l'annexe I (**Tableaux AII.8-AII.11**).

I.4.1. Etude de la structure cristalline des complexes C15-19

La série des complexes C15 à C19 possèdent, en général, une structure moléculaire semblable. En conséquence, une description générale de la structure est donnée pour la série entière et seulement les changements structuraux cruciaux seront précisés. Les hydrogènes et les molécules de solvants sont omis pour plus de clarté.

D'après les données cristallographiques (**Tableaux AII.8 et AII.9 - Annexe I**), les complexes $\text{Ln}(\text{L1})(\text{hfac})_3$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Dy}$ (C15), Tb (C16), Eu (C17), Gd (C18) et Nd (C19)) cristallisent dans le groupe d'espace triclinique P-1. L'unité asymétrique est constituée d'un complexe neutre de formule $[\text{Ln}(\text{hfac})_3]\text{L1}$ et de deux molécules de solvant chloroforme (CHCl_3) et *n*-hexane de cristallisation pour C15. Le noyau TTF adopte une conformation bateau, l'ion $\text{Ln}(\text{III})$ est entouré, par six atomes d'oxygène qui appartiennent aux trois

coligands hfac^- tandis que la sphère de coordination est complétée par trois atomes d'azote qui viennent du site de coordination (phényl terpyridine) du ligand L1. Les distances moyennes de la liaison lanthanide-azote (Ln-N), Lanthanide-oxygène (Ln-O) et les distances intermoléculaires de Ln-Ln les plus courtes sont rassemblées dans le Tableau IV.1.

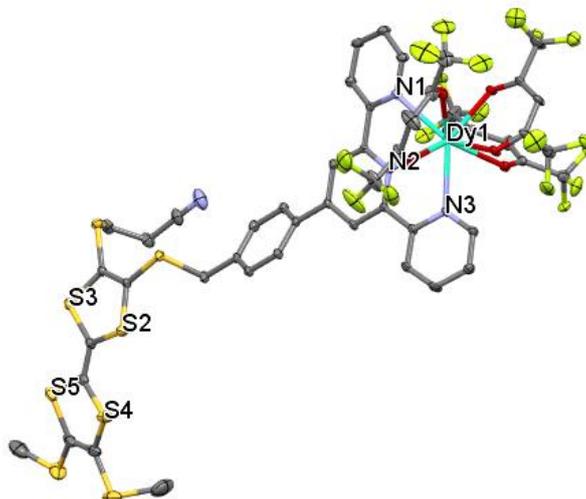


Figure IV.2: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C15. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%.

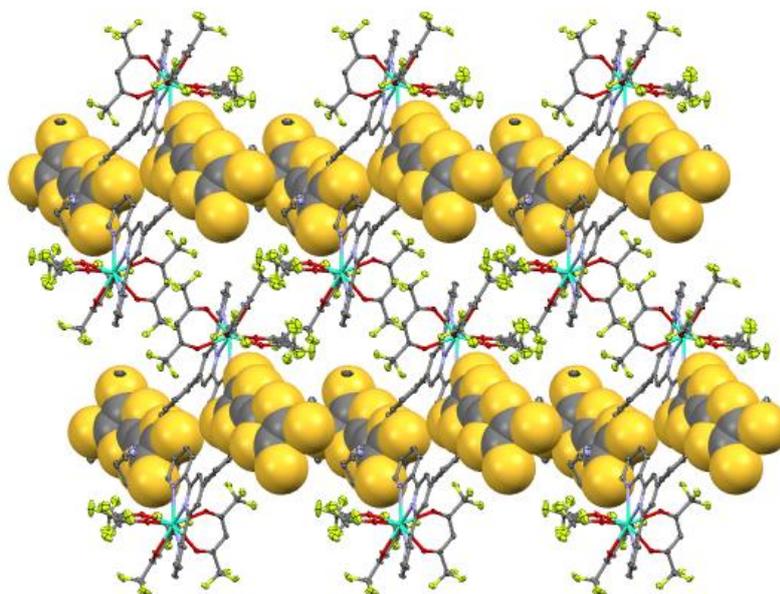


Figure IV.3: Empilement cristallin pour C15 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de phényl terpyridine et Ln(III) sont dessinés en représentation «ORTEP».

Tableau IV.1: Les longueurs des liaisons moyennes et intramoléculaires pour les complexes C15-19.

	<i>d moy (Ln-O)/Å°</i>	<i>d moy (Ln-N)/Å°</i>	<i>Intermol. d(Ln-Ln)/Å°</i>
C15	2.355(3) à 2.431(3)	2,502(4) à 2,529(4)	8.825
C16	2.363(3) à 2.43(4)	2,514(4) à 2,541(4)	8.780
C17	2.388(5) à 2.441(5)	2,541(5) à 2,566(6)	8.804
C18	2.374(4) à 2.451(4)	2,527(4) à 2,557(5)	9.986
C19	2.451(3) à 2.466(3)	2.610(4) à 2.650(4)	9.730

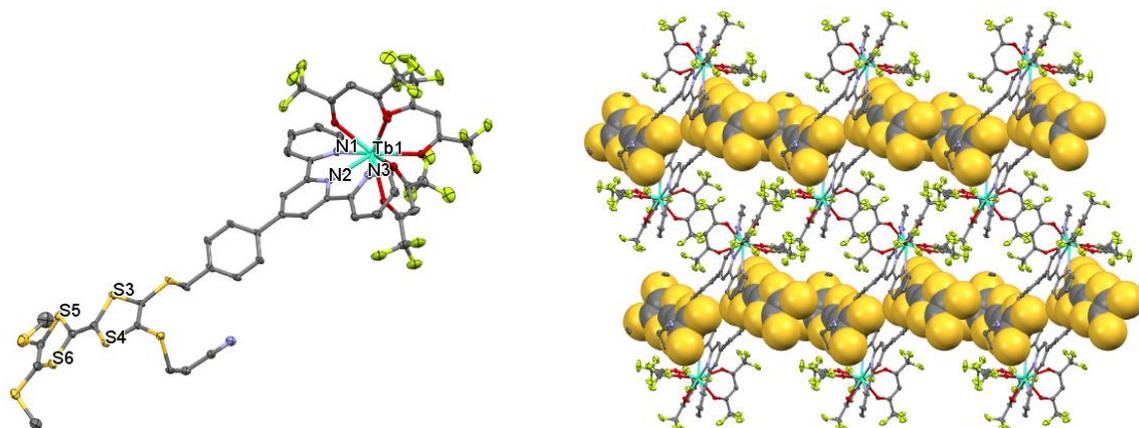
L'empilement cristallin des complexe C15 à C19 présentait une dimérisation «tête-à-queue» des dérivés du TTF le long de l'axe *b* (**Figure III.3**), le fragment phényl terpyridine lié au noyau de TTF forme un squelette moléculaire non planaire. Ces dimères forment des colonnes le long de l'axe *b* avec des interactions donneur-donneur (D-D) via des contacts courts S...S du même ordre de grandeur que la somme des rayons de van der Waals, les plus courts contacts ont été mentionnés dans le tableau (**Tableau IV.2**). La mesure des longueurs des doubles liaisons centrales C=C du noyau du TTF confirme la forme neutre du ligand L6 dans tous les complexes de C15 à C19 [9] (**Tableau IV.2**).

Tableau IV.2: Les longueurs des liaisons C=C et les court contacts S...S pour les complexes C15-19.

	C15	C16	C17	C18	C19
longueurs des liaisons C=C	1.345(7)	1.341(7)	1.335(10)	1.333(8)	1.340(9)
Plus court contacts S...S /Å	3.463	3.581	3.528	3.512	3.69

Dans les figures IV.4-IV.8, nous présentons successivement les représentations ORTEP et les empilements cristallins des complexes C16-19. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

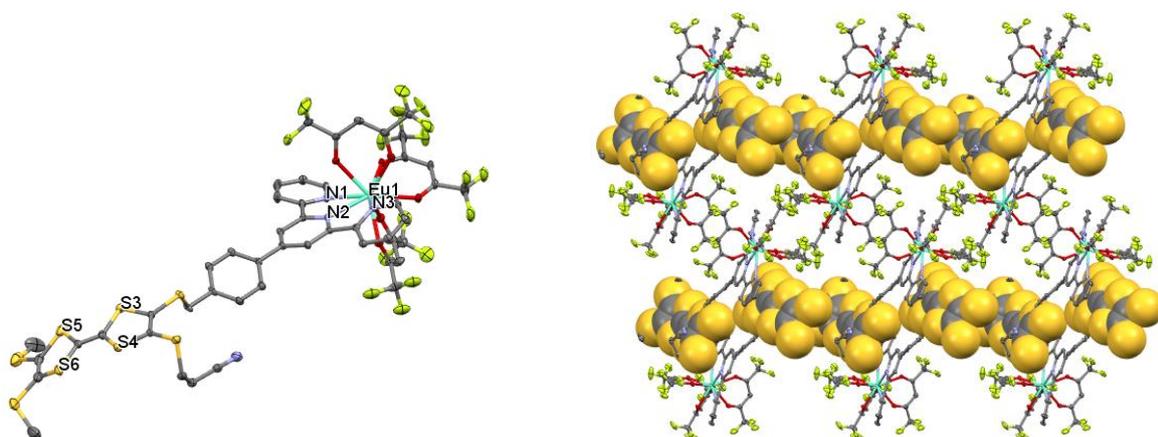
⁹ a) A.E. Jones, C.A. Christensen, D.F. Perepichka, A.S. Batsanov, A. Beeby, P.J. Low, M.R. Bryce, A.W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 973-978; b) W.F. Cooper, J.W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 23-26; c) A. Ellern, J. Bernstein, J.Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, *Chem.Mater.* **1994**, 6, 1378-1385.



(a)

(b)

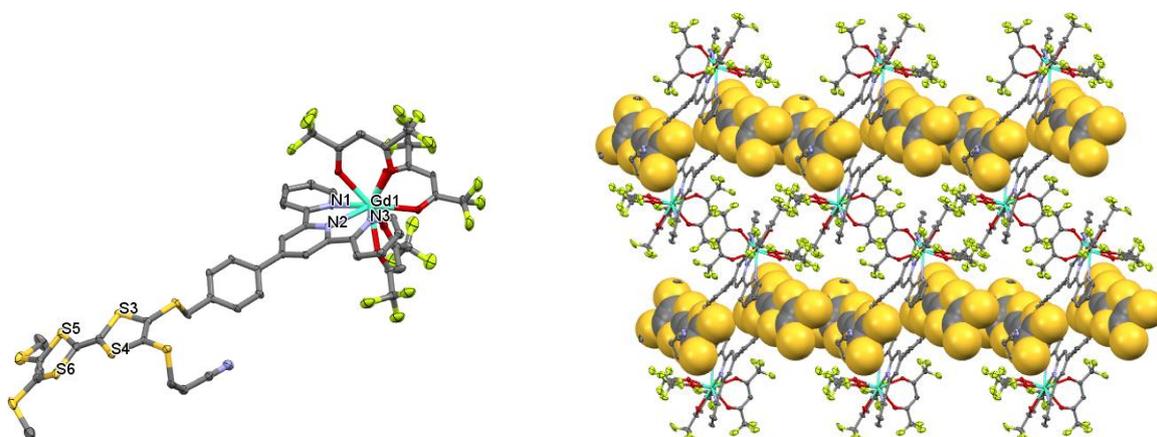
Figure IV.4: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C16. (b) Empilement cristallin du complexe C16. Les atomes de deux molécules de cristallisation n-hexane sont omis pour plus de clarté.



(a)

(b)

Figure IV.5: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C17. (b) Empilement cristallin du complexe C17. Les atomes des molécules de cristallisation CHCl_3 et n-hexane sont omis pour plus de clarté.



(a)

(b)

Figure IV.6: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C18. (b) Empilement cristallin du complexe C18.

A noter que les différences structurales de cette série sont observées dans le cas du complexe C19 (**Figures IV.7 et IV.8**). En effet, le noyau TTF adopte une conformation planaire, ce qui donne un empilement cristallin différent via de plus court contact S...S (3.69 Å) (**Tableau IV.2**). Ce changement structural est probablement associé au fait que l'ion Nd(III) soit l'ion métallique dont le rayon est le plus grand de la série étudiée.

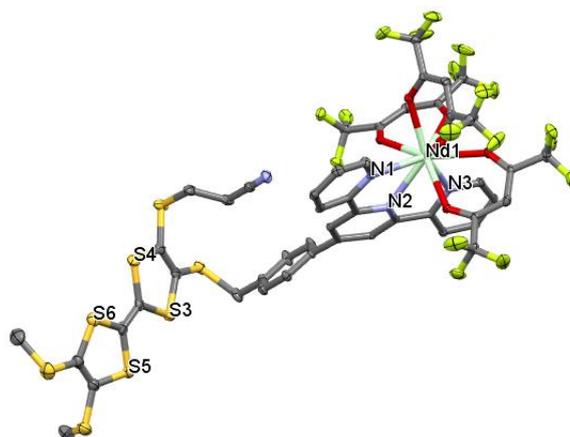


Figure IV.7 : *Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe du complexe C19. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%.*

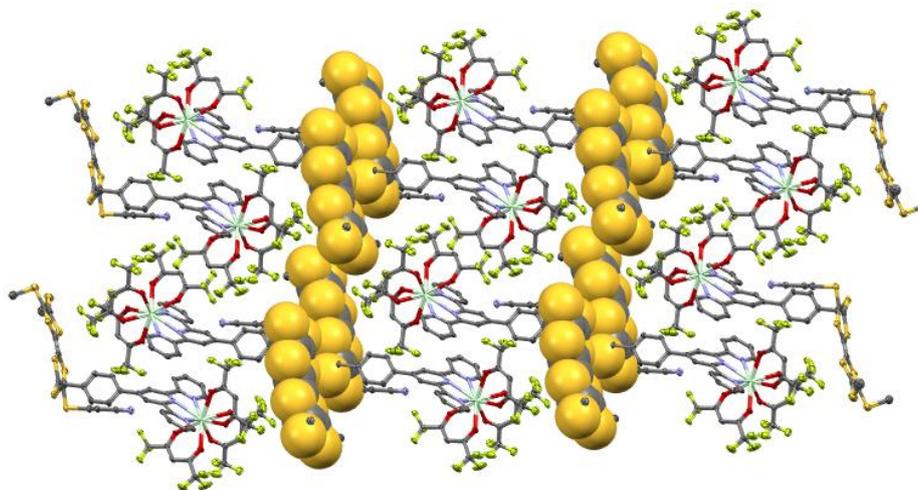


Figure IV.8: *Empilement cristallin pour C19 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments de phényl terpyridine et Ln(III) sont dessinés en représentation «ORTEP».*

I.4.2. Etude cristalline des complexes C20-24

Etant donné que la série des complexes C20 à C24 possède, en général, une structure cristalline moléculaire similaire. Nous avons opté pour une description structurale générale et seulement les changements structuraux cruciaux seront précisés.

Les complexes C20 à C24 cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique C-2/c (*Tableaux AII.10 et AII.11- Annexe I*). L'unité asymétrique est composée d'un fragment Ln(hfac)₃ et un ligand L6 (*Figure IV.9*). Le noyau TTF adopte une conformation planaire et l'ion Ln(III) est entouré par six atomes d'oxygène qui appartiennent aux trois coligands hfac⁻, tandis que la sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène qui viennent du site de coordination (pyridine N-1-oxyde) du ligand L6 et un oxygène de la molécule de H₂O. Les distances moyennes de la liaison lanthanide-azote (Ln-O) inter- et intra-moléculaire lanthanide-lanthanide (Ln-Ln) sont regroupées dans le tableau IV.3.

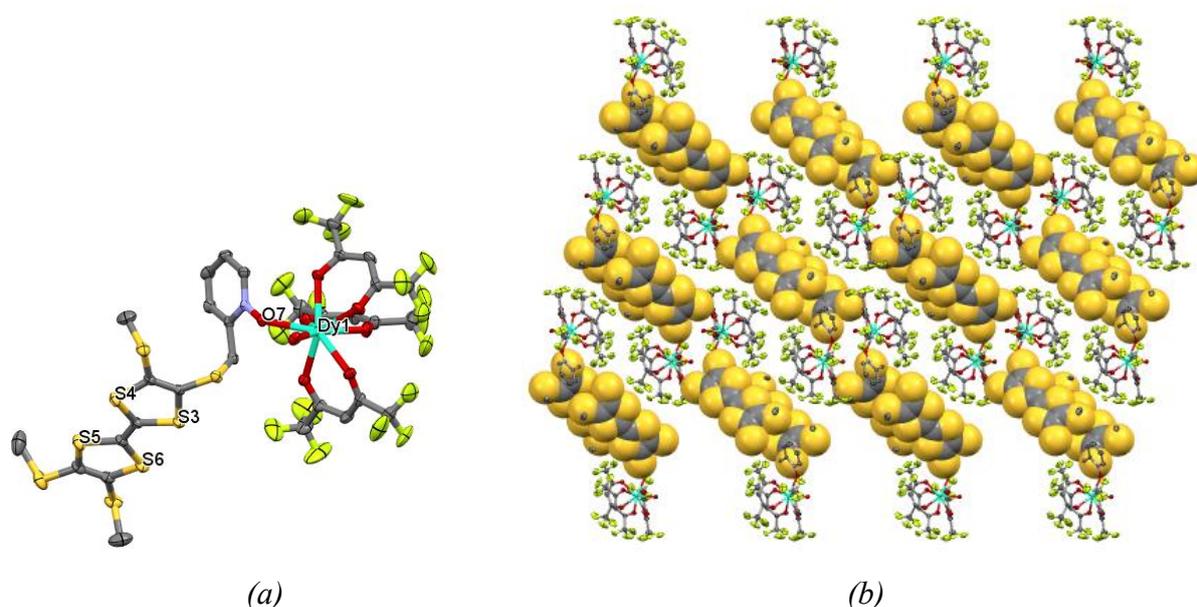


Figure IV.9: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C20. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. (b) Empilement cristallin pour C20 mettant en évidence la formation de dimères entre les dérivés TTFs. Les dérivés TTFs empilés sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les fragments pyridine N-1-oxyde et Ln(III) sont dessinés en représentation «ORETP».

Tableau IV.3: Les longueurs des liaisons moyennes intra et intermoléculaire pour les complexes C20-24.

Complexes	d moy (Ln-O) /Å°	d moy (Ln-O)/Å°	d moy (Ln-O(H ₂ O))/Å°	Intramol. (Ln-Ln)/Å°	Intermol. (Ln-Ln)/Å°
C20	2.357(3)	2.317(3) à 2.390(3)	2.358(3)	6.259	9.709
C21	2.329(2)	2.278(3) à 2.357(3)	2.297(3)	6.16	9.574
C22	2.378(2)	2.339(2) à 2.406(2)	2.369(2)	6.207	9.611
C23	2.381(2)	2.355(3) à 2.412(3)	2.379(3)	6.197	9.620
C24	2.394(3)	2.365(3) à 2.416(3)	2.394(3)	6.212	9.611

L'empilement cristallin des complexes C20 à C23 présentent une pseudo dimérisation «tête-à-queue» des dérivés du TTF via des interactions hydrogène de type OH...O ; l'oxygène O⁻ de pyridine (accepteur de liaisons hydrogène) forment des interactions intramoléculaires avec l'hydrogène des molécules d'eau: ($d(NO-OH) = 2.838 \text{ \AA}$) et d'autres interactions avec S de l'unité TTF avec une distance : ($d(O-S1)=3.022 \text{ \AA}$) (Figure IV.10).

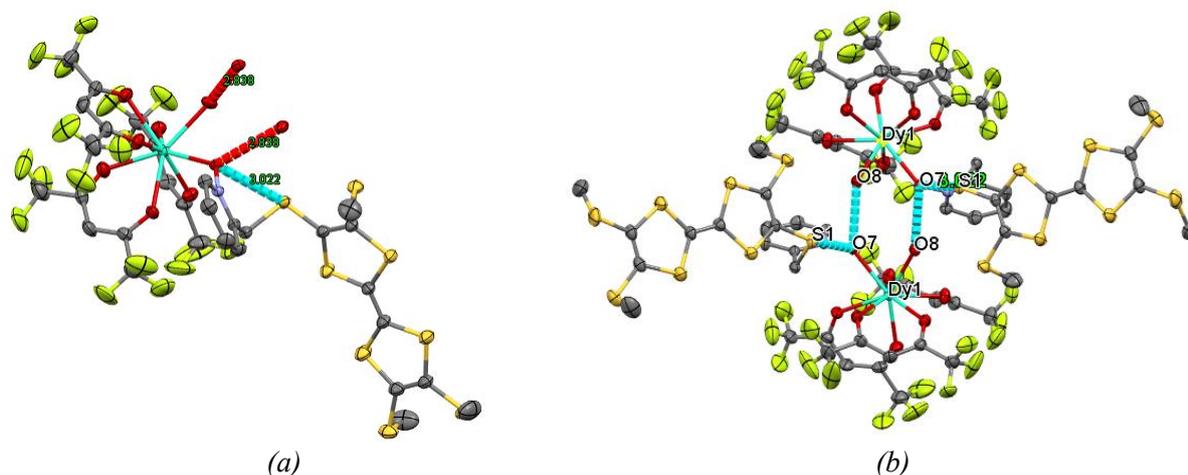


Figure IV.10: (a) Liaison hydrogène intramoléculaire pour C20 ; (b) pseudo dimérisation de C20 via les liaisons hydrogène.

A l'exception du complexe C24 qui présente une pseudo dimérisation des dérivés du TTF via les liaisons d'hydrogène entre l'oxygène de pyridine, la molécule d'eau avec la distance : ($d(O7-OH) = 2.575 \text{ \AA}$) et des interaction avec S de l'unité TTF avec les distances : ($d(O7-S1)=3.002 \text{ \AA}$), ($d(O2-S2) = 3.314 \text{ \AA}$) (Figure IV.11).

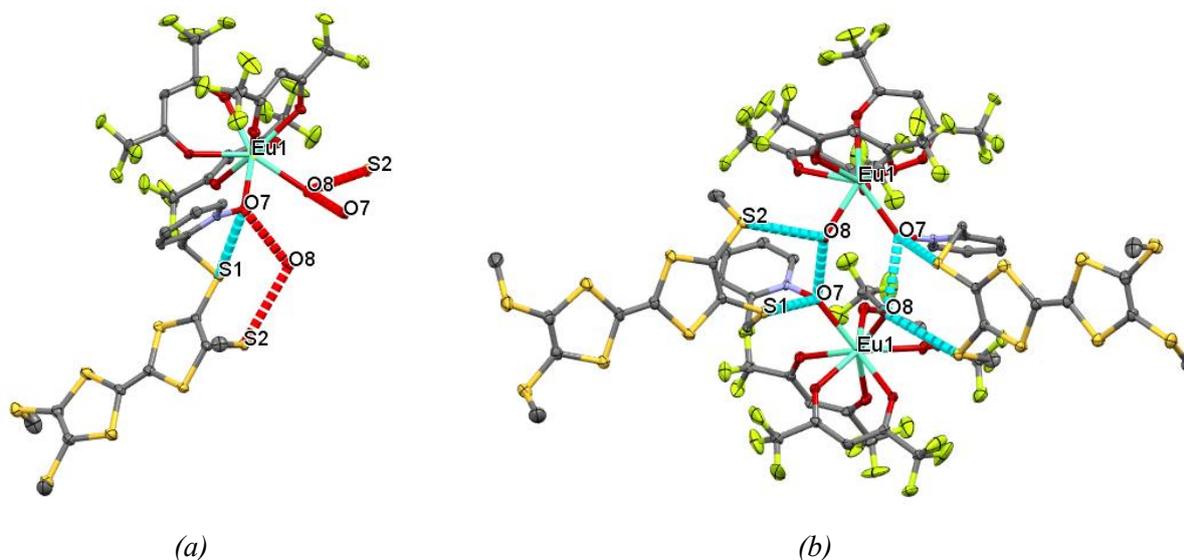


Figure IV.11: (a) Liaison hydrogène intramoléculaire (en pointillés rouge) pour C24; (b) pseudo dimérisation de C24 via les liaisons hydrogène.

Ces dimères forment des colonnes avec des interactions donneur-donneur (D-D) par des courts contacts S...S, plus courts que la somme des rayons de van der Waals (**Figure IV.12**). Les plus courts contacts ont été mentionnés dans le tableau IV.4. La mesure des longueurs des liaisons doubles centrales C=C du noyau du TTF confirme la forme neutre du ligand L6 dans tous les complexes de C20 à C24. [9]

Tableau IV.4: Les longueurs des liaisons C=C et les court contacts S...S pour les complexes C20 à C24.

	C20	C21	C22	C23	C24
Longueurs des liaisons C=C/Å	1.336(6)	1.340(5)	1.346(4)	1.342(5)	1.329(7)
Court contacts S...S/Å	3.794	3.761	3.779	3.782	3.786

Dans les figures IV12, IV13, IV14 et IV15, on présente successivement des représentations ORTEP et les empilements cristallins des complexes C21 à C24.

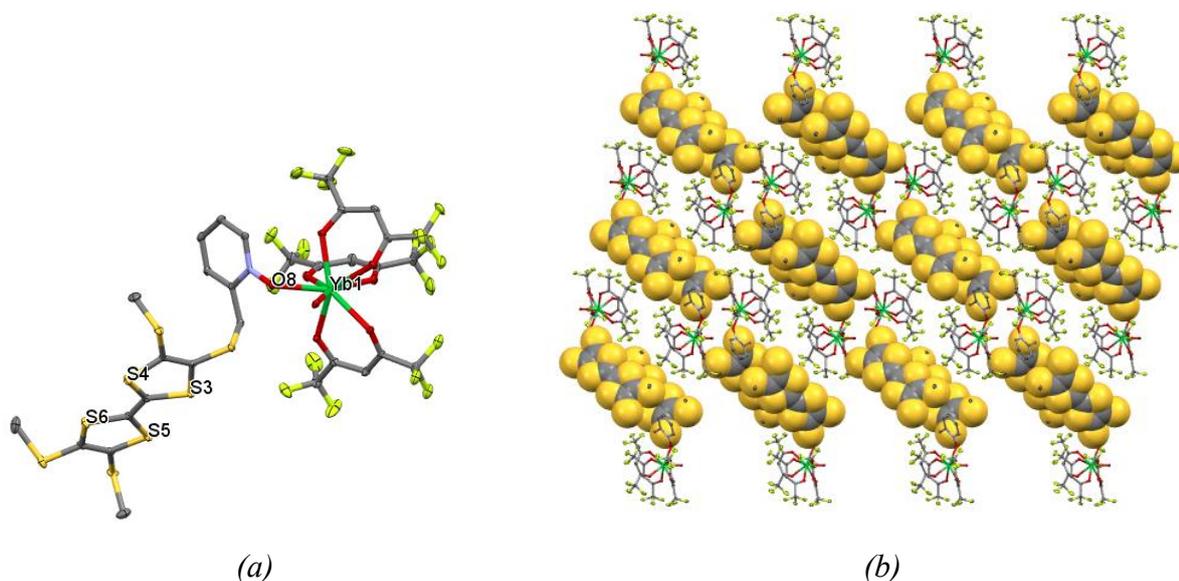


Figure IV.12: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C21.
(b) Empilement cristallin du complexe C21.

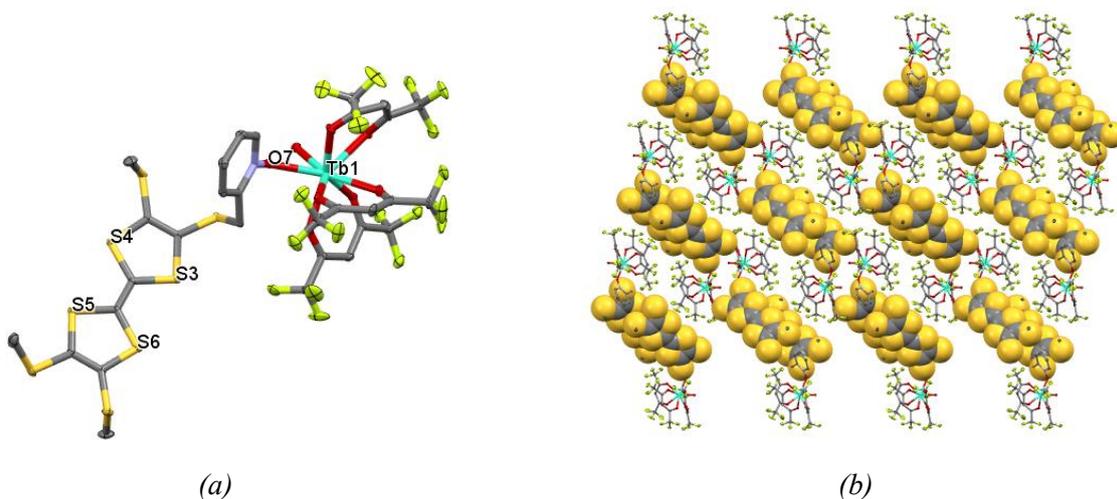


Figure IV.13: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C22. (b) Empilement cristallin du complexe C22.

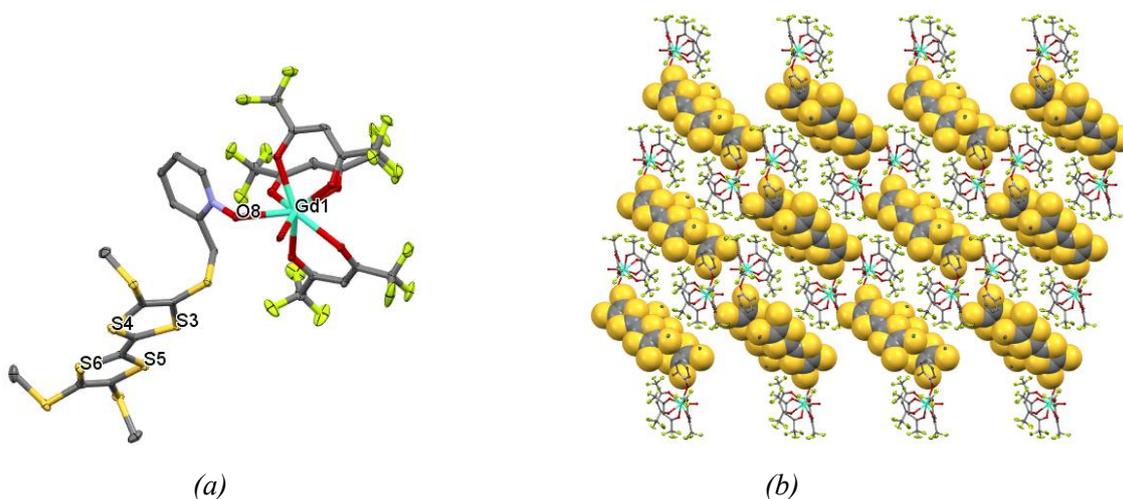


Figure IV.14: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe. (b) Empilement cristallin du complexe C23.

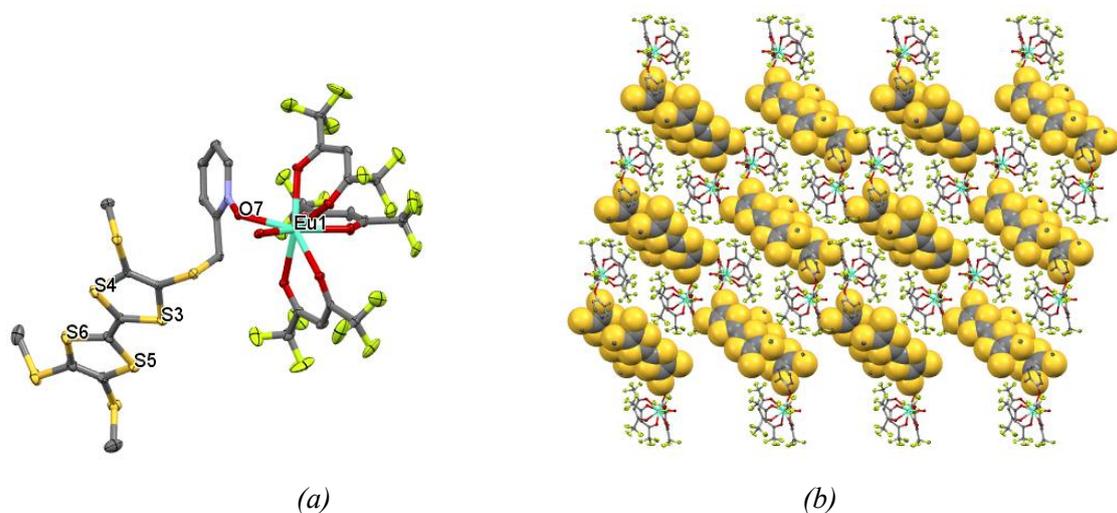


Figure IV.15: (a) Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C24. (b) Empilement cristallin du complexe C24.

En s'appuyant sur les résultats acquis avec les complexes mononucléaires « C15-24 », nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des structures cristalline des complexes binucléaires « C25-28 ».

I.5. Préparation des complexes binucléaires C25 et C26

Le remplacement de « L6 » par le ligand « L8 » change la complexation mononucléaire de « C20-24 » de coordination 1 :1 (Ln : L6) à une complexation binucléaire de coordination 2 :2 (Ln : L8) « C25-C26 ». La préparation de ces nouveaux complexes (C25): ((L8)Tb(hfac)₃)₂ et (C26): ((L8)Gd(hfac)₃)₂ est réalisée à température ambiante par une réaction équimolaire de L8 et du Lanthanide; la réaction est maintenue sous agitation pendant 15 minute selon le schéma réactionnel suivant :

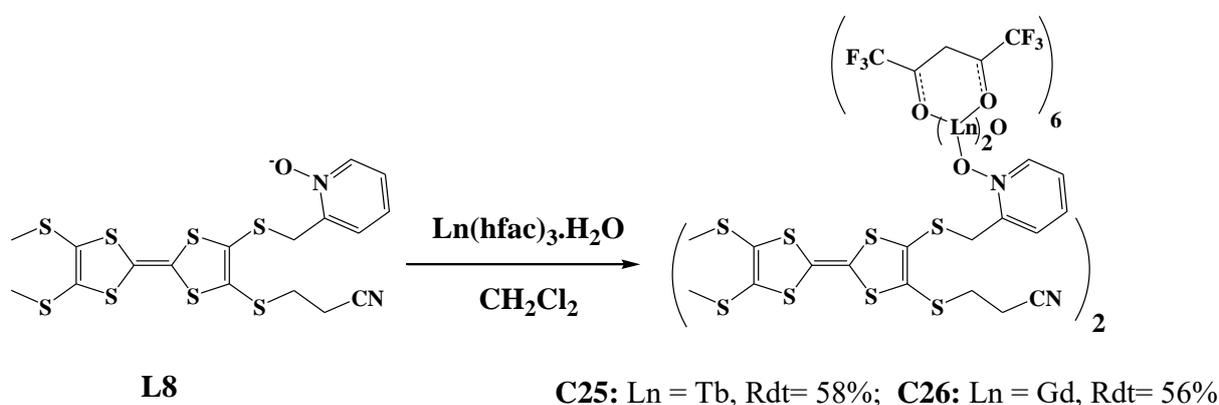


Schéma IV.5: Synthèse des complexes C25 et C26.

I.6. Préparation des complexes binucléaires C27 et C28

Le changement de ligand ancillaire du lanthanide hexafluoroacétylacétone (hfac⁻) avec 2-thényltrifluoroacétonate (tta⁻) est connu pour modifier les performances magnétiques du composé cible [10-13]. Dans ce travail, nous proposons de focaliser notre attention sur le

¹⁰ T.T. Da Cunha, J. Jung, M.E. Boulon, G. Campo, F. Pointillart, C.L. Pereira, B. Le Guennic, O. Cador, K. Bernot, F. Pineider, et al. Magnetic Poles Determinations and Robustness of Memory Effect upon Solubilization in a DyIII-Based Single Ion Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332–16335.

¹¹ F. Pointillart, J. Jung, R. Berraud-Pache, B. Le Guennic, V. Dorcet, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, Y. Guyot, S. Decurtins, et al. Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in Lanthanide Complexes Involving a Tetrathiafulvalene-Fused Dipyridophenazine Ligand. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5384–5397.

¹² G. Fernandez-Garcia, J. Flores Gonzalez, J.K. Ou-Yang, N. Saleh, F. Pointillart, O. Cador, T. Guizouarn, F. Totti, L. Ouahab, J. Crassous, et al. Slow Magnetic Relaxation in Chiral Helicene-Based Coordination Complex of Dysprosium. *Magnetochemistry*. **2017**, *3*, 2.

¹³ O. Galangau, J. Flores Gonzalez, V. Montigaud, V. Dorcet, B. Le Guennic, O. Cador, F. Pointillart, Dysprosium Single-Molecule Magnets Involving 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligand. *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 19.

ligand « L16 : 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylum-5-olate) » [14] et sa forme oxydé « L17 : 2,2'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidenebis(4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiole-5,6-dione) » (**Schéma IV.6**) dans les réactions de coordination avec l'unités $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A noter que les ligands L16 et L17 sont synthétisés selon les données de la littérature en collaboration avec un laboratoire Russe [14], leurs complexes avec $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{L16})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ et $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{L17})]$ ont été préparés par Fabrice Pointillart et col. [15] (**Figure I.32**)

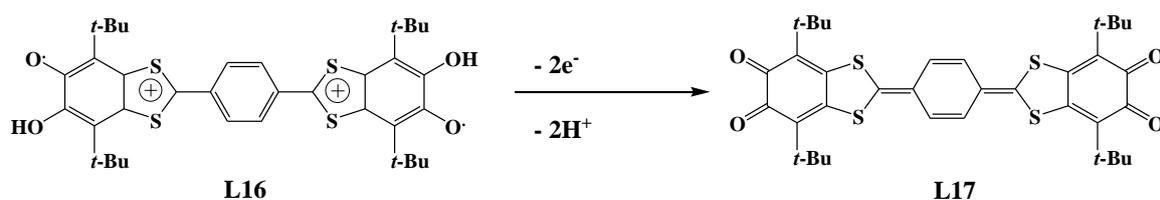


Schéma IV.6 : Réaction d'oxydation du ligand L16 au ligand L17 avec leurs structures moléculaires.

La réaction de coordination de la triade L16 (**Schéma IV.6**) et $(\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ dans CH_2Cl_2 a conduit à la formation du complexe $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{L16})]$: (C27). L'oxydation préalable de L16 en L17 à l'aide d'un excès de MnO_2 , suivie d'une réaction de coordination avec le lanthanide $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduit au $\text{Dy}(\text{tta})_6(\text{L17}) \cdot 2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (C28) selon le schéma réactionnel suivant.

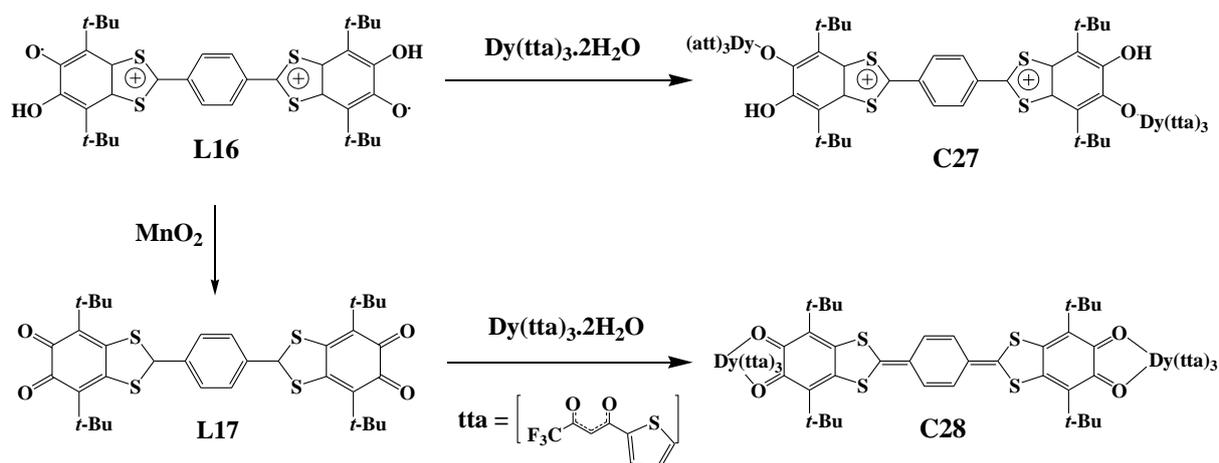


Schéma IV.7 : Synthèse des complexes C27 et C28.

¹⁴ N.O. Chalkov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, G.V. Romanenko, S.Y. Ketkov, I.V. Smolyaninov, A.G. Starikov, V.A. Kuropatov, Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad-A Redox-Amphoteric Ligand. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 4571–4576.

¹⁵ F. Pointillart, J. Flores Gonzalez, V. Montigaud, L. Tesi, V. Cherkasov, B. Le Guennic, O. Cador, L. Ouahab, R. Sessoli, V. Kuropatov, Redox- and Solvato-Magnetic Switching in a Tetrathiafulvalene-Based Triad Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2322–2334.

I.7. Caractérisation des complexes C25 et C26 par spectroscopie IR

Les spectres IR des deux complexes **C25** et **C26** (*Figures AI.48-AI.49 -Annexe I*) présentent un ensemble de bandes d'absorption déplacées par rapport à leur ligand de base L8, ceux-ci peuvent s'interpréter la coordination du ligand avec les ions des terres rares. Nous constatons aussi l'apparition d'une nouvelle bande intense de vibration due à $\nu(\text{C}=\text{O})$ des hfac^- à 1654 cm^{-1} et l'apparition de trois nouveaux pics intenses caractéristiques des groupements due à $\nu(\text{C-F})$ des hfac^- à 1254 , 1204 et 1146 cm^{-1} dans les spectres des complexes. La figure ci-dessous montre les bandes caractéristiques.

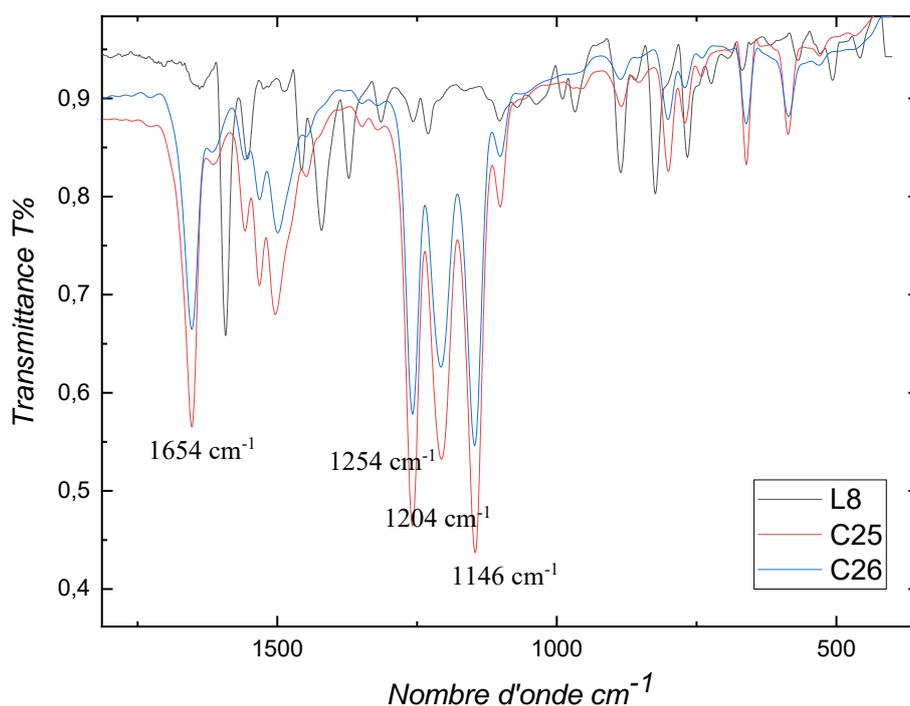


Figure IV.16 : Spectre IR comparatif des composés L8 avec C25-26 dans la zone $1850\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

I.8. Diffraction par rayons X des complexes C25-28

Les structures cristallines de l'ensemble des complexes ont été résolues par diffraction RX sur monocristaux. Les paramètres cristallographiques sont regroupés dans l'annexe II (*Tableaux AII.12 et AII.13*).

I.8.1. Résolution structurale des complexes C25 et C26

Le remplacement de L6 par L8 a conduit à la formation de vrai dimère de coordination 2:2 (Ln: L8). Les deux complexes C25 et C26 cristallisent dans le groupe d'espace Pnna du

système cristallin orthorhombique (**Tableau II.12 - Annexe II**). L'unité asymétrique se compose de deux ions Ln(III), deux ligands L8 et une molécule de dichlorométhane de cristallisation pour le C25 (**Figures IV.17 et IV.18**). Les deux centres Ln(III) sont entourés par six atomes d'oxygène qui appartiennent aux trois coligands $hfac^-$ tandis que la sphère de coordination est complétée par deux oxygènes qui viennent du site de coordination (pyridine-N-1-oxyde) du ligand L8 et un oxygène de H_2O . La distance moyenne de la liaison lanthanide-Oxygène (Ln-O) et les longueurs des liaisons inter et intramoléculaires lanthanide-lanthanide (Ln-Ln) sont rassemblées dans le Tableau IV.5.

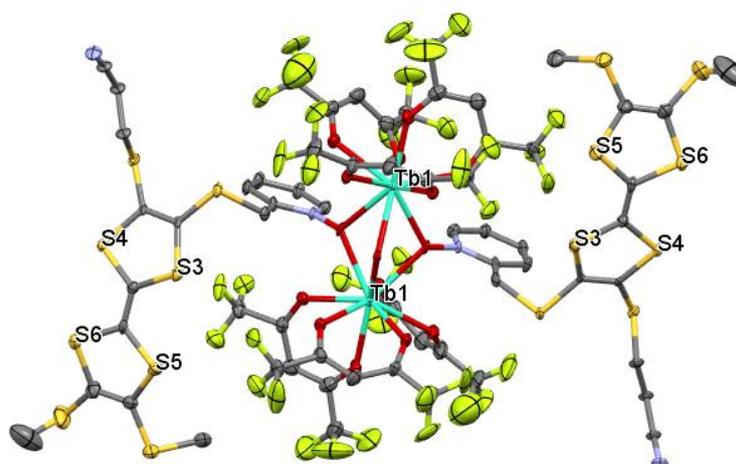


Figure IV.17: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C25. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

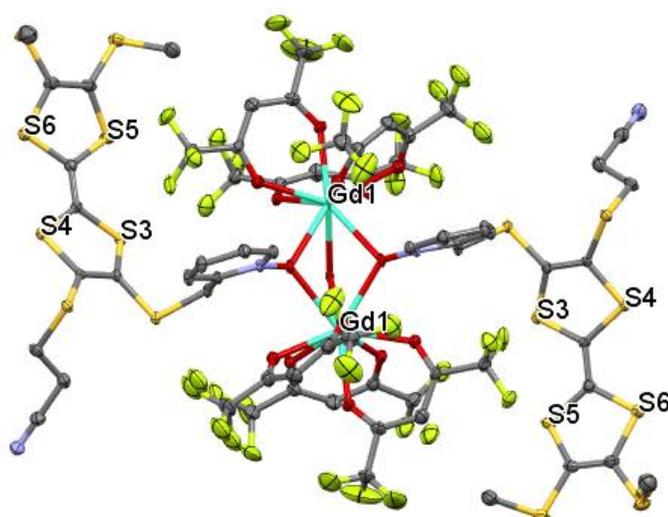
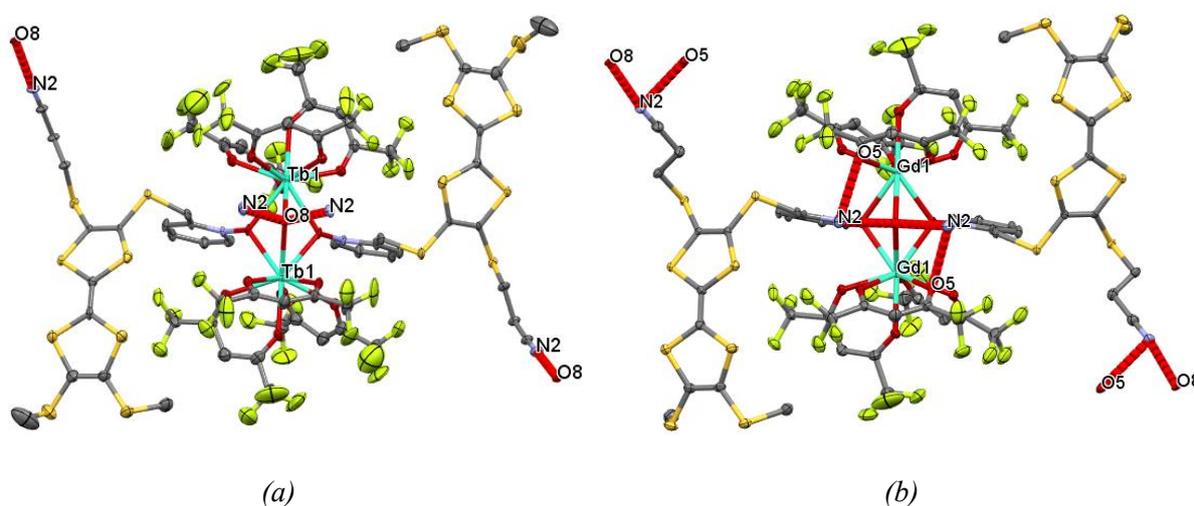


Figure IV.18: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C26. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène et la molécule de dichlorométhane de la cristallisation sont omis pour la clarté.

Tableau IV.5: Les longueurs des liaisons intra et intermoléculaires pour les complexes C25 et 26.

	d moy (Ln-O) /Å°	d moy (Ln-O) /Å°	d moy (Ln-O(H ₂ O)) /Å°	Intramol. (Ln-Ln) /Å°	Intermol. (Ln-Ln) /Å°
C25	2.477(8) et 2.479(8)	2.349(9) à 2.477(8)	2.546(7)	3.9314(12)	11.598 à 18.065
C26	2.486(4) et 2.495(4)	2.363(4) à 2.443(4)	2.556(4)	3.9689(7)	11.823 à 13.851

La stabilité des complexes C25 et C26 est renforcée par la présence des liaisons intermoléculaires de type N2...O8 ($d(N2-O8)=2.858$ Å°) pour C25. Des interactions N2...O8 ($d(O8-N2)= 2.808$ Å°) et N2...O5 ($d(N2-O5)= 3.06$ Å°) pour C26. La figure suivante montre ces interactions intermoléculaire N...O.



L'empilement cristallin des complexes C25 et C26 présentent une vraie dimérisation «tête-à-queue» des dérivés du TTF (**Figures IV.20 et IV.21**). Ces dimères forment des colonnes avec des interactions donneur-donneur (D-D) par des courts contacts S...S. 3.294 Å pour C25 et 3.30 Å pour C26 (valeurs très inférieurs à la somme des rayons de Van der Waals). Les longueurs des doubles liaisons centrales C=C du noyau du TTF des complexe C25 et C26 sont 1.317 Å et 1.352 Å respectivement, ce qui confirme la forme neutre du ligand L16. [9]

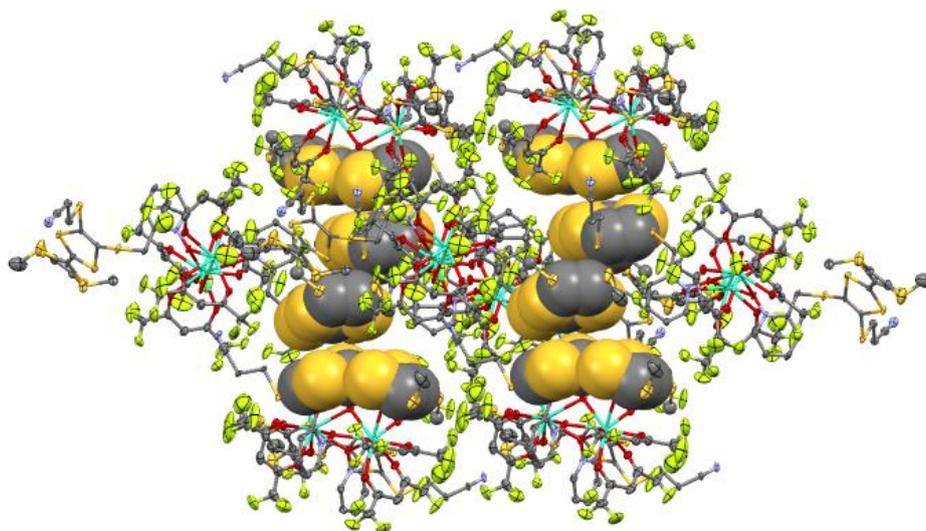


Figure IV.20: Empilement cristallin de C25. Les dérivés de TTF sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités pyridine Tb(hfac)₃ sont dessinées en représentation «ORTEP».

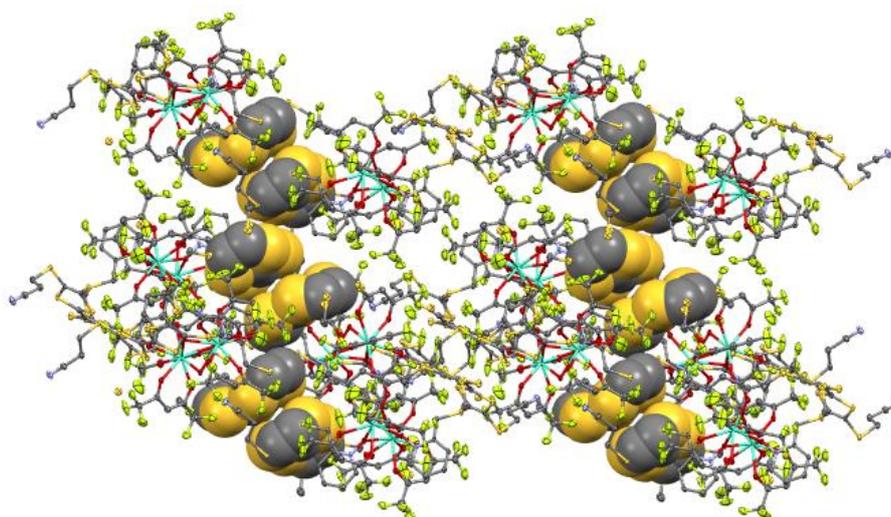


Figure IV.21: Empilement cristallin de C26. Les dérivés de TTF sont dessinés en représentation «spacefill» tandis que les unités pyridine Gd(hfac)₃ sont dessinées en représentation «ORTEP».

I.8.2. Description structurale des complexes C27 et C28

En effet, les structures résultantes des complexes binucléaires [Dy₂(tta)₆(L16)] (C27) et [Dy₂(tta)₆(L17)].2CH₂Cl₂ (C28) ont mis en évidence de nouvelles sphères de coordination autour du Dy(III) par rapport à ceux observés pour leur hfac⁻ parents de formule [Dy₂(hfac)₆(L16)].CH₂Cl₂ et [Dy₂(hfac)₆(L17)] [15] conduisant à l'étude de nouvelles propriétés magnétiques. Ensuite, la modulation de leurs propriétés magnétiques, résultantes de l'oxydation des triades de pontage, a été évaluée.

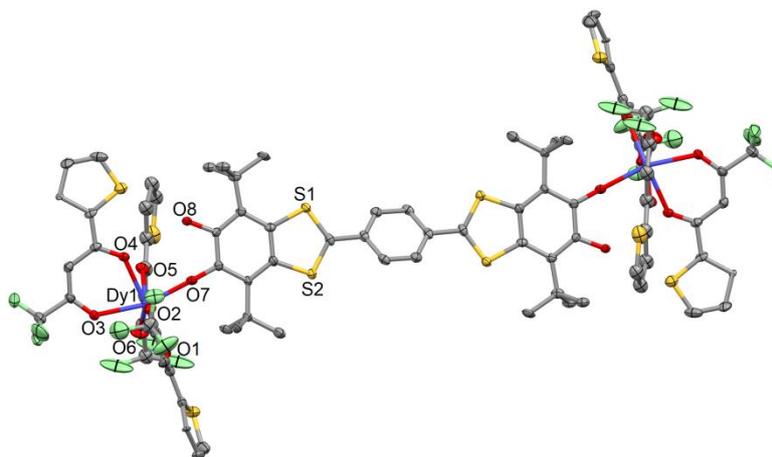


Figure IV.22: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C27. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le complexe C27 cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c (**Figure IV.22, Tableau AII.13 - Annexe II**). L'unité asymétrique est constituée de la moitié de l'espèce binucléaire $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{L16})]$. Chacun des deux sites terminaux de coordination est occupé par une unité $\text{Ln}(\text{tta})_3$. La coordination se fait par l'intermédiaire du groupe C-O⁻ tandis que le groupe C-OH reste libre. La confirmation de la forme bis mono-protonée de la triade est donnée par les distances spécifiques C-O7 (1.316 Å) et C-O8 (1.347 Å) ainsi que l'angle de torsion de 30.3(2)° entre les fragments 6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol et p-phénylène qui ont été précédemment observés pour le ligand libre [16]. En effet, les noyaux 1,3-dithiole sont proches d'être aromatiques puisque le S1-C39 (1.691(9) Å) et S2-C39 (1.667(8) Å) sont similaires à ceux des dications tétrathiofulvalène (TTF) (1.670–1.690 Å). En comparaison, ces liaisons chimiques sont plus longues dans le TTF neutre (1.730–1.760 Å) [17–19]. Ainsi, chaque ion Dy^{III} est entouré de sept atomes d'oxygène provenant des trois anions tta^- et du ligand L17 monochélatant, qui est un polyèdre de coordination assez inhabituel pour le lanthanide trivalent. L'augmentation de l'encombrement stérique en remplaçant les anions hfac^- par des tta^- a conduit à une diminution inhabituelle du nombre de

¹⁶ N.O. Chalkov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, G.V. Romanenko, S.Y. Ketkov, I.V. Smolyaninov, A.G. Starikov, V.A. Kuropatov, Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad-A Redox-Amphoteric Ligand. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 4571–4576.

¹⁷ A.E. Jones, C.A. Christensen, D.F. Perepichka, A.S. Batsanov, A. Beeby, P.J. Low, M.R. Bryce, A.W. Parker, Photochemistry of the -Extended 9,10-Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene System: Generation and Characterisation of the Radical Cation, Dication, and Derived Products. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 973–978.

¹⁸ W.F. Cooper, J.W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, The 2-20-bi-1,3-dithiole. *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 23–26.

¹⁹ A. Ellern, J. Bernstein, J.Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, A New Polymorphic Modification of tetrathiafulvalene. Crystal Structure, Lattice Energy and Intermolecular Interactions. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1378–1385.

coordination de 8 à 7. La longueur moyenne des liaisons Dy-O est de 2.295 Å mais on constate une différence significative entre les distances Dy-O_{tta} (2.309 Å) et Dy-O7 (2.208 Å).

L'empilement cristallin révèle la formation d'un sous-réseau organique de triade L16 le long de l'axe c (**Figure IV.23**). La stabilisation d'un tel sous-réseau est consolidée grâce aux interactions π - π entre les 1,3-benzodithiol et les interactions S2...S4 (3.788 Å) via le 1,3-benzodithiol et les anions tta⁻ (**Figure IV.23**). Par ailleurs, la distance intramoléculaire Dy-Dy est de 22.233 Å tandis que la distance intermoléculaire Dy-Dy, la plus courte, est de 10.217 Å.

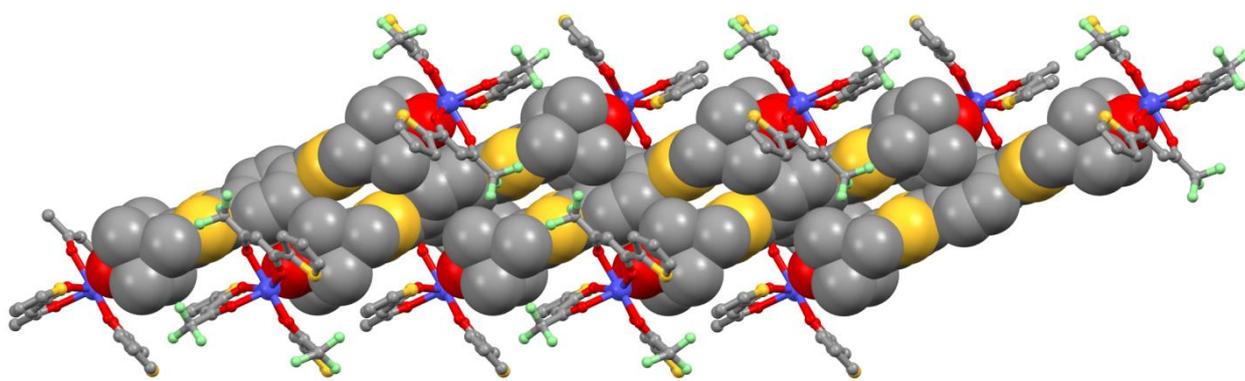


Figure IV.23: Empilement cristallin de C27 le long de l'axe c. les représentations "Spacefill" et "ORTEP" sont utilisées pour les ligands L17 et les unités Dy(tta)₃, respectivement.

Le complexe [Dy₂(tta)₆(L17)].2CH₂Cl₂ (C28) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P2₁/c (**Figure IV.24, Tableau AII.13 - Annexe II**).

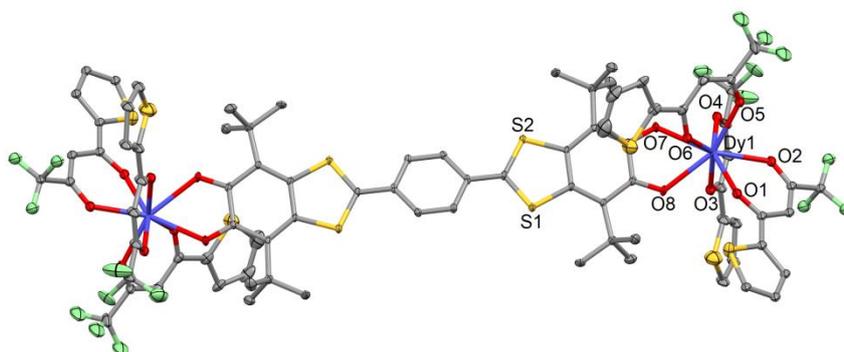


Figure IV.24: Vue en perspective de l'unité asymétrique du complexe C28. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant de cristallisation sont omis pour plus de clarté.

L'unité asymétrique est composée de la moitié de l'espèce binucléaire $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{L17})]$ et d'une molécule de dichlorométhane de cristallisation. Les deux sites de coordination quinone sont occupés par une unité $\text{Ln}(\text{tta})_3$ avec un mode bischélatant. L'oxydation de la triade L16 en L17 est confirmée par le double caractère des liaisons chimiques $\text{C}=\text{O}7$ (1.246 Å) et $\text{C}=\text{O}8$ (1.243 Å), plus courtes que celles de la triade L16. Il est également intéressant de noter la diminution de l'angle de torsion ($9.4(1)^\circ$) entre le cycle central à six chaînons et les plans bicycliques en raison de l'augmentation du caractère d'aromaticité du ligand après oxydation. Il faut noter que telle forme oxydée ne peut pas être isolée à l'état solide en raison de son instabilité [16]. Ainsi, on pourrait conclure que la coordination des deux unités $\text{Dy}(\text{tta})_3$ attirant les électrons a conduit à une stabilisation énergétique de la triade L16. Les deux ions DyIII sont entourés de huit atomes d'oxygène provenant des trois anions tta^- et du ligand bischélatant L17. Les distances $\text{Dy}-\text{O}7$ et $\text{Dy}-\text{O}8$ moyennes sont respectivement égales à 2.327 Å et 2.413 Å, ce qui rend la longueur moyenne de liaison $\text{Dy}-\text{O}$ (2.349 Å) plus longue que pour C27. De telles observations peuvent être expliquées par deux raisons:

(i) la différence de l'effet électronique entre L16 et L17, c'est-à-dire la charge transportée par les sites de coordination de L16 est plus négatif que celle pour L17.

(ii) la coordination sept dans C27 vers huit coordination dans C28. Ainsi, le remplacement du hfac^- par des anions tta^- a réduit le nombre de coordination de 9 à 8.

Par conséquent, l'oxydation de la triade a conduit à des changements drastiques du nombre de coordination et de la symétrie de l'environnement des lanthanides (**Figure IV.25**). Donc, on pouvait anticiper des comportements magnétiques différents entre les deux complexes dinucléaires C27 et C28.

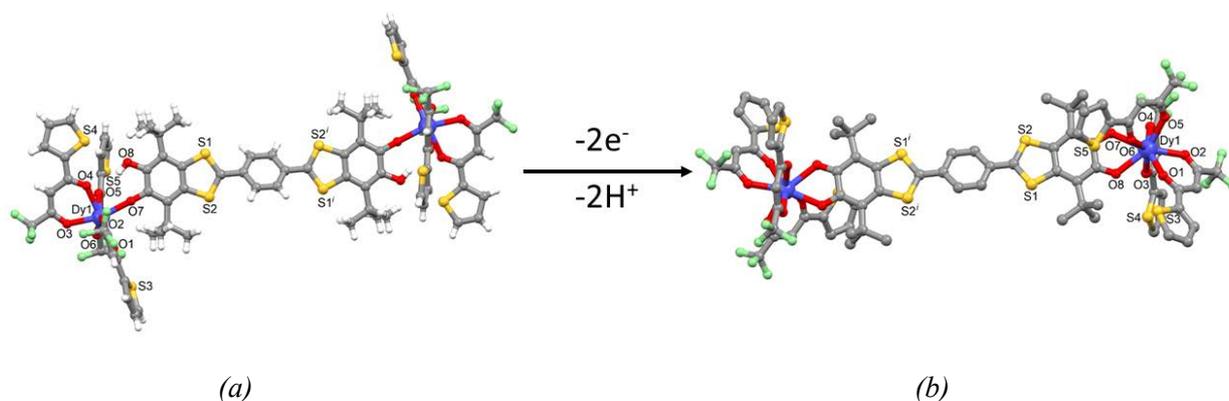


Figure IV.25: Structures moléculaires de C27 (a) et sa forme oxydée C28. (b) Les atomes d'hydrogène et les deux molécules de dichlorométhane de cristallisation (pour C28) sont omis pour plus de clarté.

L'empilement cristallin de C28 est représenté sur la figure IV.26. Il a mis en évidence les triades L17 isolées et l'empilement des complexes binucléaires par interactions S2...S3 (3.991 Å) entre le TTF étendu et deux anions tta⁻. La distance intramoléculaire Dy-Dy est de 21.729 Å tandis que la distance intermoléculaire Dy-Dy la plus courte est de 10.099 Å.

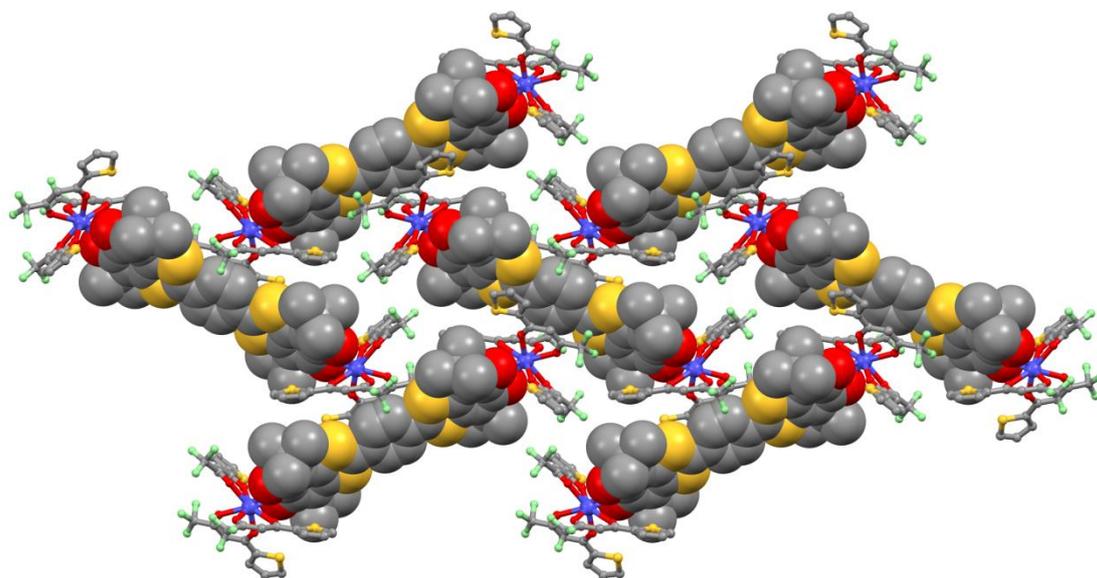


Figure IV.26: Empilement cristallin de C28. Les représentations «Spacefill» et «ORTEP» sont utilisées pour ligand L17 et l'unité Dy(tta)₃ respectivement.

II. Etude spectroscopiques des complexes C15, C20 et C23

L'étude comparative spectroscopique des complexes C15, C20 et C23 avec leurs ligands libres a été effectuée dans le dichlorométhane à température ambiante avec une concentration de 2.5×10^{-5} M dans l'intervalle 200–500 nm. Les spectres UV-Visible obtenus des complexes (C15, C20 et C23) montrent un comportement presque similaire à ceux des ligands libres (L1, L6) avec un déplacement bathochrome des différentes bandes d'environ 20 à 36 nm (**Figure IV.27, Tableau IV.6**). Ce déplacement bathochrome s'explique par l'augmentation du pouvoir accepteur au niveau du ligand suite à sa complexation avec Ln(hfac)₃, qui présente le caractère d'un acide de Lewis. Le tableau suivant regroupe les maxima d'absorption.

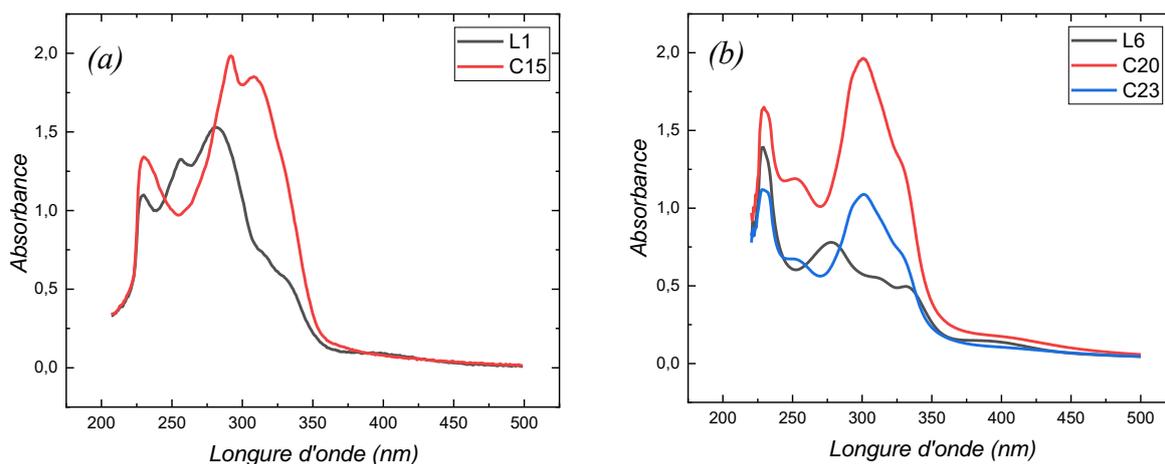


Figure IV.27: Spectres UV-visible en DCM à une concentration $2.5 \times 10^{-5} M$; (a) L1 et C15 ; (b) L6, C20 et C23.

Tableau IV.6 : Les valeurs de maxima d'absorption des complexes C15, C20 et C23.

Ligands	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}	λ_{max4}	λ_{max5}
C15	229 ($\pi-\pi^*$)	/	291 ($n-\pi^*$)	309 ($n-\pi^*$)	/
C20	228 ($\pi-\pi^*$)	253 ($\pi-\pi^*$)	/	300 ($n-\pi^*$)	328 ($n-\pi^*$)
C23	231 ($\pi-\pi^*$)	252 ($\pi-\pi^*$)	/	300 ($n-\pi^*$)	331 ($n-\pi^*$)

III. Etude électrochimique des nouveaux complexes

L'étude du comportement électrochimique des complexes cibles, par voltammétrie cyclique a été effectuée, avec une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} , dans le CH_2Cl_2 et en présence du sel de fond d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF_6) ($10^{-1} M$) comme électrolyte support. La vitesse de balayage est égale à 100 mV.s^{-1} et la solution est désaérée par barbotage préalable d'argon. Les voltammogrammes des complexes et leurs ligands libres sont représentés sur la figure IV.28.

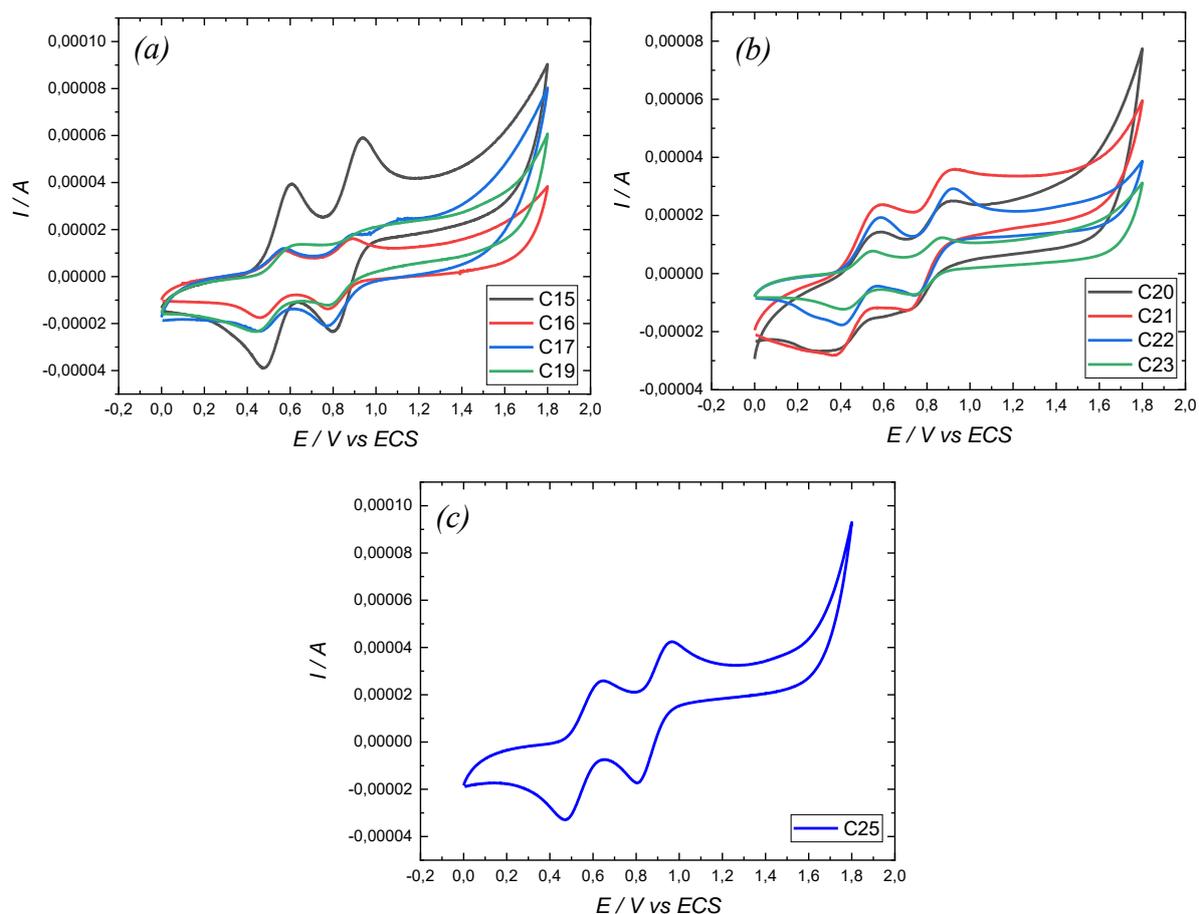


Figure IV.28 : Les voltammogrammes des complexes (a) C15-17 et C19 ; (b) C20-23 ; (c) C25 dans DCM ($C = 10^{-3}M$, DCM, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (0.1M) V vs ECS, Pt).

Les complexes C15-25 présentent deux vagues d'oxydation réversibles correspondant à la formation d'un cation radical et du dication du TTF respectivement (**Figure IV.28**). Les propriétés électrochimiques ne sont pas beaucoup perturbées par la présence des fragments $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ puisque les deux potentiels d'oxydation $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ de la série des complexes C15-26 sont proches ou similaires aux valeurs des leurs ligands (**Tableau IV.7**). La complexation aux fragments accepteur des électrons $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ n'a pas d'effet significatif sur la densité électronique du noyau TTF en raison du lien non conjugué entre les entités phényl-terpyridine et le TTF. A noter que la réversibilité des potentiels d'oxydation est conservée pour tous les complexes.

Tableau IV.7 : Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu_4NPF_6 , 0.1 M dans DCM à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) des complexes C15-17, C19-23 et C25.

	$E^1_{1/2} / V$		$E^2_{1/2} / V$	
	$oxE^1_{1/2}$	$redE^1_{1/2}$	$oxE^2_{1/2}$	$redE^2_{1/2}$
C15	0.60	0.47	0.93	0.79
C16	0.57	0.46	0.89	0.77
C17	0.57	0.46	0.89	0.76
C19	0.60	0.43	0.92	0.78
C20	0.57	0.38	0.90	0.72
C21	0.58	0.37	0.92	0.72
C22	0.57	0.40	0.90	0.74
C23	0.54	0.40	0.86	0.73
C25	0.63	0.46	0.96	0.80

Après avoir caractérisé les différents complexes, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés magnétiques.

IV. Propriétés magnétiques des nouveaux complexes

IV.1. Mesure magnétiques en courant continu des complexes C15, C16 et C19

Les courbes $\chi_M T$ en fonction de la température T sont tracées pour les composés de coordination C15, C16 et C19. Les mesures ont été réalisées sur nos échantillons dans une gamme de température de 2 à 300 K. Les trois courbes $\chi_M T = f(T)$ sont reproduites dans les figures IV.29-IV.30. Les valeurs $\chi_M T$ pour C15, C16 et C19 ($15\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$, $12\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$ et $1.5\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$) respectivement à température ambiante sont, comme prévu théoriquement, proches aux valeurs attendues pour un centre magnétiquement isolé Dy(III) ($14.17\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$), Tb(III) ($11.82\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$) et Nd(III) ($1.64\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$) (**Tableau I.3 - Chapitre I**). Les produits $\chi_M T$ diminuent de manière monotone jusqu'à $11.25\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ pour C15, $7.20\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ pour C16 et $0.25\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ pour C19 lors de la diminution de la température. A noter que la décroissance du produit $\chi_M T$ est principalement associée à la dépopulation thermique des doublets M_J .

Les courbes de variation de l'aimantation en fonction du champ, enregistrées à 2 K, sont représentées par les figures IV.29-IV.30. Les aimantations des composés C15, C16 et C19

augmentent rapidement à bas champs puis lentement pour les champs les plus élevés pour atteindre $5.45 \mu\text{B}$ à 65 kOe , $7 \mu\text{B}$ à 50 kOe et $1.25 \mu\text{B}$ à 50 kOe respectivement (**Figure IV.29- IV.30**). Ces valeurs sont en accord avec celles rencontrées dans la bibliographie. [20]

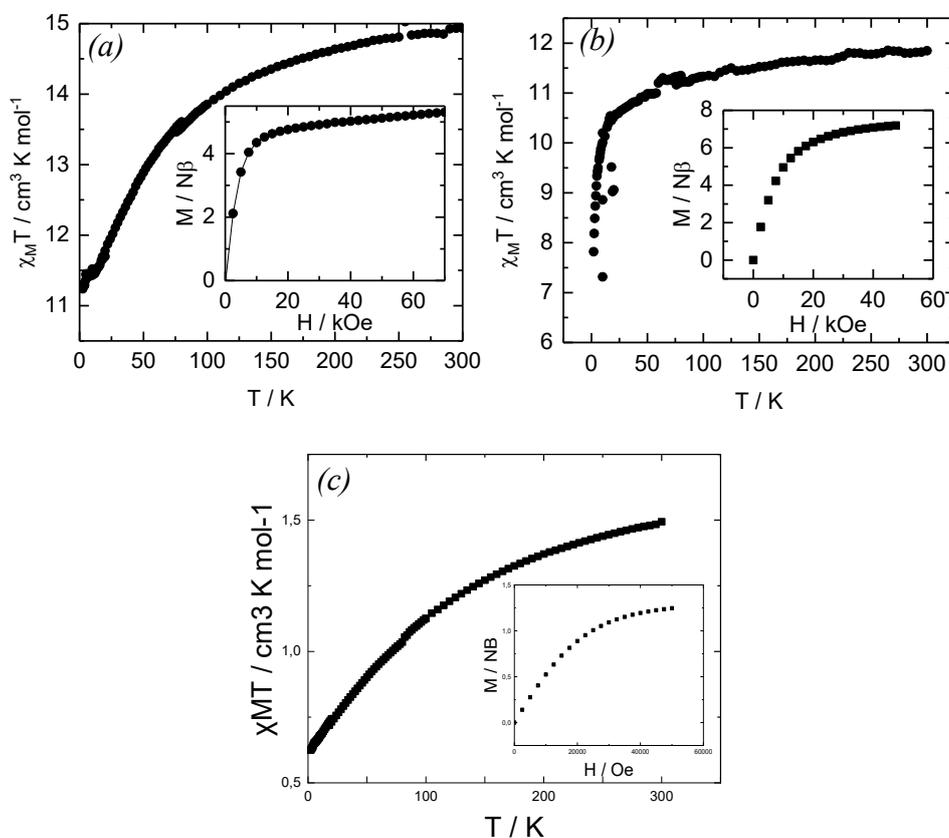


Figure IV.29 : $\chi_M T$ en fonction de la température et Aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K pour les complexes C15 (a), C16 (b) et C19 (c).

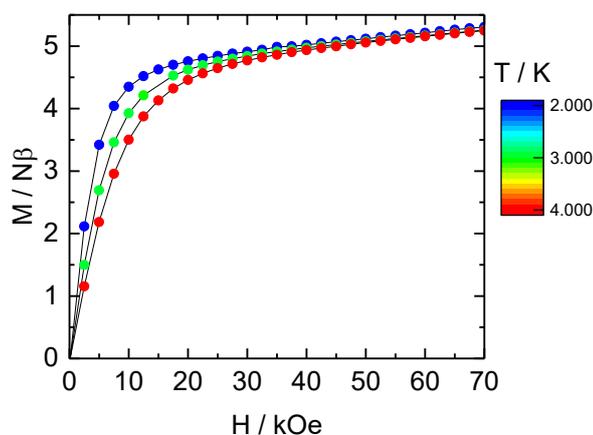


Figure IV.30: Dépendance champ de l'aimantation à $2\text{-}4\text{K}$ pour C15.

²⁰ M.L. Kahn, J.P. Sutter, S. Golhen, P. Guionneau, L. Ouahab, O. Kahn and D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413-3421.

IV.2. Mesures magnétiques dynamiques de C15 et C16

Les propriétés magnétiques dynamiques ont été étudiées en mesurant la susceptibilité magnétique molaire (χ_M) pour les deux composés C15 et C16. (**Figures IV.31-IV.36**). Un signal hors phase (χ_M'') est observé à un niveau de fréquence élevé dans un champ magnétique nul pour C15, mais aucun signal déphasé significatif n'a été observé pour le complexe C16 sous un champ nul, cependant la raison la plus courante de la relaxation magnétique rapide est l'existence d'un tunnel quantique de l'aimantation (QTM). L'application d'un champ magnétique continu est une méthode bien connue pour supprimer le QTM. La susceptibilité magnétique a été ensuite mesurée sous divers champs magnétiques appliqués (**Figures IV.31-IV.36**).

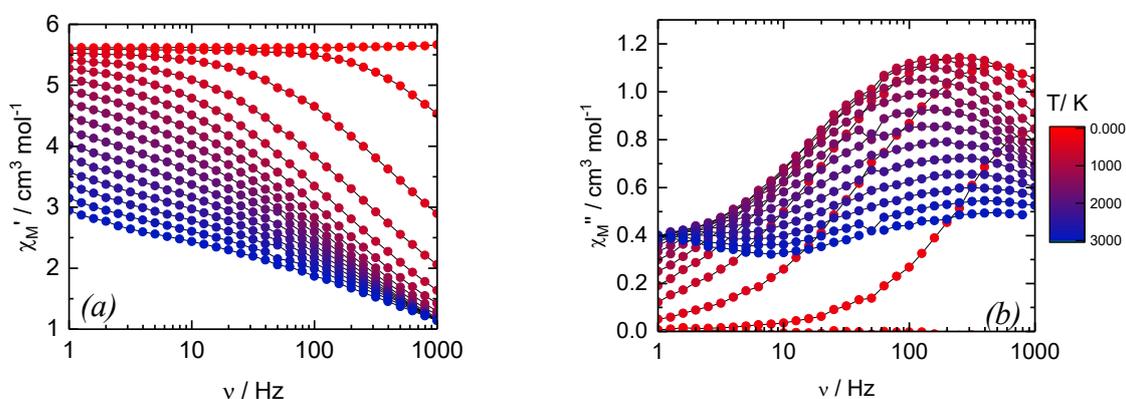


Figure IV.31: Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 0 et 3000 Oe pour C15 à 2 K.

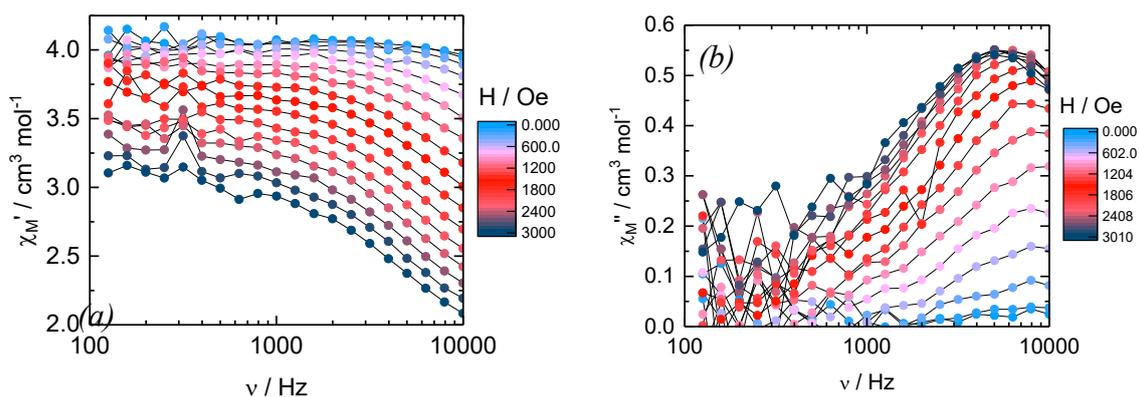


Figure IV.32 : Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 0 et 3000 Oe pour C16 à 2 K.

La dépendance du temps de relaxation au champ $\tau(H)$, mesurée à 2K pour C15 et C16 (**Figure IV.33**), montre que l'augmentation continue, de la valeur appliquée du champ magnétique, entraîne une progression simultanée du temps de relaxation avant de devenir décroissante pour des valeurs supérieures à 1200 Oe pour C15, et une progression lente du

temps de relaxation pour C16 à des valeurs supérieures à 3000 Oe, indiquant ainsi un maximum pour des champs de 1200 Oe pour C15 et 3000 Oe pour C16.

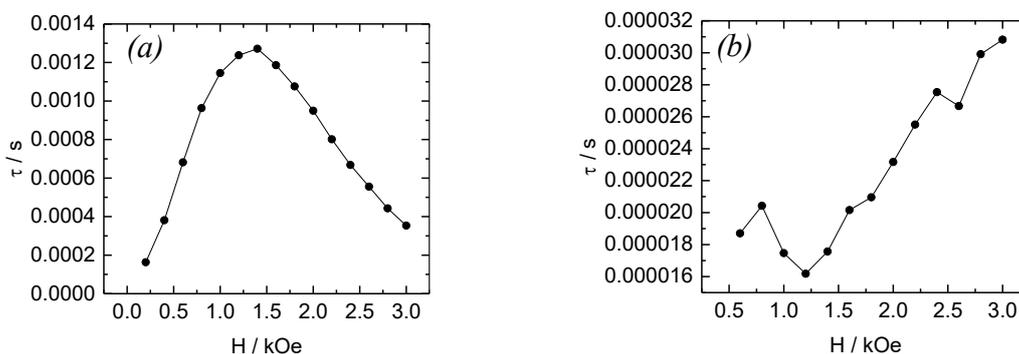


Figure IV.33: Représentation de la dépendance au champ du temps de relaxation de l'aimantation (a) pour C15 (b) C16 et à 2 K.

L'analyse χ_M' et χ_M'' sont effectuées au champ optimal de 1200 Oe (pour C15) et 3000 Oe (pour C16) en faisant varier la température. (**Figures IV.34-IV.35**)

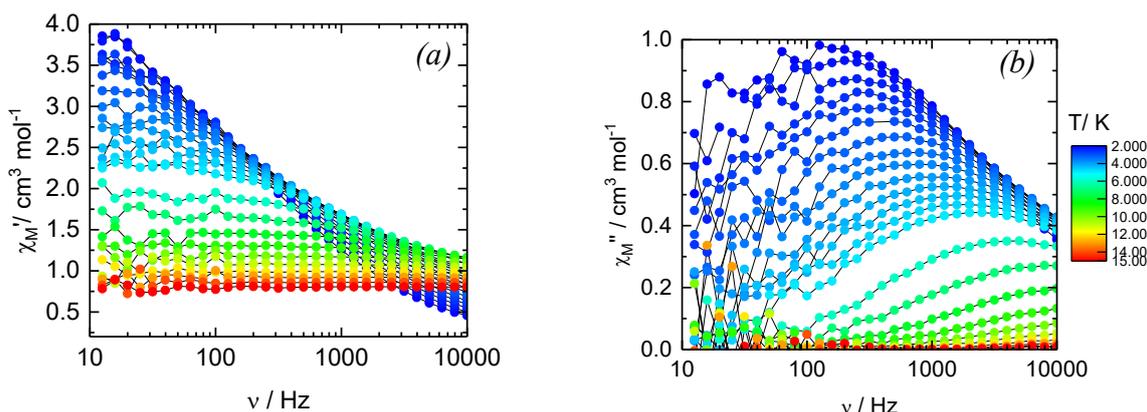


Figure IV.34: Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 2 et 15 K sous un champ magnétique appliqué de 1200 Oe pour C15.

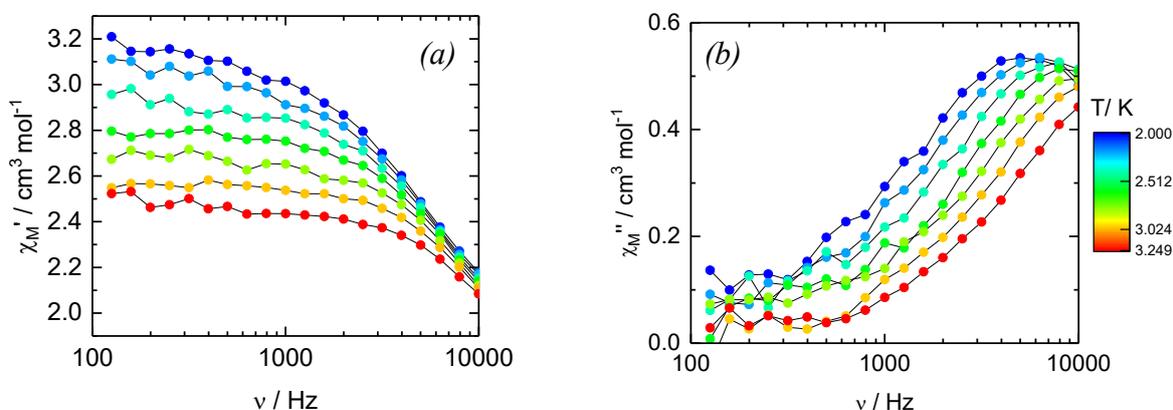


Figure IV.35: Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 2 et 3.24 K sous un champ magnétique appliqué de 3000 Oe pour C16.

Pour les deux composés C15 et C16, l'application d'un petit champ magnétique a conduit à un décalage de la composante hors phase de la susceptibilité magnétique. Au maximum de la gamme de fréquence, la valeur du champ magnétique de 1200 Oe a été choisie comme un bon compromis entre le temps de relaxation et le champ magnétique optimal pour C15 (*Figure IV.34*) et de 3000 Oe pour C16 (*Figure IV.34*).

Nous pouvons obtenir des informations sur les différents processus qui participent à la relaxation de l'aimantation des deux composés à partir de la courbe de la dépendance du temps de relaxation $\log(\tau)$ en fonction de la température (*Figure IV.36*). Les tentatives d'ajustement ont été effectuées en considérant le modèle suivant : $\tau^{-1} = AH^mT + BT^n$. Cette équation permet l'ajustement de la variation du temps de relaxation en fonction de la température où le premier et le deuxième terme, partant du côté gauche de l'équation, sont respectivement les processus direct et Raman. Le processus Raman est suffisant pour ajuster la dépendance thermique du temps de relaxation pour C15 (*Figure 36a*) tandis que la combinaison des processus Raman et Direct permet de reproduire l'expérience pour C16 (*Figure 36b*).

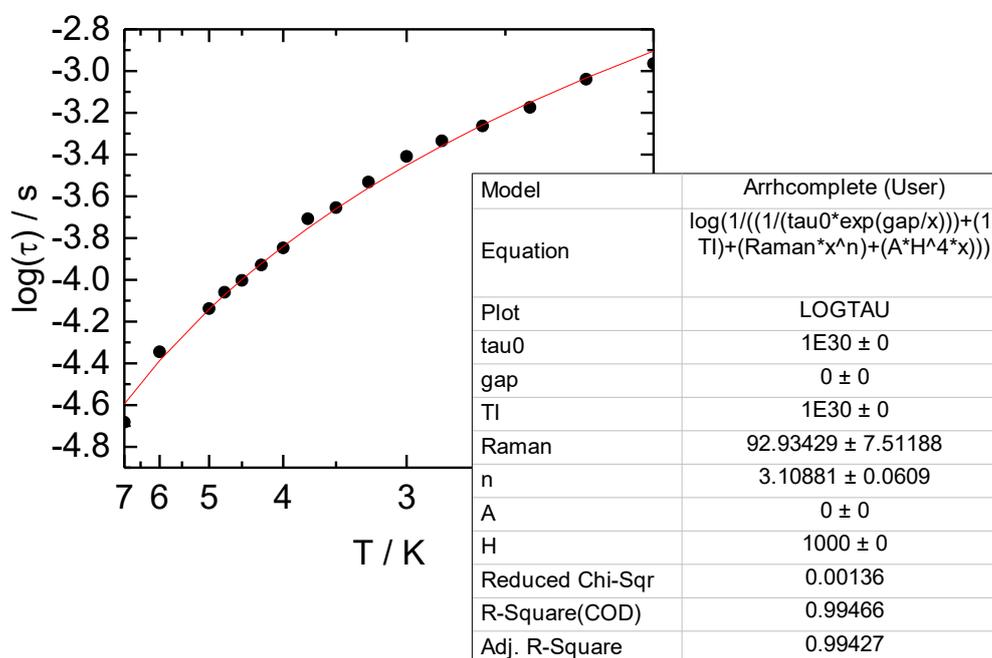


Figure IV.36a: Influence de la température du temps de relaxation de C15 dans la plage de température de 2-7K. La ligne complète est la courbe la mieux ajustée avec Raman.

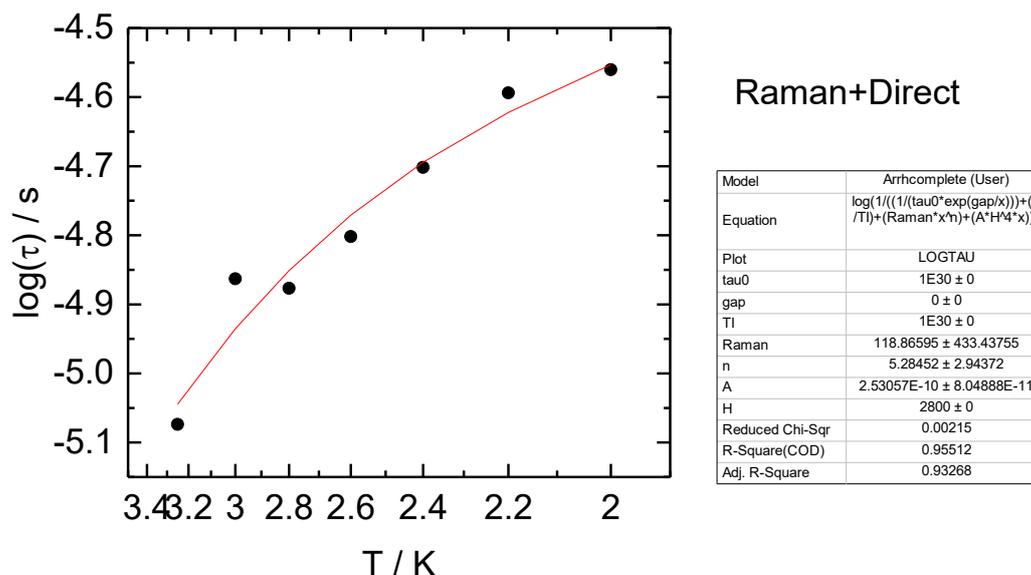


Figure IV.36b: Influence de la température du temps de relaxation de C16 dans la plage de température de 2-4 K. La ligne complète est la courbe la mieux ajustée avec combinaison Raman + processus directs pour C16.

IV.3. Diagrammes de Cole-Cole de C15

La figure ci-dessous de graphe cole-cole montre une grande partie de l'échantillon de la relaxation lente de l'aimantation concerne l'ensemble du complexe C15. Ce qui indique le caractère de molécule aimant.

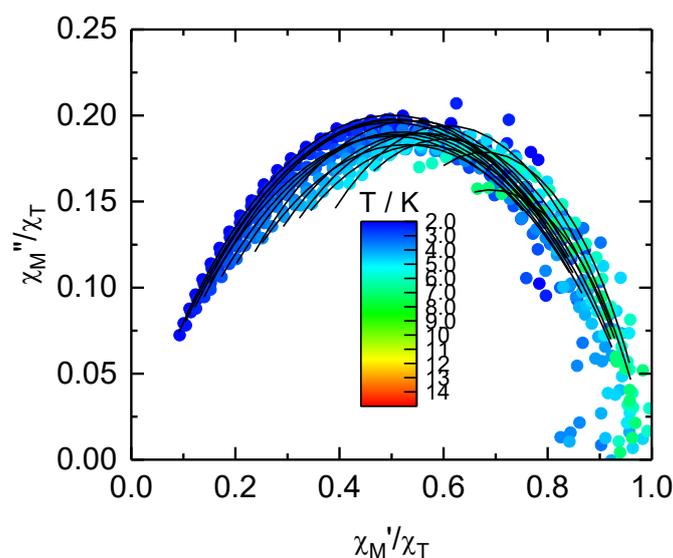


Figure IV.37: Diagramme cole-cole pour C15 entre 2 et 5 K.

IV.4. Propriétés magnétiques en courant continu des complexes C20-C23 et C25

Les courbes $\chi_M T$ en fonction de la température T sont tracées pour les composés de coordination C20-24 (**Figure IV.38**). Les mesures ont été réalisées sur nos échantillons dans une gamme de température de 2 à 300 K. Les cinq courbes sont représentées sur la figure IV.38. Les valeurs $\chi_M T$ pour C20, C21, C22, C23 et C25 ($14.20 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $2.57 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $11.80 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $8.25 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $22.6 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) à température ambiante sont, comme prévu théoriquement, similaires aux valeurs attendues pour l'ion Dy(III) ($14.17 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), l'ion Yb(III) ($2.57 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), l'ion Tb(III) ($11.82 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), et les deux ions Tb(III) ($23.64 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) (**Tableau I.3 - Chapitre I**).

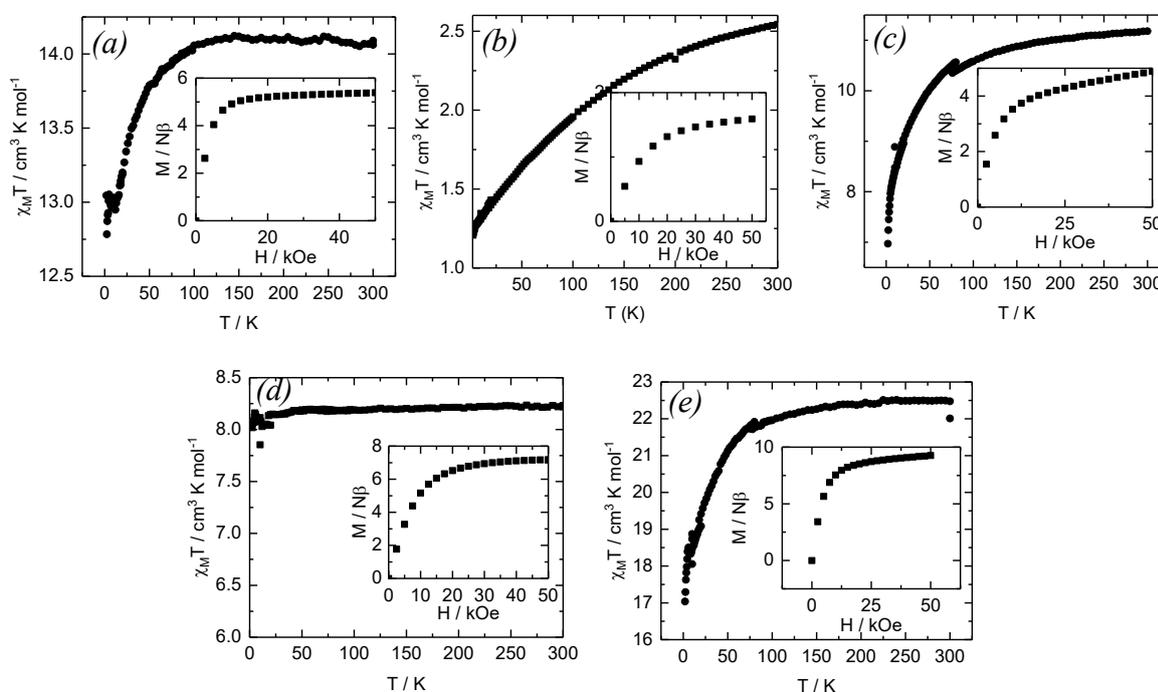


Figure IV.38: $\chi_M T$ en fonction de la température et Aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K pour les complexes C20 (a), C21 (b), C22 (c), C23 (d) et C25 (e).

Les produits $\chi_M T$ diminuent de manière monotone jusqu'à $12.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour C20; $1.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour C21; $7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour C22 et $17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour C25. Lors de la diminution de la température les valeurs du produit $\chi_M T$ en fonction de la température T pour le composé C23 (réévalué à un site Gd(III)) sont constantes ($\sim 8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) et légèrement supérieures à la valeur attendue pour un Gd ($7.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Les valeurs expérimentales respectives de la dépendance au champ de l'aimantation mesurée à 2 K pour C20 est $5.2 \mu\text{B}$ à

50 kOe, pour C21 est 1.8 μB à 50 kOe, 4.5 μB à 50 kOe pour C22, et 7 μB à 50 kOe pour C23 et le composé C25 présente 10 μB à 50 kOe [21].

IV.5. Mesures magnétiques dynamiques des complexes C20 et C21

Les propriétés magnétiques dynamiques ont été étudiées en mesurant la susceptibilité magnétique molaire (χ_M) pour les deux composés C20 et C21. La dépendance de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique appliqué révèle un signal (χ_M'') non nul à $H = 0$ Oe pour le complexe C20 tandis que l'intensité du signal χ_M'' croît au fur et à mesure que le champ magnétique appliqué croît également. Afin d'annuler le tunnel quantique de l'aimantation (QTM) des complexes C20 et C21, on a imposé un champ magnétique continu, ensuite la susceptibilité magnétique a été mesurée sous divers champs magnétiques appliqués (Figures IV.39-IV.43).

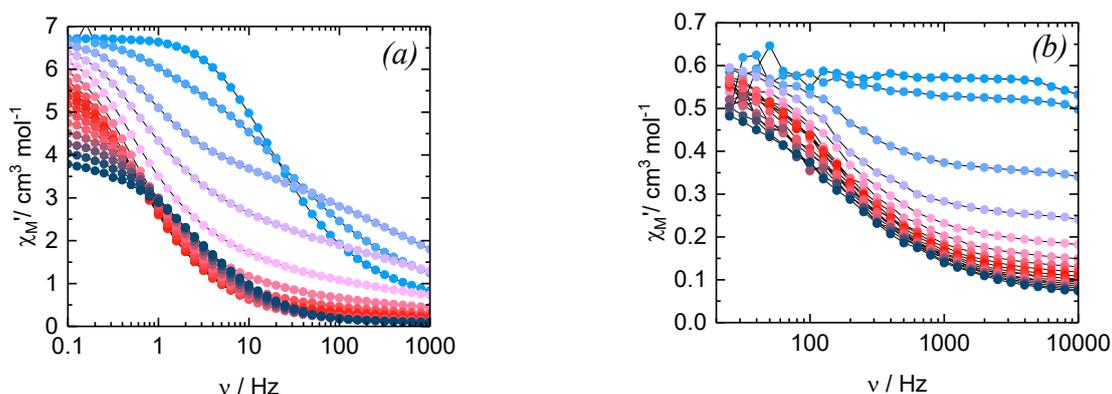


Figure IV.39: (a) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 1200 Oe pour C20 à 2 K ; (b) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 3000 Oe pour C21 à 2 K.

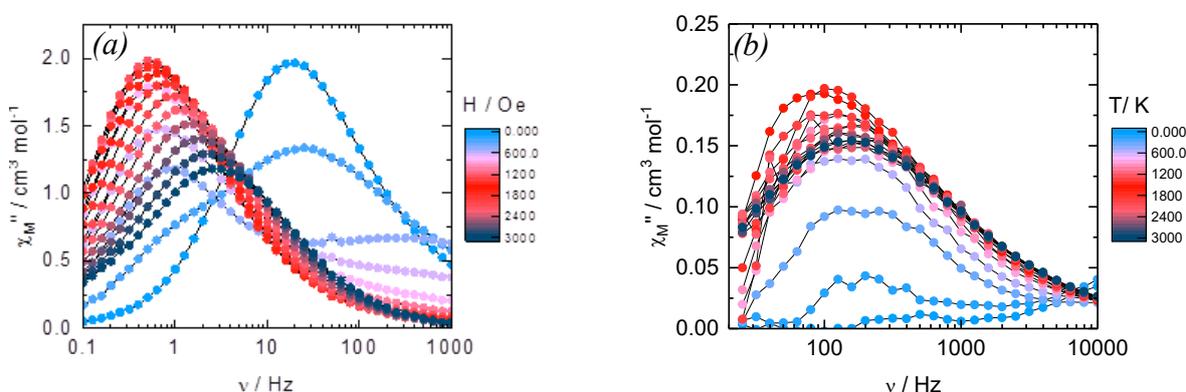


Figure IV.40: Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 0 et 3000 Oe pour (a) C20 et (b) C21 à 2 K.

²¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.

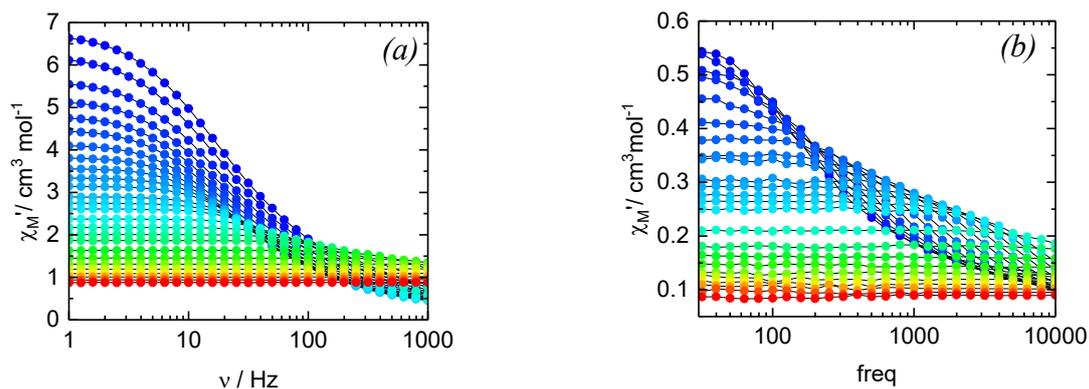


Figure IV.41: Dépendance en fréquence de χ_M' entre 2 et 15 K pour (a) C20 à 0 Oe et (b) C21 à 1200 Oe.

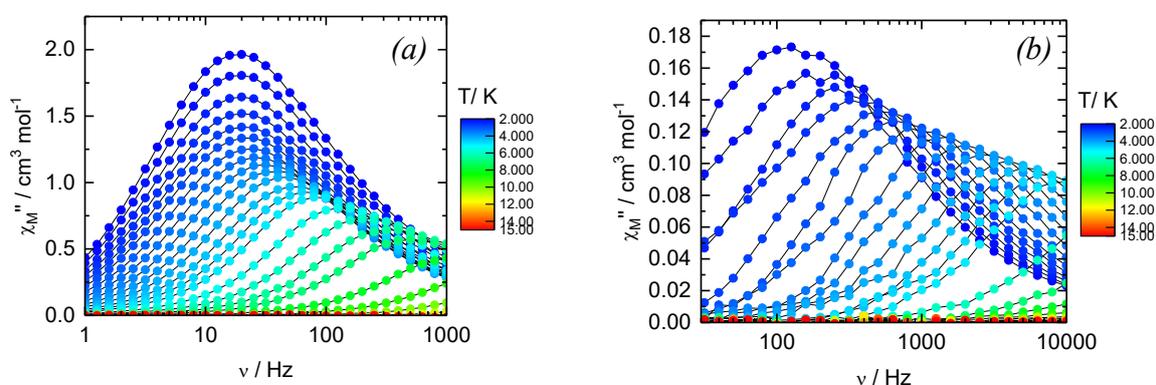


Figure IV.42: Dépendance fréquentielle de χ_M'' entre 2 et 15 K pour C20 (a) à 0 Oe et C21 (b) à 1200 Oe.

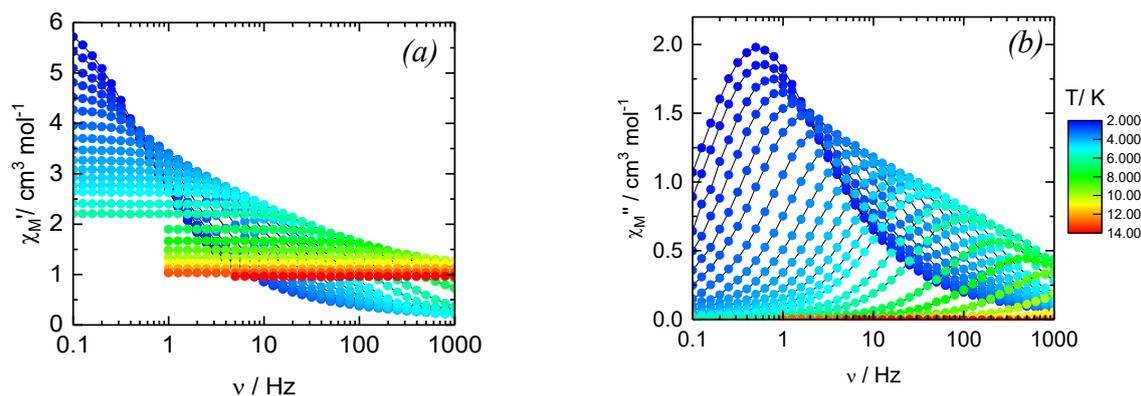


Figure IV.43: Dépendance en fréquence de χ_M' (a) et χ_M'' (b) entre 2 et 14 K sous un champ magnétique appliqué de 1200 Oe pour C20.

Pour les deux composés, l'application d'un petit champ magnétique a conduit à un décalage de la composante déphasée de la susceptibilité magnétique dans les intervalles expérimentaux. Il convient de signaler que la valeur du champ magnétique de 1200 Oe a été

choisie comme un bon compromis entre le temps de relaxation, l'intensité pour C20 (**Figure IV.42a**) et le champ magnétique optimal pour C21 (**Figure IV.42b**).

Les propriétés magnétiques dynamiques de C20 à $H = 0$ Oe et 1200 Oe peuvent être quantitativement interprétées avec un modèle de Debye étendu, nous permettant ainsi de tracer la dépendance thermique du temps de relaxation (**Figure IV.44**). Les meilleurs ajustements nous permettent d'en déduire que l'aimantation du complexe C20 relaxe via les trois processus Orbach, Raman et QTM sous un champ magnétique nul alors que l'application d'un champ magnétique de 1200 Oe supprime le QTM mais n'influe pas sur les processus Orbach et Raman.

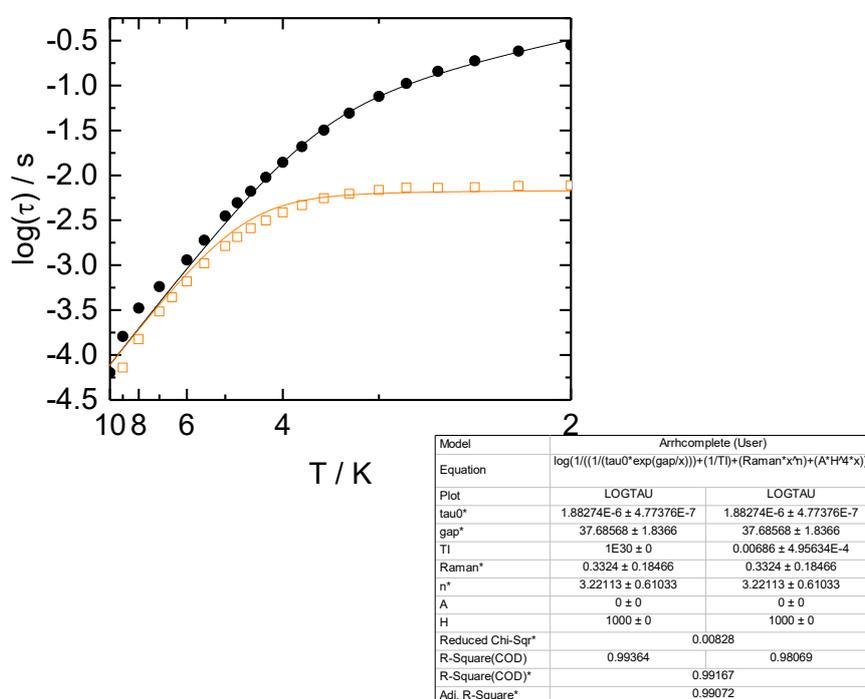


Figure IV.44: La variation de température du temps de relaxation pour C20 dans la plage de température de 2–10 K avec la meilleure courbe ajustée avec la loi d'Arrhenius modifiée (ligne orange pour $H = 0$ Oe et ligne noire pour $H = 1200$ Oe).

Les propriétés magnétiques dynamiques de C21 à $H = 1200$ Oe peuvent être quantitativement interprétées avec un modèle de Debye étendu, nous permettant ainsi de tracer la dépendance thermique du temps de relaxation (**Figure IV.45**). Les meilleurs ajustements nous permettent d'en déduire que l'aimantation du complexe C21 relaxe via une combinaison des processus Raman et Direct sous un champ magnétique de 1200 Oe.

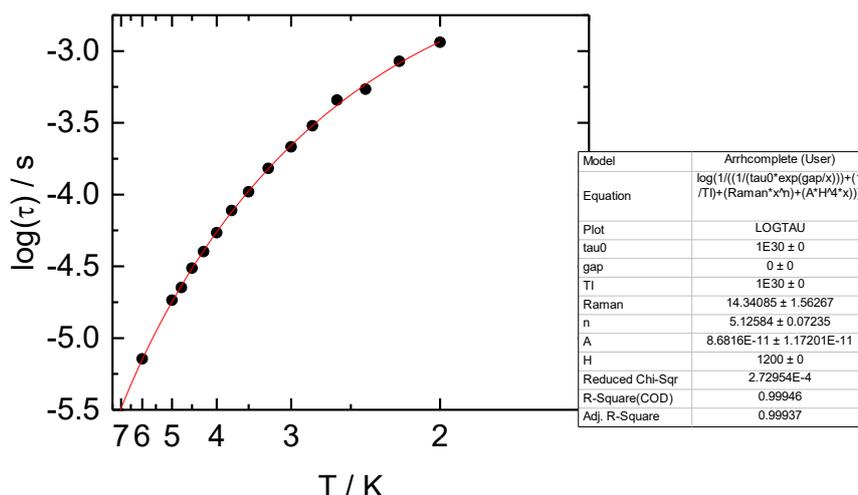


Figure IV.45: La variation de température du temps de relaxation pour C21 dans la plage de température de 2–7 K avec la meilleure courbe ajustée avec la loi d'Arrhenius modifiée (ligne rouge).

IV.6. Mesures magnétiques statiques de C27 et C28

Les propriétés magnétiques en courant continu de C27 et C28 ont été élucidées en étudiant la dépendance à la température de la susceptibilité magnétique. Les courbes $\chi_M T(T)$ sont illustrées à la figure IV.46.

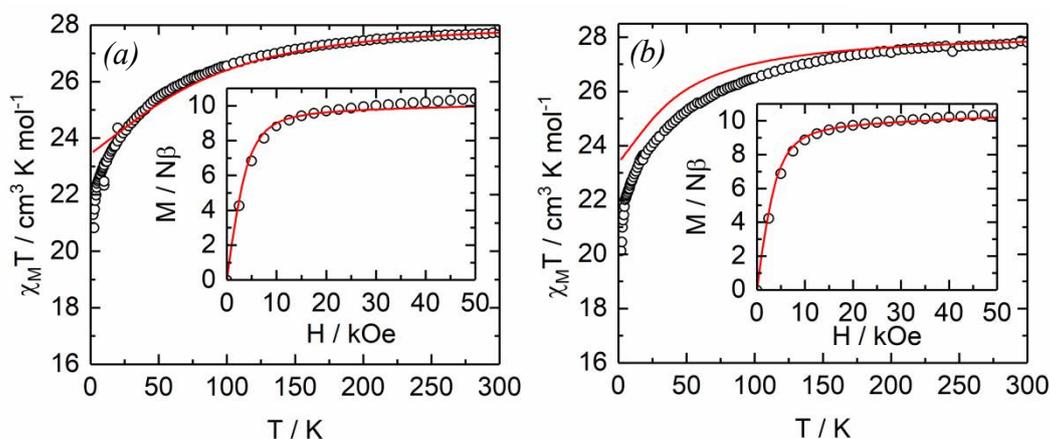


Figure IV.46 : Dépendance de la température de $\chi_M T$ pour (a) C27 et (b) C28. En médaillon, les variations de champ de l'aimantation à 2 K pour C27 (a) et C28 (b). Les courbes simulées ab initio sont représentées en rouge.

Les valeurs : $27,73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $27,81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ obtenues à température ambiante pour les composés C27 et C28, respectivement, sont proches de la valeur attendue en considérant deux ions Dy^{III} isolés (multiplet d'état fondamental ${}^6\text{H}_{15/2}$) ($28.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) [21]. Les produits $\chi_M T$ diminuent de manière monotone jusqu'à $20.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour C27 et $20.12 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour C28 lors de la diminution de la température. Un tel comportement

est attribué au dépeuplement thermique des états M_J . La valeur saturée attendue de 20 μB pour la dépendance au champ de l'aimantation mesurée à 2,0 K, pour les deux composés binucléaires, n'est pas atteinte car à 50 kOe, C27 et C28 présentent des valeurs expérimentales respectives de 10.03 μB et 10.40 μB , mettant en évidence l'anisotropie magnétique des systèmes [21].

IV.7. Mesures magnétiques dynamiques de C27 et C28

Pour cette famille de matériaux C27 et C28, l'analyse des susceptibilités magnétiques molaires (χ_M) nous a permis d'éclaircir leurs propriétés magnétiques dynamiques. Un signal hors phase (χ_M'') est observé à un niveau élevé fréquence dans un champ magnétique nul mais les maxima sont repérés en dehors de la gamme de fréquences de 1-1000 Hz pour C27 et C28 (Figure IV.47-IV.48 et IV.49a).

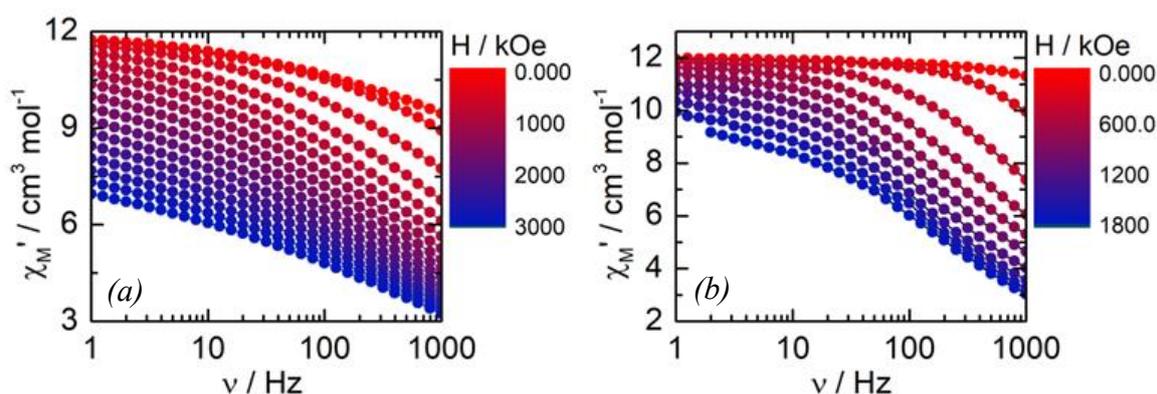


Figure IV.47: (a) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 3000 Oe pour C27 à 2 K; (b) Dépendance en fréquence de χ_M' entre 0 et 1600 Oe pour C28 à 2 K.

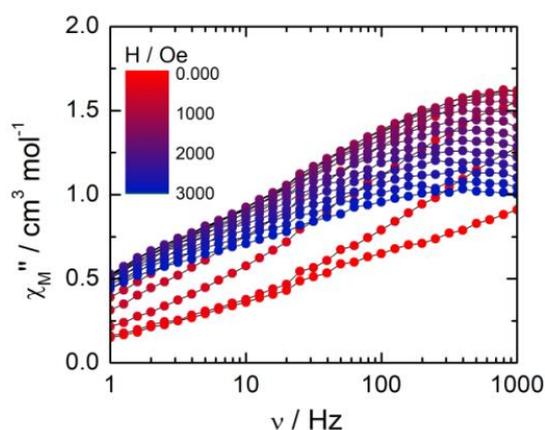


Figure IV.48: Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 0 et 3000 Oe pour C27 à 2 K.

D'abord, on a imposé un champ magnétique continu afin d'annuler le tunnel quantique de l'aimantation (QTM) ensuite on a évalué la susceptibilité magnétique sous divers champs magnétiques appliqués (**Figures IV.47-48 et IV.49a**). Pour les deux complexes, l'application d'un petit champ magnétique a provoqué un décalage de la composante déphasée de la susceptibilité magnétique dans les intervalles expérimentaux.

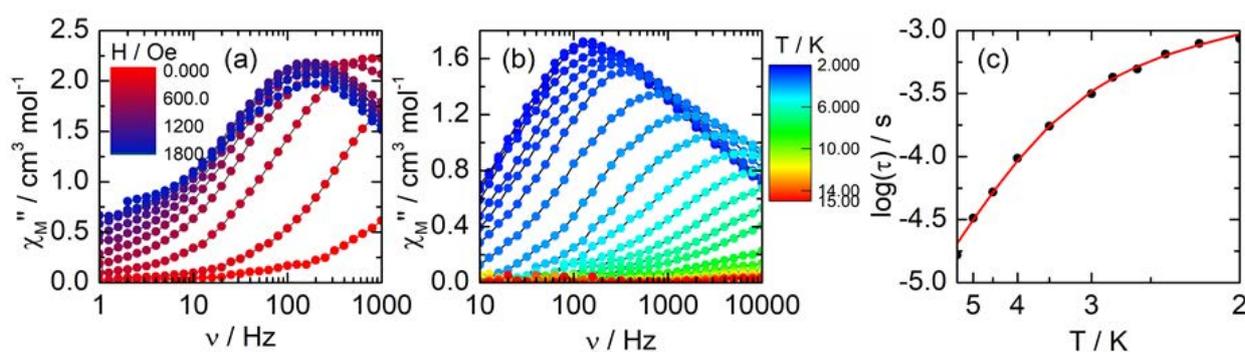


Figure IV.49: (a) Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 0 et 1800 Oe pour C28 à 2 K avec les courbes les mieux ajustées; (b) Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 2 et 15 K pour C28 à 1200 Oe avec les courbes les mieux ajustées et (c) la variation de température du temps de relaxation pour C28 dans la plage de température de 2–5.5 K avec la meilleure courbe ajustée avec la loi d'Arrhenius modifiée (ligne rouge) [22]

On note que la valeur du champ magnétique de 1200 Oe a été choisie comme un arrangement entre le temps de relaxation, l'intensité pour C27 (**Figure IV.51**) et le champ magnétique optimal pour C28 (**Figure IV.49a**) comme mis en évidence par la dépendance au champ du $\log(\tau)$ (**Figures IV.50**).

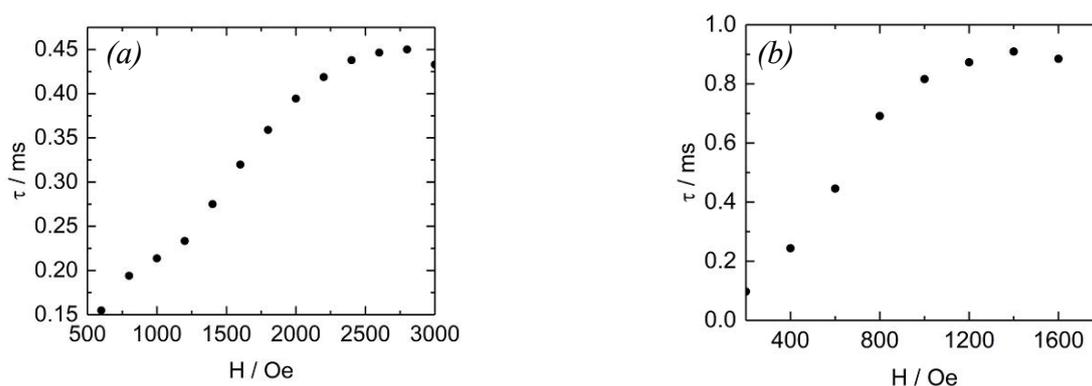


Figure IV.50: Représentation de la dépendance au champ du temps de relaxation de l'aimantation à 2 K pour C27(a); et C28 (b).

²² D. Reta, N.F. Chilton, Uncertainty estimates for magnetic relaxation times and magnetic relaxation parameters. *Phys. Chem.* **2019**, *21*, 23567–23575.

Sous un tel champ appliqué, le complexe C27 a mis en évidence une dépendance en fréquence du signal hors phase de la susceptibilité (*Figures IV.51 et IV.52*). Malheureusement le signal χ_M'' est très large en allant de 100 à 10000 Hz entre 2 et 15 K et l'extraction des temps de relaxation pour ce composé, en utilisant le modèle de Debye étendu, a échoué. Sous le même champ appliqué de 1200 Oe, le complexe C28 a mis en évidence une dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique (*Figure IV.49b et Figure IV.51*) ce qui peut être analysée dans le cadre du Modèle Debye [23,24].

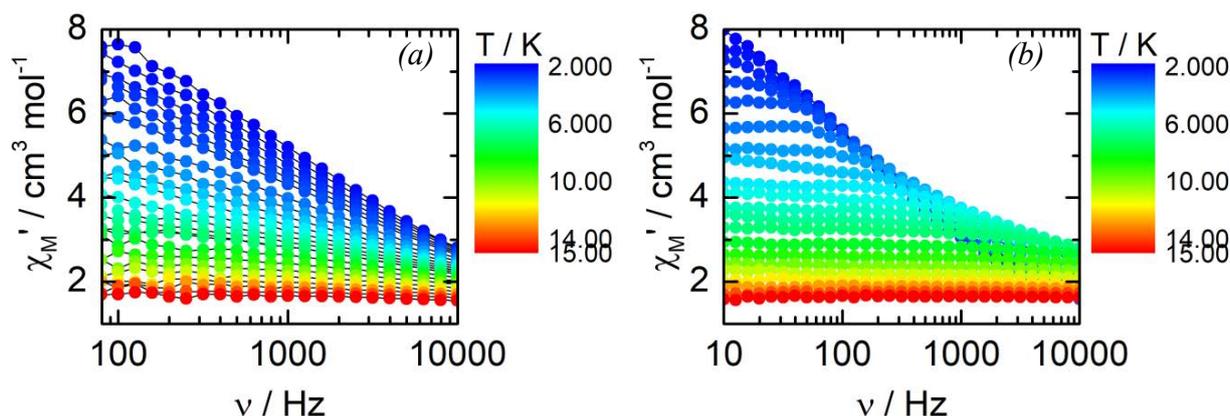


Figure IV.51: Dépendance en fréquence de χ_M' entre 2 et 15 K à 1200 Oe pour C27 (a) et C28 (b).

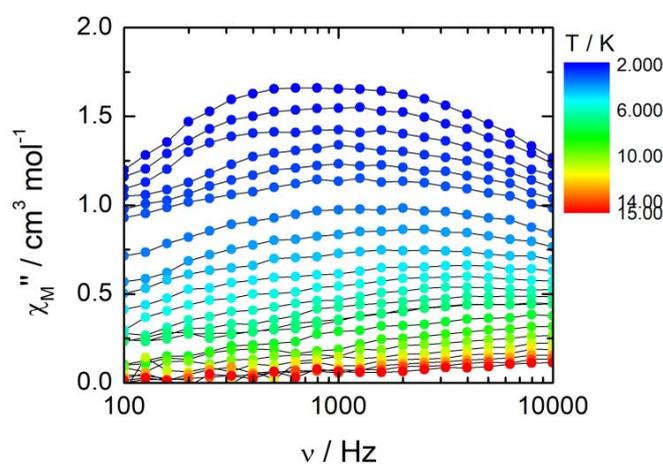


Figure IV.52: Dépendance en fréquence de χ_M'' entre 2 et 15 K pour C27 à 1200 Oe.

²³ C. Dekker, A.F.M. Arts, H.W. Wijn, A.J. van Duynveldt, J.A. Mydosh, Activated dynamics in a two-dimensional Ising spin glass: $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 11243–11251.

²⁴ K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.

IV.8. Diagrammes de Cole-Cole de C28

A partir de graphique de Cole-Cole de C28, (**Figure IV.53**) une grande partie de l'échantillon montre une relaxation lente de l'aimantation concerne l'ensemble du complexe C28 signe d'un comportement de molécule aimant.

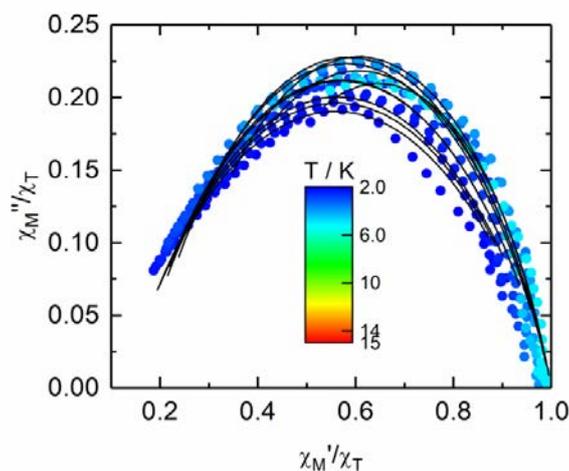


Figure IV.53: Diagramme de cole cole pour C28 entre 2 et 5 K.

IV.9. Analyse par modèle Debye étendu de C28

Le modèle de Debye étendu [23,24] a été appliqué pour ajuster simultanément les variations expérimentales de χ_M' et χ_M'' avec la fréquence ν du champ oscillant ($\omega = 2\pi\nu$) (**Figure IV.54**). La dépendance à la température du temps de relaxation est extraite et représentée sur la figure IV.49c. Ainsi, les paramètres les mieux ajustés τ , α , χ_T , χ_S sont répertoriés dans le tableau AII.23 -Annexe II avec le coefficient de détermination R^2 .

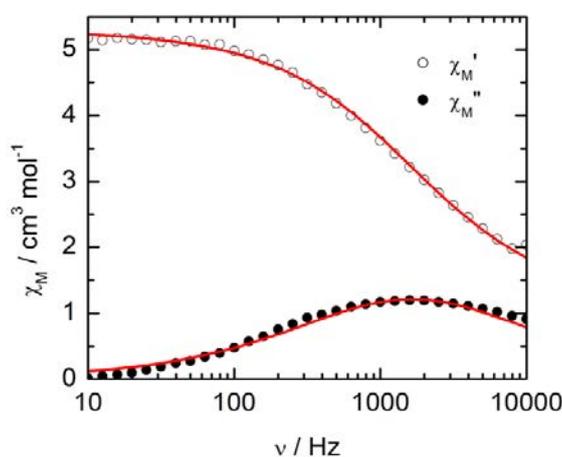


Figure IV.54: Dépendance en fréquence des composantes en phase (χ_M') et hors phase (χ_M'') de la susceptibilité ac mesurée sur poudre à 4 K et 1200 Oe avec les courbes les mieux ajustées (lignes rouges) pour C28.

Le temps de relaxation de l'aimantation (τ) dépendant suit deux processus de relaxation thermique:

$$\tau^{-1} = \underbrace{CT^n}_{\text{Raman}} + \underbrace{\tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)}_{\text{Orbach}}$$

Le meilleur ajustement a été obtenu avec $\tau_0 = 1.97(7)10^{-7}$ s et $\Delta E = 18.4(2) \text{ cm}^{-1}$, $C = 289(93) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-n}$ et $n = 1,88(39)$ (**figure IV.49c**). La valeur de n attendue pour les ions Kramers devrait être de 9 [25] mais la présence de phonons acoustiques et optiques pourrait conduire à des valeurs inférieures entre 2 et 7 [26-28] ou même inférieures pour la phase cristalline du complexe de coordination Dy^{III} [29-31].

Comme attendu des changements structurels drastiques pour les sphères de coordination de Dy^{III} ont été observés après oxydation du ligand, les comportements magnétiques dynamiques sont également fortement affectés. En fait, le signal déphasé est devenu plus étroit et le maximum du χ_M'' à 2 K a été déplacé de 1000 Hz à 125 Hz après oxydation. En d'autres termes, l'oxydation de la triade a conduit à une amélioration des performances SMM. Il est à noter qu'une tendance inverse a été observée pour les composés parents basés sur le Dy(hfac)₃ [15]. Pour ces derniers analogues, la forte dégradation des performances magnétiques après oxydation de la triade pontante a été imputée à la fois au changement du nombre de coordination de 7 à 8 et à la forte variation de l'interaction magnétique dipolaire intermoléculaire, en raison de la présence de liaison hydrogène dans le composé oxydé, conduisant ainsi à un raccourcissement de la distance intermoléculaire Dy-Dy de 9.962 Å à 6.071 Å. Pour les complexes C27 et C28, le rôle des interactions dipolaires intermoléculaires ne peut être ignoré mais leur changement d'intensité devrait être beaucoup plus faible que pour leurs parents basés sur Dy(hfac)₃, puisque les distances intermoléculaires Dy-Dy restent très longues (10.217 Å et 10.099 Å).

²⁵ A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: Oxford, UK, **1970**.

²⁶ A. Singh, K.N. Shrivastava, Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems. *Phys. Status Solidi B* **1979**, *95*, 273–277.

²⁷ K.N. Shrivastava, Theory of Spin-Lattice Relaxation. *Phys. Status Solidi B*. **1983**, *177*, 437–458.

²⁸ C.A.P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, N.F. Chilton, D.P. Mills, Synthesis and Electronic Structures of Heavy Lanthanide Metallocenium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18714–18724.

²⁹ F.S. Guo, B.M. Day, Y.C. Chen, M.L. Tong, A. Mansikkamäki, R.A. Layfield, A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 11445–11449.

³⁰ F.S. Guo, B.M. Day, Y.C. Chen, M.L. Tong, A. Mansikkamäki, R.A. Layfield, Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a Dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* **2018**, *362*, 1400–1403.

³¹ P. Evans, D. Reta, G.F.S. Whitehead, N.F. Chilton, D.P. Mills, Bis-Monophospholyl Dysprosium Cation Showing Magnetic Hysteresis at 48 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19935–19940.

En terme de performances magnétiques, la tendance suivante a été observée à 2 K, sous un champ appliqué de 1200 Oe: C27 [$\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (L16)] (1000 Hz) < C28 [$\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (L17)] (125 Hz) < [$\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (L17)] (25 Hz) < [$\text{Dy}_2(\text{hfac})_6$ (L16)] CH_2Cl_2 (0.04 Hz). On pourrait en conclure que les analogues $\text{Dy}(\text{hfac})_3$ présentaient de meilleures propriétés magnétiques dynamiques que les composés impliquant les unités $\text{Dy}(\text{tta})_3$ et la modulation magnétique est plus efficace pour [$\text{Dy}_2(\text{hfac})_6$ (L16)] CH_2Cl_2 et [$\text{Dy}_2(\text{hfac})_6$ ($\text{H}_2\text{O})_2$ (L17)] que pour C27 et C28.

V. Etude théorique des complexes C27 et C28 - Calculs Ab Initio

L'approche des calculs d'interaction espace-état (SA-CASSCF / RASSI-SO) a été effectuée pour les deux complexes binucléaires C27 et C28 afin de rationaliser les propriétés magnétiques observées. Etant donné que les deux complexes binucléaires sont centrosymétriques, la moitié du complexe représentant le centre métallique a été pris en considération. Les courbes expérimentales χ_{MT} vs. T et M vs. H (**Figure IV.48**) sont assez bien reproduites par les calculs ab initio. L'incohérence entre χ_{MT} expérimental et les calculs à basse température pourrait être due à la présence d'une interaction dipolaire antiferromagnétique, qui n'a pas été prise en compte dans les calculs. L'ion Dy dans C27 présente un état fondamental fortement mélangé (34% $M_J = |+-13/2\rangle$, 25% $M_J = |+-15/2\rangle$, 15% $M_J = |+-11/2\rangle$ et 10% $M_J = |+-7/2\rangle$, (**Tableau AII.24- Annexe II**) défini par un tenseur g avec une composante principale $g_z = 15,08$ et présentant des composantes transversales non négligeables avec $g_x = 0.11$ et $g_y = 1.10$, confirmant le caractère de faible anisotropie de l'état fondamental (pour un $M_J = |+-15/2\rangle$ à l'état fondamental, le tenseur g entièrement axial de type Ising, attendu possède $g_x = g_y = 0,0$ et $g_z = 20,0$) et la présence d'un QTM au champ magnétique appliqué à zéro.

Après oxydation de la triade L16 à L17, un changement de la sphère de coordination de sept à huit autour du centre Dy(III) a induit des changements drastiques dans les propriétés électroniques puisqu'un état fondamental presque Ising a été calculé pour le Dy dans C28 (90% $M_J = |+-15/2\rangle$, (**Tableau AII.25 - Annexe II**). Les composantes transversales du tenseur d'anisotropie magnétique sont toujours présentes ($g_x = 0.05$, $g_y = 0.11$), justifiant l'existence de QTM, mais elles sont beaucoup plus faibles que celles de C27. A ce point, la différence du temps de relaxation en dessous de 4 K peut être expliquée par la différence de l'anisotropie magnétique générée par les sept et huit sphères de coordination.

Le composant principal du tenseur g de l'état fondamental des centres Dy^{III} , pour chaque complexe, est représenté sur la figure IV.55. Pour les deux systèmes, le composant magnétique principal, qui apparaît perpendiculaire au plan contenant la forme protonée réduite du fragment de coordination (pour C27 figure IV.55a) et le fragment quinone (pour C28 figure IV.55b), représente la direction la plus chargée comme prévu pour un ion oblate [4].

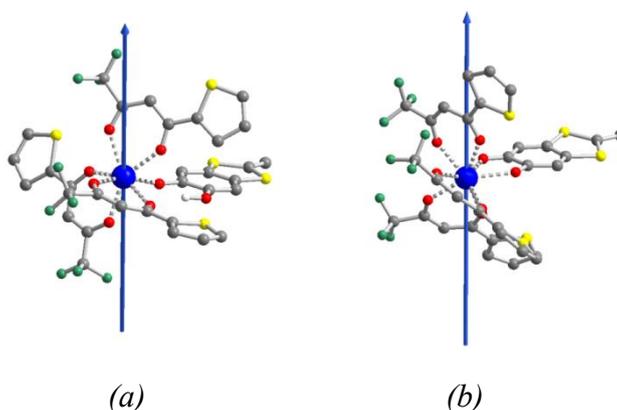


Figure IV.55: Orientations du composant principal du tenseur g de l'état fondamental (g_z) caractérisant l'anisotropie calculée sur chaque centre Dy^{III} (vecteurs bleus) pour les structures moléculaires de C27 (a) et C28 (b).

Les moments magnétiques transversaux entre les niveaux M_J pour les ions Kramers, de chaque complexe, ont été calculés afin de donner plus d'informations sur les mécanismes de relaxation (**Figure IV.56**). La différence majeure entre les deux composés réside dans les grands éléments à effet tunnel quantique ($0.20 \mu B$ et $0.26 \mu B$ pour les états fondamentaux et les premiers excités, respectivement) pour C27 tandis que le complexe C28 affiche des valeurs QTM beaucoup plus faibles. Ces différences, directement liées aux composantes transversales des tenseurs d'anisotropie, s'inscrivent dans la tendance des résultats expérimentaux avec une relaxation de l'aimantation plus rapide pour C27 que pour C28. La différence entre la barrière énergétique calculée ($\Delta E = 80 \text{ cm}^{-1}$) et la barrière expérimentale ($\Delta E = 18.4 \text{ cm}^{-1}$) peut être expliquée en opérant un mécanisme de relaxation sous-barrière tel que le processus Raman [32-35].

³² K.S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H.V. Johannesen, M.A. Sorensen, B.E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols, et al. Design of Single-Molecule Magnets: Insufficiency of the Anisotropy Barrier as the Sole Criterion. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7600–7606.

³³ J.M. Zadrozny, M. Atanasov, A.M. Bryan, C.Y. Lin, B.D. Recken, Power, P.P.F. Neese, J.R. Long, Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125–138.

³⁴ L.F. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini, The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 4126–4129.

³⁵ A. Lunghi, F. Totti, The role of Anisotropic Exchange in Single Molecule Magnets: A CASSCF/NEVPT2 Study of the Fe4 SMM Building Block $[Fe_2(OCH_3)_2(dbm)_4]$ Dimer. *Inorganics.* **2016**, *4*, 28.

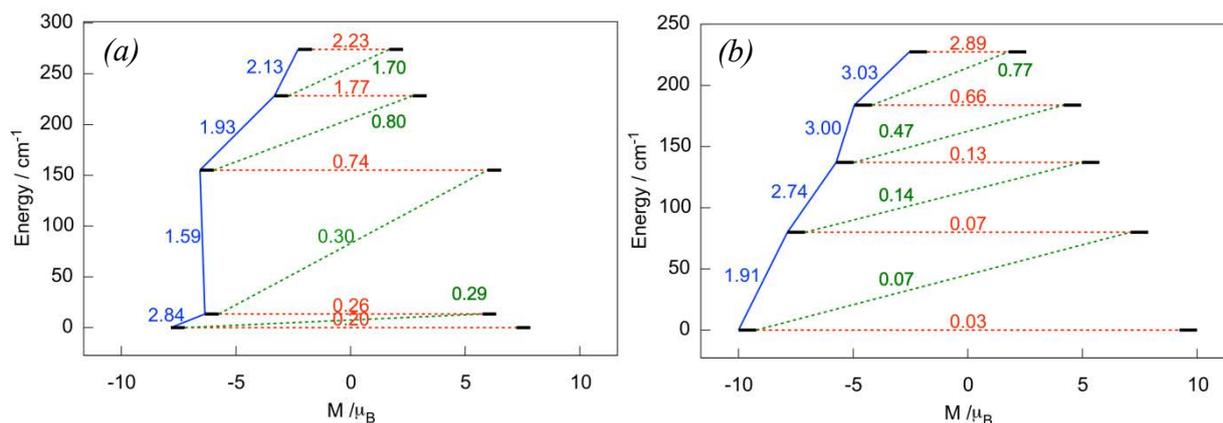


Figure IV.56: Barrière de blocage de magnétisation calculée dans les complexes C27 (a) et C28 (b). Les nombres fournis sur chaque flèche sont les valeurs absolues moyennes pour les éléments de matrice correspondants du moment dipolaire de transition magnétique.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, quatorze complexes mono et binucléaire « C15-28 » à base de lanthanide 4f ont été préparés et bien caractérisés par spectroscopie IR et diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude cristalline a montré que la forme générale des nouveaux complexes dépend de la nature de l'accepteur d'électron (terpyridine, pyridine N-1-oxyde) du ligand à base de TTF, de la nature de lanthanide ou de ligand ancillaire (coligand). La substitution du (groupe thiométhyle (L6) par le groupe thiocyanure d'éthyle (L8)) ont provoqué des variations dans le nombre de coordination C20-24 (1 : 1) à C25-26 (2 : 2), c'est-à-dire la conversion des complexes mononucléaires vers binucléaires et des modifications significatives de la structure cristalline (pseudo dimère vers vrai dimère) ont été observées. L'utilisation de ligand ancillaire tta⁻ « C27 » au lieu du ligand ancillaire hfac⁻, des complexes [Dy₂(hfac)₆(L16)].CH₂Cl₂ et [Dy₂(hfac)₆(L17)] synthétisés par F. Pointillart, a mis en évidence de nouvelles sphères de coordination autour du Dy(III) : une diminution inhabituelle du nombre de coordination de 8 à 7 et donc la symétrie du polyèdre de coordination est modifiée.

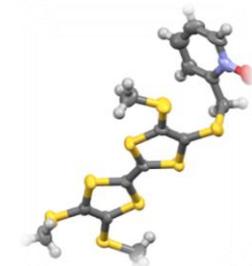
L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique des nouveaux complexes a permis d'enregistrer des voltammogrammes présentant chacun deux vagues d'oxydation réversibles, centrées sur le cœur tétrathiofulvalène indique que la réversibilité des potentiels d'oxydation est conservée pour tous les complexes.

Les mesures de la susceptibilité magnétique des complexes présentent des comportements de SMM avec une relaxation de l'aimantation même à champ nul pour les

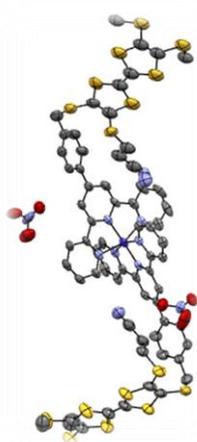
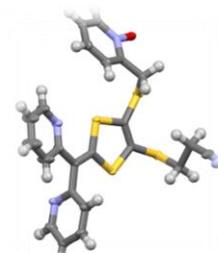
complexes à base de Dysprosium(III) : C15, C20 et C27-28 ; en outre, les barrières énergétiques s'améliorent après l'application de champ continu, indiquant la présence du processus QTM dans la relaxation. L'oxydation de la triade L16 à L17 a conduit à une amélioration des performances SMM, des calculs de fonction d'onde ont montré que le changement du numéro de coordination de sept à huit (C27 et C28) provoque une augmentation du caractère Ising de l'anisotropie magnétique. La fraction de relaxation magnétique lente de complexe C28 a été déterminée par le graphique de Cole-Cole qui présente une grande partie de l'échantillon élucidant une relaxation lente de l'aimantation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

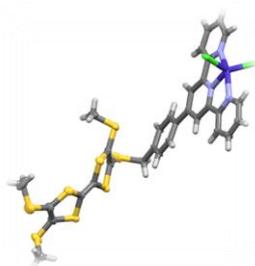
L'objectif principal de ce travail était l'élaboration et l'étude des systèmes moléculaires originaux magnétiques présentant des propriétés de transition de spin (SCO) ou des relaxations magnétiques lentes (SMM). Pour atteindre ces objectifs, notre méthodologie passe nécessairement par l'association de plusieurs précurseurs moléculaires, connus soit pour leurs propriétés électro-donneurs comme nos ligands à base des dérivés de tétrathiofulvalène, soit par leurs propriétés magnétiques comme les métaux de transitions 3d ou lanthanides 4f.



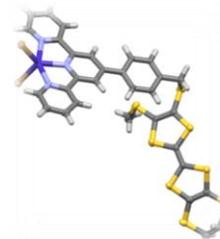
Dans un premier temps, notre travail s'est porté sur la synthèse et caractérisation des ligands incorporant un ou plusieurs motifs de coordination « L1-15 ». Ceux-ci devraient permettre une coordination avec les métaux de transition ou lanthanides. L'idée reposait sur la potentialité de ces molécules étendues à rigidifier le système conjugué à travers la multiplication des interactions S...S, le recouvrement orbitalaire π - π stacking par la multiplication des cycles aromatiques « pyridine N-1-oxyde, 2-pyridyl, terpyridine et bipyridine ». Par ailleurs, ces molécules riche en hétéroatome, peuvent être le siège d'interactions faibles telles que les interactions de Wan der Waals et les liaisons hydrogène. Pour accéder à ces ligands cibles, nous avons utilisé la stratégie de déprotection-alkylation développé par Becher et ses collaborateurs. Ces nouveaux ligands cibles « C1-15 » ont été bien caractérisés par les méthodes spectroscopiques, électrochimiques et pour certains d'entre eux, par diffraction des rayons X.



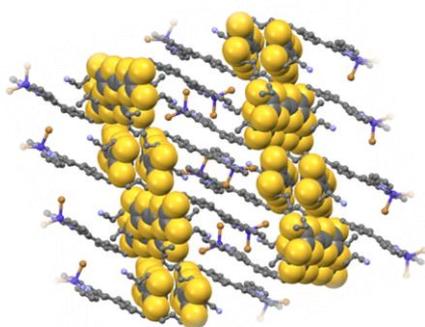
La deuxième partie a été consacrée à la préparation des nouveaux complexes à base de métaux de transition 3d. La combinaison entre le ligand L1 avec plusieurs métaux de transition $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$, nous a permis d'obtenir trois nouveaux complexes « C1-3 ». L'étude de la structure cristalline de ces édifices a montré que ces complexes sont des entités mononucléaires, ils se coordonnent avec deux unités terpyridiniques pour donner des complexes de formule $[\text{M}(\text{L1})_2]\text{X}_2$ 2 :1, (M = Ni, Co, X = NO_3^- , BF_4^-).



Le changement de l'anion associé à l'ion de cobalt nous a révélé d'autres propriétés magnétiques. La combinaison entre les ligands L1-5 avec les sels métalliques $\text{Co}(\text{Cl})_2$, $\text{Co}(\text{Br})_2$ nous a conduit d'obtenir onze (11) complexes « C4-14 ». L'étude de leurs structures cristallines a montré que ces



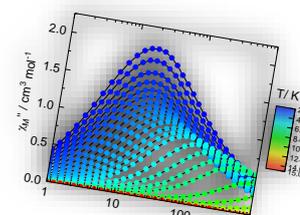
complexes sont des entités mononucléaires. L'ion $\text{Co}(\text{II})$ se coordonne avec une unité terpyridine pour donner des complexes de formule $[\text{CoX}_2(\text{Ln})] 1:1$.



L'étude cristalline de ces complexes « C1-14 » montre que la forme structurale générale des complexes de coordination dépend de la modification chimique du ligand dérivé du TTF (la substitution de groupement cyanure d'éthyle par le méthyle) et/ou la nature des sels métalliques MX_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) ont induit des variations dans le nombre de coordination ($\text{L}:\text{M}$) (2:1 ou 1:1), la conformation du TTF (plan par rapport au bateau),

les contacts $\text{S}\dots\text{S}$ (dimère vers trimère ou dimère vers tétramère) et le recouvrement π - π stacking entre les unités MX_2 pyridiniques.

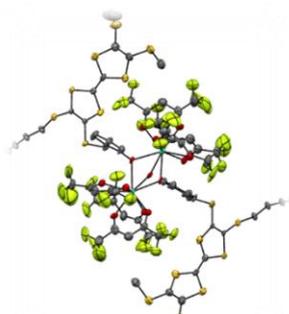
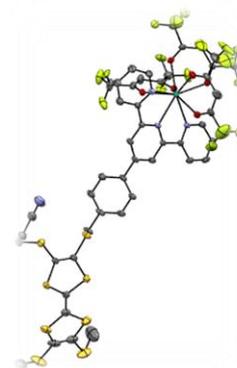
L'étude de propriétés magnétiques des complexes à base de nitrate et tétrafluoroborate de cobalt « C2 et C3 » a démontré la présence d'une transition de spin thermique graduelle (SCO), le dérivé de nitrate présente une transition moins graduelle que le dérivé de tétrafluoroborate. Tandis que l'étude de propriétés magnétiques des complexes à base de chlorure ou bromure de cobalt « C4-7 » a



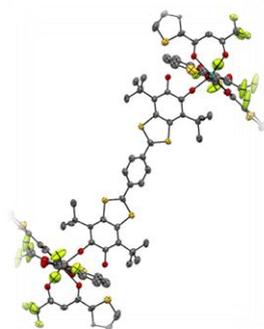
révélé une relaxation magnétique lente égale à plus de 90% de la susceptibilité magnétique signe d'un comportement de molécule aimant (SMM). En outre, la dépendance à la température du temps de relaxation montre l'utilisation de contre ion Br^- dans la sphère de coordination du $\text{Co}(\text{II})$ plus favorable que le contre ion Cl^- . En fin on pourrait en déduire que la nature du contre-ion de $\text{Co}(\text{II})$ « NO_3^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- » a une influence sur les propriétés magnétiques (SCO ou SMM).

La troisième partie de notre travail s'est portée sur la synthèse de nouveaux complexes à base de lanthanide 4f. La combinaison entre les ligands L1 et L6 avec différents sels de Lanthanides : $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) nous a permis d'obtenir dix

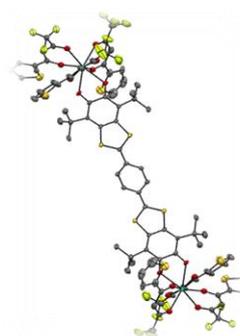
complexes « C15-24 ». L'investigation cristallographique de ces édifices a montré que ces complexes sont des entités mononucléaires, dans lesquels l'ion lanthanide est coordonné avec une unité terpyridine ou pyridine N-1-oxyde. En outre la combinaison entre le ligand L8 avec différents Lanthanides $\text{Ln}(\text{hfac})_3$, ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$); nous a mené à obtenir deux nouveaux complexes « C25, C26 ». L'étude cristalline de ces édifices a montré l'aspect binucléaire de ces complexes. On constate que le remplacement du ligand L6 par L8 change la complexation mononucléaire de coordination 1 : 1 ($\text{Ln} : \text{L6}$) à un complexe binucléaire de coordination 2 : 2 ($\text{Ln} : \text{L8}$) est induit des variations dans la conformation du TTF (plan par rapport au bateau), mononucléaire vers binucléaire ou pseudo dimère vers vrai dimère et le recouvrement π - π stacking entre les unités pyridiniques. L'étude des propriétés magnétiques de la majorité des complexes de coordination présentent une relaxation magnétique lente (SMM) et une relaxation de l'aimantation même à champ nul pour les complexes à base de Dysprosium(III). Cela peut s'expliquer par la différence d'anisotropie des ions lanthanides. L'ion dysprosium possède une densité électronique de la couche 4f de géométrie oblate, qui nécessite un champ cristallin de type axiale afin de minimiser l'énergie des niveaux M_J de plus grande valeur, et ainsi favoriser l'obtention d'une molécule aimant.



Le changement du ligand ancillaire associé au lanthanide hexafluoroacétylacétone (hfac⁻) avec 2-thényltrifluoroacétonate (tta⁻) est connu pour modifier les performances magnétiques du composé cible.

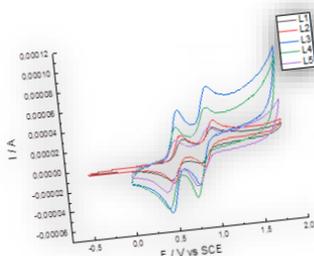


La coordination de la triade L16 et sa forme oxydé L17 avec l'unités $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduisant à la formation des complexes « C27 et C28 ». L'étude cristalline de ces édifices a révélé que ces complexes sont des entités binucléaires, on constate la coordination d'une unité de la triade avec deux unités de lanthanide 1 : 2 ($\text{L} : \text{Ln}$). L'oxydation de la



L16 à L17 induit des changements du nombre de coordination de sept à huit et donc la symétrie du polyèdre de coordination est modifiée. Les deux complexes se comportent comme des SMMs induits par le champ avec une relaxation magnétique lente après

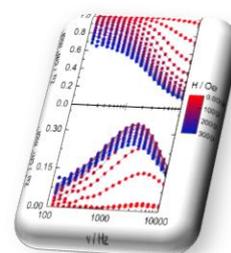
l'oxydation, donc on constate que l'oxydation de la triade a conduit à une amélioration des performances SMM, en outre des calculs de fonction d'onde ont montré que l'augmentation du nombre de coordination de sept à huit induit une augmentation du caractère Ising de l'anisotropie magnétique.



Il faut signaler que la majorité de ces nouveaux complexes « C1-28 » ont été caractérisés par plusieurs méthodes telles que : spectroscopie infrarouge vibrationnelle (IR), résolution cristalline sur monocristal par (Rayon X), analyse élémentaire (AE) et voltammétrie cyclique. Cette dernière méthode a permis de déterminer les potentiels d'oxydation des complexes confirmant la neutralité des systèmes obtenus après complexation.

Enfin les perspectives qui découlent de ce travail visent essentiellement la synthèse des nouveaux matériaux hétéro bimétalliques par la complexation des ligands TTF incorporant deux sites de coordination « L9-15 » avec les métaux de transition et/ou lanthanide (Nd^{4+} et 4f^{4+}) pour pouvoir étudier les propriétés magnétiques et luminescentes.

En conclusion, dans le but de continuer l'exploitation de ces systèmes magnétiques sur le plan applicatif, il nous a semblé judicieux d'élaborer des couches minces et les nano-structurations de matériaux moléculaires obtenus en utilisant les méthodes de dépôt adéquates. Les résultats qui seront obtenus, en collaboration avec les laboratoires étrangers, ouvriront de sérieuses perspectives pour des applications en nanoélectronique et photonique.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

V. Partie expérimentale :

V.1. Indication générale :

➤ Les réactifs et les solvants :

Les réactifs et solvants commerciaux sont utilisés sans purification.

➤ Méthode de séparation :

- Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été réalisées sur plaque de silice.
- Le solvant d'éluion varie en fonction des composés et est indiqué pour chaque cas. Les taches sont révélées sous lumière ultraviolette à 254 nm.
- La chromatographie séparative sur colonne a été réalisée avec de la silice chroma gel 60 A.C.C 60-200 μm .

➤ Spectroscopie infra rouge :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin Elmer 1600 Séries FT (résolution 4 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

➤ Spectroscopie UV-Visible :

L'absorption dans le domaine UV-Visible est réalisée grâce à un spectromètre Varian Cary 5000.

➤ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN¹H) :

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur des appareils Bruker 400 Ascend (400 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm : partie par million.

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, dd : doublet dédoublé, m : multiplet, J : constante de couplage (en Hertz).

➤ Analyse élémentaires :

Les analyses élémentaires de nos complexes sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Toutes les observations et mesures ont été effectuées avec un microscope JEOL JSM 6400 (JEOL Ltd, Tokyo, Japon) avec un système d'analyse EDS (Spectrométrie d'énergie dispersive) (OXFORD Lien INCA). La tension est maintenue à 9 kV,

et les échantillons ont été montés sur les talons de carbone et recouvert pendant 5 minutes avec un alliage d'or / palladium en utilisant une machine à enduire par pulvérisation cathodique (Jeol JFC1100). Cette analyse a été réalisée par le centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse (CMEBA)" de l'université de Rennes (France).

➤ **Diffraction des rayons X :**

Les mesures ont été réalisées au centre de diffractométrie (CDIFX), université de Rennes 1, France. Deux diffractomètres ont été utilisés :

- ✓ Un diffractomètre de type APEXII Bruker-AXS en utilisant un monochromateur au graphite centré sur la radiation $K\alpha$ du molybdène pour le ligand L9 et les complexes **C10, C12-13, C16, C18-19 et C22**.
- ✓ Un diffractomètre APEXIII D8 VENTURE Bruker-AXS diffractometer (MoK_α source de radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), pour les ligands L6-8, L5 et les complexes de **C1-9, C11, C14-C15, C17, C20-21 et C23-28**.

Les données sont collectées à 293° K et à 150 °K. Les structures sont résolues par la méthode directe grâce au programme SIR-97 affinées avec le programme SHELXL-97 et SHELXL-14/7.

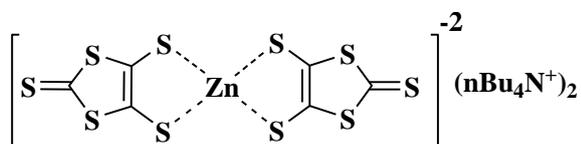
Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant les programmes DIAMOND et MERCURY.

➤ **Mesures magnétiques :**

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été réalisées sur des échantillons polycristallins solides avec un magnétomètre Quantum Design MPMS-XL SQUID entre 2 et 300 K dans un champ magnétique appliqué de 0.2 T pour des températures de 2-20 K et 1T pour des températures de 20-300 K. Toutes les mesures ont été corrigées pour la contribution diamagnétique et calculée avec les constantes de Pascal.

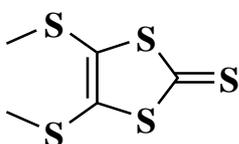
➤ **La voltammétrie cyclique:**

La voltammétrie cyclique est réalisée dans une solution de dichlorométhane contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ comme électrolyte support pour les L1-15 et les complexes à base de lanthanide, ou de DMF contenant 0.1 mol.L^{-1} de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ comme électrode support pour les complexes à base des métaux de transition. Les voltammogrammes sont enregistrés avec une pointe d'électrode en platine et une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Les potentiels sont mesurés par rapport au potentiel d'une électrode au calomel saturée.

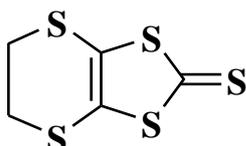
V.2. Synthèse des précurseurs :Bis (tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc 1a

A 200 ml de CS₂ sont ajoutés sous atmosphère d'argan, 23 g (1 mol) de sodium coupé en petits morceaux suivis de 200 ml de DMF au goutte à goutte lent sur une période de 2 heures. Le

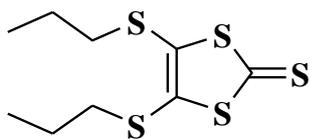
mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, on ajoute prudemment 600 ml de méthanol et 300 ml d'eau. Ensuite, 20 g de ZnCl₂ dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque 28% et 450 ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange. Enfin, l'addition d'une solution de 53 g de nBu₄NBr dans 250 ml d'eau, selon une goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc 1a. Après filtration et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol et diéthyl éther, le composé 1a est obtenu sous forme de poudre pourpre avec 90% de rendement (106 g).

4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-thione 1b

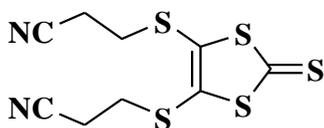
A une solution de 21.52 g (30 mmol) de complexe zincique 1a dans 160 ml d'acétone sont additionnés selon une goutte à goutte assez rapide 8.5 ml (135 mmol, 4.5 éq) de MeI, puis l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 30 min. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur silice (éluant : CH₂Cl₂) pour donner 11.9 g de cristaux jaunes (Rdt : 80%). *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm): 2.48 (s, 6H, SCH₃); *SM*: 226 (M⁺).

4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione 1c

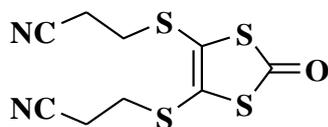
A une solution de 12.5 g (13.2 mmol) de complexe zincique 1a dans 425 ml d'acétone séché sur tamis moléculaire sous atmosphère d'azote sont ajoutés 4 ml (45 mmol) de 1,3-dibromoéthane, puis la solution est chauffée à reflux pendant 4h. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré est au méthanol froid (-20°C) pour conduire à une poudre dorée avec un rendement de 68%. *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm): 3.41 (s, 4H, CH₂); *SM*: 224(M⁺).

4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione**1d**

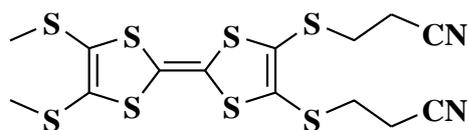
11.5 g (16 mmol) de complexe de zinc 1a et 12 mL (132 mmol) de 1-bromopropane sont chauffés à reflux 4 heures dans 250 mL d'acétonitrile. La solution est refroidie, filtrer et le filtrat est concentré sous vide. L'huile obtenu est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂ / cyclohexane (1 : 1)) avec un rendement de 88%. *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm) : 1.04 (t, J=7.2 Hz, 6 H), 1.69 (sextet, J=7.2 Hz, 4 H), 2.86 (t, J=7.2 Hz, 4 H).

4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione**1e**

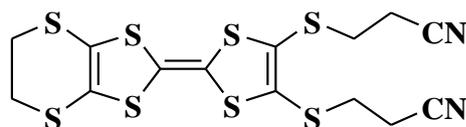
A une solution de 9.4 g (10 mmol) de complexe zincique 1a dans 120 ml d'acétonitrile est ajouté 6.7 g (50 mmol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est alors porté à reflux pendant 1 heure puis ensuite, après le retour à température ambiante, filtré sur fritté. Le filtrat brun-jaune est alors concentré et le produit résultant, solubilisé dans CH₂Cl₂, est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/hexane (1/1) comme éluant, le composé 1e est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes avec 82% de rendement (5.3 g). *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm) : 2.80 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH₂CN), 3.16 (t, 4H, J=6,8 Hz, CH₂S); *SM* : 304 (M⁺).

4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one**1f**

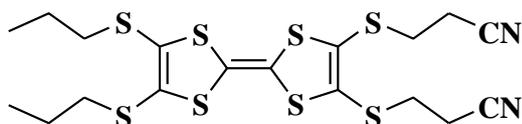
Un mélange de 4.6 g (15 mmol) de thione 1e et de 12.5 g (40 mmol) d'acétate mercurique dans CHCl₃ / AcOH (3/1 : 120 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec CHCl₃. Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO₃ et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO₄. Après concentration sous vide, on obtient la thiolone 1f à 89% (4.3 g) sous forme de cristaux beiges. *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm) : 2.79 (t, 4H, J=6.8 Hz, CH₂CN), 3.14 (t, 4H, J=6.8 Hz, CH₂S); *SM*: 288 (M⁺).

2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(méthylthio) tétrathiofulvolène **2a**

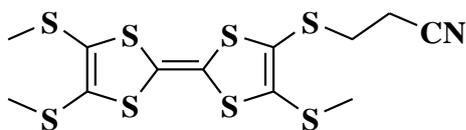
Une solution de 4,5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-thione 1b 3g (0.013 mol) et de 4,5-bi(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 1f 3,82g (0.013 mol) dans 30 ml de phosphite de triéthyle fraîchement distillé est agitée et chauffée à 100°C pendant 90 minutes sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Le brut obtenu est chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour conduire, après recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane, au produit désiré qui est sous forme d'une poudre rouge orangée avec un rendement de 65%. *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm): 2.44 (s, 6H, SCH₃), 2.71 (t, 4H, J=7.1 Hz, CH₂CN), 3.04 (t, 4H, J=7.1 Hz, SCH₂); *SM*: 466 (M⁺).

2,3-bis(2-cyanoéthylthio)6,7-(éthylènedithio)tétrathiofulvalène **2b**

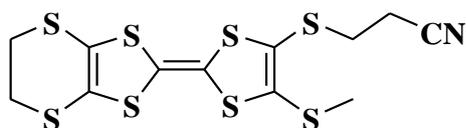
Mode opératoire identique à celui du composé 2a à partir de 3g (0.012 mol) de thione 1c et 3.54g (0.012 mol) de dithiolone 1f. On obtient le composé 2b sous forme d'une poudre jaune orangée avec un rendement de 70%. *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm): 2.75 (t, 4H, J=6.7 Hz, CH₂CN), 3.11 (t, 4H, J=6.7 Hz, SCH₂), 3.29 (s, 4H, SCH₂CH₂S); *SM*: 464(M⁺).

2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(propylthio) tétrathiofulvolène **2c**

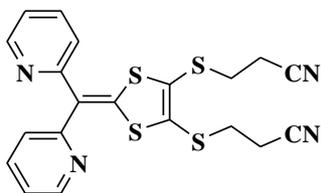
Même mode d'opérateur que pour le TTF 2a réalisé avec 2g (0.0075 mol) de 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione 1d et 2.04g (0.0075 mol) de 4,5-bi(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 1f dans 15 ml de phosphite de triéthyle. On isole le produit désiré sous forme d'une poudre rouge orangée avec un rendement de 52%. *RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ ppm): 1.04 (t, J=7.2 Hz, 6 H), 1.69 (sextet, J=7.2 Hz, 4H), 2.71 (t, 4H, J=7.1 Hz, CH₂CN), 2.86 (t, J=7.2 Hz, 4H), 3.04 (t, 4H, J=7.1 Hz, SCH₂).

2-(2-cyanoéthylthio)-3,6,7-triméthylthiotétrathiofulvalène2d

A une solution de 500 mg (1.07 mmol) de TTF 2a dans 15 ml de DMF anhydre est ajouté au goutte à goutte lent, sous courant d'azote, 0.18 g de CsOH.H₂O dans 5 ml de MeOH. Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min. 1 ml (16 mmol, 16 éq) d'iodure de méthyle sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après 2h d'agitation, du CH₂Cl₂ est ajouté au mélange réactionnel et la solution est lavée plusieurs fois à l'eau avant d'être séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂). Après précipitation dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane, le produit désiré est récupéré sous forme d'une poudre rouge avec 80% de rendement. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm):** 2.44 (s, 6H, SMe), 2.47 (s, 3H, SMe), 2.70 (t, 2H, J=7.1, CH₂CN), 3.02 (t, 2H, J=7.2, CH₂S); **SM:** 427 (M⁺).

2-(2-cyanoéthylthio)-6,7-(éthylènedithio)-3-méthylthiotétrathiofulvalène2e

Même mode opératoire que pour le TTF 2d réalisé à partir de 500 mg (1.25 mmol) de 2b, avec 0.23 g de CsOH.H₂O et (16 éq) d'iodure de méthyle. Le composé **2e** est isolé sous forme de poudre rouge avec 82% de rendement. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm):** 2.45 (s, 3H, CH₃), 2.69 (t, 2H, J=7.2 Hz, SCH₂), 3.01 (t, 2H, J=7.2Hz, CH₂CN), 3.27 (s, 4H, SCH₂CH₂S); **SM :** 425 (M⁺); **AE :** calculée %: C 33.9, H 2.6, N 3.3. Trouvée %: C 34.1, H 2.7, N 3.2.

3-(5-((pyridin-2-yl)méthylthio)-2-(di(pyridin-2-yl)méthylène)-1,3-dithiol-4-ylthio)propanenitrile3a

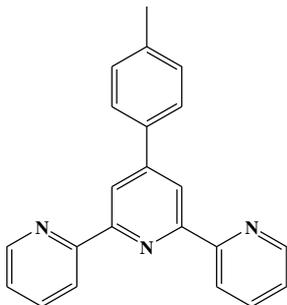
Mode opératoire identique à celui du TTF 2a à partir de 1g (0.0034 mol) de dithiolone 1f et de 0.63g (0.0034 mol) de produit commercial di(pyridin-2-yl) methanethione. On obtient le composé 3a sous forme des cristaux jaune après une chromatographie sur silice (éluant : C₂Cl₂) avec un rendement de 62%.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) (δ ppm): 2.74 (t, J = 7.2 Hz, 4H, CH₂CN), 3.12 (t, J = 7.2 Hz, 4H, SCH₂), 7.15 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H pyridine), 7.22 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 2H

pyridine), 7.71 (td, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 2H pyridine), 8.78 (ddd, $J = 4.9, 1.9, 1.0$ Hz, 2H pyridine); **IR (KBr) (cm^{-1}):** 2243, 1574, 1526, 1457, 1448, 1281, 781; **SM:** 441.1 (M^+); **AE** pour $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4$: calculé : C, 54.52; H, 3.66; N, 12.72; trouvé: C, 54.39; H, 3.58; N, 12.62.

Synthèse de 4'-(4-(methyl)phényl)-2,2':6',2''-terpyridine (MTP)

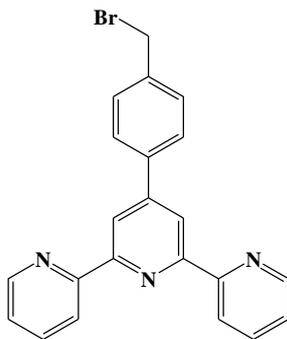
4a



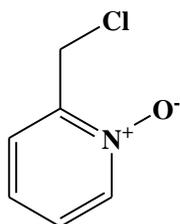
Une solution de 2-acétylpyridine (4.84 g; 40 mmol) et du 4-méthylbenzaldéhyde (2.40 g; 20 mmol) ont été ajoutés sous agitation à 100 ml d'éthanol. Des pastilles de KOH (3.08 g; 65%; 40 mmol) ont été dissoutes dans une solution aqueuse d'ammoniac (60 ml; 30%), ce dernier est ajouté au mélange précédent. La solution est agitée et chauffée pendant 24 h à 34 °C. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis précipité formé est filtré, rincé au l'EtOH froid et séché sous vide, Le solide jaune clair a été recristallisé dans EtOH pour donner un solide cristallin blanc (4.76 g; 74%). **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) (δ ppm):** 2.6 (s, 3H), 7.35 (m, 4H), 7.90 (m, 4H), 8.70 (d, 2H), 8.77 (m, 4H).

4'-(4-(bromométhyl)phényl)-2,2':6',2''-terpyridine (BMTP)

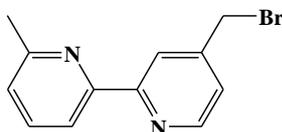
4b



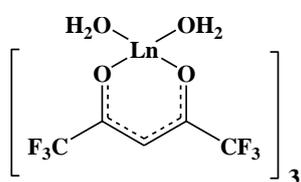
Un mélange de MTP (4.76 g; 14.7 mmol), de NBS (3.3 g; 18.5 mmol) et d'AIBN (0.2 g; 1.2 mmol) dans 50 ml de CCl_4 a été chauffé au reflux pendant 3 h. la solution chaude a été filtrée et le solvant a été concentré sous pression réduite. Le solide jaune obtenu est dissous dans CH_2Cl_2 et lavé plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique a été séchée sur Mg_2SO_4 anhydre, filtrée et le solvant a été évaporé pour donner un solide jaune clair (rendement: 4.73 g; 65%). **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) (δ ppm):** 4.57 (s, 2H), 7.35 (dd, 2H), 7.55 (d), 7.88 (m, 4H), 8.68 (d), 8.74 (m, 4H).

Synthèse de 2-(chlorométhyl) pyridine-N-1oxide**4d**

Le produit commercial 2-(chlorométhyl) pyridine hydrochloride (2 g, 12.19 mmol) est purifié d'abord sur colonne d'alumine (dans 200 ml CHCl_3), la solution obtenu après la colonne est versée dans un tricol muni d'une ampoule à couler, puis ajouter goutte à goutte très lent une solution de l'acide méta chloro per benzoïque (MCPBA, 4.5g; 70%) dans 50 ml de CHCl_3 pendant une heure dans un bain de glace. Après retour à température ambiante le mélange est agité toute la nuit, le solvant est évaporé jusqu'à possible (le produit soit soluble dans le solvant). Une colonne d'alumine a fin de purifier le produit en utilisant comme éluant un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$: 95/5, la colonne est suivi par CCM (tache invisible). Après évaporation de solvant, le produit final est récupéré sous forme d'une huile jaunâtre qui cristallise spontanément. 4.64 (s, 2H), 7.07 (dd, 1H), 7.12 (dd, 1H), 7.17 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).

Synthèse de 4-(bromométhyl, 4'-méthyl)-2,2'-bipyridyl**4c**

Le produit commercial 4,4'-(méthyl)-2,2'-bipyridyl (1.8 g, 9.76 mmol) est versée dans un tricol dans 40 ml CCl_4 , le mélange est porté à reflux (70°C) pendant 30 minute puis ajouter un mélange de NBS (1.8 g, 10.12 mmol, 1.04 éq) et AIBN (0.3 g, 50 mmol, 0.03 éq) à trois fois pendant une heure à chaque ajout. La solution chaude a été filtrée Le solide obtenu est lavé par CCl_4 , le filtrat est évaporé sur pression réduite. Une colonne de silice a fin de purifier le produit en utilisant comme éluant un mélange de (100 ml de CH_2Cl_2 , 2ml d'acétone, 5ml de NEt_3), après le lavage de la colonne par 200 ml de l'éluant (CH_2Cl_2 / acétone : 98/2 ml), le produit désiré est obtenu après la séparation de trois taches, sous forme de poudre blanche avec rendement 49%. **RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm):** δ 2.45 (s, 3H), 4.48 (s, 2H), 7.18 (d, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.58 (d, 1H).

Lanthanide hexafluoroacetylacetonate ($\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)**4e**

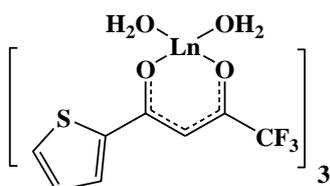
Dans un flacon, l'hexafluoroacétylacétone (1.3 mL, 9.3 mmol) a été ajouté au diéthyl éther distillé (50 ml), puis 28% de $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a également été ajouté goutte à goutte sous

agitation à 0°C pour ajuster le pH à 5. Dysprosium nitrate hexa-hydraté (1.4178 g, 3.1 mmol) solution dans l'eau distillé (10 mL) a été ajouté au ballon. La solution a été agitée à température ambiante pendant 1 heure. Le mélange a été séparées par un entonnoir, et de la phase organique a été laver avec l'eau distillée, tandis que la phase aqueuse est extraite avec diéthyl éther. La phase organique est séchée avec MgSO₄, filtrée et évaporée. Le résidu a été extraire avec chaude hexane (4 x10mL, 60-70° C). Cristaux Jaune claire (0.6244 g) ont été obtenue après 3 jours, la solution de repos a été évaporée pour obtenir produit huileux (1.6258 g, 87%). **IR (KBr) (cm⁻¹):** $\nu(-OH) = 3503 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(-C=O) = 1649 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(-CF) = 1148, 1227, 1256 \text{ cm}^{-1}$.

Les autres complexes d'hexafluoroacétylacétonate de lanthanide (Ln (hfac)₃.2H₂O) ont été synthétisé de manière similaire à partir de nitrate de lanthanide ou de sel de chlorure et hexafluoroacétylacétonate.

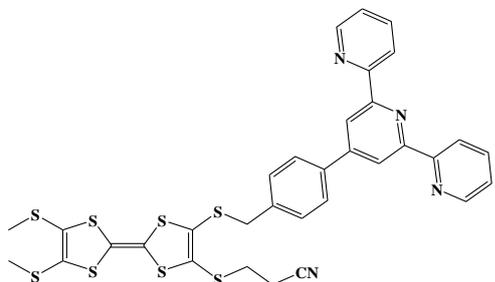
Lanthanide 2-thényltrifluoroacétonate (Ln (tta)₃.2H₂O))

4f



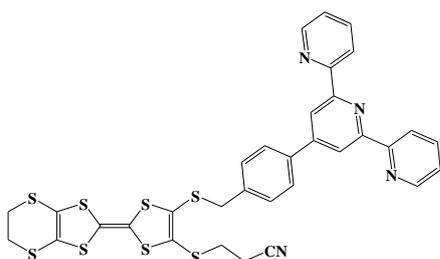
Dans une fiole, 2-thenoyltrifluoroacétonate (400 mg, 1.80 mmol) a été ajoutée à l'eau distillée (325mL), puis le mélange a été agité à 60°C. Après 2 heures, le solide a été dissous. Le PH a été ajusté à 6-6.5 avec 28% de NH₄ H₂O. Puis le nitrate de dysprosium hexahydraté (0.205 g, 0.450 mmol) dans l'eau distillée (2 ml) a été ajoutée. Une floculation blanche a été obtenue, et après agitation pendant 20 min, elle s'est transformée en précipité. Le mélange a été filtré et lavé avec de l'eau chaude, en donnant une poudre blanche (68%). **IR (KBr) (cm⁻¹):** $\nu(-C=O) = 1604 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(-CF) = 1140, 1192, 1253, 1309 \text{ cm}^{-1}$.

Les autres complexes 2-thenoyltrifluoroacétonate de lanthanide (Ln (tta)₃.2H₂O) ont été synthétisé de manière similaire à partir de nitrate de lanthanide ou de sel de chlorure et 2-thényltrifluoroacétonate.

V.3. Synthèse des ligands cibles:**4-(4'-Méthyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine-4-ylméthylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(méthylthio) tetrathiofulvène****L1**

A une solution de 1g (0.0021 mol, 1 éq) de TTF 2a dans 12 ml de DMF anhydre est ajouté goutte à goutte lent, sous argon, 0.44 g (0.0025 mole, 1.2 éq) de CsOH.H₂O dans 2 ml de MeOH anhydre (séché sur tamis). Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min. 1.09 g (0.00273 mole, 1.3

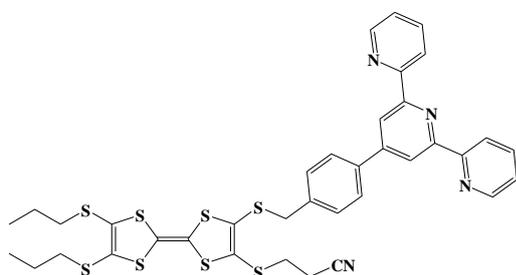
éq) de BMPT sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après 15 min. d'agitation un précipité orangé est apparu. L'agitation est alors maintenue pendant 16h. Le lendemain 80 ml de CH₂Cl₂ est ajoutés et lavés plusieurs 3 fois avec de l'eau. La phase organique est séchée sur Mg₂SO₄ anhydre, filtrée et le solvant est évaporé sur pression réduite. Le solide obtenu est chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange CH₂Cl₂/AcOEt (4/1). Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L1 cible sous forme de poudre cristalline orange avec un rendement de 56%. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm):** 2.43 (t, *J* = 7.3 Hz, CH₂CN), 2.46 (s, 6H), 2.86 (t, *J* = 7.2 Hz, SCH₂CH₂CN), 4.13 (s, 2H, SCH₂), 7.38 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.54 – 7.44 (m, 2H arom), 7.94 – 7.86 (m, 4H arom), 8.70 (dt, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 2H arom), 8.75 (s, 2H arom), 8.79 – 8.73 (m, 2H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹):** 3052, 3012 (=CH), 2989, 2912 (CH₃), 2250 (C≡N), 1604 (C=N arom), 1584 (C=C arom), 837, 789, 744, δ (C-H arom); **AE (%):** calculé: C 53.95, H 3.54, N 7.63; trouvé: C 53.88, H 3.61, N 7.52; **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm):** 229 (π-π*), 255 (π-π*), 281 (n-π*), 316 (n-π*), 332 (n-π*); **VC (V):** E¹_{ox} = 0.64, E²_{ox} = 1.00, E¹_{red} = 0.46, E²_{red} = 0.83.

4-(4'-Méthyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine-4-ylméthylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(éthylthio) tetrathiofulvène**L2**

Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.7g (0.0015 mmol) de TTF 2b dans 10 ml DMF et 0.32 g CsOH dans 5ml de MeOH et 0.78 g (0.0019 mol, 1.3 éq) de BMPT. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane

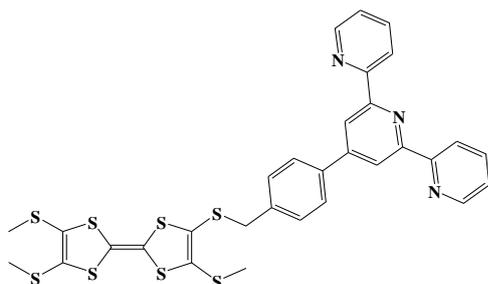
pour fournir le L2 cible sous forme de poudre cristalline jaune avec un rendement de 54%. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm)**: 2.39 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂CN), 2.84 (t, *J* = 7.2 Hz, SCH₂CH₂CN), 3.33 (s, 4H), 4.13 (s, 2H, SCH₂), 7.38 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.51 – 7.45 (m, 2H arom), 7.91 (td, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 4H arom), 8.69 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H arom), 8.79 – 8.73 (m, 2H arom), 8.76 (s, 2H arom) ppm; **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 229 (π-π*), 254 (π-π*), 280 (n-π*), 317 (n-π*), 350 (n-π*); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.61, E²_{ox} = 1.00, E¹_{red} = 0.48, E²_{red} = 0.87.

4-(4'-Methyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine -4-ylméthylthio) -5-(2-cyanoéthylthio)-4',5'-bis(propylthio) tetrathiofulvène **L3**



Même mode opératoire que pour le L2 réalisé avec 0.7 g (0.0013 mol) de TTF **2c** dans 10 ml DMF, 0.284 g CsOH dans 5ml MeOH et 0.76 g (0.0016 mol, 1.3 éq) de BMPT. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L3 cible sous forme de poudre orangée avec un rendement de 45%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm)** : 1.03 (td, *J* = 7.3, 4.1 Hz, 6H, CH₃), 1.68 (hd, *J* = 7.3, 5.3 Hz, 4H, SCH₂CH₂), 2.42 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂CN), 2.90 – 2.77 (m, 4H de SCH₂ et 2 H de SCH₂CH₂CN), 4.11 (s, 2H, SCH₂), 7.35 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H arom), 8.05 – 7.62 (m, 4H arom), 8.67 (d, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 2H arom), 8.73 (s, 4H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3052, 3019 (=CH), 2956, 2868 (CH₃), 2248 (C≡N), 1606 (C=N arom), 1583 (C=C arom), 831, 788, 742 δ (C-H arom); **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 228 (π-π*), 254 (π-π*), 280 (n-π*), 313 (n-π*), 332 (n-π*); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.61, E²_{ox} = 0.97, E¹_{red} = 0.44, E²_{red} = 0.79.

4-(2- Methyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine -4-ylméthylthio)- 4',5,5'- tri (méthylthio) tetrathiofulvène **L4**

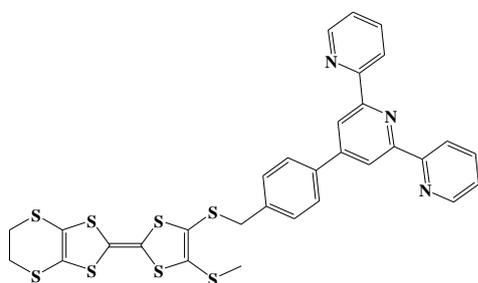


Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.7 g (0.0016 mol) de TTF **2d** dans 10 ml de DMF, 0.224 g CsOH dans 5 ml MeOH et 0.83 g (0.002 mol, 1.3 éq) de BMPT. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L4 cible sous forme de poudre

orangée avec un rendement de 62%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)** : 2.26 (s, 3H, SCH₃), 2.45 (d, *J* = 1.4 Hz, 6H, 2SCH₃), 4.09 (s, 2H, SCH₂), 8.75 (s, 4H arom), 7.38 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H arom), 7.91 (qd, *J* = 4.5, 1.8 Hz, 4H arom), 8.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H arom), 8.76 (s, 4H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3052, 3016 (=CH), 2984, 2911 (CH₃), 1602 (C=N arom), 1583 (C=C arom), 836, 741, 682 δ (C-H arom); **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 231 (π-π*), 254 (π-π*), 280 (n-π*), 317 (n-π*), 348 (n-π*); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.56, E²_{ox} = 0.93, E¹_{red} = 0.40, E²_{red} = 0.74.

4-(4'-Methyl-phényl-2,2':6',2''-terpyridine-4-ylméthylthio)-5-(2-méthylthio)-4',5'-(éthylènedithio) tetrathiofulvène

L5

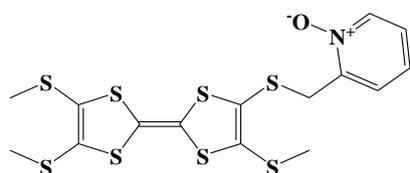


Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.7 g (0.0016 mol) de TTF 2e dans 10 ml de DMF, 0.234 g CsOH dans 5ml MeOH et 0.83 g (0.002 mol, 1.3éq) de BMPT. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L5 cible sous forme de monocristaux jaune qui conviennent aux études de **RX**, Rdt=68%.

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm) : 2.24 (s, 4H, SCH₂CH₂S), 3.31 (s, 3H, SCH₃), 4.08 (s, 2H, SCH₂), 7.38 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H arom), 7.90 (dq, *J* = 7.7, 2.4, 1.8 Hz, 4H arom), 8.70 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 2H arom), 8.76 (s, 4H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3055, 3011 (=CH), 2957, 2907 (CH₃), 1637 (C=N arom), 1582 (C=C arom), 792, 738, 687, 660 δ (C-H arom); **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 231 (π-π*), 254 (π-π*), 280 (n-π*), 317 (n-π*); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.55, E²_{ox} = 0.95, E¹_{red} = 0.40, E²_{red} = 0.76.

4-(pyridine-N-1-oxyde ylméthylthio)- 4',5,5'-tri (méthylthio) tetrathiofulvène

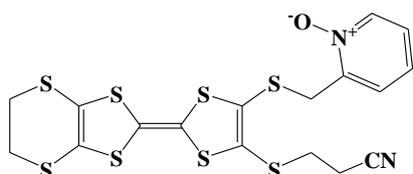
L6



Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.5g (0.0011 mol) de TTF 2d dans 20 ml DMF, 0.24g CsOH dans 11 ml de MeOH et 0.20g (1.43 mmol, 1.3 éq) de pyridine-N-1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L6 cible sous forme de monocristaux rouge qui conviennent aux études de **RX**, Rdt=59%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)** : 2.32 (s, 3H, SCH₃), 2.45 (d, *J* = 1.9 Hz, 6H, 2(SCH₃)), 4.20 (s, 2H, SCH₂), 7.25 (dd, *J* = 5.7, 3.1 Hz, 2H arom), 7.37 (dd, *J* = 5.9, 3.9 Hz, 1H arom), 8.30 (dd, *J* = 4.9, 2.8

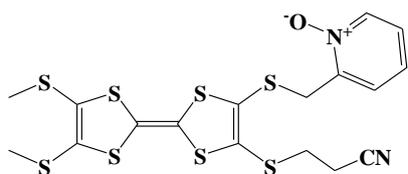
Hz, 1H arom) ppm; **IR (KBr) (cm^{-1}):** 3111, 3084 (=CH), 2984, 2912 (CH₃), 1557 (C=N arom), 1491 (C=C arom), 878, 760, δ (C-H arom); **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm):** 228 ($\pi-\pi^*$), 278 ($\pi-\pi^*$), 311(n- π^*), 334 (n- π^*); **VC (V):** $E^1_{ox} = 0.60$, $E^2_{ox} = 0.93$, $E^1_{red} = 0.41$, $E^2_{red} = 0.75$.

4-(pyridine-N-1-oxyde yl méthylthio)-5-(2-cyanoéthylthio)-4',5'-(éthylènedithio) tetrathiofulvène **L7**

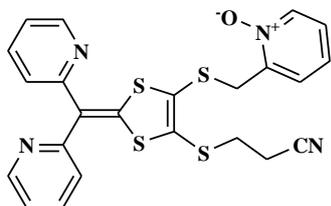


Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.4g (0.86 mmol) de TTF 2b dans 15 ml de DMF, 0.17 g CsOH dans 5ml MeOH et 0.18 g (1.1 mmol, 1.3 équ) de pyridine-N-1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L7 cible sous forme des monocristaux jaune qui conviennent aux études de **RX**, Rdt=52%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm) :** 2.55 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH₂CN), 2.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, SCH₂CH₂CN), 3.34 (s, 4H), 4.24 (s, 2H, SCH₂), 7.27 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H arom), 7.36 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H arom), 8.30 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H arom) ppm; **IR (KBr) (cm^{-1}):** 3114, 3063 (=CH), 2975, 2922 (CH₃), 2240 (C \equiv N), 1629 (C=N arom), 1480 (C=C arom), 768, 667, δ (C-H arom) ppm; **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm):** 228 ($\pi-\pi^*$), 278 ($\pi-\pi^*$), 316 (n- π^*), 341 (n- π^*); **VC (V):** $E^1_{ox} = 0.65$, $E^2_{ox} = 1.01$, $E^1_{red} = 0.43$, $E^2_{red} = 1.01$.

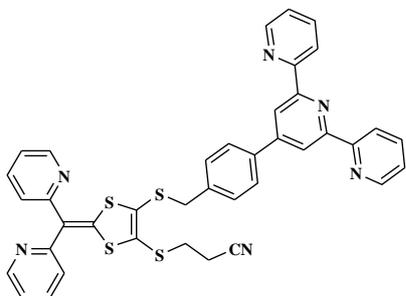
4-(pyridine-N-1-oxyde ylméthylthio)-5-(2-cyanoéthylthio)-4',5'-bis(méthylthio) tetrathiofulvène **L8**



Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.16 g (0.37 mmol) de TTF 2a dans 10 ml de DMF, 0.07 g CsOH.2H₂O dans 10 ml MeOH et 0.07 g (0.4 mmol, 1.3équ) de pyridine N-1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L8 cible sous forme des monocristaux orange qui conviennent aux études de **RX**, Rdt=45%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm) :** 2.58 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH₂CN), 2.86 (s, 6H, CH₃), 2.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, SCH₂CH₂CN), 4.25 (s, 2H, SCH₂), 7.25 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H arom), 7.36 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H arom), 8.30 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H arom) ppm; **IR (KBr) (cm^{-1}):** 3056 (=CH), 2981, 2906 (CH₃), 2248 (C \equiv N), 1642 (C=N arom), 1594 (C=C arom), 825, 765, 667 δ (C-H arom); **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm):** 229 ($\pi-\pi^*$), 277 ($\pi-\pi^*$), 313 (n- π^*), 332 (n- π^*); **VC (V):** $E^1_{ox} = 0.63$, $E^2_{ox} = 0.96$, $E^1_{red} = 0.45$, $E^2_{red} = 0.77$.

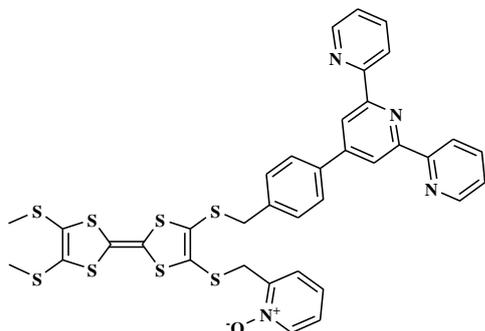
3-(5-((pyridin-2-yl)méthylthio)-2-(di(pyridin-2-yl)méthylène)-1,3-dithiol-4-ylthio)propanenitrile**L9**

Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.2 g (0.45 mmol) de TTF 3a dans 15 ml DMF, 0.1 g CsOH.2H₂O dans 10 ml MeOH et 0.084 g (0.59 mmol, 1.3 éq) de pyridine N-1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L9 cible sous forme de monocristaux jaune qui conviennent aux études de *RX*, Rdt=80%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)** : 2.57 (t, *J* = 8.0, 7.0 Hz, 2H, CH₂CN), 2.93 (t, *J* = 8.0, 7.0 Hz, 2H, SCH₂CH₂CN), 4.24 (s, 2H, SCH₂), 7.14 (ddt, *J* = 12.3, 8.0, 1.1 Hz, 2H arom), 7.22 – 7.18 (m, 2H arom), 7.27 – 7.16 (m, 2H arom), 7.30 (dd, *J* = 7.2, 2.4 Hz, 1H arom), 7.70 (tdd, *J* = 7.8, 6.1, 1.8 Hz, 2H arom), 8.29 (dd, *J* = 6.5, 1.4 Hz, 1H arom), 8.79 – 8.74 (m, 2H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3078, 3050 (=CH), 2975, 2920 (CH₃), 2250 (C≡N), 1610 (C=N arom), 1581(C=C arom), 880, 759, 671 δ (C-H arom); **VC (V)**: E¹_{ox} = 1.01, E²_{ox} = 1.49, E¹_{red} = 0.84, E²_{red} = 1.36.

3-(4'-Methyl-phényl-2,2':6',2''-terpyridine-4-ylméthylthio)-2-(di(pyridin-2-yl)méthylène)-1,3-dithiol-4-ylthio)nitrile de propane**L10**

Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.15g (0.34 mmol) de TTF 3a dans 10 ml DMF, 0.072 g de CsOH.2H₂O dans 6 ml MeOH et 0.17 g (0.44 mmol, 1.3 éq) de BMPT. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L10 cible sous forme de poudre orangée avec un rendement de 76%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)** : 2.51 (t, *J* = 7.3 Hz, CH₂CN, 2H), 2.90 (t, *J* = 7.3 Hz, SCH₂CH₂CN, 2H), 4.12 (s, 2H, SCH₂), 7.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H arom), 7.18 (dd, *J* = 10.8, 6.0 Hz, 2H arom), 7.38 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H arom), 7.46 (s, 2H arom), 7.68 (q, *J* = 8.5 Hz, 2H arom), 7.90 (dd, *J* = 13.6, 7.7 Hz, 4H arom), 8.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H arom), 8.79 – 8.69 (m, 6H arom) ppm; **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 230 (π-π*), 254 (π-π*), 280, (n-π*) 323 (n-π*), 387 (ICT).

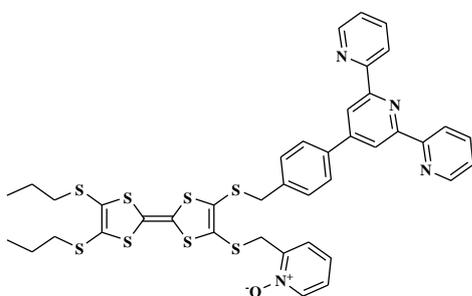
4-(4'-Méthyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine 4-ylméthylthio)-5-(2- pyridine-N-1-oxyde ylméthylthio)-4',5'-bis (méthylthio) tetrathiofulvène L11



Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.13 g (0.177 mmol) de L1 dans 10 ml DMF, 0.037g CsOH.2H₂O dans 5ml MeOH et 0.033 g (0.23 mmol, 1.3 éq) de pyridine1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L11 cible sous forme de cristaux rouge avec un rendement de 55%.

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm) : 2.44 (s, 6H, CH₃), 4.04 (s, 4H, SCH₂), 4.08 (s, 4H, SCH₂), 7.23 – 7.14 (m, 2H arom), 7.24 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H arom), 7.43 – 7.36 (m, 2H arom), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H arom), 7.95 – 7.90 (m, 4H arom), 8.26 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H arom), 8.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H arom), 8.75 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H arom), 8.76 (s, 2H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3059 (=CH), 2995 (CH₃), 1684 (C=N), 1582 (C=C arom), 883, 839, 789 δ (C-H arom); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.58, E²_{ox} = 0.98, E¹_{red} = 0.41, E²_{red} = 0.73.

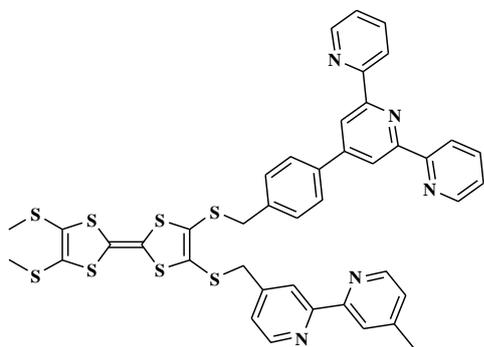
4-(4'-Méthyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine 4-ylméthylthio)-5-(2- pyridine-N-1-oxyde ylméthylthio)-4',5'-bis (propylthio) tetrathiofulvène L12



Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.16 g (0.20 mmol) de L2 dans 10 ml DMF, 0.042 g CsOH.2H₂O dans 5ml MeOH et 0.037 g (0.26 mmol, 1.3 éq) de pyridine1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L12 cible sous forme de poudre orangée avec un rendement de

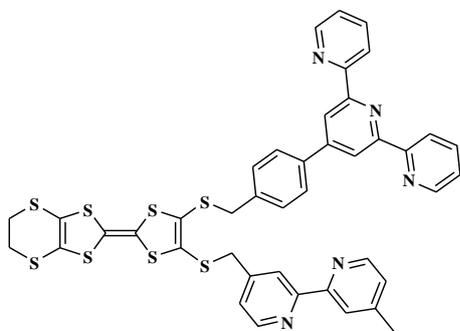
48%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm)** : 1.04 (td, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 6H, CH₃), 1.69 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.82 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, SCH₂CH₂), 4.05 (s, 2H, SCH₂), 4.08 (s, 2H, SCH₂), 7.22 – 7.17 (m, 2H arom), 7.25 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H arom), 7.43 – 7.37 (m, 2H arom), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H arom), 7.96 – 7.87 (m, 4H arom), 8.26 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H arom), 8.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H arom), 8.75 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H arom), 8.76 (s, 2H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3053, 3015 (=CH), 2958, 2867 (CH₃), 1636 (C=N arom), 1585 (C=C arom), 789, 759 δ (C-H arom); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.54, E²_{ox} = 0.90, E¹_{red} = 0.44, E²_{red} = 0.77.

4-(4'-Méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine 4-ylméthylthio)-5-(méthyl)-2,2'-bipyridyl 4'-méthylthio)-4',5'-bis (méthylthio) tetrathiofulvène **L13**



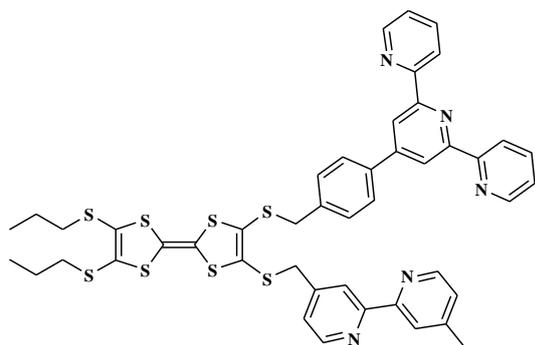
Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.15 g (0.20 mmol) de L2 dans 10 ml DMF, 0.034 g CsOH.2H₂O dans 5ml MeOH et 0.069 g (0.26 mmol, 1.3 éq) de pyridine1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L13 cible sous forme de poudre orangée avec un rendement de 60%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm)** : 1.4 (s, 3H, CH₃), 3.31 (S, 6H, SCH₃), 3.91 (d, *J* = 3.9 Hz, 4H, SCH₂), 7.15 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H arom), 7.21 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H arom), 7.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H arom), 7.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H arom), 7.89 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H arom), 8.20 (s, 1H arom), 8.36 (s, 1H arom), 8.54 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H arom), 8.61 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H arom), 8.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H arom), 8.72 (s, 2H arom) ppm; **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.57, E²_{ox} = 0.94, E¹_{red} = 0.45, E²_{red} = 0.78.

4-(4'-Méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine 4-ylméthylthio)-5-(méthyl)-2,2'-bipyridyl 4'-méthylthio)-4',5'-bis (éthylènedthio) tetrathiofulvène **L14**



Même mode opératoire que pour le L1 réalisé avec 0.10 g (0.13 mmol) de L2 dans 10 ml DMF, 0.029 g CsOH.2H₂O dans 5ml de MeOH et 0.046 g (0.177 mmol, 1.3 éq) de pyridine1-oxyde. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L14 cible sous forme de poudre orangée avec un rendement de 54%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm)** : 2.43 (s, 3H, CH₃), 3.31 (S, 4H, SCH₂CH₂S), 3.91 (d, *J* = 3.9 Hz, 4H, SCH₂), 7.15 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H arom), 7.21 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H arom), 7.37 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H arom), 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H arom), 7.93 – 7.86 (m, 4H arom), 8.20 (s, 1H arom), 8.36 (s, 1H arom), 8.54 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H arom), 8.61 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H arom), 8.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H arom), 8.72 (s, 2H arom), 8.75 (d, *J* = 4.8 Hz, 2Harom) ppm; **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.58, E²_{ox} = 0.99, E¹_{red} = 0.45, E²_{red} = 0.81.

4-(4'-Méthyl-phényl-2,2:6',2''-terpyridine 4-ylméthylthio)-5-(méthyl)-2,2'-bipyridyl 4'-méthylthio)-4',5'-bis (propylthio) tetrathiofulvène **L15**



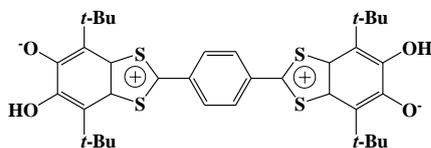
Même mode d'opérateur que pour le L1 réalisé avec 0.13 g (0.164 mmol) de L2 dans 10 ml de DMF, 0.034 g CsOH.2H₂O dans 5ml MeOH et 0.056 g (0.21 mmol, 1.3 éq) de pyridineN-1-oxyle. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/cyclohexane pour fournir le L15 cible sous forme des cristaux rouge avec un rendement de 58%. **RMN¹H (400 MHz, CDCl₃)**

(δ ppm) : 1.07 – 0.99 (m, 6H, CH₃CH₂), 1.68 (q, J = 7.3 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.81 (td, J = 7.2, 3.4 Hz, 4H, SCH₂CH₂), 3.94 (d, J = 4.8 Hz, 4H, SCH₂), 7.13 (dd, J = 4.9, 1.7 Hz, 1H arom), 7.23 (dd, J = 5.0, 1.8 Hz, 1H arom), 7.41 – 7.33 (m, 4H arom), 7.83 (d, J = 8.1 Hz, 2H arom), 7.89 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H arom), 8.20 (s, 1H arom), 8.37 (s, 1H arom), 8.53 (d, J = 5.0 Hz, 1H arom), 8.61 (d, J = 5.0 Hz, 1H arom), 8.68 (d, J = 8.0 Hz, 2H arom), 8.72 (s, 2H arom), 8.74 (d, J = 3.7 Hz, 2H arom) ppm; **IR (KBr) (cm⁻¹)**: 3055 (=CH), 2988 (CH₃), 1641 (C=N arom), 1582 (C=C arom), 835, 788, 678 δ (C-H arom); **VC (V)**: E¹_{ox} = 0.54, E²_{ox} = 0.90, E¹_{red} = 0.44, E²_{red} = 0.77.

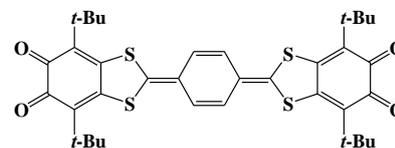
L16 : 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylum-5-olate

L17 : 2,2'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidenebis(4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiole-5,6-dione :

La synthèse de ces composés L16 et L17 a été réalisée en collaboration avec un laboratoire Russe selon la littérature [1].

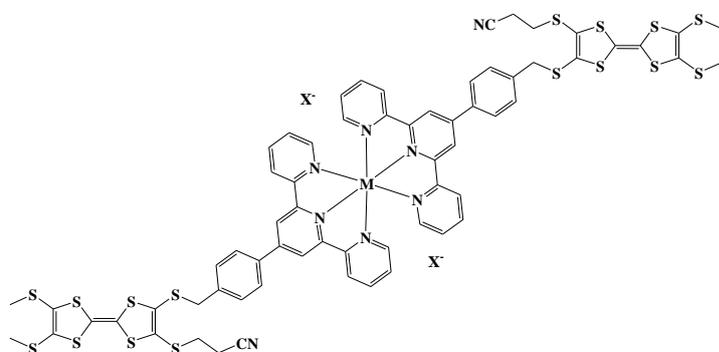


L16



L17

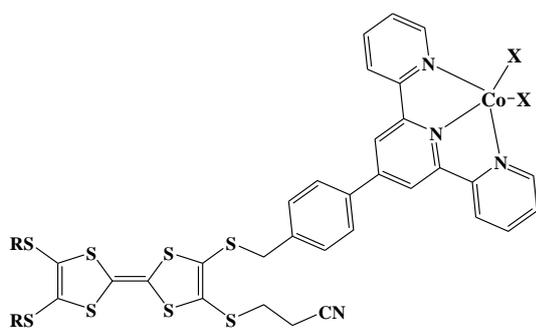
¹ N.O. Chalkov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, G.V. Romanenko, S.Y. Ketkov, I.V. Smolyaninov, A.G. Starikov, V.A. Kuropatov, Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad-A Redox-Amphoteric Ligand. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 4571–4576.

V.4. Synthèse des complexes de coordination:**V.4.1. Synthèse des complexes de coordination à basse de métaux de transition 3d:****(L1)₂MX₂ (C1: M= Ni, X= NO₃, C2: M= Co, X= NO₃, C3: M= Co, X= BF₄)**0.01 mmol de M(X)₂.6H₂O**C1:** M= Ni(NO₃)₂, m= 2.85 mg ;**C2:** M= Co(NO₃)₂, m= 2.9 mg ;**C3:** M= Co(BF₄)₂ ; m= 3.4 mg ;

ont été dissous dans 10 ml de ACN (C1) et 10 ml DMF (C2 et C3), ensuite 14.5 mg de L1 (0.02 mmol) sont ajoutés. Après 3 h de

reflux. Une diffusion lente dans diéthyl éther conduit à monocristaux qui conviennent aux études de *RX* pour les composés **C1-3**.

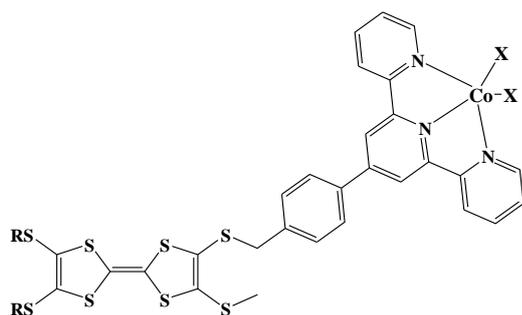
C1 : cristaux orange, 16 mg (49%); **IR (KBr) (cm⁻¹):** 3059, 2916, 2373, 2246, 1660, 1610, 1546, 1473, 1379, 1245, 1161, 1014, 967, 890, 833, 793, 753, 685, 655, 595, 512; **AE:** C₆₆H₅₂N₁₀NiO₆S₁₆. *calculé* : C 47.92, H 3.15, N 8.47. *trouvé* : C 47.87, H 3.24, N 8.42; **VC (V):** E^{1_{ox}} = 0.78, E^{2_{ox}} = 0.95, E^{1_{red}} = 0.60, E^{2_{red}} = 0.78. **C2** : cristaux orange, 23 mg (71%); **IR (KBr) (cm⁻¹):** 3060, 2913, 2367, 2251, 1665, 1611, 1547, 1471, 1376, 1246, 1162, 1112, 1016, 960, 890, 828, 792, 693, 654, 511; **VC (V):** E^{1_{ox}} = 0.34, E^{2_{ox}} = 0.76, E^{3_{ox}} = 0.92, E^{1_{red}} = 0.23, E^{2_{red}} = 0.62, E^{3_{ox}} = 0.79. **C3:** cristaux rouge, 25 mg (82%); **IR (KBr) (cm⁻¹):** 3064, 2961, 2917, 2362, 2246, 1667, 1608, 1541, 1471, 1420, 1247, 1060, 886, 792, 749, 658, 517; **AE (C₆₆H₅₂N₁₀CoB₂F₈S₁₆):** *calculé*: C 46.52, H 3.05, N 8.22. *trouvé*: 46.39, H 3.04, N 8.29; **VC (V):** E^{1_{ox}} = 0.33, E^{2_{ox}} = 0.72, E^{3_{ox}} = 0.90, E^{1_{red}} = 0.25, E^{2_{red}} = 0.64, E^{3_{ox}} = 0.77.

LCoX₂ (C4: L1, X= Cl; C5: L1, X= Br; C6: L3, X= Cl; C7: L3, X= Br; C8: L2, X= Cl; C9: L2, X= Br)Le mode opératoire de C4-9 est identique à celui du composé C1 réalisé avec 0.02 mmol de Co(X)₂ dans 10 ml de DMF et 0.02 mmol de Ligand.**C4:** M= CoCl₂, m= 2.6 mg; L1, m= 14.65 mg;**C5:** M= CoBr₂, m= 4.35 mg; L1, m= 14.65 mg;**C6:** M= CoCl₂, m= 2.6 mg; L3, m= 15.8 mg;**C7:** M= Co Br₂, m= 4.35 mg; L3, m= 15.8 mg;**C8:** M= CoCl₂, m= 2.6 mg; L2, m= 14.63 mg; **C9:** M= CoBr₂, m= 4.35 mg; L2, m= 14.63

mg; Une diffusion lente dans l'éther conduit à monocristaux **C4-9** qui conviennent aux études par *RX*.

C4 : cristaux violet, 18.2 mg (45%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3056, 2921, 2351, 2247, 1663, 1603, 1566, 1549, 1471, 1431, 1406, 1251, 1168, 1019, 967, 890, 841, 795, 727, 687, 658, 638, 598, 515; *VC (V)*: $E^1_{ox} = 0.75$, $E^2_{ox} = 0.90$, $E^3_{ox} = 1.11$, $E^1_{red} = 0.62$, $E^2_{red} = 0.77$, $E^3_{ox} = 0.96$; **C5**: cristaux bronze, 23.4 mg (57%). *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3064, 2973, 2912, 2350, 2240, 1661, 1605, 1547, 1420, 1252, 1161, 1086, 1017, 883, 793, 727, 660, 512; **C6**: cristaux noir, 17.1 mg (42%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3060, 2960, 2925, 2871, 2340, 2252, 1668, 1604, 1546, 1472, 1414, 1289, 1246, 1163, 1016, 882, 842, 793, 735, 686, 658, 637, 591, 508; *AE (%)* C₃₈H₃₄N₄CoCl₂S₈: *calculé* : C 48.87, H 3.64, N 6.00; *trouvé* : C 48.69, H 3.74, N 6.02; *VC (V)*: $E^1_{ox} = 0.73$, $E^2_{ox} = 0.84$, $E^3_{ox} = 1.14$, $E^1_{red} = 0.63$, $E^2_{red} = 0.75$, $E^3_{ox} = 0.98$; **C7**: cristaux orange, 19.9 mg (46%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3051, 2961, 2927, 2867, 2249, 1667, 1606, 1547, 1472, 1432, 1408, 1295, 1247, 1159, 1094, 1019, 893, 791, 733, 664, 589, 808; *AE (%)* C₃₈H₃₄N₄CoBr₂S₈: *calculé*. C 45.15, H 3.37, N 5.54; *trouvé* C 45.09, H 3.24, N 5.62. *VC (V)*: $E^1_{ox} = 0.76$, $E^2_{ox} = 0.92$, $E^3_{ox} = 0.76$, $E^1_{red} = 0.63$, $E^2_{red} = 0.78$, $E^3_{ox} = 0.63$; **C8**: cristaux Rouge, 22 mg (52%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3063, 2959, 2921, 2245, 1661, 1605, 1543, 1472, 1416, 1295, 1244, 1166, 1092, 1011, 887, 848, 791, 732, 693, 662, 639, 594, 513; **C9**: cristaux jaune, 22 mg (52%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3060, 2923, 2357, 2242, 1664, 1608, 1546, 1472, 1404, 1294, 1250, 1158, 1090, 1016, 889, 797, 655, 510.

LCoX₂ (C10: L4, X= Cl; C11: L4, X= Br; C12: L5, X= Cl; C13: L5, X= Br)



Le mode opératoire de C10-13 est identique à celui du composé C1 réalisé avec 0.02 mmol de Co(X)₂, dans 10 ml de DMF et 0.02 mmol de Ligand.

(C10): M= CoCl₂, m= 2.6 mg ; L4, m= 13.89 mg;

(C11): M= CoBr₂, m= 4.35 mg ; L4, m= 13.89 mg;

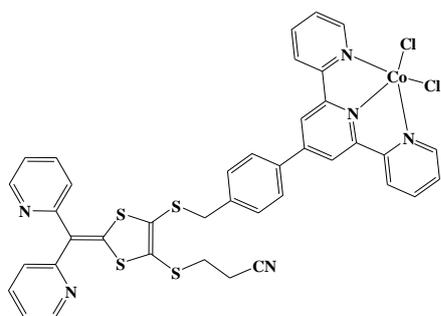
(C12): M= CoCl₂, m= 2.6 mg ; L5, m= 13.85 mg;

(C13): M= Co Br₂, m= 4.35 mg ; L5, m= 13.85 mg;

une diffusion lente dans diéthyl éther conduit à monocristaux **C10-13** qui conviennent aux études par *RX*.

C10 : cristaux orange, 18.2 mg (68%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3060, 2975, 2915, 2364, 1663, 1604, 1549, 1475, 1420, 1246, 1067, 1012, 971, 884, 787, 663, 507; **C11**: cristaux jaune, 20 mg (80%); *IR (KBr) (cm⁻¹)*: 3053, 2910, 2359, 1659, 1609, 1547, 1473, 1419, 1307, 1249, 1160,

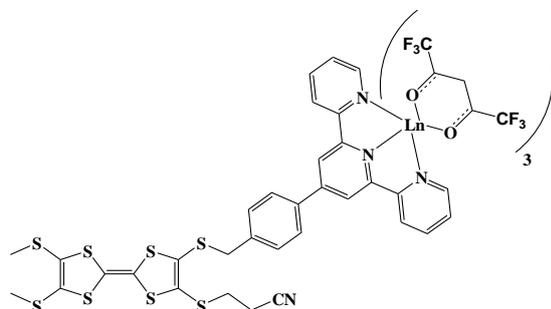
1086, 1013, 974, 885, 792, 591, 510; **C12**: cristaux orange, 19 mg (75%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3061, 2963, 2921, 2354, 1660, 1602, 1542, 1475, 1426, 1404, 1296, 1251, 1161, 1093, 1018, 879, 794, 655, 513 ; **C13**: cristaux brune, 19.9 mg (77%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3052, 2962, 2923, 2352, 1661, 1605, 1545, 1473, 1419, 1298, 1250, 1164, 1080, 1019, 884, 790, 661, 589.

L10CoCl₂**C14**

Le mode opératoire de C14 est identique à celui du composé C1 réalisé avec 0.02 mmol de Co(X)₂ dans 10 ml DMF et 0.02 mmol de L10. Une diffusion lente dans diéthyl éther conduit à monocristaux orange qui conviennent aux études par rayons X. C14 : cristaux orange, 18.2 mg (62%).

V.4.2. Synthèse des complexes de coordination à base de lanthanide 4f:

(L1)Ln(hfac)₃, ((C15) : Ln(III) =Dy, (C16) : Ln(III) =Tb, (C17) : Ln(III) = Eu, (C18) : Ln(III) = Gd, (C19) : Ln(III) = Nd)

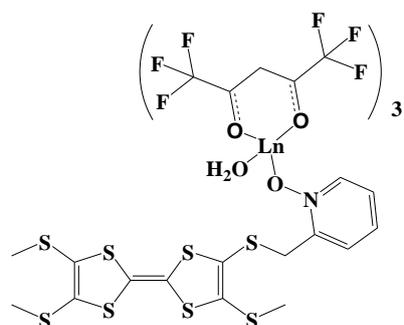


0.02 mmol de Ln (hfac)₂.2H₂O (Ln(III)= Dy, Tb, Eu, Gd, Nd) ont été dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH₂Cl₂ contenant 14.65 mg du L1 (0.02 mmol). Après 30 min d'agitation, 40 ml de n-hexane ont été ajoutés à température ambiante. Une diffusion lente conduit à des monocristaux qui conviennent aux études par **RX**.

C15 : cristaux jaune, 25 mg (82%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3143, 3056, 2926, 2353, 2244, 1658, 1615, 1491, 1426, 1259, 1204, 1142, 1011, 884, 790, 739, 659, 587, 517, 463; **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 229 (π - π^*), 291 (n- π^*), 309 (n- π^*). **VC (V)**: $E^1_{ox} = 0.60$, $E^2_{ox} = 0.93$, $E^1_{red} = 0.47$, $E^2_{red} = 0.79$; **C16** : cristaux jaune, 18 mg (75%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3136, 3046, 2972, 2928, 2259, 1654, 1614, 1494, 1249, 1199, 1150, 1014, 887, 793, 658, 582, 521; **VC (V)**: $E^1_{ox} = 0.57$, $E^2_{ox} = 0.89$, $E^1_{red} = 0.46$, $E^2_{red} = 0.77$; **C17** : cristaux jaune, 18 mg (53%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 2963, 2927, 2259, 1654, 1613, 1494, 1259, 1207, 1143, 1009, 882, 792, 662, 580, 520, 458; **VC (V)**: $E^1_{ox} = 0.57$, $E^2_{ox} = 0.89$, $E^1_{red} = 0.46$, $E^2_{red} = 0.76$; **C18**: cristaux jaune, 15 mg (50%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 2924, 2857, 2255, 1660, 1606, 1490, 1256, 1207, 1142, 1009, 887,

798, 733, 660, 583, 522, 465; **C19** : cristaux orange, 20 mg (75%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 2926, 2848, 2263, 1652, 1608, 1528, 1491, 1257, 1204, 1140, 1013, 882, 792, 735, 655, 581, 521, 454; **VC (V)**: $E^1_{\text{ox}} = 0.60$, $E^2_{\text{ox}} = 0.92$, $E^1_{\text{red}} = 0.43$, $E^2_{\text{red}} = 0.78$.

(L6)Ln(hfac)₃, ((C20) : Ln(III) =Dy, (C21) : Ln(III) =Yb, (C22) : Ln(III) =Tb, (C23) : Ln(III) = Eu, (C24) : Ln(III) = Gd)

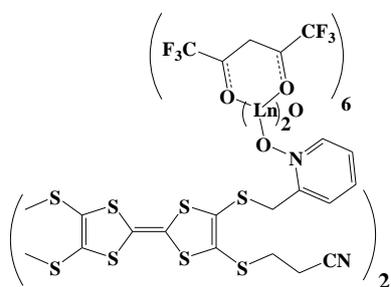


Le mode opératoire de C20-24 est identique à celui du composé C15 réalisé avec 0.02 mmol de Ln (hfac)₂.2H₂O, dans 10 ml de CH₂Cl₂ et 0.02 mmol de L6. Une diffusion lente dans n-hexane conduit à monocristaux de C20-24 qui conviennent aux études par RX.

C20 Cristaux Orange, 18 mg (75%). **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3409, 3002, 2919, 1649, 1536, 1504, 1260, 1201, 1137, 879, 802, 661, 584, 530; **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 228 (π - π^*), 253 (π - π^*), 300 (n- π^*), 328 (n- π^*). **VC (V)**: $E^1_{\text{ox}} = 0.57$, $E^2_{\text{ox}} = 0.90$, $E^1_{\text{red}} = 0.38$, $E^2_{\text{red}} = 0.72$; **C21**: cristaux jaune, 17 mg (70%). **VC (V)**: $E^1_{\text{ox}} = 0.58$, $E^2_{\text{ox}} = 0.92$, $E^1_{\text{red}} = 0.37$, $E^2_{\text{red}} = 0.72$; **C22**: cristaux orange, 15 mg (60%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3402, 3008, 2921, 2851, 1648, 1533, 1504, 1258, 1208, 1142, 882, 799, 770, 658, 586, 528; **VC (V)**: $E^1_{\text{ox}} = 0.57$, $E^2_{\text{ox}} = 0.90$, $E^1_{\text{red}} = 0.40$, $E^2_{\text{red}} = 0.74$; **C23** : cristaux jaune, 18.5 mg (76%). **UV-visible (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm)**: 231 (π - π^*), 252 (π - π^*), 300 (n- π^*), 331 (n- π^*). **VC (V)**: $E^1_{\text{ox}} = 0.54$, $E^2_{\text{ox}} = 0.86$, $E^1_{\text{red}} = 0.40$, $E^2_{\text{red}} = 0.73$; **C24**: cristaux jaune, 16.5 mg (63%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3429, 3002, 2926, 1647, 1537, 1502, 1258, 1208, 1145, 879, 803, 775, 661, 579, 528.

2(L8 Ln(hfac)₃).H₂O

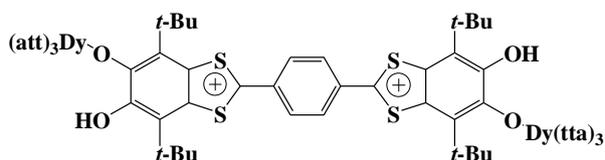
((C25) : Ln(III) =Tb, (C26) Ln(III) =Gd)



Le mode opératoire de C25-26 est identique à celui du composé C15 réalisé avec 0.02 mmol de Ln (hfac)₂.2H₂O (Ln= Tb, Gd) dans 10 ml de CH₂Cl₂ et 0.02 mmol de L8. Une diffusion lente dans n-hexane conduit à monocristaux de C25 et C26 qui conviennent aux études par RX.

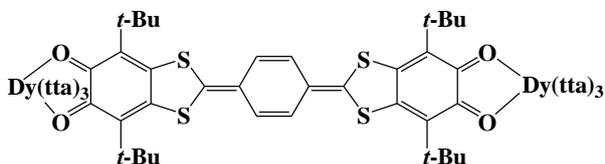
C25: cristaux jaune, 15.5 mg (58%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3419, 3001, 2927, 2268, 1651, 1533, 1504, 1259, 1144,

1098, 889, 797, 764, 660, 582, 529; **VC (V)**: $E^1_{\text{ox}} = 0.63$, $E^2_{\text{ox}} = 0.96$, $E^1_{\text{red}} = 0.46$, $E^2_{\text{red}} = 0.80$;
C26 : cristaux jaune, 15 mg (56%); **IR (KBr) (cm^{-1})**: 3435, 3007, 2930, 2348, 2259, 1651, 1539, 1499, 1257, 1210, 1144, 1096, 887, 800, 660, 587, 529.

L16Dy₂(tta)₆**C27**

Le mode opératoire de C27 est identique à celui du composé C15 réalisé avec 68.8 mg de Dy (tta)₂.2H₂O (0.08 mmol) dans 10 ml de CH₂Cl₂ et 26.4 de L16 (0.04 mmol) dans 10 ml CH₂Cl₂. La solution de C27 a changé

ca couleur du violet au bleu, en ajoutant le sel Dy^{III}. Après 15 min d'agitation, 20 ml de n-hexane ont été ajoutés à température ambiante. Une diffusion lente dans l'obscurité conduit à des monocristaux bleu foncé de C27, qui conviennent aux expériences de diffraction des **RX**. 56.6 mg. Rdt (61%); **AE (%)**: C₈₄H₆₆Dy₂F₁₈O₁₆S₁₀; calculé: C 43.47, H 2.85; trouvé: C 43.09, H 2.93.

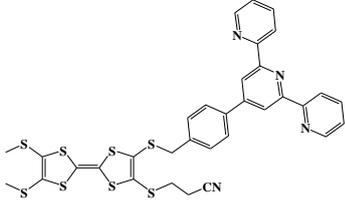
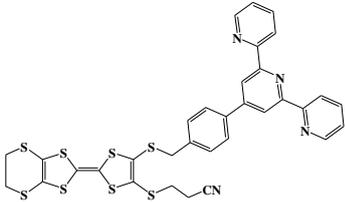
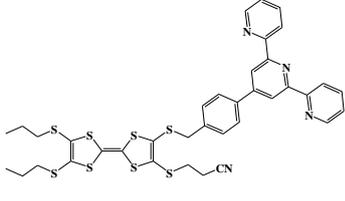
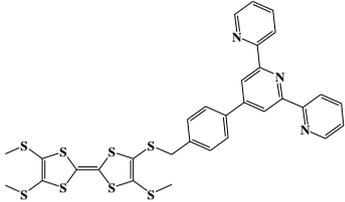
Dy(tta)₆(L17).2H₂Cl₂**C28**

Le mode opératoire de C28 est identique à celui du composé C15 réalisé avec 13,2 mg de L16 (0.02 mmol) dissout dans 20 mL de CH₂Cl₂ puis agités en présence de 1.5 g de MnO₂. La solution violette (oxydation de

L16 en L17) après 45 min d'agitation elle est filtrée directement dans une solution CH₂Cl₂ (5 mL) de Dy(tta)₃.2H₂O (34.4 mg, 0.04 mmol). Une lente diffusion de n-hexane dans la solution résultante a conduit à la formation de monocristaux de C28, qui conviennent aux expériences de diffraction des **RX**. 19.4 mg Rdt (39 %). **AE** : calculé (%) pour C₈₆H₆₈Dy₂F₁₈Cl₄O₁₆ : C 41.50, H 2.73; trouvé : C 42.07, H 2.79.

ANNEXE I

Tableau AI.1 : Caractéristiques des ligands L1-5.

 <p>L1: C₃₃H₂₆N₄S₈</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.43 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, CH ₂ CN), 2.46 (s, 6H), 2.86 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, SCH ₂ CH ₂ CN), 4.13 (s, 2H, SCH ₂), 7.38 (ddd, <i>J</i> = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.54 – 7.44 (m, 2H arom), 7.94 – 7.86 (m, 4H arom), 8.70 (dt, <i>J</i> = 8.1, 1.1 Hz, 2H arom), 8.75 (s, 2H arom), 8.79 – 8.73 (m, 2H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3052, 3012, 2989, 2912, 2250, 1604, 1584, 1465, 1417, 1388, 1318, 1266, 1233, 1115, 1090, 1033, 968, 882, 837, 789, 744, 686, 685, 620, 506
	AE (%)	calculé: C 53.95, H 3.54, N 7.63 trouvé: C 53.88, H 3.61, N 7.52
 <p>L2: C₃₃H₂₄N₄S₈</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.39 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H, CH ₂ CN), 2.84 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, SCH ₂ CH ₂ CN), 3.33 (s, 4H), 4.13 (s, 2H, SCH ₂), 7.38 (ddd, <i>J</i> = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.51 – 7.45 (m, 2H arom), 7.91 (td, <i>J</i> = 8.2, 1.6 Hz, 4H arom), 8.69 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.2 Hz, 2H arom), 8.79 – 8.73 (m, 2H arom), 8.76 (s, 2H arom) ppm
 <p>L3: C₃₇H₃₄N₄S₈</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	1.03 (td, <i>J</i> = 7.3, 4.1 Hz, 6H, CH ₃), 1.68 (hd, <i>J</i> = 7.3, 5.3 Hz, 4H, SCH ₂ CH ₂), 2.42 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H, CH ₂ CN), 2.90 – 2.77 (m, 4H de SCH ₂ et 2 H de SCH ₂ CH ₂ CN), 4.11 (s, 2H, SCH ₂), 7.35 (ddd, <i>J</i> = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.46 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H arom), 8.05 – 7.62 (m, 4H arom), 8.67 (d, <i>J</i> = 7.9, 1.1 Hz, 2H arom), 8.73 (s, 4H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3052, 3019, 2956, 2868, 2248, 1606, 1584, 1512, 1466, 1414, 1387, 1292, 1269, 1232, 1084, 1042, 990, 890, 831, 788, 742, 687, 660, 621, 506
	AE (%)	calculé: C 56.20, H 4.56, N 7.09; trouvé: C 56.07, H 4.64, N 7.02
 <p>L4: C₃₁H₂₅N₄S₈</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.26 (s, 3H, SCH ₃), 2.45 (d, <i>J</i> = 1.4 Hz, 6H, 2SCH ₃), 4.09 (s, 2H, SCH ₂), 8.75 (s, 4H arom), 7.38 (ddd, <i>J</i> = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.48 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H arom), 7.91 (qd, <i>J</i> = 4.5, 1.8 Hz, 4H arom), 8.70 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H arom), 8.76 (s, 4H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3052, 3016, 2984, 2911, 1602, 1583, 1466, 1383, 1257, 1067, 891, 836, 741, 682, 653

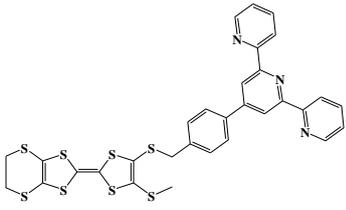
 <p>L5 : $C_{31}H_{23}N_4S_8$</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.24 (s, 4H, SCH ₂ CH ₂ S), 3.31 (s, 3H, SCH ₃), 4.08 (s, 2H, SCH ₂), 7.38 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H arom), 7.47 (d, J = 8.1 Hz, 2H arom), 7.90 (dq, J = 7.7, 2.4, 1.8 Hz, 4H arom), 8.70 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H arom), 8.76 (s, 4H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3055, 3011, 2957, 2907, 1637, 1606, 1582, 1469, 1418, 1386, 1261, 1089, 1026, 890, 792, 738, 687, 660, 621, 587, 507

Tableau AI.2 : Caractéristiques de nouveaux ligands L6-8.

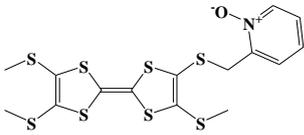
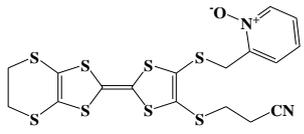
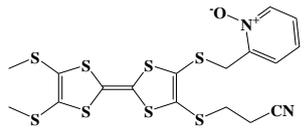
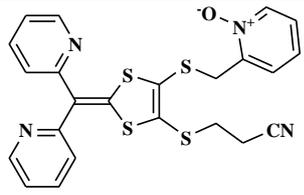
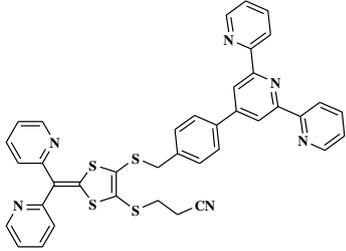
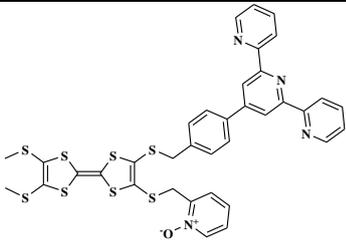
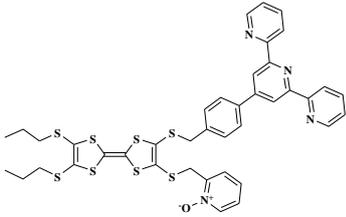
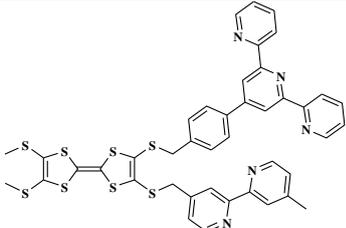
 <p>L6 : $C_{15}H_{15}NOS_8$</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.32 (s, 3H, SCH ₃), 2.45 (d, J = 1.9 Hz, 6H, 2(SCH ₃)), 4.20 (s, 2H, SCH ₂), 7.25 (dd, J = 5.7, 3.1 Hz, 2H arom), 7.37 (dd, J = 5.9, 3.9 Hz, 1H arom), 8.30 (dd, J = 4.9, 2.8 Hz, 1H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3107, 2982, 2919, 1609, 1557, 1488, 1432, 1264, 1229, 1154, 1096, 1034, 957, 880, 761, 656, 559, 489, 454
 <p>L7 : $C_{17}H_{14}N_2OS_8$</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.55 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH ₂ CN), 2.94 (t, J = 7.4 Hz, 2H, SCH ₂ CH ₂ CN), 3.34 (s, 4H), 4.24 (s, 2H, SCH ₂), 7.27 (d, J = 5.8 Hz, 2H arom), 7.36 (d, J = 4.0 Hz, 1H arom), 8.30 (d, J = 4.7 Hz, 1H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3114, 3063, 2975, 2922, 2240, 1629, 1480, 1429, 1230, 1095, 887, 768, 667, 560, 490
 <p>L8 : $C_{17}H_{16}N_2OS_8$</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.58 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH ₂ CN), 2.86 (s, 6H, CH ₃), 2.96 (t, J = 7.4 Hz, 2H, SCH ₂ CH ₂ CN), 4.25 (s, 2H, SCH ₂), 7.25 (d, J = 5.8 Hz, 2H arom), 7.36 (d, J = 3.9 Hz, 1H arom), 8.30 (d, J = 4.7 Hz, 1H arom) ppm
	IR(KBr) (cm⁻¹)	3056, 2981, 2906, 2359, 2248, 1642, 1594, 1553, 1457, 1421, 1368, 1311, 1257, 1227, 1099, 989, 968, 888, 825, 765, 667, 568, 506, 455

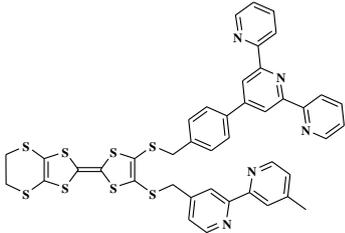
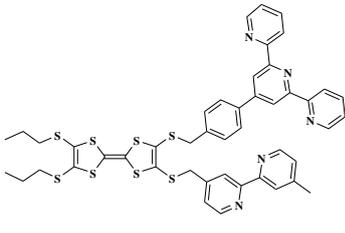
Tableau AI.3 : Caractéristiques des ligands L9-10.

 <p>L9 : $C_{23}H_{18}S_4N_4O$</p>	RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (δppm)	2.57 (t, J = 8.0, 7.0 Hz, 2H, CH ₂ CN), 2.93 (t, J = 8.0, 7.0 Hz, 2H, SCH ₂ CH ₂ CN), 4.24 (s, 2H, SCH ₂), 7.14 (ddt, J = 12.3, 8.0, 1.1 Hz, 2H arom), 7.22 – 7.18 (m, 2H arom), 7.27 – 7.16 (m, 2H arom), 7.30 (dd, J = 7.2, 2.4 Hz, 1H arom), 7.70 (tdd, J = 7.8, 6.1, 1.8 Hz, 2H arom), 8.29 (dd, J = 6.5, 1.4 Hz, 1H arom), 8.79 – 8.74 (m, 2H arom) ppm
---	--	---

	IR(KBr) (cm^{-1})	3078, 3050, 2975, 2920, 2250, 1610, 1581, 1528, 1461, 1423, 1263, 1233, 1148, 1097, 1040, 880, 759, 671, 641, 623, 564, 476, 443
 <p>L10 : $C_{39}H_{28}S_4N_6$</p>	RMN¹H (400 MHz, $CDCl_3$) (δ ppm)	2.51 (t, $J = 7.3$ Hz, $\underline{CH_2}CN$, 2H), 2.90 (t, $J = 7.3$ Hz, SCH_2CH_2CN , 2H), 4.12 (s, 2H, SCH_2), 7.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H arom), 7.18 (dd, $J = 10.8, 6.0$ Hz, 2H arom), 7.38 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H arom), 7.46 (s, 2H arom), 7.68 (q, $J = 8.5$ Hz, 2H arom), 7.90 (dd, $J = 13.6, 7.7$ Hz, 4H arom), 8.70 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H arom), 8.79 – 8.69 (m, 6H arom) ppm

Le tableau A1.4: Caractéristiques des ligands L11-15.

 <p>L11 : $C_{36}H_{28}S_8N_4O$</p>	RMN¹H (400 MHz, $CDCl_3$) (δ ppm)	2.44 (s, 6H, CH_3), 4.04 (s, 4H, SCH_2), 4.08 (s, 4H, SCH_2), 7.23 – 7.14 (m, 2H arom), 7.24 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H arom), 7.43 – 7.36 (m, 2H arom), 7.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H arom), 7.95 – 7.90 (m, 4H arom), 8.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H arom), 8.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H arom), 8.75 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H arom), 8.76 (s, 2H arom) ppm
	IR(KBr) (cm^{-1})	3059, 2995, 1684, 1582, 1514, 1473, 1438, 1388, 1265, 1227, 1038, 883, 839, 789, 663, 622, 508
 <p>L12 : $C_{40}H_{36}S_8N_4O$</p>	RMN¹H (400 MHz, $CDCl_3$) (δ ppm)	1.04 (td, $J = 7.3, 1.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.69 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H, $\underline{CH_2}CH_3$), 2.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, SCH_2CH_2), 4.05 (s, 2H, SCH_2), 4.08 (s, 2H, SCH_2), 7.22 – 7.17 (m, 2H arom), 7.25 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H arom), 7.43 – 7.37 (m, 2H arom), 7.46 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H arom), 7.96 – 7.87 (m, 4H arom), 8.26 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H arom), 8.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom), 8.75 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H arom), 8.76 (s, 2H arom) ppm
	IR(KBr) (cm^{-1})	3053, 3015, 2958, 2867, 1636, 1585, 1516, 1465, 1438, 1384, 1264, 1230, 1086, 1041, 990, 879, 837, 789, 759, 687, 657, 618, 567, 456
 <p>L13 : $C_{42}H_{33}S_8N_5$</p>	RMN¹H (400 MHz, $CDCl_3$) (δ ppm)	1.4 (s, 3H, CH_3), 3.31 (s, 6H, SCH_3), 3.91 (d, $J = 3.9$ Hz, 4H, SCH_2), 7.15 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H arom), 7.21 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H arom), 7.37 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H arom), 7.83 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom), 7.89 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H arom), 8.20 (s, 1H arom), 8.36 (s, 1H arom), 8.54 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H arom), 8.61 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H arom), 8.68 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H arom), 8.72 (s, 2H arom) ppm

 <p>L14 : $C_{42}H_{31}S_8N_5$</p>	<p><i>RMN¹H</i> (400 MHz, <i>CDCl₃</i>) (δ <i>ppm</i>)</p>	<p>2.43 (s, 3H, CH₃), 3.31 (s, 4H, <u>SCH₂CH₂S</u>), 3.91 (d, $J = 3.9$ Hz, 4H, SCH₂), 7.15 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H arom), 7.21 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H arom), 7.37 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H arom), 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H arom), 7.93 – 7.86 (m, 4H arom), 8.20 (s, 1H arom), 8.36 (s, 1H arom), 8.54 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H arom), 8.61 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H arom), 8.68 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H arom), 8.72 (s, 2H arom), 8.75 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H arom) ppm</p>
 <p>L15 : $C_{46}H_{41}S_8N_5$</p>	<p><i>RMN¹H</i> (400 MHz, <i>CDCl₃</i>) (δ <i>ppm</i>)</p> <p><i>IR(KBr)</i> (<i>cm⁻¹</i>)</p>	<p>1.07 – 0.99 (m, 6H, CH₃CH₂), 1.68 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.81 (td, $J = 7.2, 3.4$ Hz, 4H, <u>SCH₂CH₂</u>), 3.94 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, SCH₂), 7.13 (dd, $J = 4.9, 1.7$ Hz, 1H arom), 7.23 (dd, $J = 5.0, 1.8$ Hz, 1H arom), 7.41 – 7.33 (m, 4H arom), 7.83 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom), 7.89 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H arom), 8.20 (s, 1H arom), 8.37 (s, 1H arom), 8.53 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H arom), 8.61 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H arom), 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H arom), 8.72 (s, 2H arom), 8.74 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H arom) ppm</p> <p>3052, 3014, 2960, 2926, 2376, 1586, 1555, 1461, 1381, 1262, 1100, 890, 791, 740, 621, 507</p>

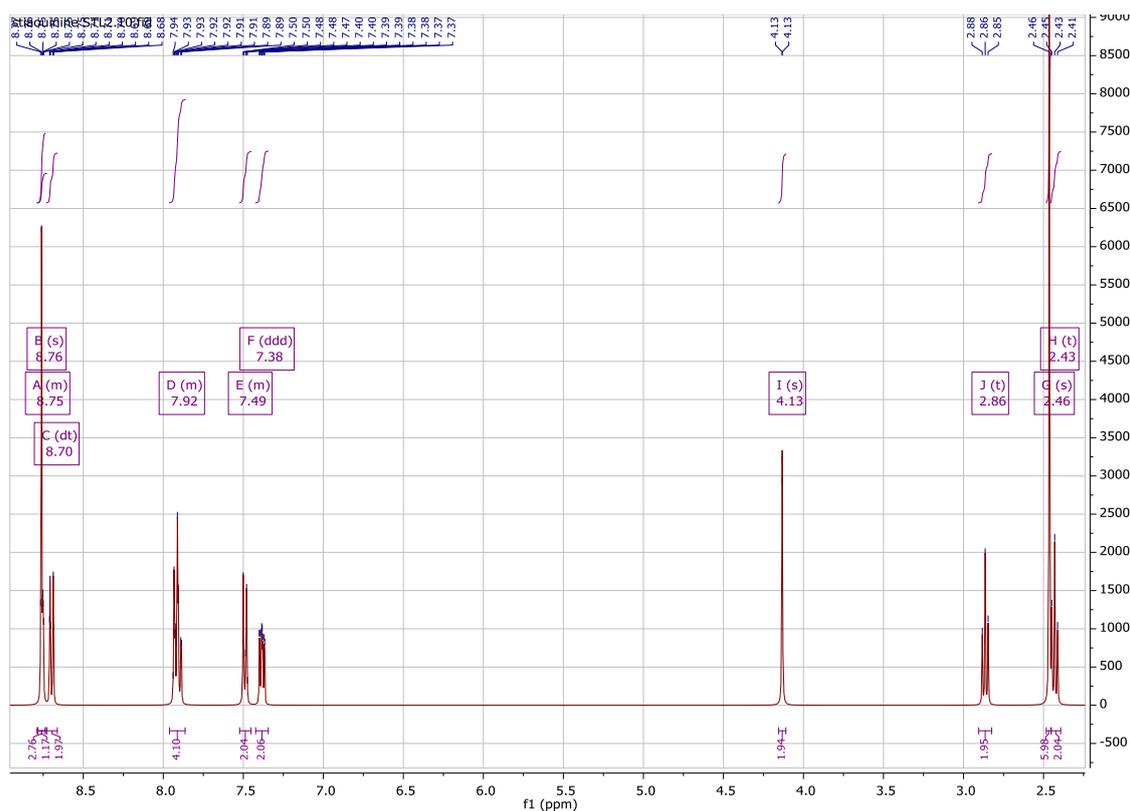


Figure A1.1: Spectre RMN¹H de L1 dans CDCl₃.

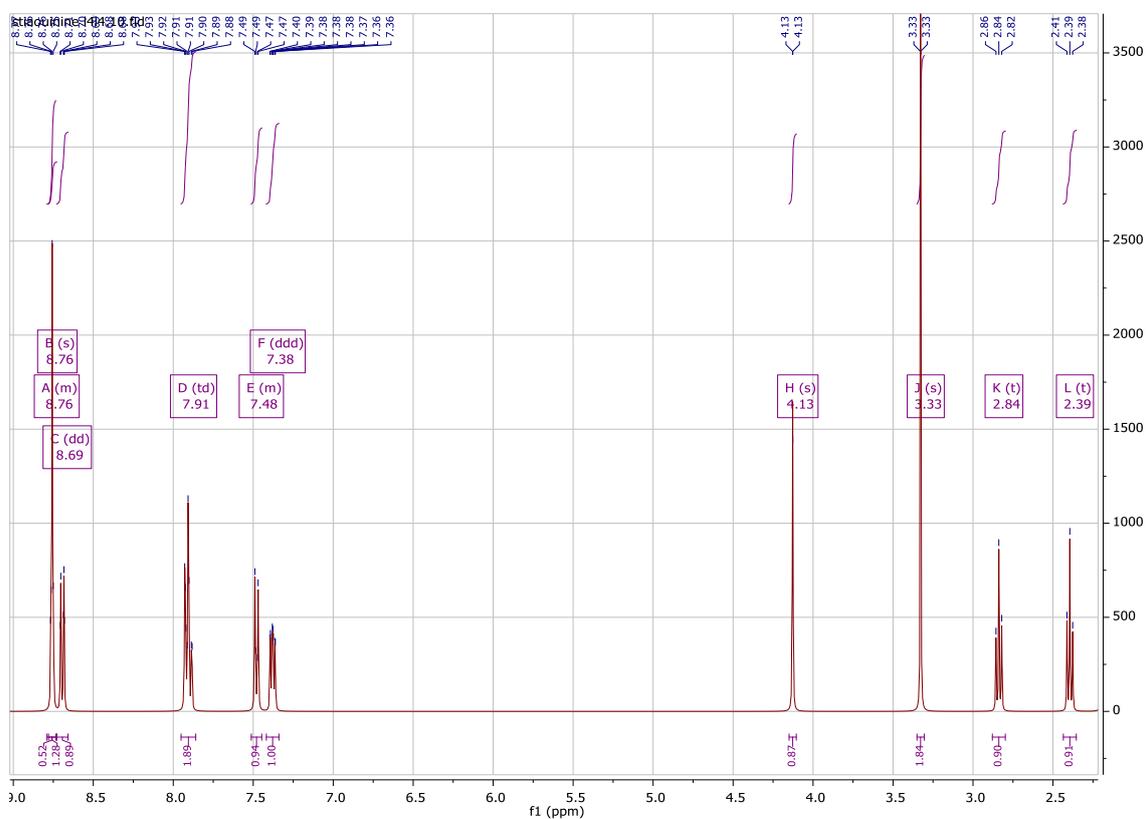
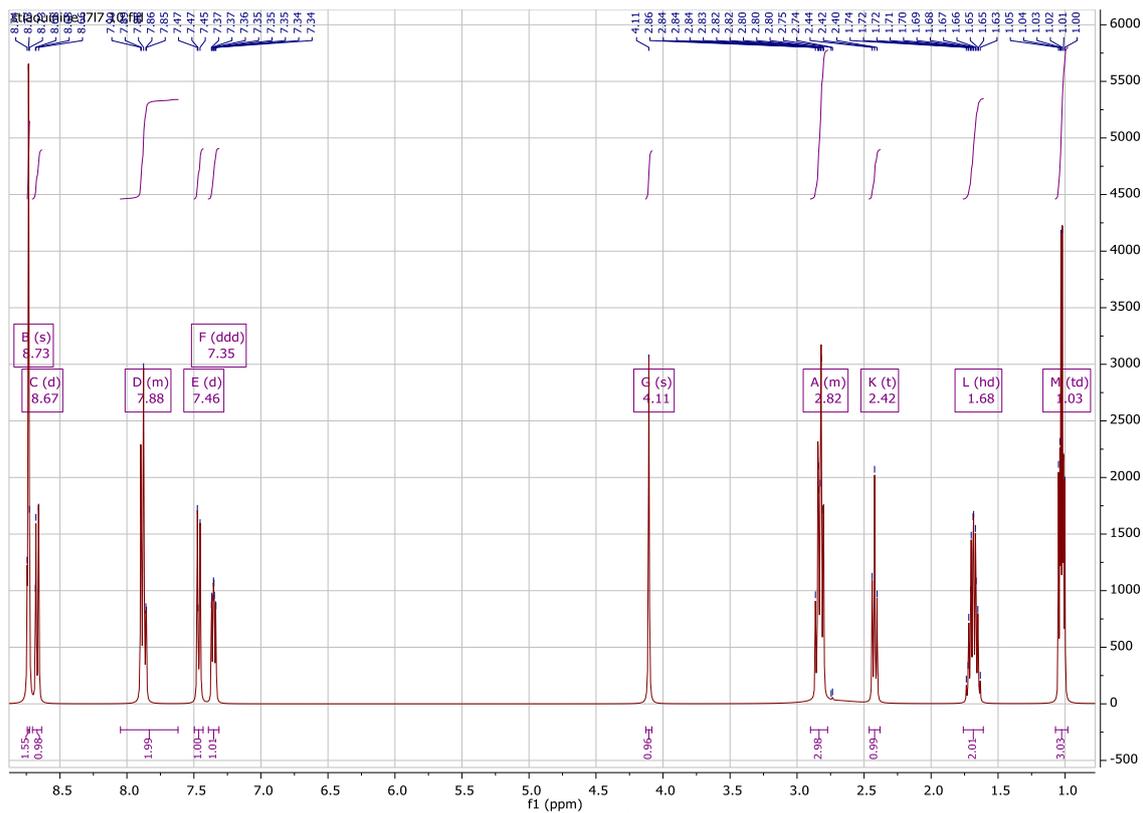
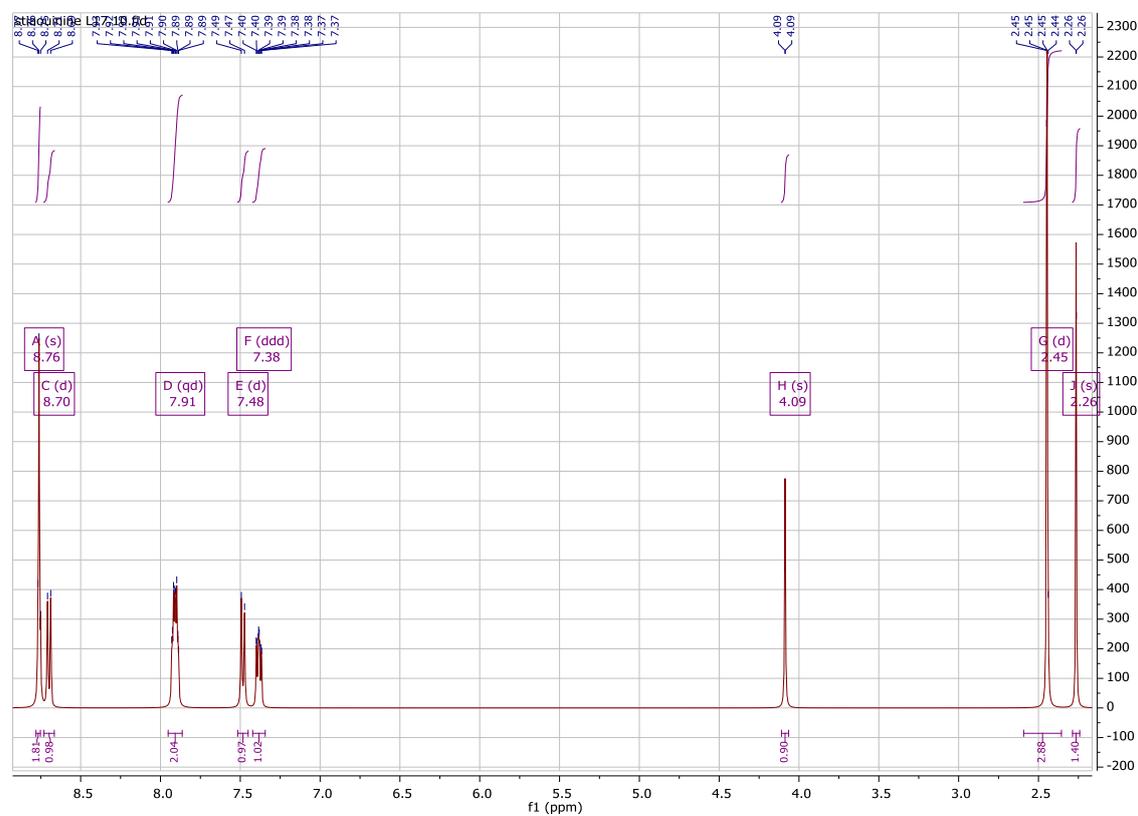


Figure A1.2: Spectre RMN¹H de L2 dans CDCl₃.

Figure A1.3: Spectre RMN¹H de L3 dans CDCl₃.Figure A1.4: Spectre RMN¹H de L4 dans CDCl₃.

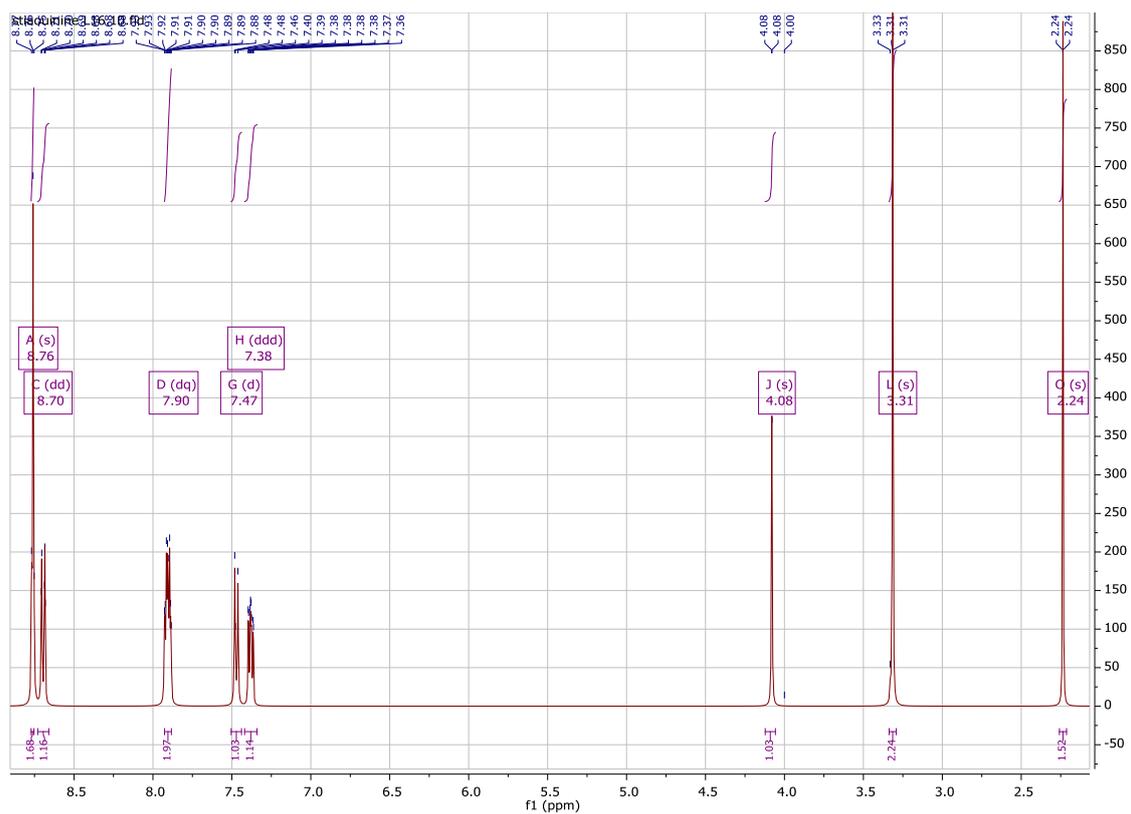


Figure AI.5: Spectre RMN^1H de L5 dans CDCl_3 .

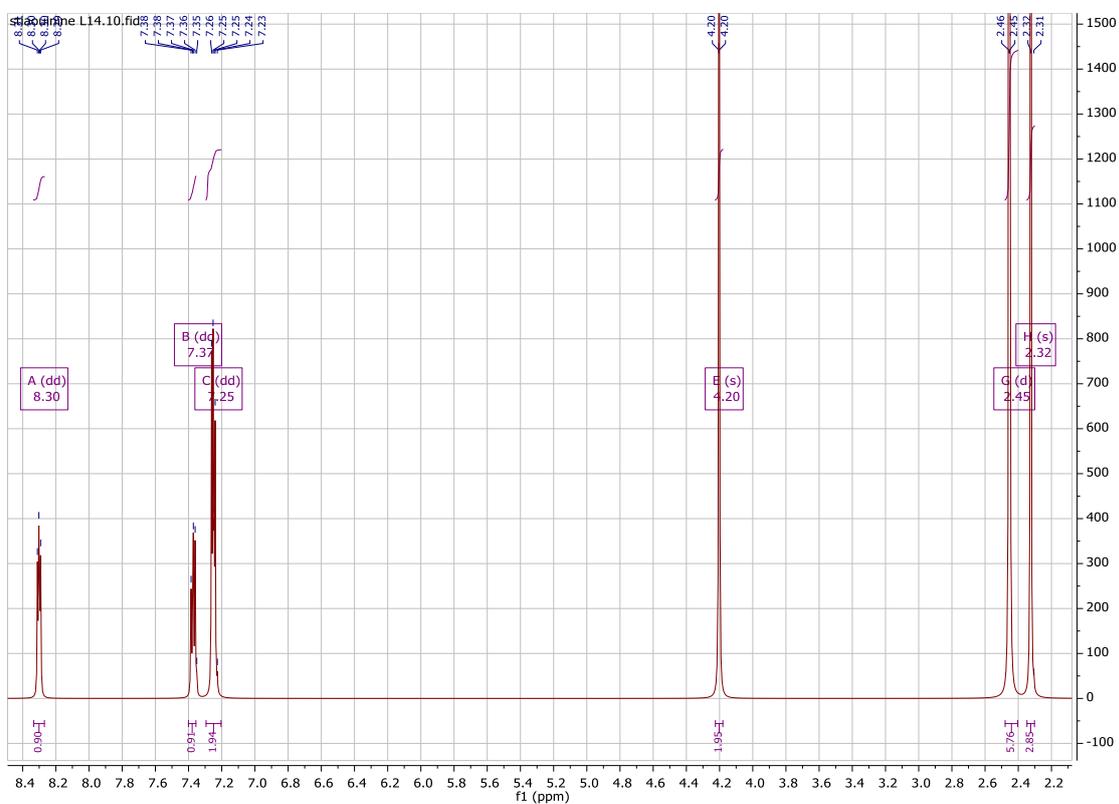


Figure AI.6: Spectre RMN^1H de L6 dans CDCl_3 .

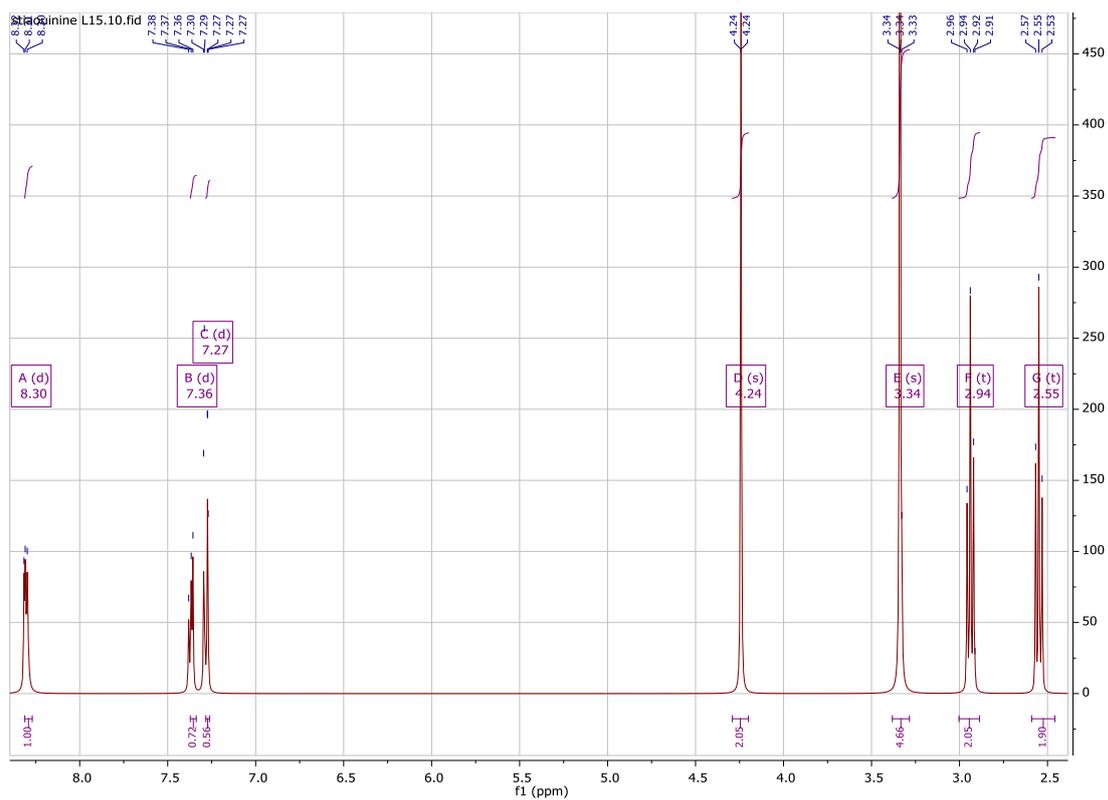


Figure AI.7: Spectre RMN ^1H de L7 dans CDCl_3 .

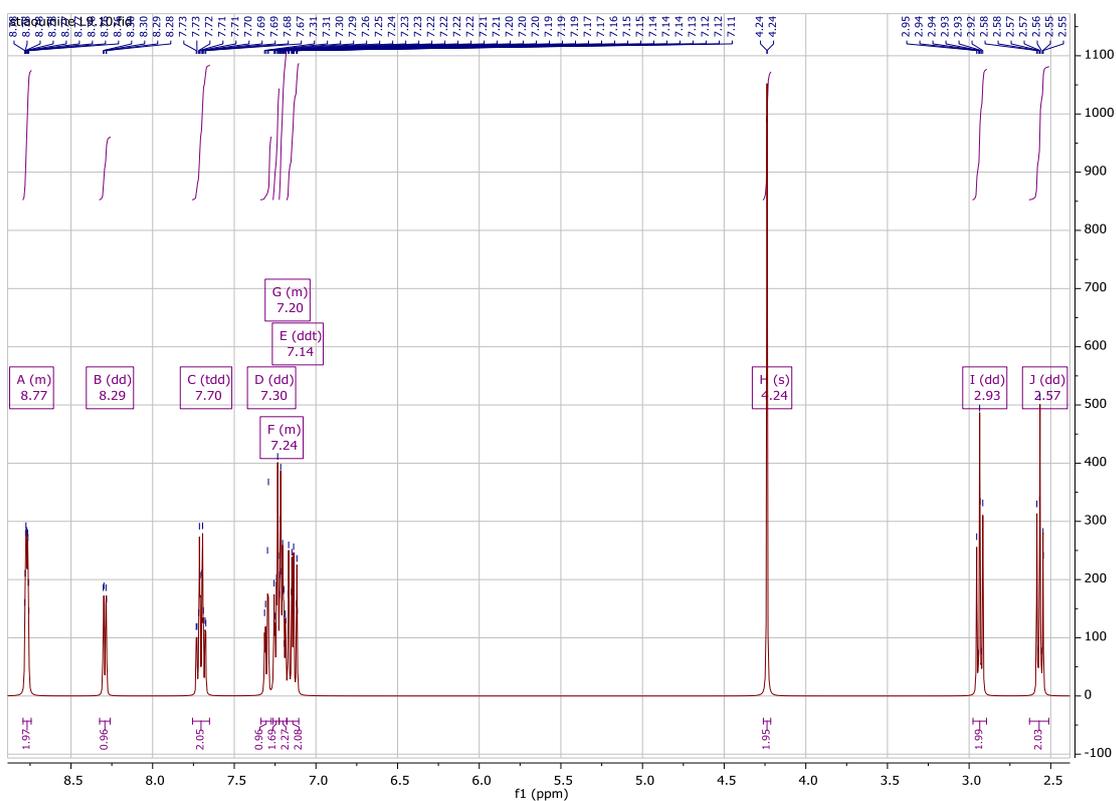


Figure AI.8: Spectre RMN ^1H de L9 dans CDCl_3 .

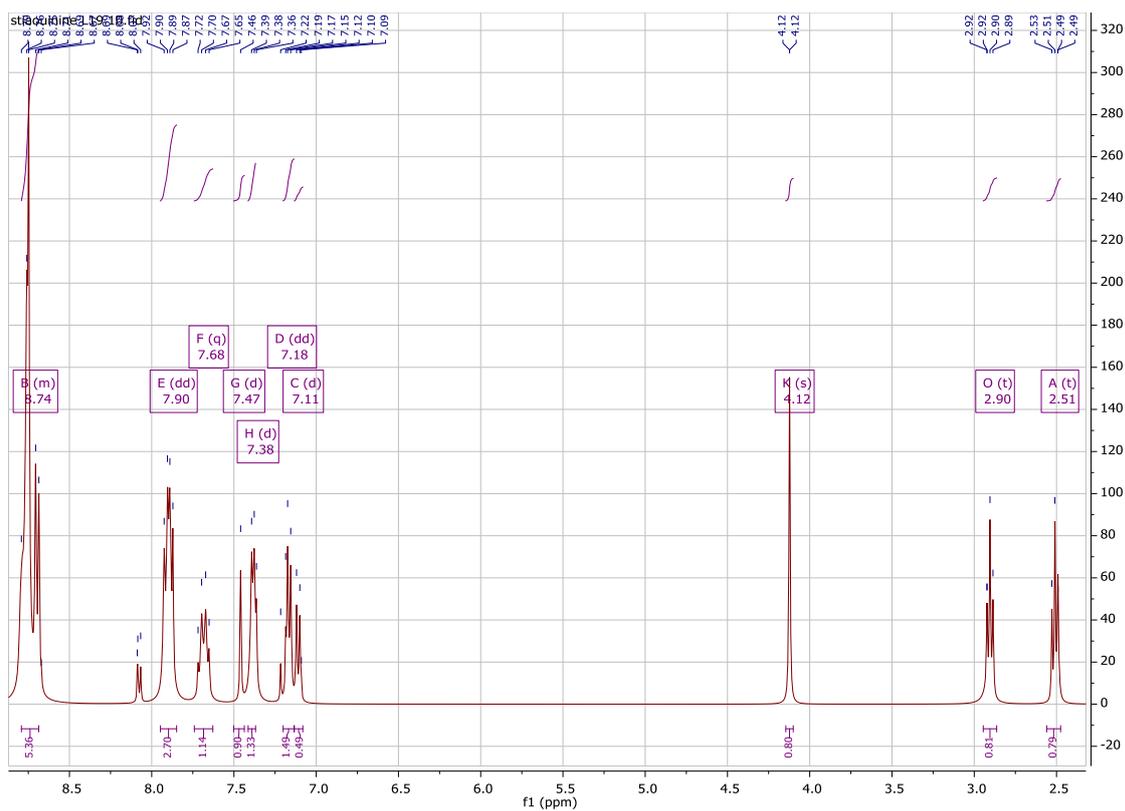


Figure AI.9: Spectre RMN¹H de L10 dans CDCl₃.

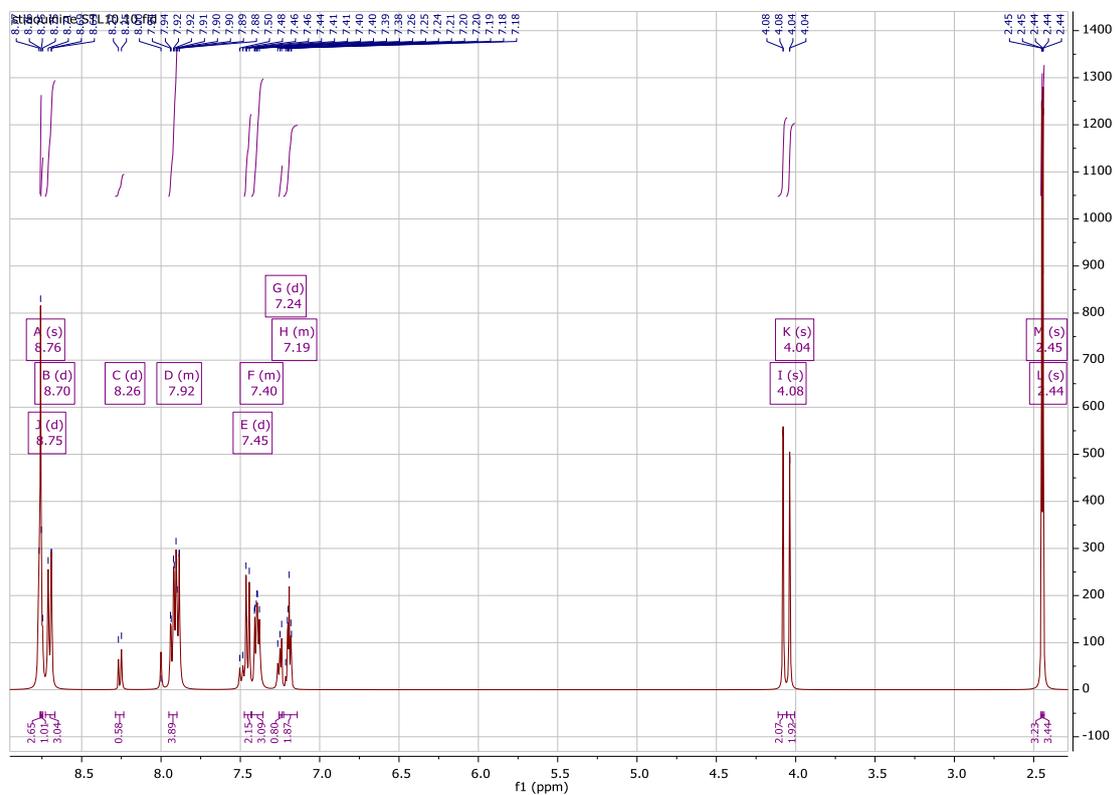


Figure AI.10: Spectre RMN¹H de L11 dans CDCl₃.

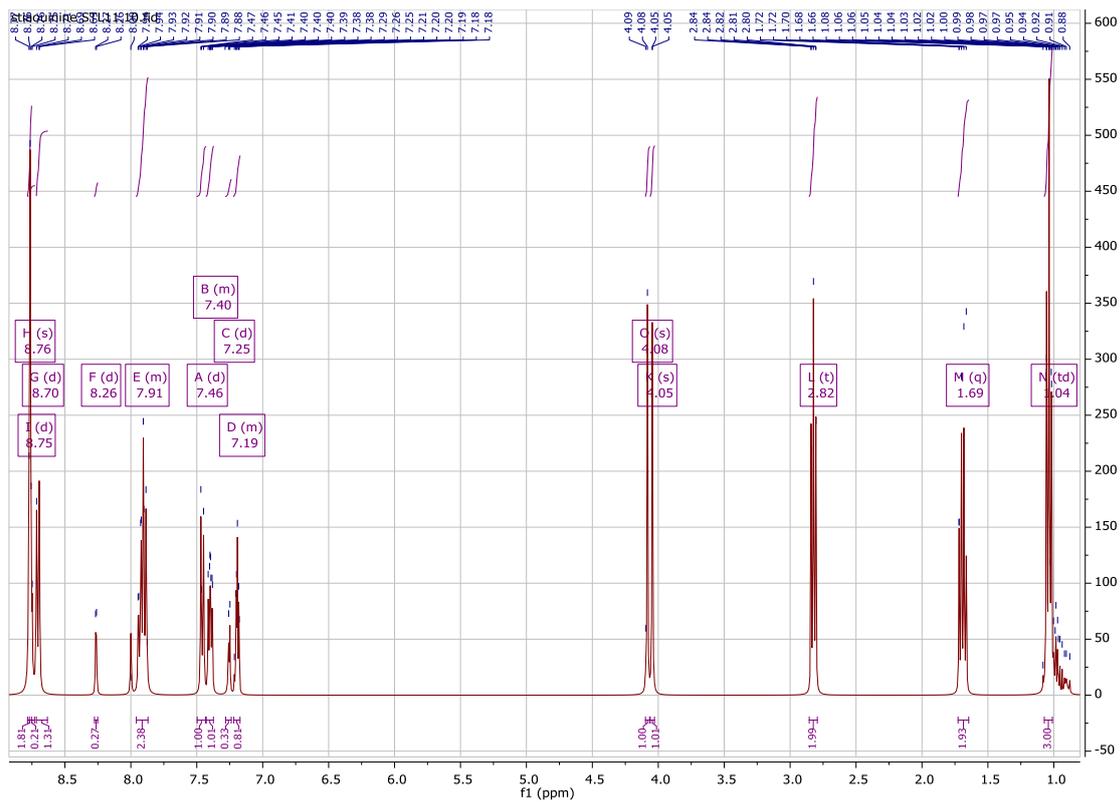


Figure AI.11: Spectre RMN¹H de L12 dans CDCl₃.

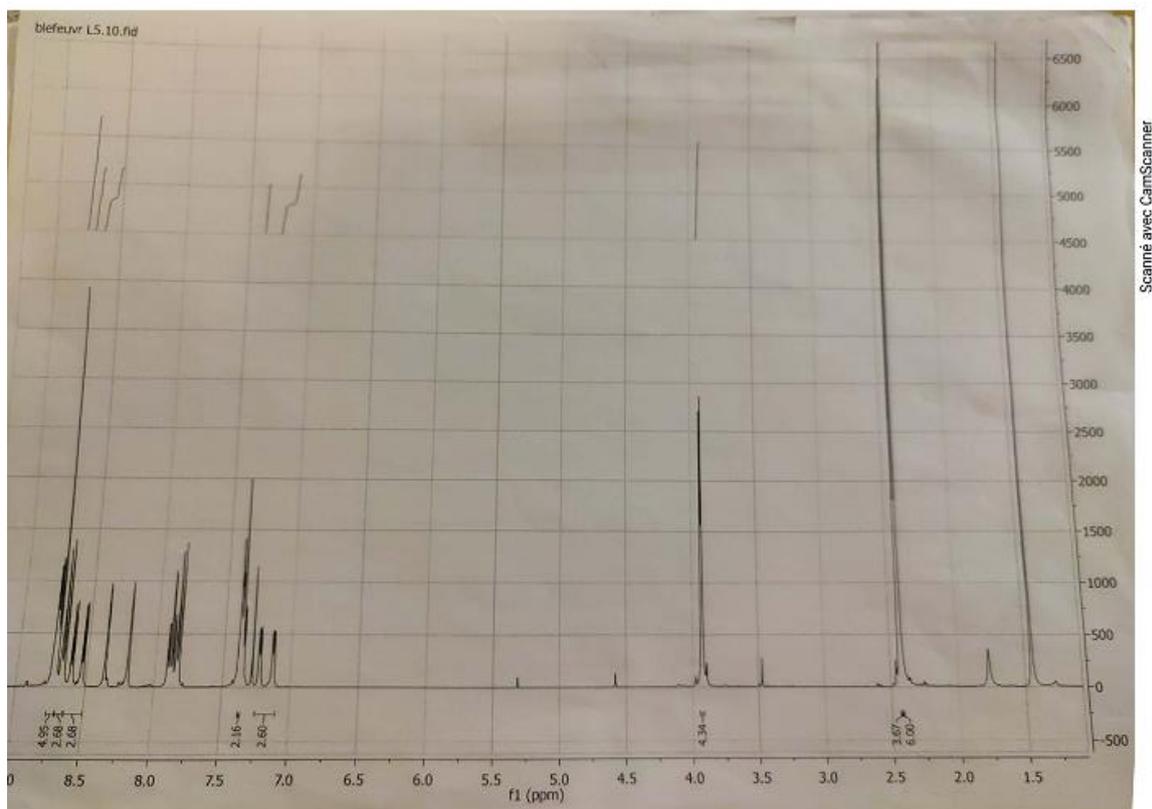


Figure AI.12: Spectre RMN¹H de L13 dans CDCl₃.

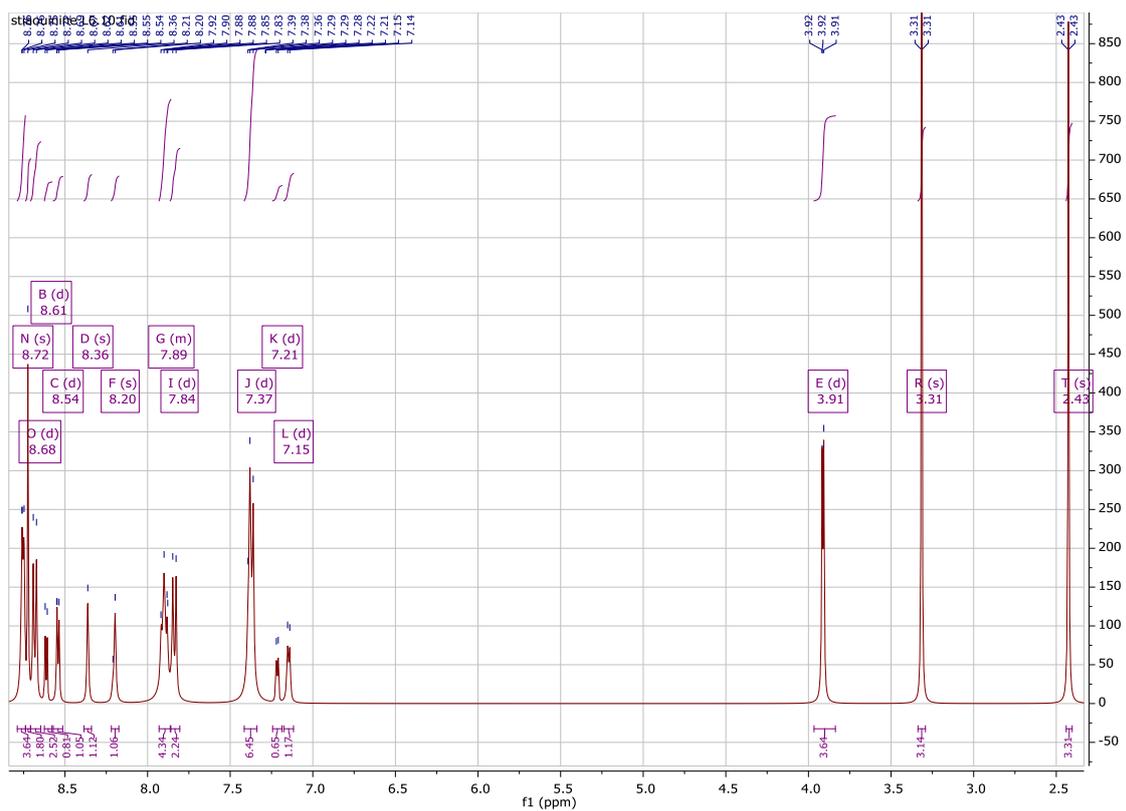


Figure AI.13: Spectre RMN¹H de L14 dans CDCl₃.

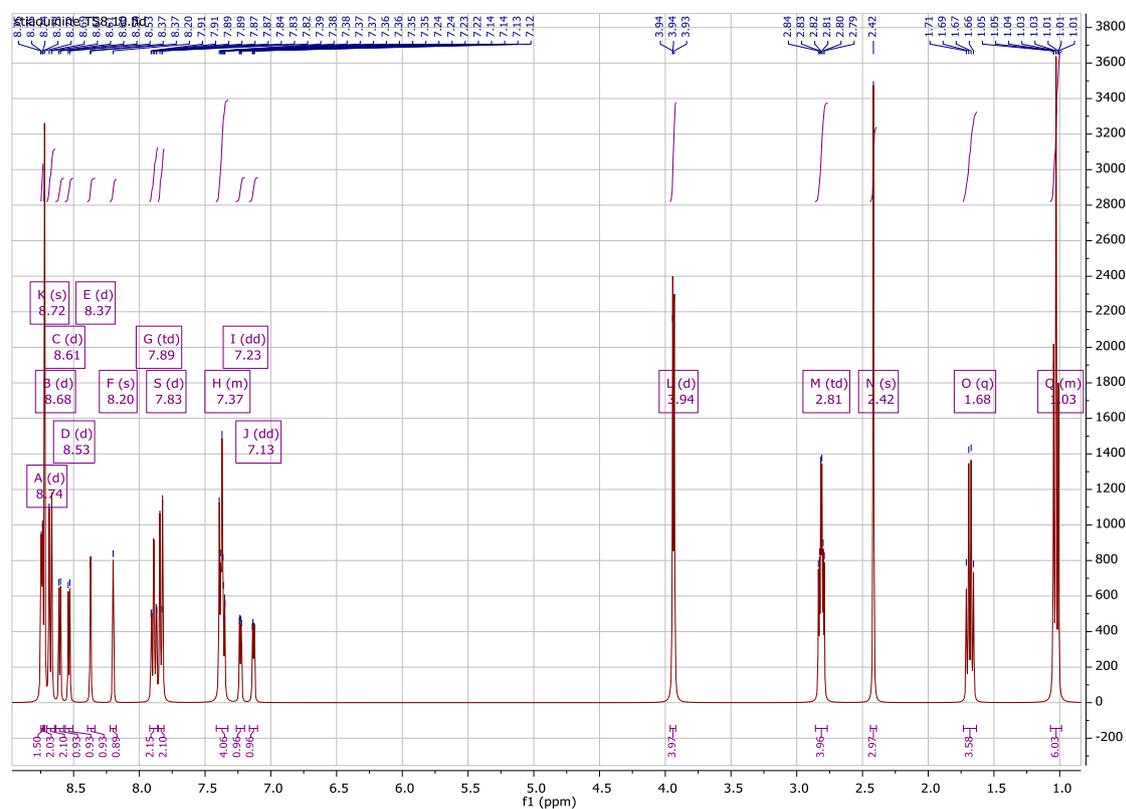


Figure AI.14: Spectre RMN¹H de L15 dans CDCl₃.

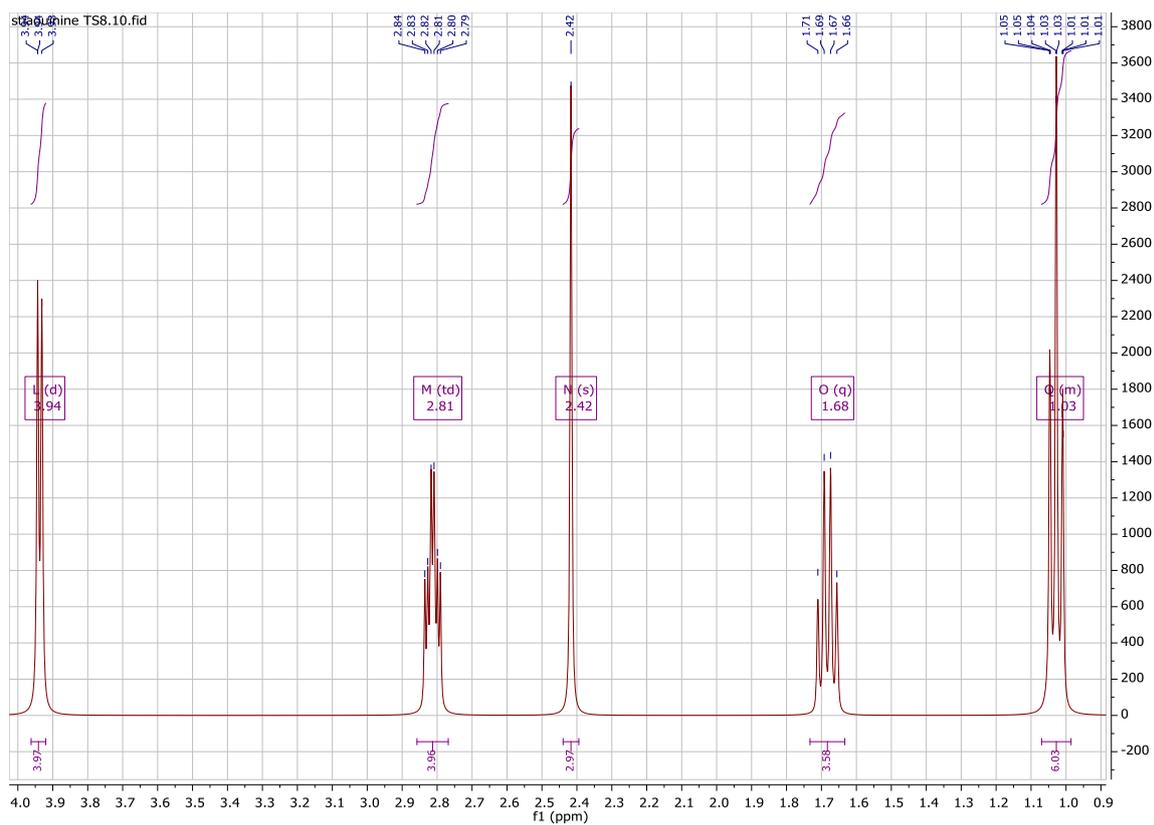


Figure A1.15 : Extension de la zone (0.9-4 ppm) du spectre RMN^1H de L15 dans CDCl_3 .

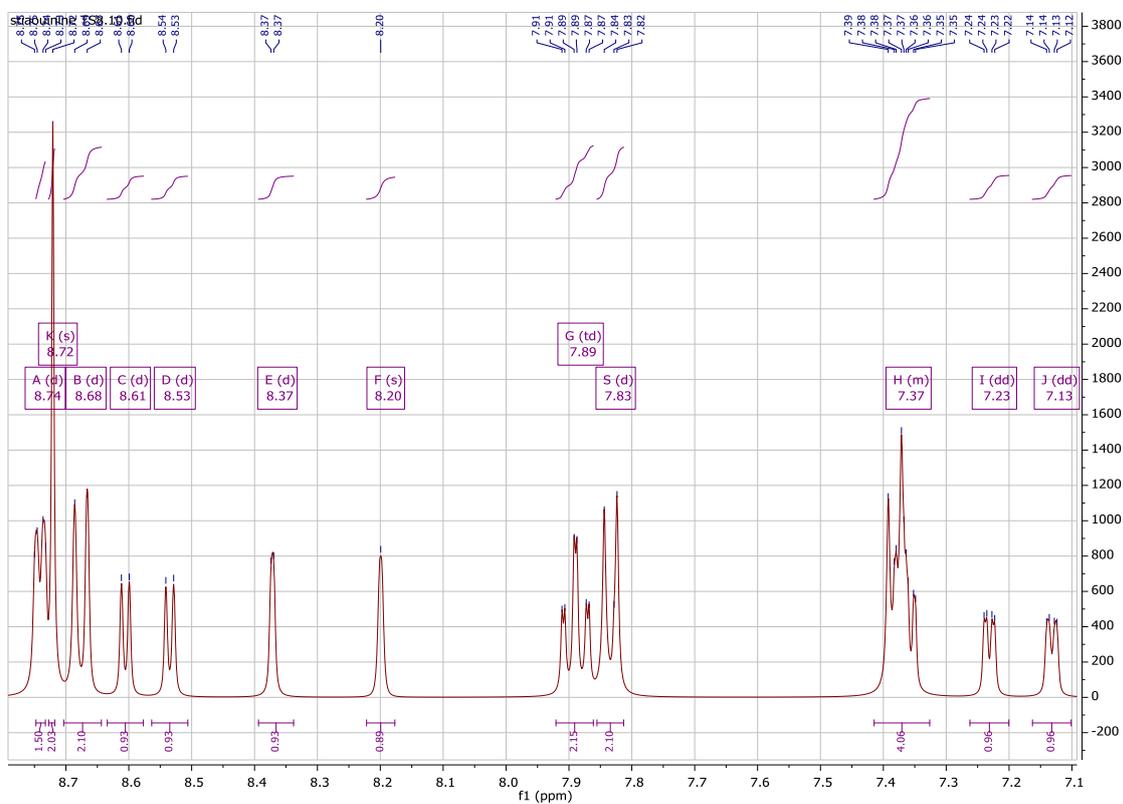


Figure A1.16: Extension de la zone (7-8.8 ppm) du spectre RMN^1H de L15 dans CDCl_3 .

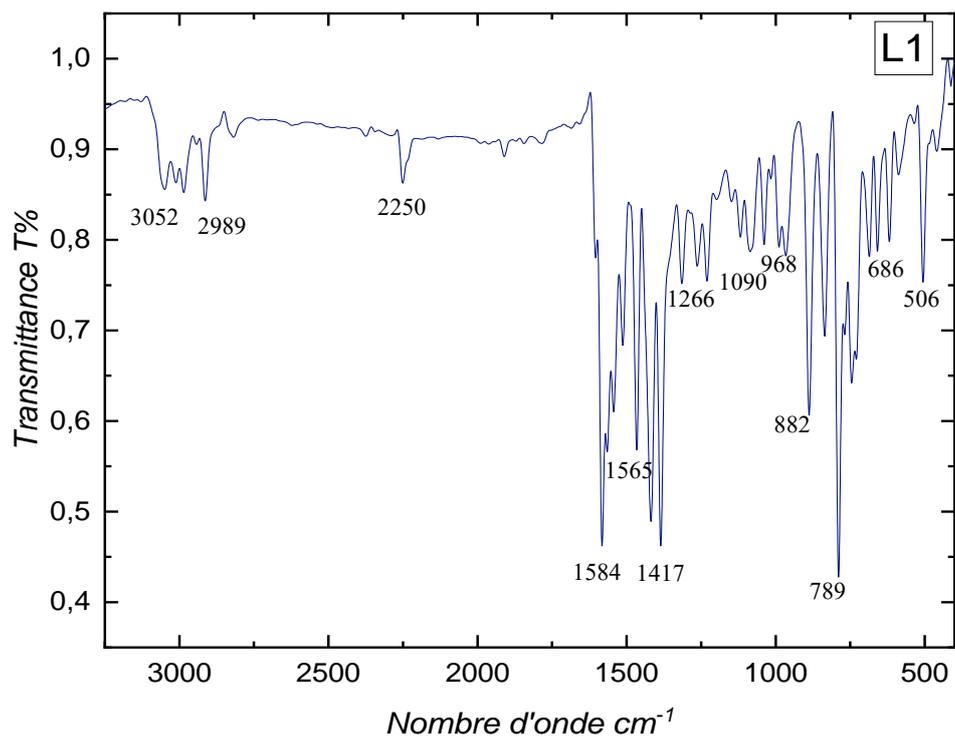


Figure A1.17: Spectre IR dans KBr de L1.

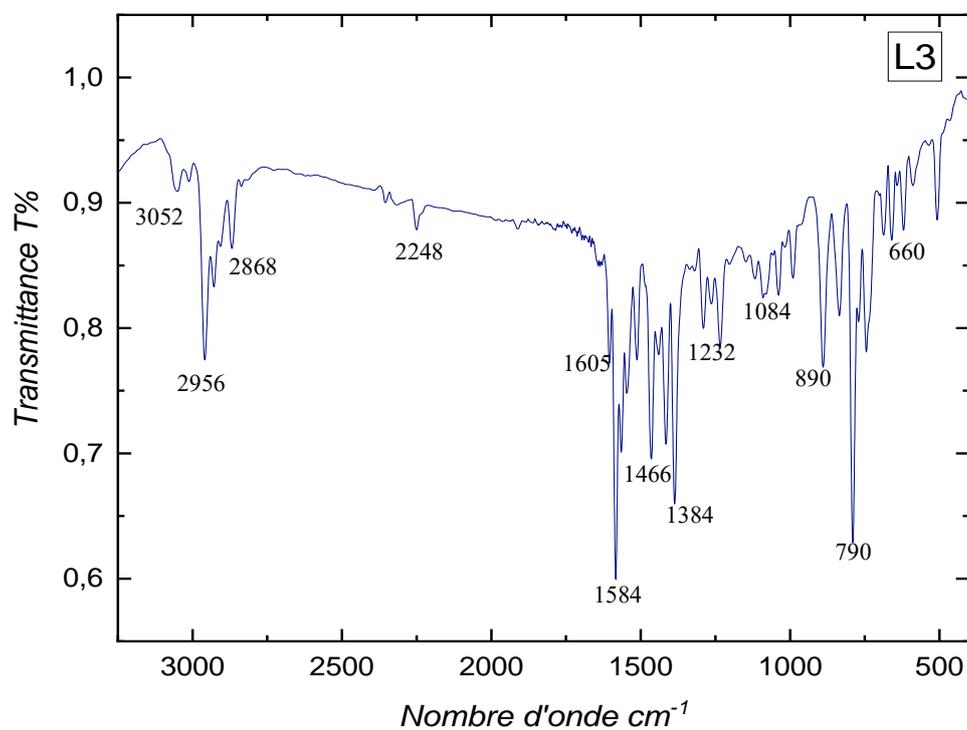


Figure A1.18: Spectre IR dans KBr de L3.

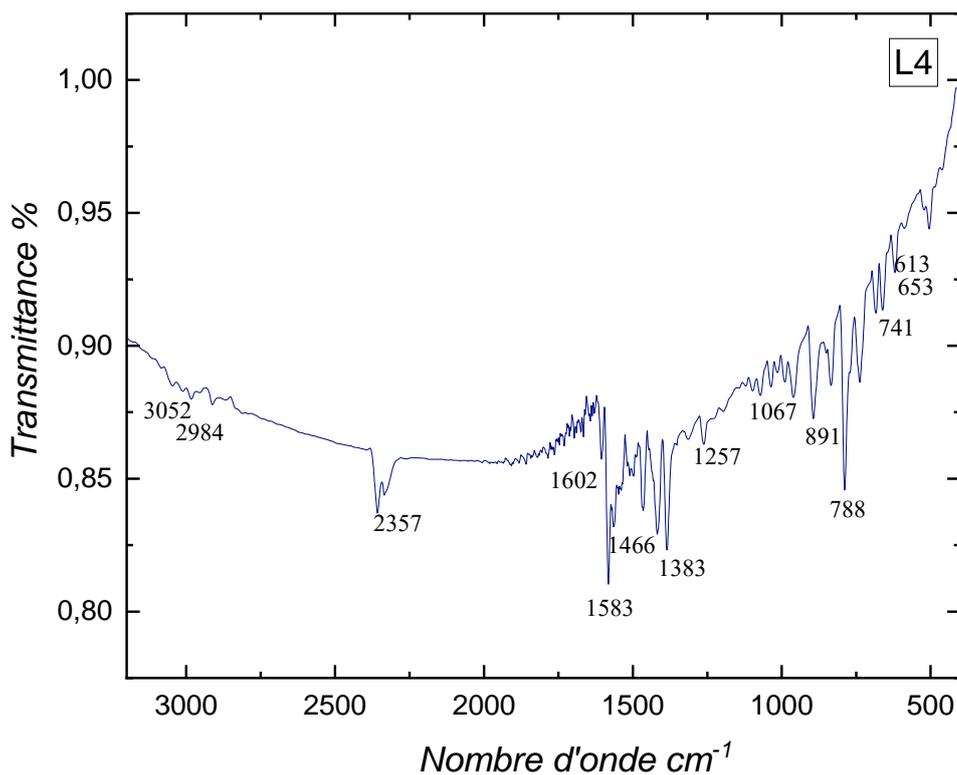


Figure A1.19: Spectre IR dans KBr de L4.

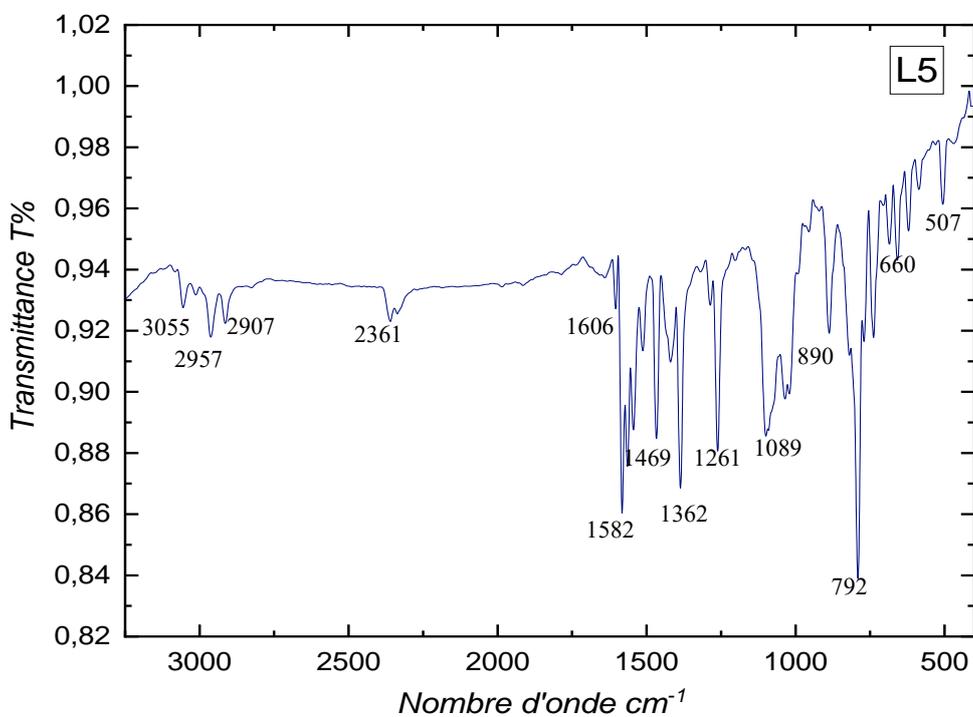


Figure A1.20: Spectre IR dans KBr de L5.

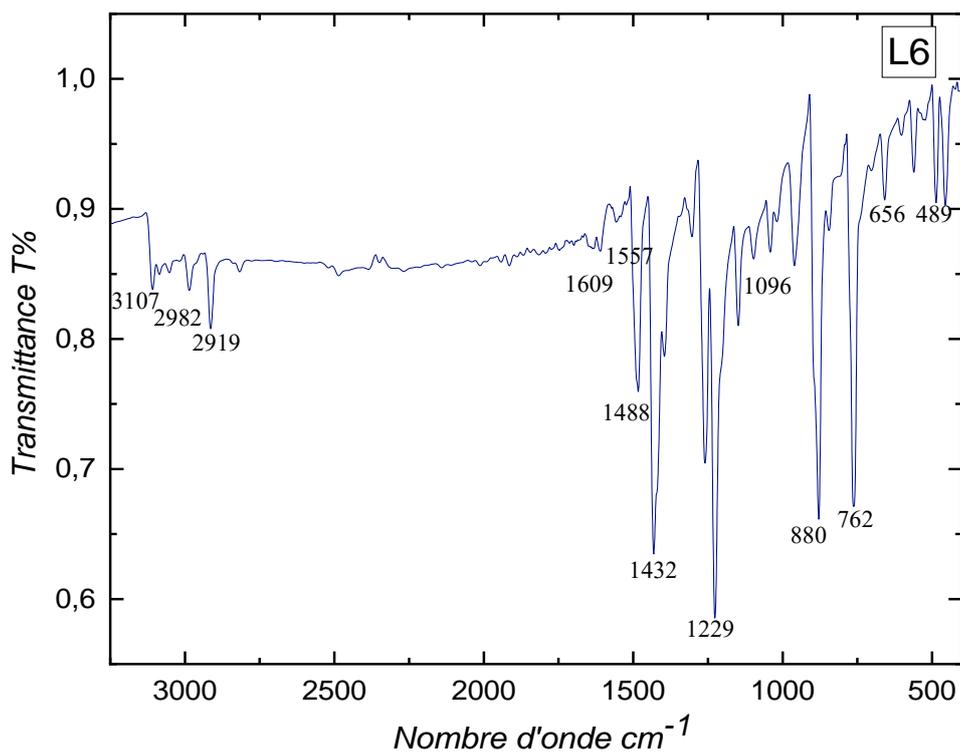


Figure AI.21: Spectre IR dans KBr de L6.

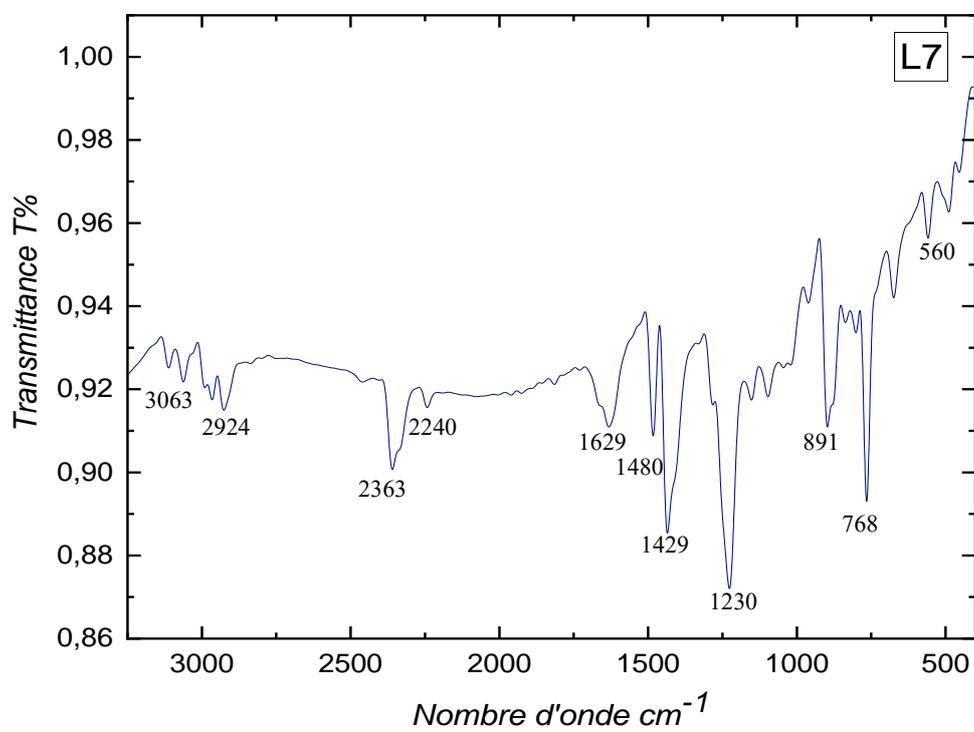


Figure AI.22: Spectre IR dans KBr de L7.

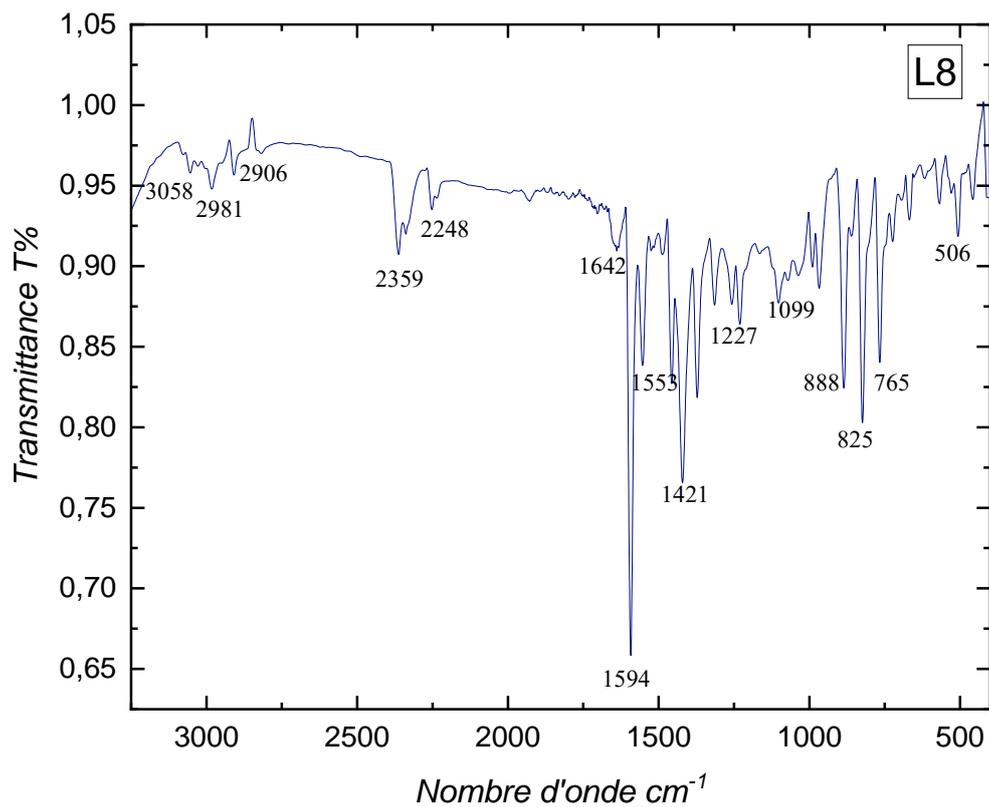


Figure AI.23: Spectre IR dans KBr de L8.

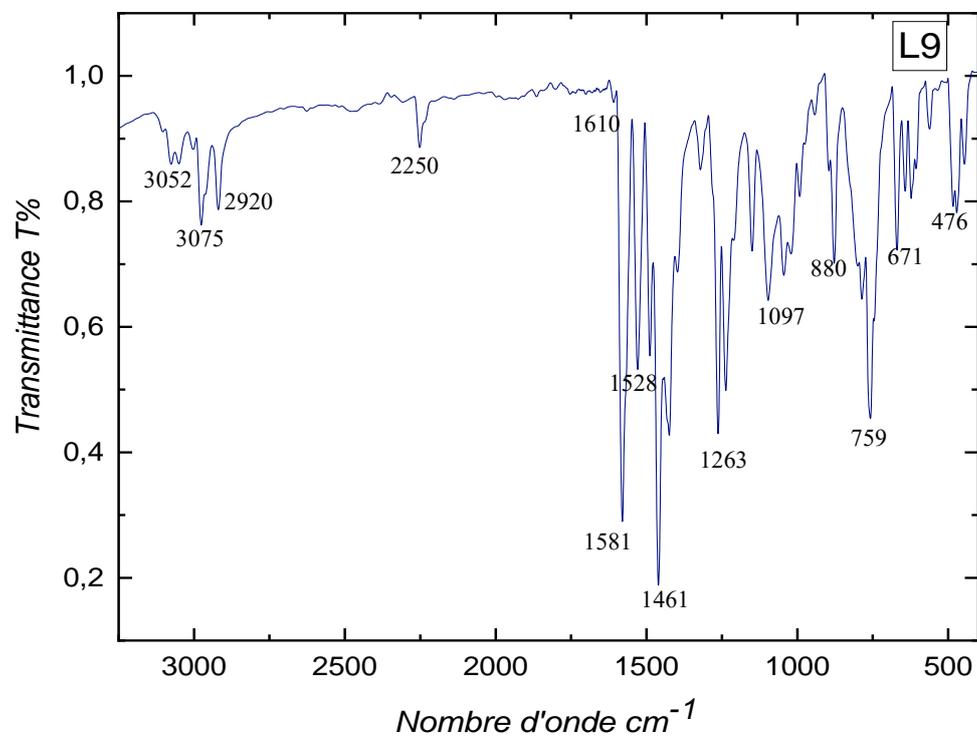


Figure AI.24: Spectre IR dans KBr de L9.

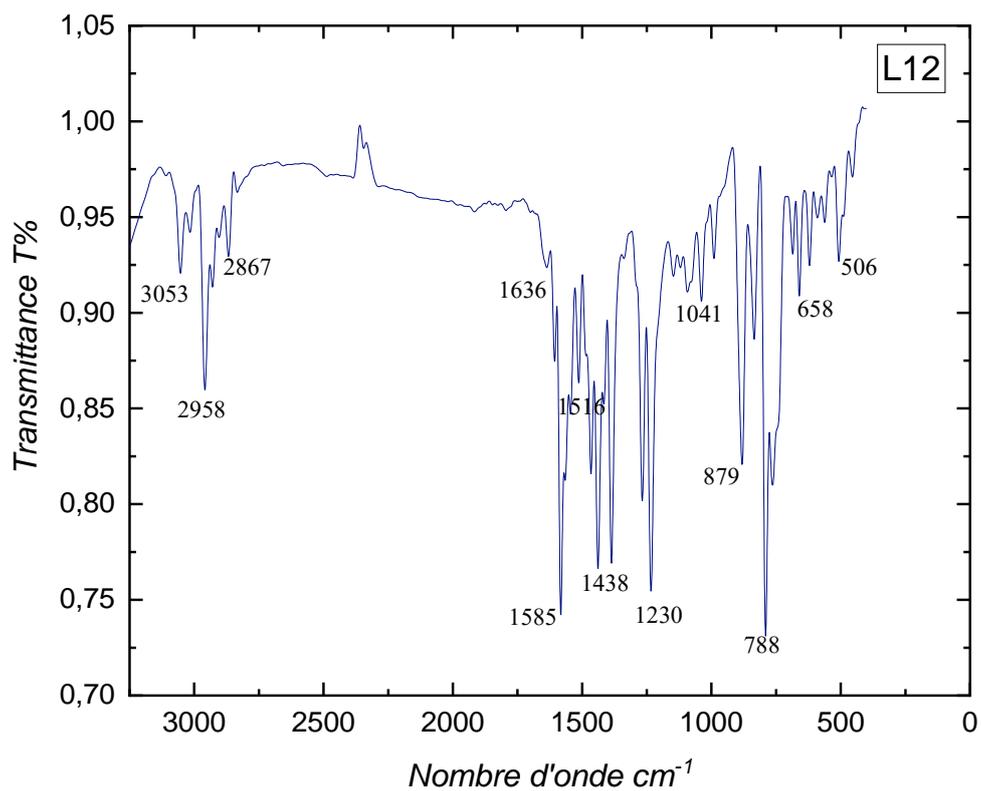


Figure AI.25: Spectre IR dans KBr de L1

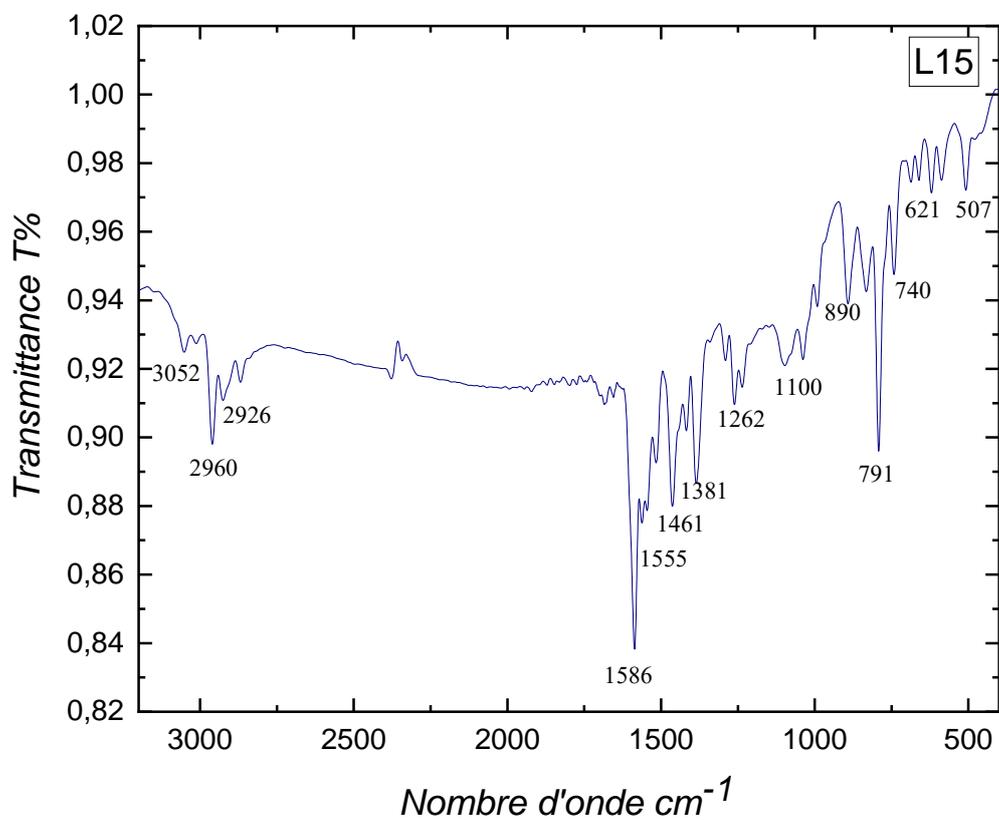


Figure AI.26: Spectre IR dans KBr de L15.

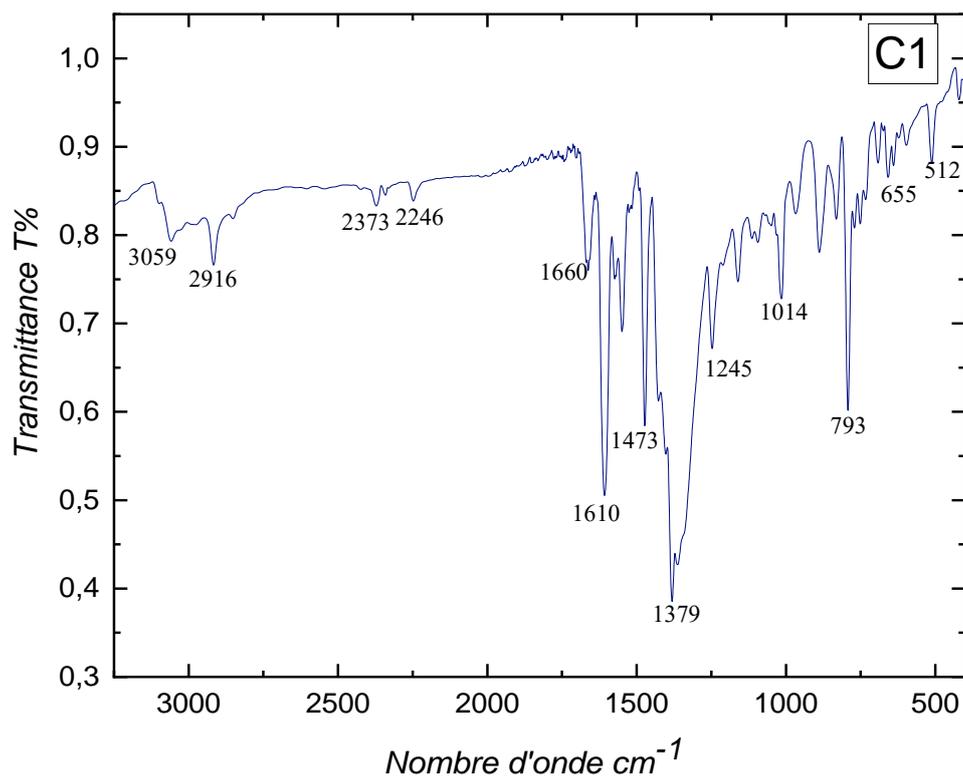


Figure A1.27: Spectre IR dans KBr de C1.

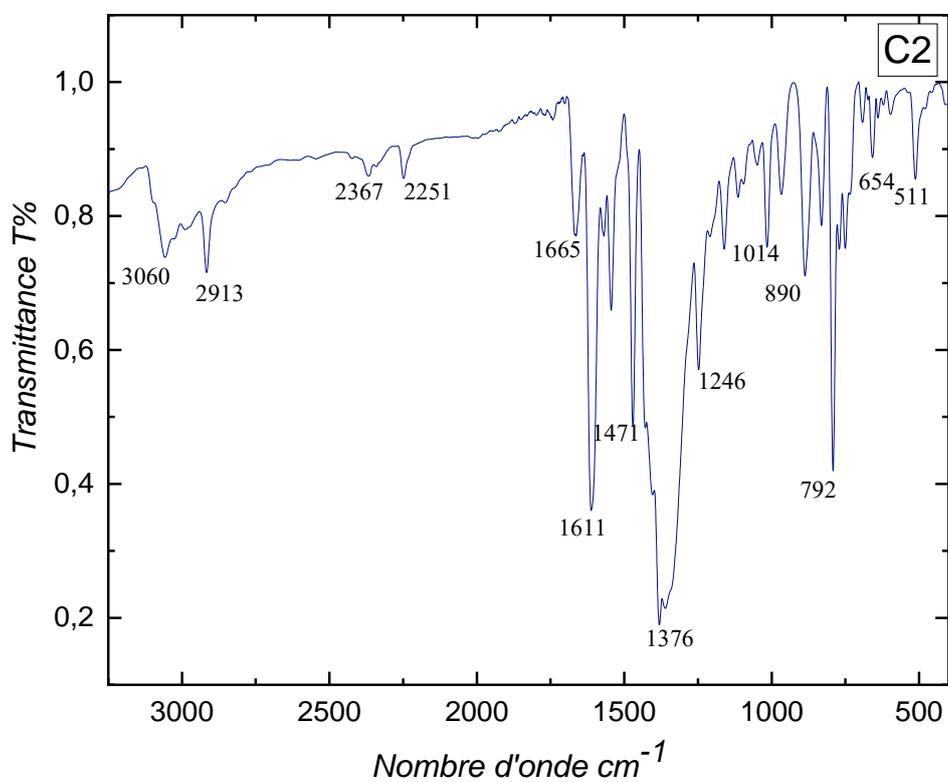


Figure A1.28: Spectre IR dans KBr de C2.

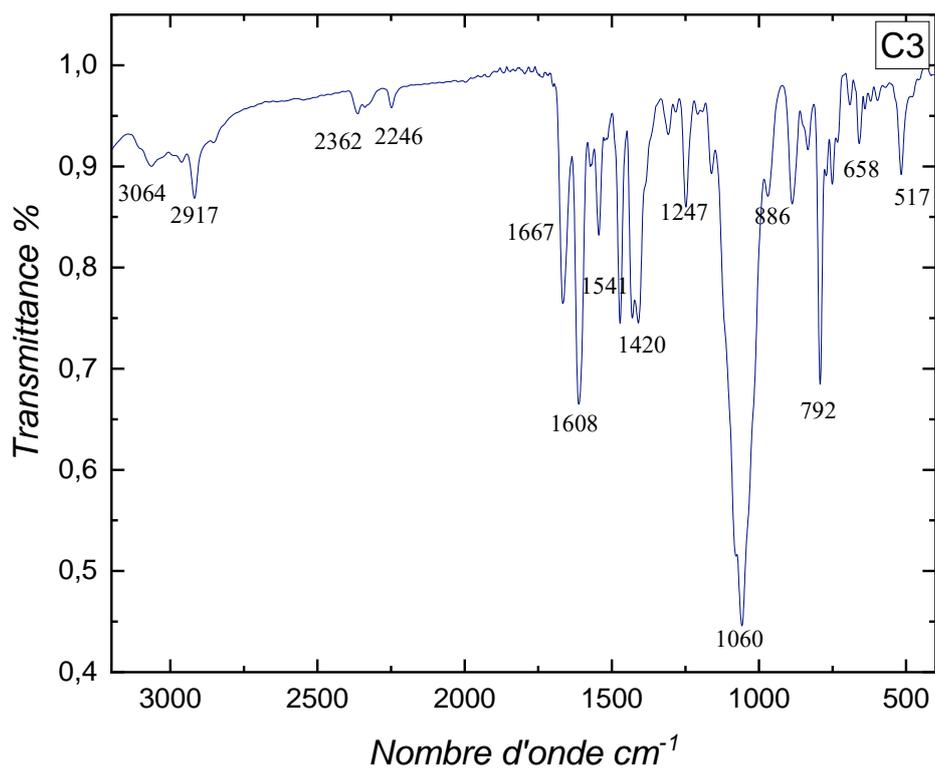


Figure A1.29: Spectre IR dans KBr de C3.

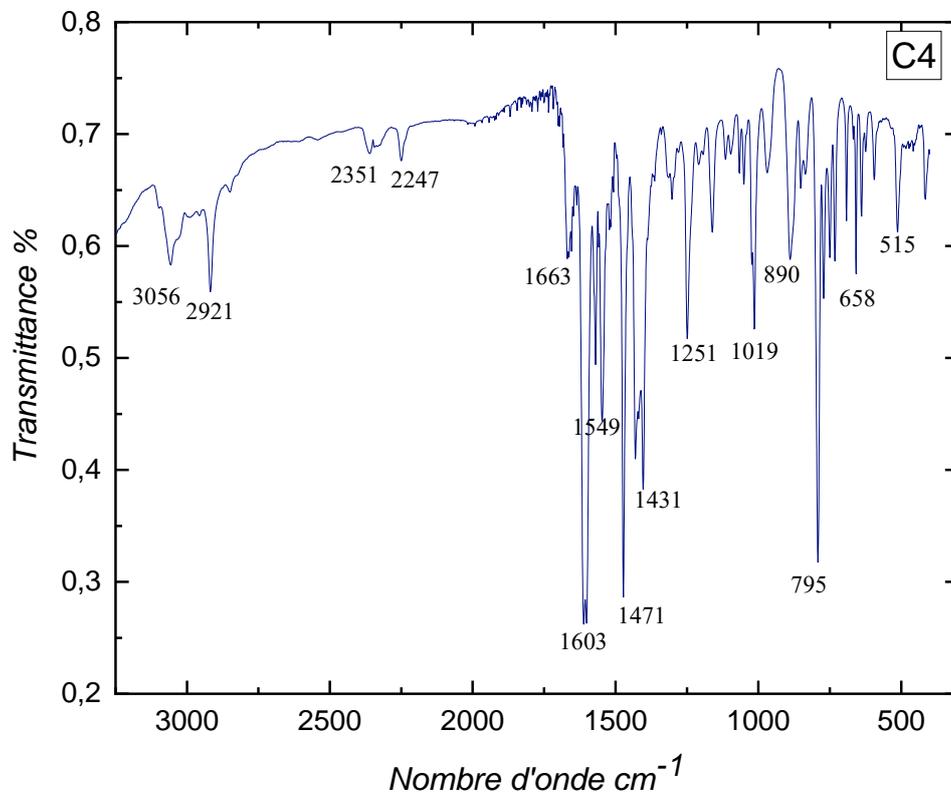


Figure A1.30: Spectre IR dans KBr de C4.

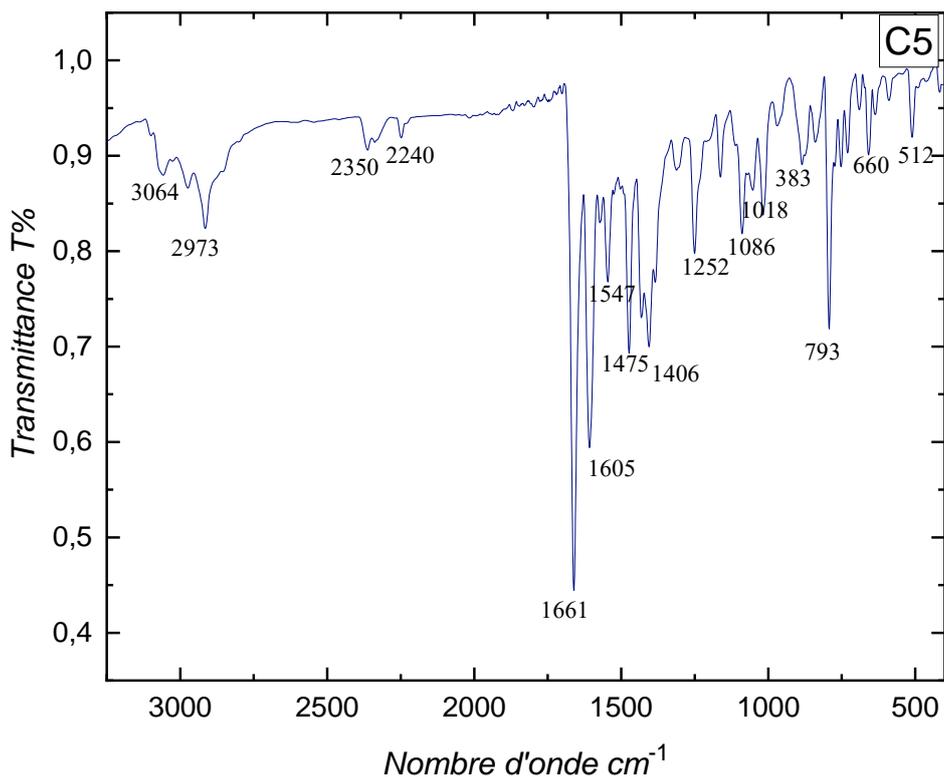


Figure AI.31: Spectre IR dans KBr de C5.

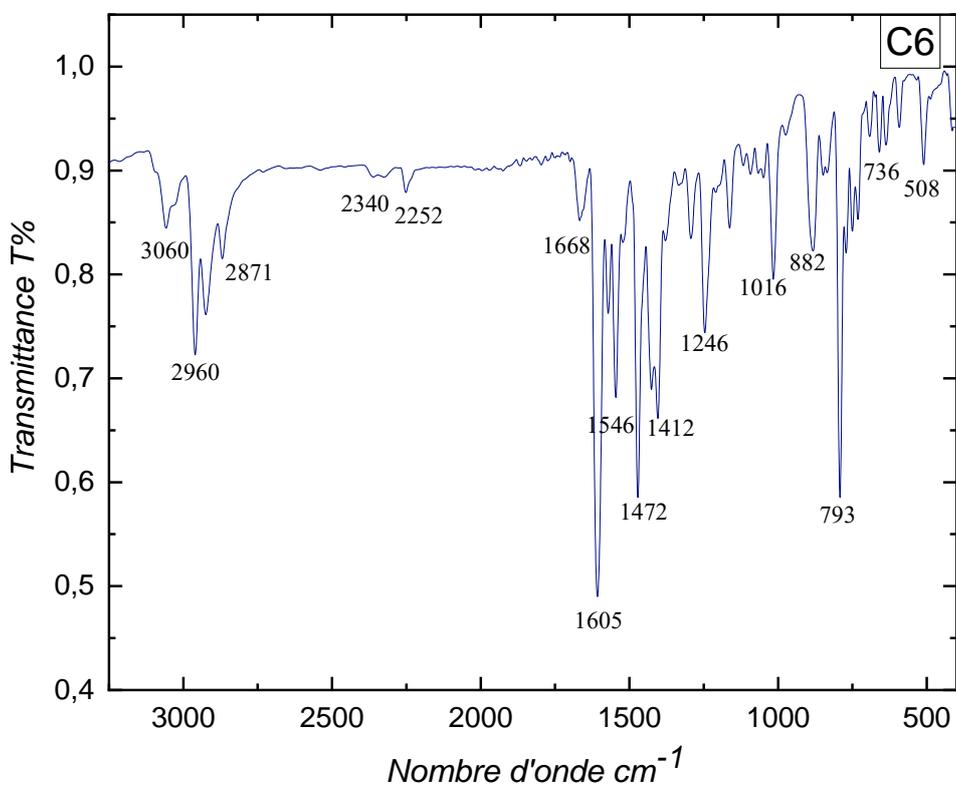


Figure AI.32: Spectre IR dans KBr de C6.

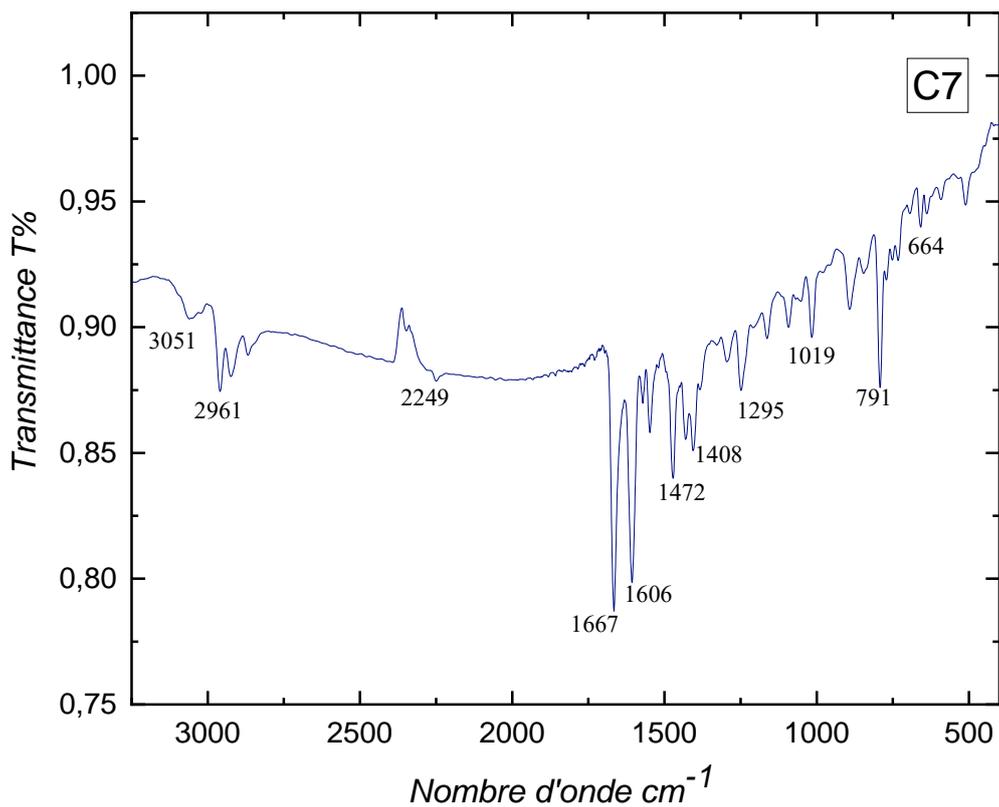


Figure A1.33: Spectre IR dans KBr de C7.

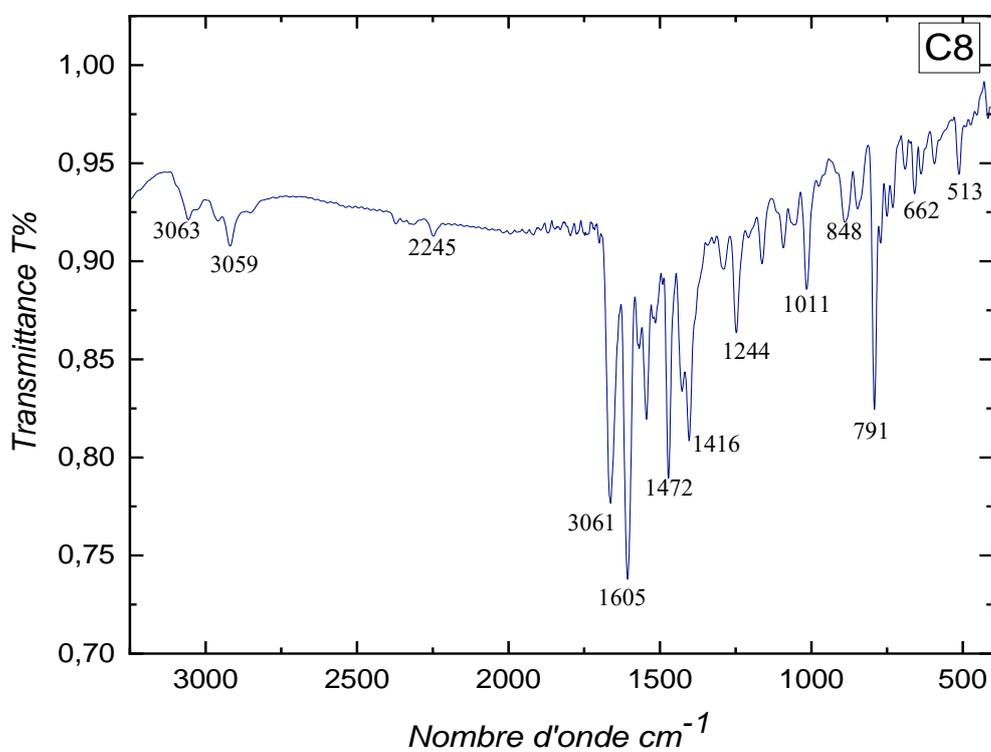


Figure A1.34: Spectre IR dans KBr de L8.

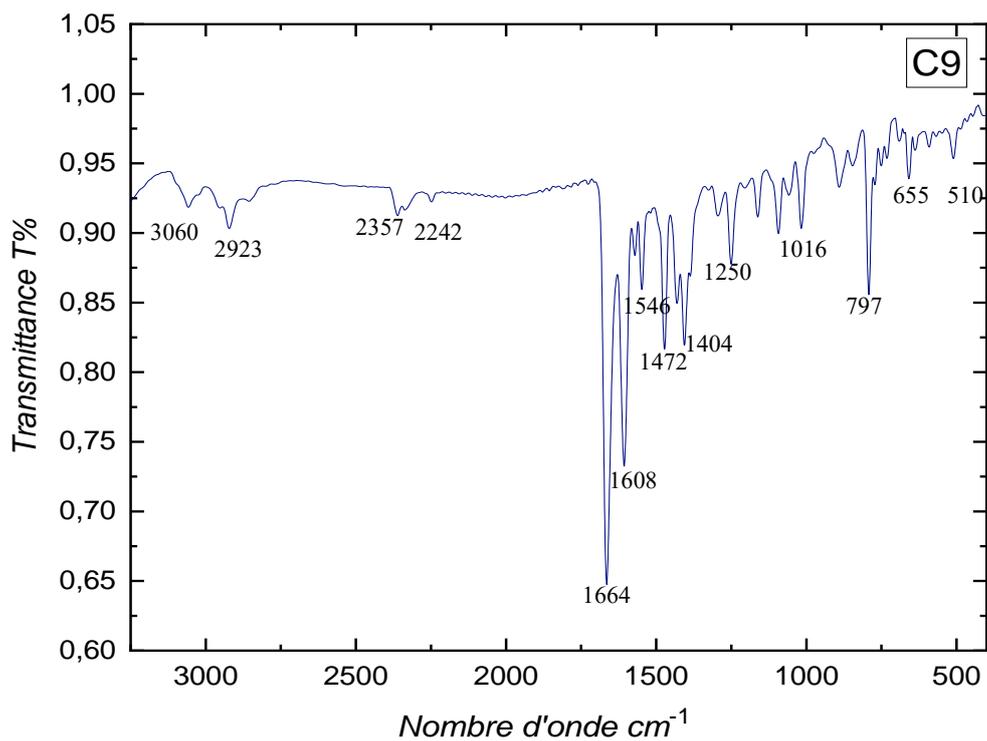


Figure AI.35: Spectre IR dans KBr de C9.

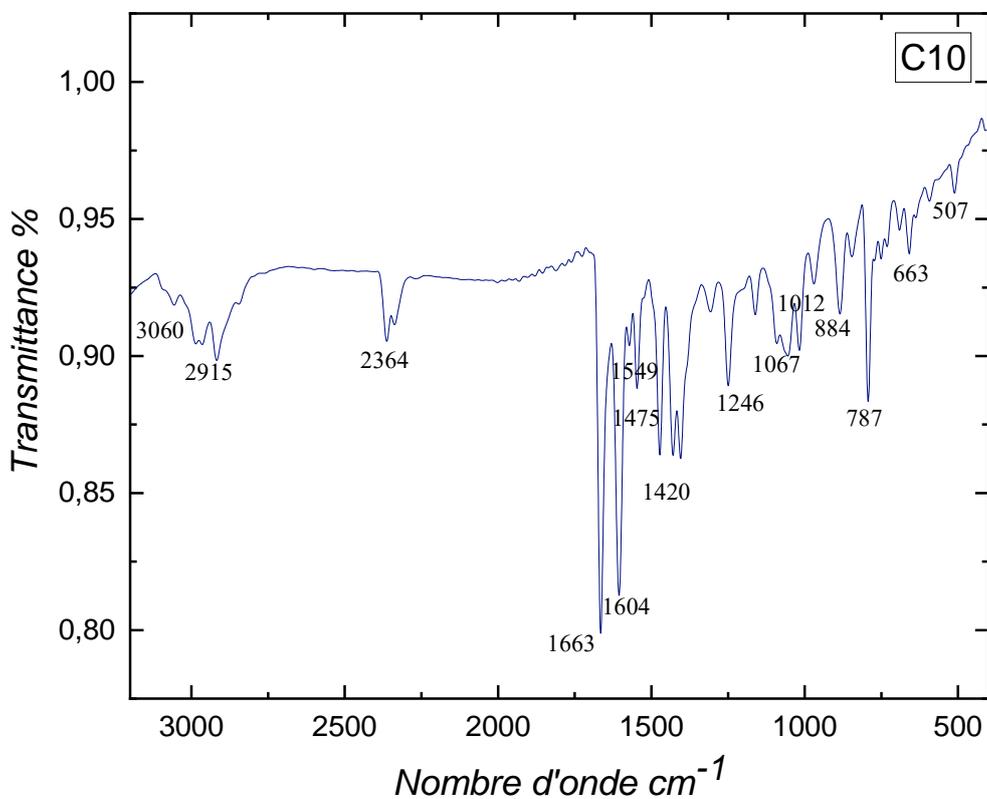


Figure AI.36: Spectre IR dans KBr de C10.

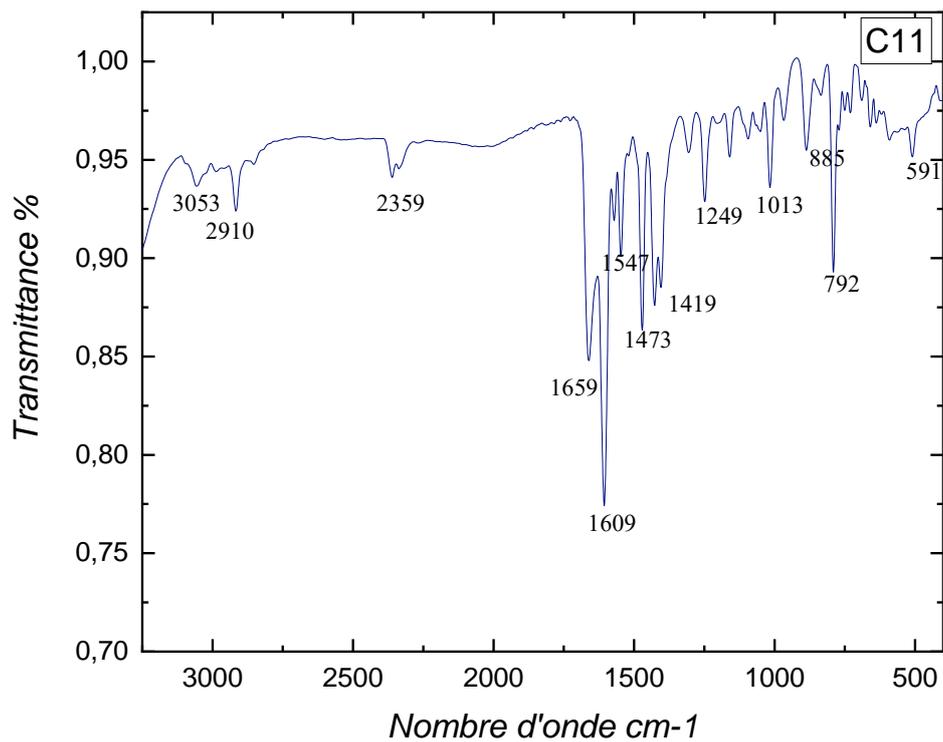


Figure AI.37: Spectre IR dans KBr de C11.

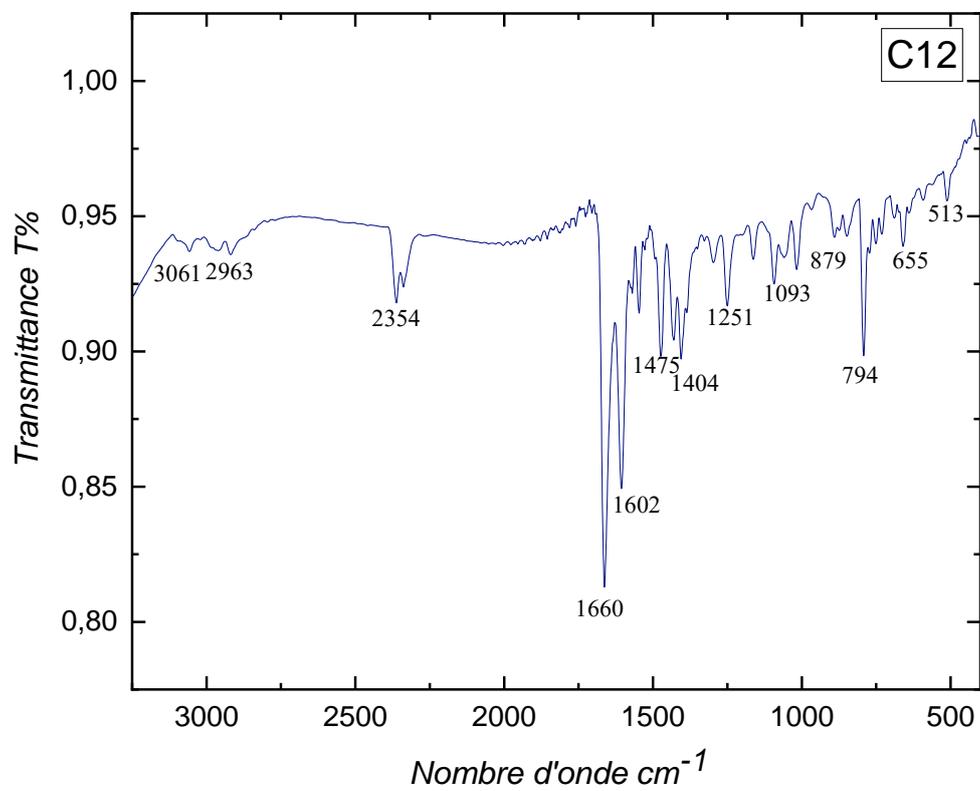


Figure AI.38: Spectre IR dans KBr de C12.

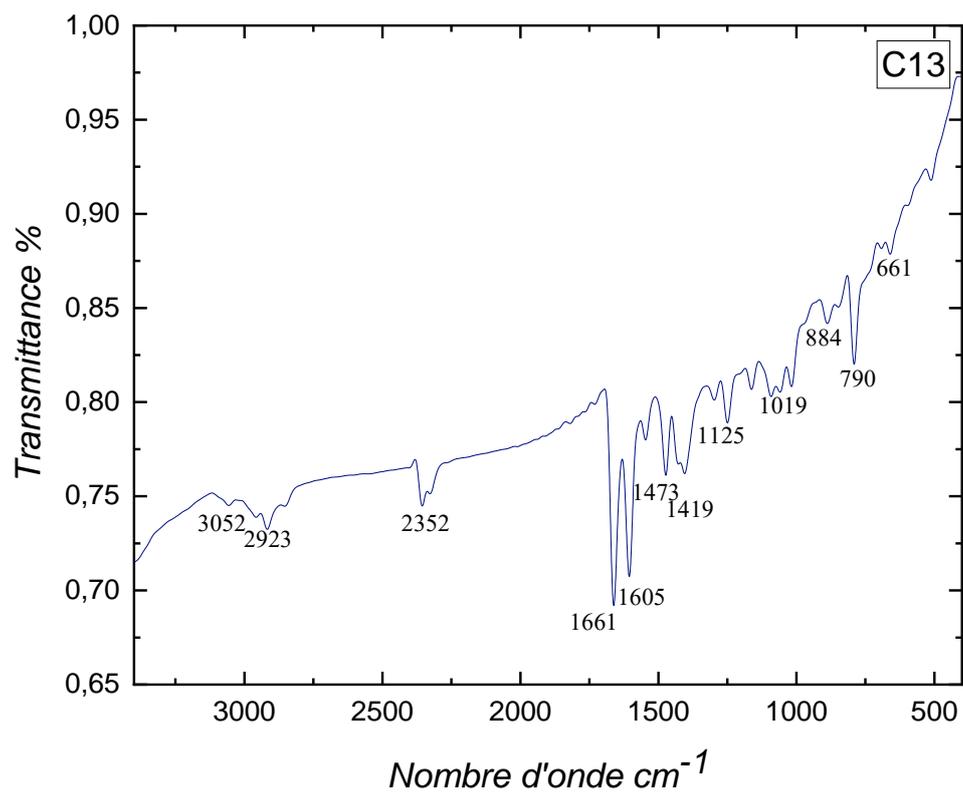


Figure AI.39: Spectre IR dans KBr de C13.

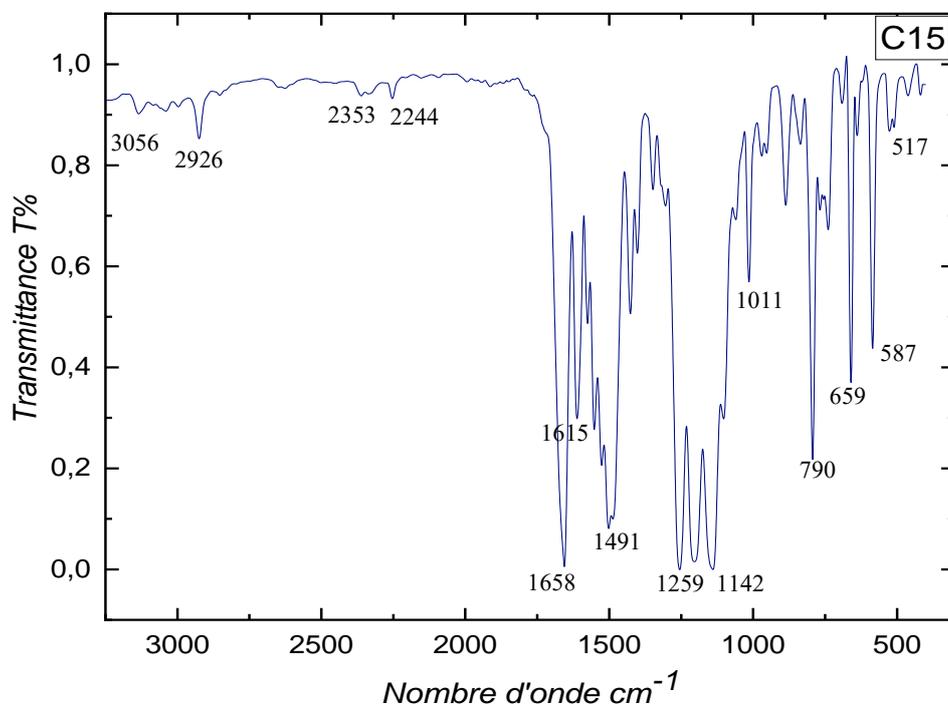


Figure AI.40: Spectre IR dans KBr de C15.

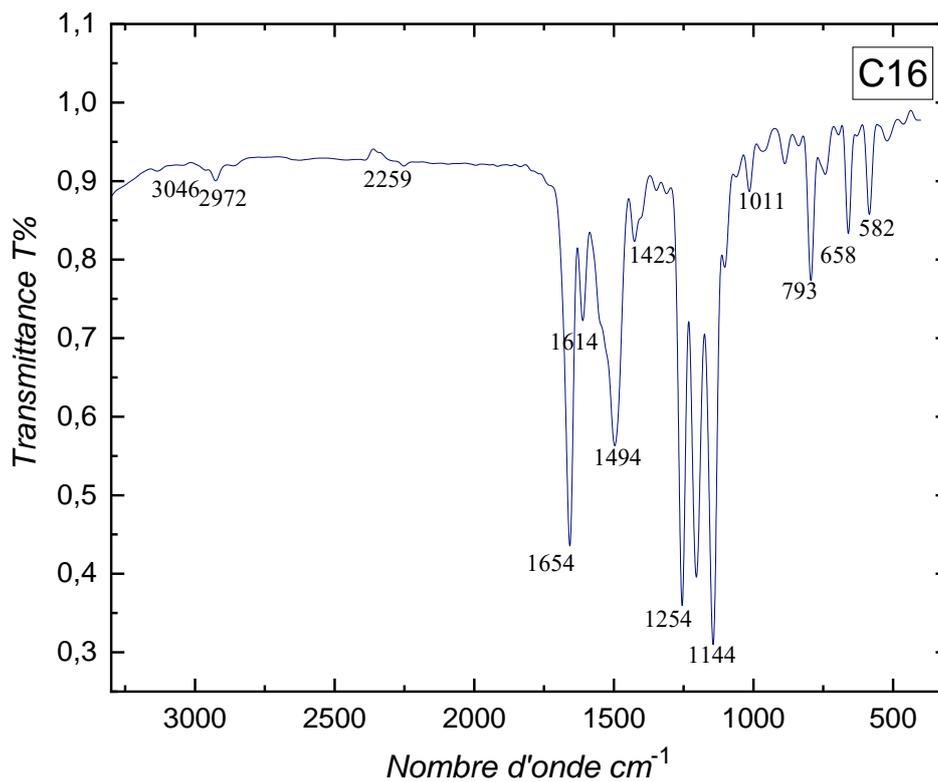


Figure AI.41: Spectre IR dans KBr de C16.

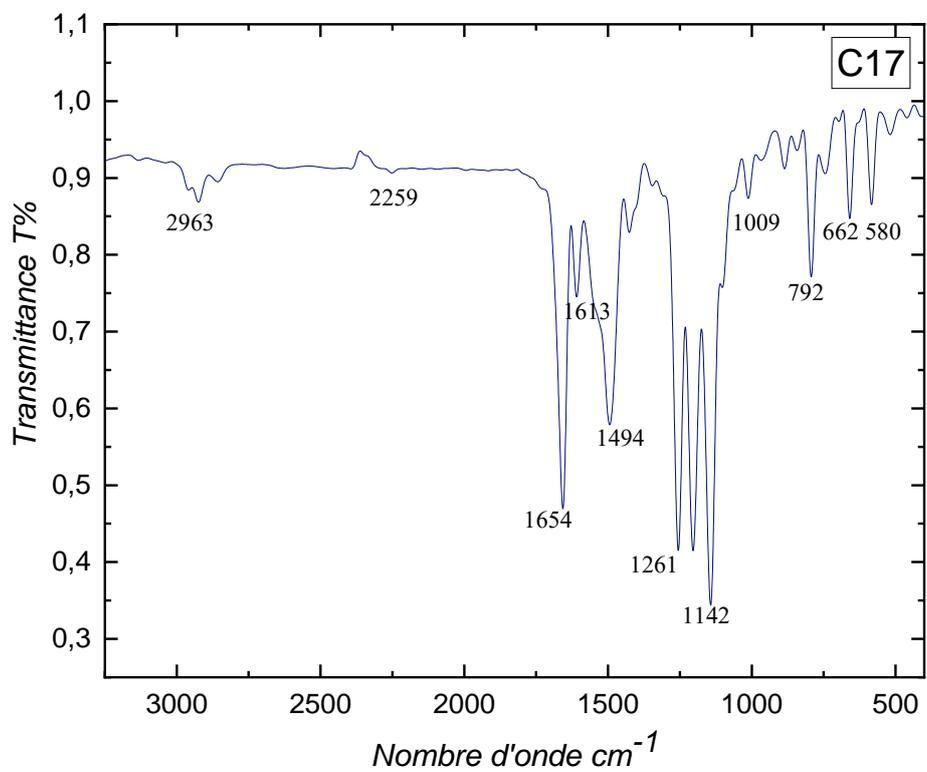


Figure AI.42: Spectre IR dans KBr de C17.

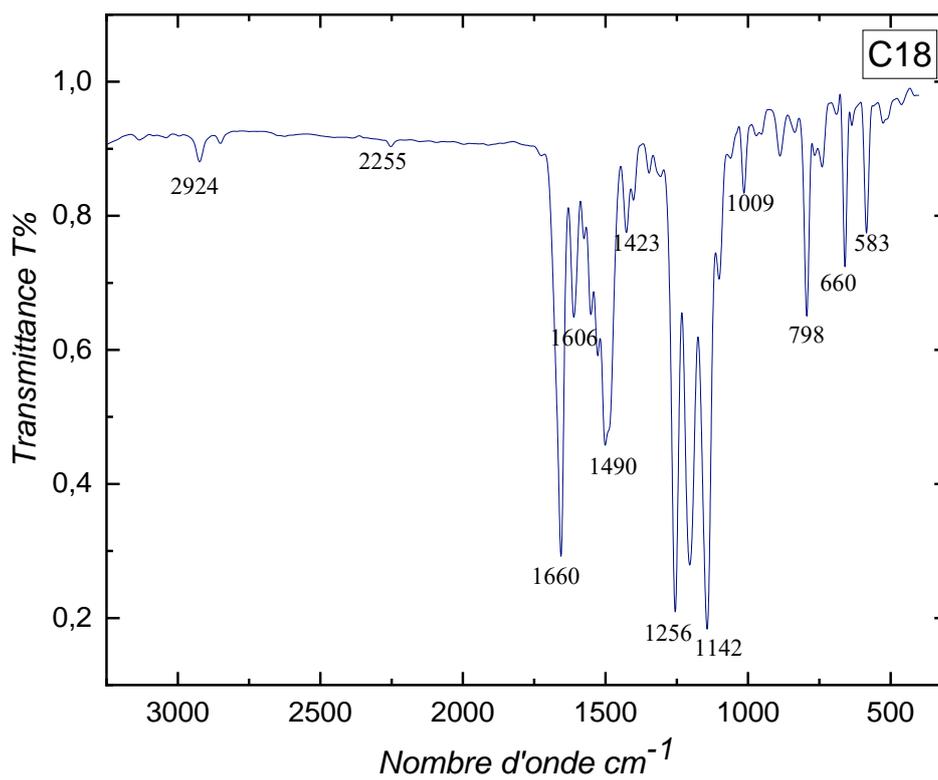


Figure AI.43: Spectre IR dans KBr de C18.

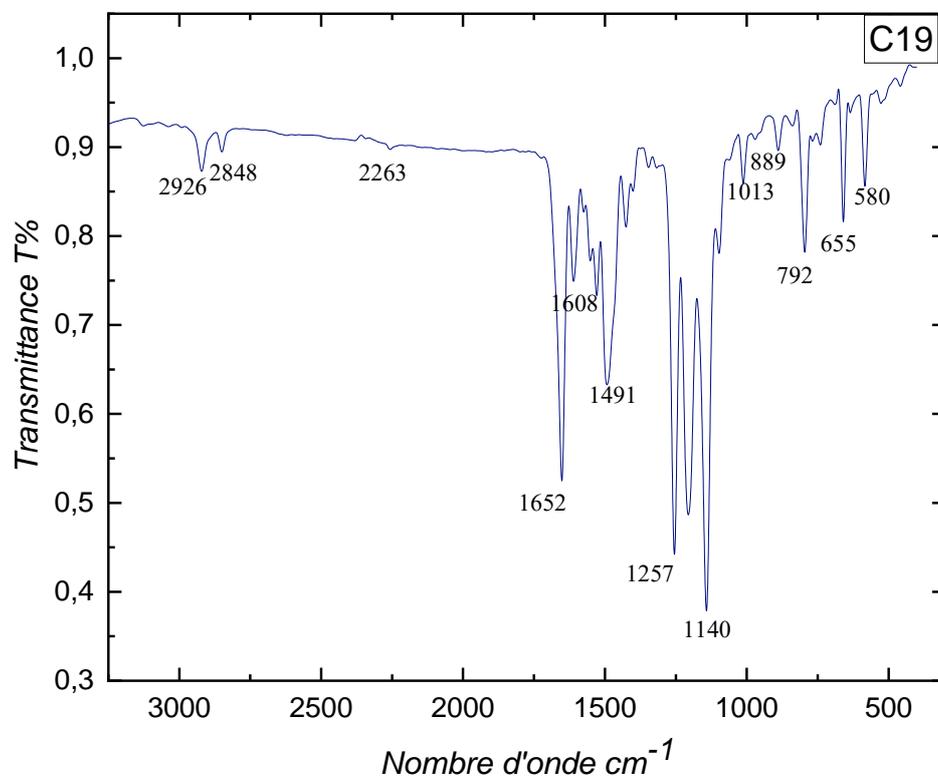


Figure AI.44: Spectre IR dans KBr de C19.

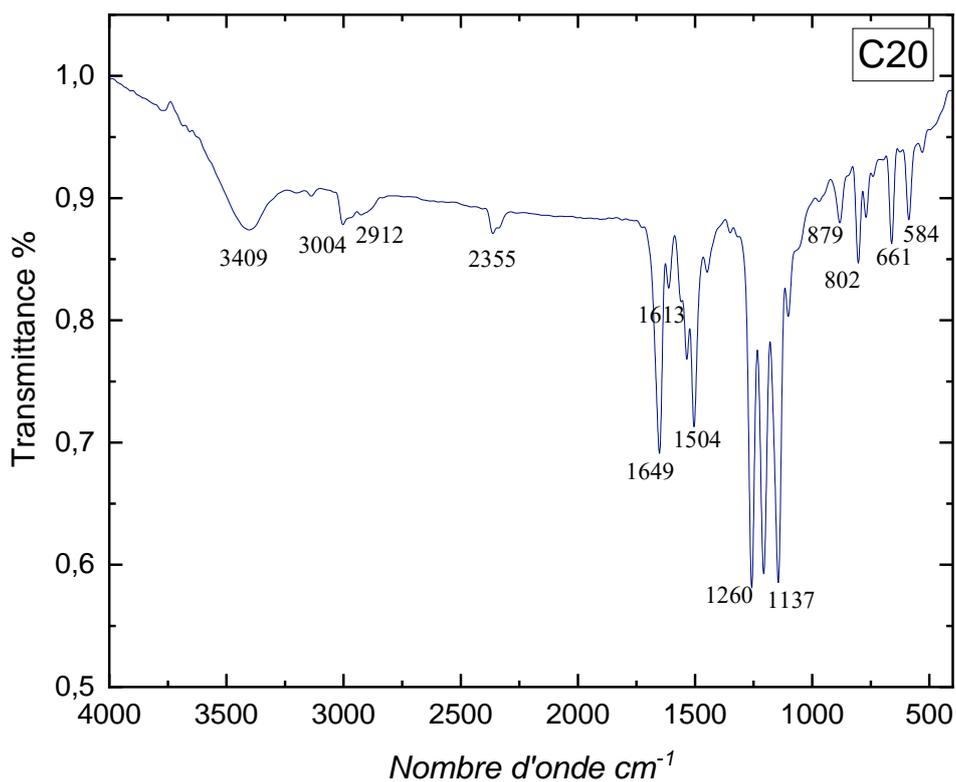


Figure AI.45: Spectre IR dans KBr de C20.

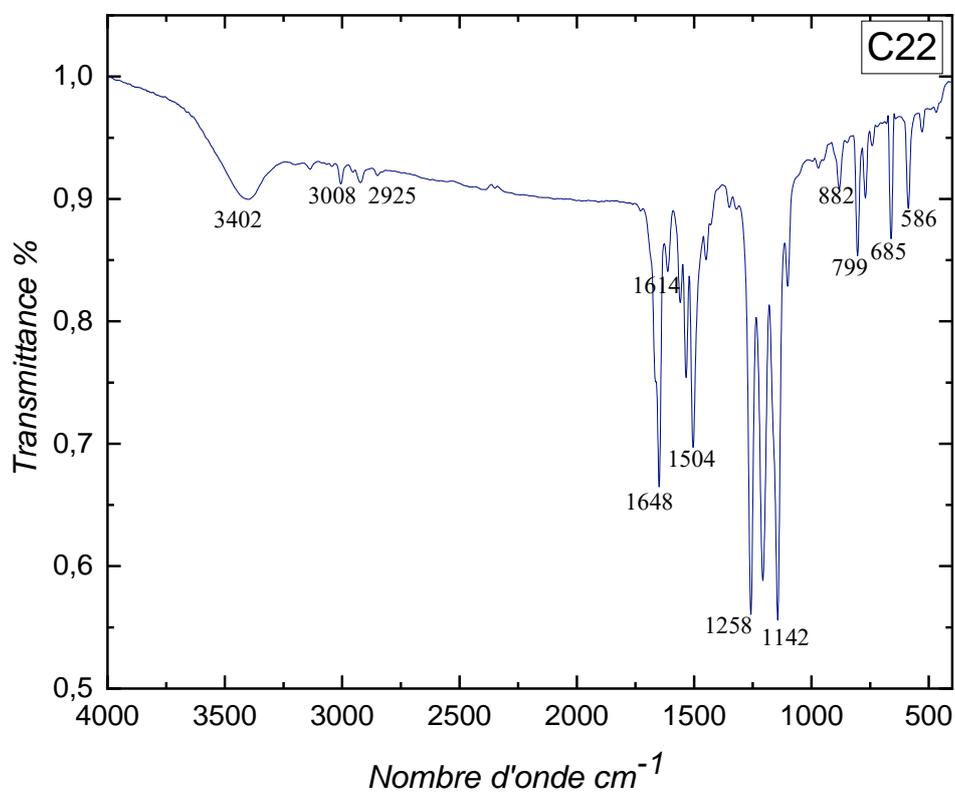


Figure AI.46: Spectre IR dans KBr de C22.

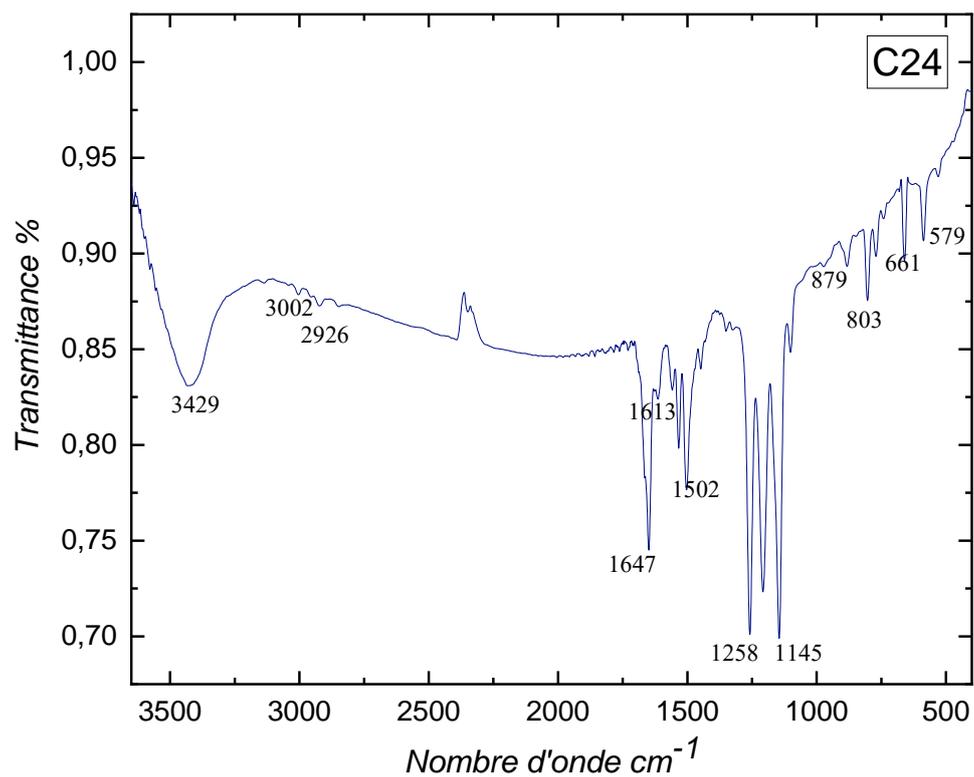


Figure AI.47: Spectre IR dans KBr de C24.

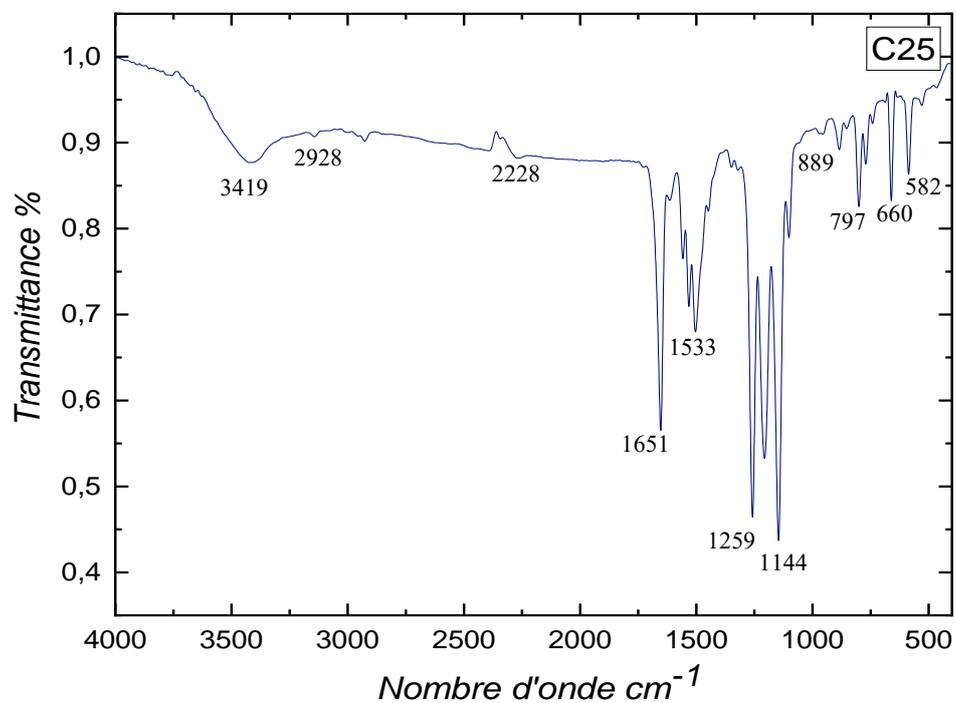


Figure AI.48: Spectre IR dans KBr de C25.

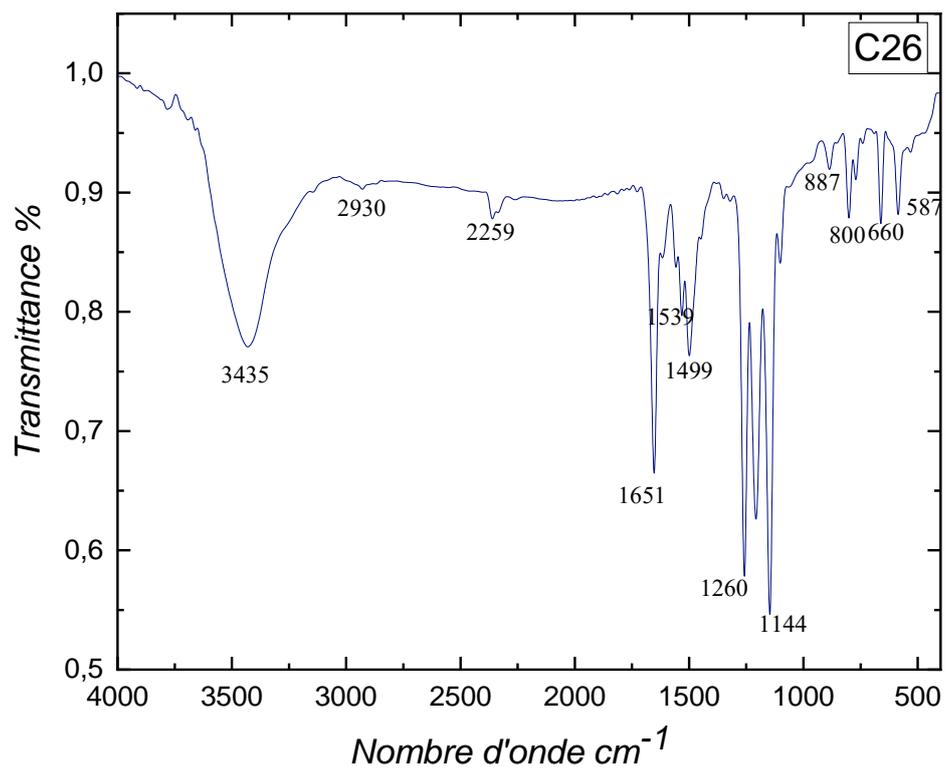


Figure AI.49: Spectre IR dans KBr de C26.

ANNEXE II

Tableau AII.1: Données cristallographiques des ligands L5-7.

Composé	L5	L6	L7
Formule	C ₃₁ H ₂₅ N ₃ S ₈	C ₁₅ H ₁₅ NOS ₈	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ OS ₈
M / g.mol ⁻¹	696.02	481.76	518.78
Système cristallin	Monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	P c a 2 ₁	P 2 ₁ /c
Paramètre de la maille	a = 31.068(6) Å b = 6.0789(12) Å c = 33.571(6) Å β = 107.174(7)°	a = 52.474(4) Å b = 5.1826(3) Å c = 7.5667(5) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 7.6318(7) Å b = 10.4384(11) Å c = 28.192(3) Å β = 94.615(3)°
Volume / Å ³	6057(2)	2057.8(2) Å ³	2238.6(4)
Nombre d'unité par maille Z	8	4	4
T / K	150 (2)	293 (2)	150(2)
Domaine angulaire 2θ / °	5.01 ≤ 2θ ≤ 55.13	4.66 ≤ 2θ ≤ 54.91	4.35 ≤ 2θ ≤ 54.02
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.526	1.555	1.539
μ, mm ⁻¹	0.619	0.873	0.810
Nombre de reflexion	25816	13462	26229
Reflexion Indépendentes	6363	4566	5143
Fo ² > 2σ(Fo) ²	4669	3406	4722
Nombre de variables	145	233	271
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.1765, 0.3159, 0.6253	0.0421, 0.0881, 0.2349	0.0305, 0.0579, 0.1422

Tableau AII.2: Données cristallographiques des ligands L8-9.

Composé	L8	L9
Formule	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ OS ₈	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ OS ₄
M / g.mol ⁻¹	520.80	494.65
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P -1(N°2)
Paramètre de la maille	a = 5.3352(5) Å b = 8.1105(6) Å c = 27.302(2) Å α = 94.891(3)° β = 95.364(4)° γ = 105.721(3)°	a = 6.8859(12) Å b = 12.473(2) Å c = 14.487(3) Å α = 93.226(5)° β = 101.814(5)° γ = 104.766(5)°
Volume / Å ³	1124.67(17)	1169.9(4) Å ³
Nombre d'unité par maille Z	2	2
T / K	293(2)	150(2)
Domaine angulaire	4.53 ≤ 2θ ≤ 55.05	4.71 ≤ 2θ ≤ 55.21
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.538	1.404
μ, mm ⁻¹	0.806	0.430
Nombre de reflexion	21002	19272
Reflexion Indépendentes	5059	5388
Fo ² > 2σ(Fo) ²	3538	4445
Nombre de variables	255	289
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0618, 0.0777, 0.1662	0.0433, 0.0383, 0.0999

Tableau AII.3: Les données cristallographiques des complexes C1-3.

Complexes	$[\text{Ni}(\text{L1})_2](\text{NO}_3)_2$ (C1)	$[\text{Co}(\text{L1})_2](\text{NO}_3)_2$ (C2)	$[\text{Co}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)_2$ (C3)
Formule	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{NiO}_6\text{S}_{16}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{CoO}_6\text{S}_{16}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{CoB}_2\text{F}_8\text{S}_{16}$
M / g.mol ⁻¹	1652.84	1653.06	1702.66
Système cristallin	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Groupe d'espace	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)
Paramètre de la maille	a = 8.7378(12) Å b = 20.900(3) Å c = 21.600(3) Å $\alpha = 86.072(5)^\circ$ $\beta = 82.765(5)^\circ$ $\gamma = 82.765(5)^\circ$	a = 8.7831(9) Å b = 20.967(2) Å c = 21.694(2) Å $\alpha = 78.851(4)^\circ$ $\beta = 85.845(4)^\circ$ $\gamma = 82.362(4)^\circ$	a = 8.7286(11) Å b = 21.797(3) Å c = 21.902(3) Å $\alpha = 110.606(4)^\circ$ $\beta = 91.881(4)^\circ$ $\gamma = 100.558(5)^\circ$
Volume / Å ³	3836.7(9)	3880.4(7)	3812.9(8)
Nombre d'unité par maille Z	2	2	2
T / K	150 (2)	150(2)	150(2)
Domaine angulaire	$4.65 \leq 2\theta \leq 55.31$	$4.64 \leq 2\theta \leq 51.36$	$4.56 \leq 2\theta \leq 55.08$
ρ_{calc} , g.cm ⁻³	1.431	1.415	1.483
μ , mm ⁻¹	0.744	0.706	0.729
Nombre de reflexion	81654	56940	73505
Reflexion Indépendentes	16907	14699	17112
$\text{Fo}^2 > 2\sigma(\text{Fo})^2$	7346	11129	9423
Nombre de variables	892	895	878
R_{int} , R_1 , wR_2	0.2225, 0.1353, 0.2957	0.0763, 0.1205, 0.3094	0.1852, 0.1758, 0.3207

Tableau AII.4: Les données cristallographiques des complexes C4-6.

Complexes	$[\text{CoCl}_2(\text{L1})](\text{DMF})_2$ (C4)	$[\text{CoBr}_2(\text{L1})](\text{DMF})$ (C5)	$[\text{CoCl}_2(\text{L2})](\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{Et}_2\text{O})$ (C6)
Formule	$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{CoCl}_2\text{O}_2\text{S}_8$	$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{CoBr}_2\text{OS}_8$	$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_5\text{CoCl}_2\text{O}_{1.5}\text{S}_8$
M / g.mol ⁻¹	1011.08	1026.90	1031.15
Système cristallin	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	C2/c (N°15)	C2/c (N°15)	C2/c (N°15)
Paramètre de la maille	a = 38.288(4) Å b = 17.1339(15) Å c = 14.1680(11) Å $\beta = 90.527(3)^\circ$	a = 18.4160(6) Å b = 13.2904(5) Å c = 34.1258(13) Å $\beta = 98.251(4)^\circ$	a = 39.226(6) Å b = 17.274(2) Å c = 14.1155(18) Å $\beta = 90.769(5)^\circ$
Volume / Å ³	9294.2(14)	8310.8(5)	9564(2)
Nombre d'unité par maille Z	8	8	8
T / K	150(2)	150 (2)	150(2)
Domaine angulaire	$4.26 \leq 2\theta \leq 55.10$	$4.36 \leq 2\theta \leq 55.07$	$4.72 \leq 2\theta \leq 55.07$
ρ_{calc} , g.cm ⁻³	1.445	1.641	1.432
μ , mm ⁻¹	0.885	2.775	0.860
Nombre de reflexion	67662	27011	66125
Reflexion Indépendentes	10655	9175	10962
$\text{Fo}^2 > 2\sigma(\text{Fo})^2$	8050	6314	8357
Nombre de variables	536	482	536
R_{int} , R_1 , wR_2	0.0577, 0.0598, 0.1672	0.0688, 0.0839, 0.1583	0.1081, 0.0853, 0.1678

Tableau AII.5: Les données cristallographiques des complexes C7-9.

Complexes	[CoBr ₂ (L2)]·(DMF) (C7)	[CoCl ₂ (L2)]·(DMF) (C8)	[CoBr ₂ (L2)]·(DMF)· 0.5 (Et ₂ O) (C9)
Formule	C ₄₀ H ₄₁ N ₅ CoBr ₂ OS ₈	C ₃₆ H ₃₁ Cl ₂ CoN ₅ OS ₈	C _{39.59} H _{39.76} Br ₂ CoN _{5.41} O ₂ S ₈
M / g.mol ⁻¹	1083.01	935.97	1098.58
Système cristallin	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /n (N°14)	C2/c (N°15)	P2 ₁ /n (N°14)
Paramètre de la maille	a = 17.886(3) Å b = 13.417(3) Å c = 37.960(8) Å β = 91.971(7)°	a = 33.5607(18) Å b = 17.2905 Å c = 14.1410 Å β = 91.729(2)	a = 18.4044(10) Å b = 11.7623(6) Å c = 20.8761(11) Å β = 99.134(2)°
Volume / Å ³	9104(3)	8208(8)	4461.9(4)
Nombre d'unité par maille Z	8	8	4
T / K	150(2)	150(2)	150(2)
Domaine angulaire	4.32 ≤ 2θ ≤ 55.14	4.86 ≤ 2θ ≤ 55.03	4.42 ≤ 2θ ≤ 55.01
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.580	1.516	1.635
μ, mm ⁻¹	2.538	0.993	2.592
Nombre de reflexion	68821	40461	59146
Reflexion Indépendentes	20057	8927	10176
Fo ² > 2σ(Fo) ²	13144	6377	6493
Nombre de variables	1035	455	515
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0832, 0.0797, 0.1622	0.0772, 0.1578, 0.3336	0.0625, 0.0703, 0.1699

Tableau AII.6: Les données cristallographiques des complexes C10-12.

Complexes	[CoCl ₂ (L4)](DMF) ₂ (C10)	[CoBr ₂ (L4)] (C11)	[CoCl ₂ (L5)]·(DMF) ₂ (C12)
Formule	C ₃₇ H ₃₉ Cl ₂ CoN ₅ O ₂ S ₈	C ₃₁ H ₂₅ Br ₂ CoN ₃ S ₈	C ₃₇ H ₃₇ Cl ₂ CoN ₅ O ₂ S ₈
M / g.mol ⁻¹	972.04	914.77	970.02
Système cristallin	Monoclinic	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P-1	P 21/n
Paramètre de la maille	a = 28.8235(19) Å b = 11.2004(6) Å c = 25.1306(14) Å α = 90° β = 94.513(2)° γ = 90°	a = 12.1521(18) Å b = 21.472(3) Å c = 23.993(3) Å α = 112.906(5)° β = 93.539(5)° γ = 91.646(5)°	a = 16.9258(18) Å b = 11.9979(12) Å c = 20.713(3) Å α = 90° β = 96.445(4)° γ = 90°
Volume / Å ³	8087.9(8)	5746.4(13)	4179.7(8)
Nombre d'unité par maille Z	8	6	8
T / K	150 (2)	150(2)	150 (2)
Domaine angulaire	5.01 ≤ 2θ ≤ 55.04	4.33 ≤ 2θ ≤ 55.56	3.96 ≤ 2θ ≤ 55.02
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.597	1.586	1.542
μ, mm ⁻¹	1.012	2.996	0.979
Nombre de reflexion	26829	172270	23106
Reflexion Indépendentes	9246	26198	9526
Fo ² > 2σ(Fo) ²	5818	13240	4767
Nombre de variables	456	1242	501
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0452, 0.0487, 0.1121	0.2026, 0.1535, 0.2440	0.0798, 0.0644, 0.1270

Tableau AII.7: Les données cristallographiques des complexes C13 et C14.

Complexe	[CoBr ₂ (L5)](DMF) ₂ (C13)	[CoCl ₂ (L10)](DMF) (C14)
Formule	C ₃₇ H ₃₇ Br ₂ CoN ₅ O ₂ S ₈	C ₄₂ H ₃₄ Cl ₂ CoN ₇ OS ₄
M / g.mol ⁻¹	1058.94	910.83
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P-1
Paramètre de la maille	a = 17.049(3) Å b = 12.004(2) Å c = 21.008(5) Å α = 90 ° β = 96.393 (7) ° γ = 90 °	a = 7.7028(9) Å b = 12.4575(16) Å c = 21.809(3) Å α = 91.077(5) ° β = 95.266(5) ° γ = 105.244(4) °
Volume / Å ³	4273.0 (14)	2008.6 (4)
Nombre d'unité par maille Z	4	2
T / K	150 (2)	150 (2)
Domaine angulaire	4.16 ≤ 2θ ≤ 55.05	4.95 ≤ 2θ ≤ 55.18
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.646	1.506
μ, mm ⁻¹	2.703	0.813
Nombre de reflexion	32382	39747
Reflexion Indépendentes	9781	8953
Fo ² > 2σ(Fo) ²	4793	5107
Nombre de variables	501	529
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0993, 0.0581, 0.1071	0.1485, 0.1272, 0.2361

Tableau AII.8: Les données cristallographiques des complexes C15-17.

Complexe	L1Dy(hfac) ₃ .0.5(C ₆ H ₁₄)) .CHCl ₃ (C15)	L1Tb(hfac) ₃ .C ₆ H ₁₄ (C16)	2(L1Eu(hfac) ₃).C ₆ H ₁₄ . 0.8) .CHCl ₃ (C17)
Formule	C ₅₂ H ₃₇ Cl ₃ DyF ₁₈ N ₄ O ₆ S ₈	C ₅₄ H ₄₃ F ₁₈ N ₄ O ₆ S ₈ Tb	C _{102.86} H _{72.86} Cl _{2.57} Eu ₂ F ₃₆ N ₈ O ₁₂ S ₁₆
M / g.mol ⁻¹	1681.18	1601.32	3204.85
Système cristallin	triclinique	Triclinique	triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1	P-1
Paramètre de la maille	a = 12.903(2) b = 15.622(3) c = 17.368(3) α = 76.001(6) β = 84.952(6) γ = 74.859(5)	a = 12.9775(9) Å b = 15.5568(13) Å c = 17.0522(15) Å α = 76.994(3) ° β = 85.077(3) ° γ = 74.070(3) °	a = 12.9670(11) Å b = 15.6159(16) Å c = 17.0918(19) Å α = 77.002(4) ° β = 84.808(3) ° γ = 74.157(3) °
Volume / Å ³	3277.8(10)	3224.4(5)	3242.6(6)
Nombre d'unité par maille Z	2	2	1
T / K	150 (2)	150(2)	150 (2)
Domaine angulaire	4.786 ≤ 2θ ≤ 55.06	2.784 ≤ 2θ ≤ 55.13	4.792 ≤ 2θ ≤ 55.16
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.703	1.649	1.641
μ, mm ⁻¹	1.618	1.458	1.378
Nombre de reflexion	61504	56940	69070
Reflexion Indépendentes	15038	14707	14850
Fo ² > 2σ(Fo) ²	13980	11974	11180
Nombre de variables	999	819	829
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0278, 0.1432, 0.0557	0.0371, 0.1205, 0.3094	0.0791, 0.0765, 0.1837

Tableau AII.9: Les données cristallographiques des complexes C18-19.

Complexe	LIGd(hfac) ₃ (C18)	LINd(hfac) ₃ (C19)
Formule	C ₅₂ H ₃₈ Cl ₂ F ₁₈ GdN ₄ O ₆ S ₈	C ₄₈ H ₂₉ F ₁₈ N ₄ NdO ₆ S ₈
M / g.mol ⁻¹	1641.49	1500.47
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1
Paramètre de la maille	a = 12.9439(19) Å b = 15.649(3) Å c = 17.145(3) Å α = 76.986(5) ° β = 85.183(5) ° γ = 74.430(5) °	a = 8.9761(14) Å b = 15.520(3) Å c = 21.499(4) Å α = 103.680(4) ° β = 96.560(4) ° γ = 96.765(5) °
Volume / Å ³	3258.3(9)	2858.2(8)
Nombre d'unité par maille Z	2	2
T / K	150 (2)	150(2)
Domaine angulaire	4.048 ≤ 2θ ≤ 55.14	4.62 ≤ 2θ ≤ 55.276
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.673	1.743
μ, mm ⁻¹	1.457	1.310
Nombre de reflexion	54838	39202
Reflexion Indépendentes	15004	12980
Fo ² > 2σ(Fo) ²	10559	8661
Nombre de variables	835	768
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0720, 0.1538, 0.0629	0.0791, 0.0540, 0.1181

Tableau AII.10: Les données cristallographiques des complexes C20-22.

Complexe	L6Dy(hfac) ₃ (C20)	L6Yb(hfac) ₃ (C21)	L6Tb(hfac) ₃ (C22)
Formule	C ₃₀ H ₂₀ DyF ₁₈ NO ₈ S ₈ O ₆ S ₈	C ₃₀ H ₂₀ F ₁₈ NO ₈ S ₈ Yb	C ₃₀ H ₂₀ F ₁₈ NO ₈ S ₈ Tb
M / g.mol ⁻¹	1283.45	1293.99	1279.87
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	C 2/c	C 2/c
Paramètre de la maille	a = 30.1326(18) Å b = 9.7093(5) Å c = 32.5276(19) Å α = 90 ° β = 104.506(2) ° γ = 90 °	a = 29.648(2) Å b = 9.5743(8) Å c = 32.105(3) Å β = 103.351(3) °	a = 90 Å b = 9.6106(3) Å c = 32.2198(9) Å α = 90 ° β = 103.2740(10) ° γ = 90 °
Volume / Å ³	9213.1(9)	8866.9(13)	8971.1(4)
Nombre d'unité par maille Z	8	8	8
T / K	293(2)	150(2)	150 (2)
Domaine angulaire	4.048 ≤ 2θ ≤ 55.48	4.482 ≤ 2θ ≤ 55.02	4.74 ≤ 2θ ≤ 55.02
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.851	1.939	1.895
μ, mm ⁻¹	2.103	2.609	2.071
Nombre de reflexion	72436	48767	27006
Reflexion Indépendentes	10600	10169	10295
Fo ² > 2σ(Fo) ²	8708	9115	8983
Nombre de variables	634	600	612
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0720, 0.0407, 0.0882	0.0370, 0.0336, 0.0773	0.0229, 0.0334, 0.0721

Tableau AII.11: Les données cristallographiques des complexes C23-24.

Complexe	<i>L6Gd(hfac)₃(C23)</i>	<i>L6Eu(hfac)₃(C24)</i>
Formule	C ₃₀ H ₂₀ F ₁₈ GdNO ₈ S ₈	C ₃₀ H ₂₀ EuF ₁₈ NO ₈ S ₈
M / g.mol ⁻¹	1278.20	1272.91
Système cristallin	monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	C 2/c
Paramètre de la maille	a = 29.749(3) Å b = 9.6200(10) Å c = 32.163(3) Å β = 103.082(3) °	a = 29.7782(10) Å b = 9.6112(3) Å c = 32.2094(11) Å β = 103.2130(10) °
Volume / Å ³	8965.7(15)	8974.4(5)
Nombre d'unité par maille	2	8
Z		
T / K	150(2)	150 (2)
Domaine angulaire	4.462 ≤ 2θ ≤ 55.01	4.464 ≤ 2θ ≤ 55.06
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.894	1.884
μ, mm ⁻¹	1.974	1.892
Nombre de reflexion	46259	61034
Reflexion Indépendentes	10265	10297
Fo ² > 2σ(Fo) ²	8988	8659
Nombre de variables R _{int} , R ₁ ,	612	632
ωR ₂	0.0380, 0.0382, 0.0797	0.0550, 0.0481, 0.1108

Tableau AII.12 : Les données cristallographiques des complexes C25 et C26.

Complexe	<i>(L8)₂Tb₂(hfac)₆(C25)</i>	<i>(L8)₂Gd₂(hfac)₆.CH₂Cl₂(C26)</i>
Formule	C ₆₄ H ₄₀ F ₃₆ N ₄ O ₁₅ S ₁₆ Tb ₂	C ₆₅ H ₄₂ Cl ₂ F ₃₆ Gd ₂ N ₄ O ₁₅ S ₁₆
M / g.mol ⁻¹	1283.45	2701.38
Système cristallin	Orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	P n n a	P n n a
Paramètre de la maille	a = 17.6319(10)Å b = 25.4826(12)Å c = 22.2056(11)Å α = 90 ° β = 90 ° γ = 90 °	a = 18.351(3) Å b = 25.494(4) Å c = 21.813(3) Å α = 90 ° β = 90 ° γ = 90 °
Volume / Å ³	9977.1(9)	10205(2)
Nombre d'unité par maille Z	4	4
T / K	150(2)	150(2)
Domaine angulaire	4.35 ≤ 2θ ≤ 55.01	4.316 ≤ 2θ ≤ 55.1
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.744	1.758
μ, mm ⁻¹	1.864	1.790
Nombre de reflexion	51890	104218
Reflexion Indépendentes	11333	11744
Fo ² > 2σ(Fo) ²	7875	8928
Nombre de variables	619	638
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0985, 0.1201, 0.2188	0.0778, 0.0638, 0.1384

Tableau AII.13: Les données cristallographiques des complexes C27 et C28.

Complexe	L16Dy₂(tta)₆ (C27)	L17Dy(tta)₆.2H₂Cl₂ (C28)
Formule	C ₈₄ H ₆₆ Dy ₂ F ₁₈ O ₁₆ S ₁₀	C ₈₆ H ₆₈ Cl ₄ Dy ₂ F ₁₈ O ₁₆ S ₁₀
M / g.mol ⁻¹	2318.96	2486.8
Système cristallin	Monoclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	C2/c (N°15)	P2 ₁ /c (N°14)
Paramètre de la maille	a = 18.052(3) Å	a = 10.6086(11) Å
	b = 35.748(6) Å	b = 23.485(2) Å
	c = 18.254(3) Å	c = 19.414(2) Å
	β = 92.984(7) °	β = 91.767(4) °
Volume / Å ³	11763(4)	4834.6(9)
Z	4	2
T / K	150 (2)	150 (2)
2θ range /°	4.10 ≤ 2θ ≤ 55.45	5.87 ≤ 2θ ≤ 54.97
ρ _{calc} / g.cm ⁻³	1.309	1.708
μ / mm ⁻¹	1.516	1.957
Nombre de reflexion	62737	191400
Reflexion Indépendentes	13532	11074
Fo ² > 2σ(Fo) ²	9529	9273
Nombre de variables	544	526
R _{int} , R ₁ , ωR ₂	0.0661, 0.0981, 0.2764	0.1219, 0.0753, 0.1607

Tableau AII.14: Paramètres donnant le meilleur ajustement de la dépendance thermique du temps de relaxation pour C4-7.

	Raman	Direct
C4	B = 5741(101) s ⁻¹ K ^{-1.99} ; n = 1.99(2)	/
C5	B = 13.9(11) s ⁻¹ K ^{-5.00} ; n = 5.00(5)	A = 5.94(20) × 10 ⁻¹⁰
C6	B = 2060(98) s ⁻¹ K ^{-2.40} ; n = 2.40(4)	/
C7	B = 46.3(16) s ⁻¹ K ^{-4.67} ; n = 4.67(23)	A = 4.11(76) × 10 ⁻¹¹

Tableau AII.15: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C4 à 2 K dans la plage de champ magnétique 400-3000 Oe.

H / Oe	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α	R^2
400	0.59376	0.92328	2.10206E-5	0.10247	0.99989
600	0.36158	0.91393	2.51675E-5	0.11521	0.99968
800	0.21475	0.91084	2.98415E-5	0.14087	0.99989
1000	0.13664	0.89774	3.45849E-5	0.1453	0.99938
1200	0.09282	0.88273	3.87388E-5	0.14917	0.99948
1400	0.05014	0.86963	4.12138E-5	0.17198	0.9992
1600	0.03715	0.8404	4.34818E-5	0.16452	0.99968
1800	0.02208	0.81832	4.49015E-5	0.17346	0.99978
2000	0.00494	0.79603	4.52656E-5	0.18847	0.99908
2200	1.87E-15	0.77858	4.65123E-5	0.19843	0.9979
2400	2E-15	0.75127	4.69615E-5	0.20404	0.99752
2600	2E-15	0.71778	4.62383E-5	0.20034	0.99918
2800	2E-15	0.69309	4.57955E-5	0.20456	0.99894
3000	2E-15	0.6709	4.56209E-5	0.21833	0.99828

Tableau AII.16: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ and α) avec le modèle de Debye étendu pour C5 à 2 K dans la plage de champ magnétique 200-3000 Oe.

H / Oe	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α	R^2
200	0.55687	0.83726	4.05124E-4	0.09916	0.99906
400	0.30301	0.84429	5.30448E-4	0.09112	0.99922
600	0.1796	0.85213	6.10263E-4	0.12159	0.99911
800	0.12046	0.85031	6.38594E-4	0.13059	0.99957
1000	0.08859	0.83894	6.40383E-4	0.13032	0.99975
1200	0.06946	0.81919	6.24638E-4	0.12682	0.99933
1400	0.05335	0.80653	6.24265E-4	0.14089	0.99942
1600	0.04555	0.79274	6.12396E-4	0.14063	0.99957
1800	0.03864	0.78951	6.14957E-4	0.15045	0.99911
2000	0.03162	0.76453	5.91846E-4	0.1587	0.99874
2200	0.0288	0.746	5.71886E-4	0.1577	0.99902
2400	0.02262	0.73002	5.60916E-4	0.17389	0.99923
2600	0.0176	0.70619	5.31254E-4	0.18405	0.99757
2800	0.01735	0.68886	5.00534E-4	0.18066	0.99764
3000	0.01033	0.66977	4.77394E-4	0.20297	0.99647

Tableau AII.17: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_s , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C6 à 2 K dans la plage de champ magnétique 400-3000 Oe.

H / Oe	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α	R^2
400	1.52857	2.23919	4.01496E-5	0.05004	0.99986
600	1.01412	2.22719	5.16846E-5	0.06854	0.99989
800	0.67469	2.21355	6.1916E-5	0.09304	0.9998
1000	0.4768	2.17808	7.06652E-5	0.10304	0.99979
1200	0.35636	2.13249	7.71283E-5	0.11037	0.99981
1400	0.27041	2.08964	8.25696E-5	0.12386	0.99971
1600	0.21498	2.03955	8.65083E-5	0.13225	0.99976
1800	0.16323	1.99079	8.91548E-5	0.14861	0.99965
2000	0.13193	1.92836	9.02322E-5	0.15592	0.99964
2200	0.10054	1.86858	9.00516E-5	0.17068	0.99983
2400	0.08386	1.79274	8.87834E-5	0.17403	0.99918
2600	0.04607	1.76186	8.85354E-5	0.20442	0.99885
2800	0.03274	1.69894	8.71746E-5	0.21271	0.99949
3000	0.02337	1.60643	8.24731E-5	0.21265	0.99934

Tableau AII.18: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_s , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C7 à 2 K dans la plage de champ magnétique 400-3000 Oe.

H / Oe	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α	R^2
400	0.46255	0.74743	1.353E-4	0.24196	0.99983
600	0.34068	0.7471	1.67832E-4	0.22436	0.99919
800	0.24368	0.76007	1.99635E-4	0.27192	0.99938
1000	0.20005	0.74113	2.08714E-4	0.22834	0.99949
1200	0.16943	0.71699	2.19656E-4	0.20345	0.99802
1400	0.13869	0.72387	2.38329E-4	0.22329	0.99725
1600	0.12948	0.6563	2.10505E-4	0.15573	0.99605
1800	0.11186	0.66082	2.28598E-4	0.18853	0.99837
2000	0.10307	0.67048	2.4712E-4	0.18242	0.9953
2200	0.08615	0.66703	2.52652E-4	0.21165	0.99832
2400	0.06504	0.68222	2.78554E-4	0.27614	0.99754
2600	0.08111	0.62277	2.38005E-4	0.17983	0.98896
2800	0.07397	0.61479	2.38092E-4	0.18765	0.99377
3000	0.05593	0.6362	2.54292E-4	0.25971	0.99495

Tableau AII.19: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C4 à 1700 Oe dans la plage de température 2-3.75 K.

T / K	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α	τ / s	R^2
2	0.82169	0.02181	0.17855	4.35848E-5	0.99982
2.2	0.77294	0.02419	0.16409	3.64245E-5	0.99986
2.4	0.72349	0.02896	0.14876	3.0728E-5	0.99988
2.6	0.68255	0.02708	0.14635	2.60169E-5	0.99988
2.8	0.64149	0.02923	0.13722	2.22836E-5	0.99975
3	0.6053	0.02827	0.1332	1.91855E-5	0.99987
3.25	0.56449	0.04556	0.11205	1.6896E-5	0.99934
3.5	0.52694	0.04576	0.10383	1.43176E-5	0.99982
3.75	0.49673	0.05327	0.09721	1.25699E-5	0.99984

Tableau AII.20: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C5 à 1000 Oe dans la plage de température 2-6 K.

T / K	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α	τ / s	R^2
2	0.82428	0.09099	0.11639	6.25958E-4	0.99952
2.2	0.76431	0.08393	0.1166	4.97984E-4	0.9981
2.4	0.70637	0.07702	0.11548	3.93674E-4	0.99859
2.6	0.64725	0.07319	0.10295	3.0718E-4	0.99843
2.8	0.60186	0.07029	0.09116	2.42248E-4	0.99841
3	0.56341	0.06785	0.0816	1.91633E-4	0.99904
3.25	0.51875	0.0642	0.07112	1.42099E-4	0.99718
3.5	0.48645	0.0609	0.06689	1.07076E-4	0.99764
3.75	0.45542	0.05908	0.0574	8.08123E-5	0.9986
4	0.43071	0.05767	0.05111	6.16303E-5	0.99647
4.25	0.40495	0.05406	0.04656	4.66172E-5	0.99639
4.5	0.37956	0.05681	0.02043	3.59818E-5	0.99623
4.75	0.36063	0.05769	0.00928	2.81599E-5	0.99864
5	0.347	0.05243	0.02291	2.1816E-5	0.99861
5.25	0.31848	0.0416	0.03321	1.29625E-5	0.99751
5.5	0.29005	0.05717	0	9.03927E-6	0.9986
6	0.82428	0.09099	0.11639	6.25958E-4	0.99952

Tableau AII.21: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C6 à 1000 Oe dans la plage de température 2-4.75 K.

T / K	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α	τ / s	R^2
2	0.8794	0.04966	0.16718	8.76081E-5	0.99948
2.2	0.83515	0.05265	0.15256	7.14004E-5	0.99913
2.4	0.7758	0.06239	0.11988	5.82511E-5	0.99929
2.6	0.744	0.05233	0.13016	4.89531E-5	0.99884
2.8	0.69666	0.06367	0.09969	4.15408E-5	0.99947
3	0.65841	0.06826	0.07922	3.5717E-5	0.99921
3.25	0.61785	0.07125	0.06633	2.99413E-5	0.99887
3.5	0.58534	0.06367	0.07266	2.46795E-5	0.99921
3.75	0.55175	0.07053	0.05329	2.10836E-5	0.9996
4	0.51908	0.0766	0.03248	1.78936E-5	0.99943
4.25	0.49352	0.06668	0.04163	1.45625E-5	0.99971
4.5	0.46547	0.07313	0.01712	1.24724E-5	0.99971
4.75	0.44369	0.08091	0.00378	1.07985E-5	0.99963

Tableau AII.22: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C7 à 2200 Oe dans la plage de température 2-5 K.

T / K	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α	τ / s	R^2
2	0.70078	0.07792	0.27972	3.45105E-4	0.99729
2.2	0.58429	0.08148	0.2053	2.11213E-4	0.98553
2.4	0.61936	0.06411	0.28072	2.13102E-4	0.99482
2.6	0.56473	0.07174	0.22519	1.60357E-4	0.99681
2.8	0.52183	0.06687	0.20499	1.20049E-4	0.99742
3	0.49335	0.06333	0.19716	9.38225E-5	0.99658
3.25	0.47437	0.04768	0.22907	7.06052E-5	0.99702
3.5	0.43681	0.06175	0.16422	5.15148E-5	0.99785
3.75	0.41243	0.05205	0.16869	3.69499E-5	0.9953
4	0.38606	0.05992	0.12713	2.87779E-5	0.99577
4.25	0.35968	0.0811	0.0553	2.3515E-5	0.9963
4.5	0.35005	0.05547	0.11247	1.64184E-5	0.99761
4.75	0.32994	0.07629	0.05043	1.43169E-5	0.99663
5	0.32136	0.08191	0.06683	1.15735E-5	0.99338

Tableau AII.23: Paramètres les mieux ajustés (χ_T , χ_S , τ et α) avec le modèle de Debye étendu pour C28 à 1200 Oe dans la plage de température 2-5.5 K.

T / K	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α	τ / s	R^2
2	9.87881	1.17843	0.47995	8.63066E-4	0.99731
2.2	9.6154	1.19238	0.46333	7.87665E-4	0.99905
2.4	9.11006	1.15028	0.45241	6.47181E-4	0.99945
2.6	8.42987	1.20621	0.41621	4.94235E-4	0.9987
2.8	8.21404	1.14112	0.41664	4.26137E-4	0.99939
3	7.56272	1.21513	0.37697	3.15642E-4	0.9989
3.5	6.71038	1.14576	0.36022	1.7472E-4	0.999
4	5.94654	1.26262	0.33113	9.66868E-5	0.99907
4.5	5.47045	1.16678	0.35391	5.23862E-5	0.99926
5	4.89902	1.44341	0.31628	3.24582E-5	0.99969
5.5	4.58454	1.27329	0.37174	1.65915E-5	0.99981

Tableau AII.24: Énergies calculées, composition du tenseur g et de la fonction d'onde des doublets d'état fondamental dans le modèle de spin effectif $1/2$ pour C27.

KD	E / cm^{-1}	g _x	g _y	g _z	Wavefunction*
1	0	0.11	1.10	15.08	34% $ \pm 13/2\rangle$ + 25% $ \pm 15/2\rangle$ + 15% $ \pm 11/2\rangle$ + 10% $ \pm 7/2\rangle$
2	13	0.03	1.11	14.29	26% $ \pm 11/2\rangle$ + 18% $ \pm 13/2\rangle$ + 17% $ \pm 9/2\rangle$ + 11% $ \pm 7/2\rangle$
3	155	1.92	2.18	14.69	38% $ \pm 9/2\rangle$ + 19% $ \pm 15/2\rangle$ + 17% $ \pm 11/2\rangle$ + 16% $ \pm 7/2\rangle$
4	228	2.92	5.15	11.23	24% $ \pm 5/2\rangle$ + 17% $ \pm 3/2\rangle$ + 17% $ \pm 11/2\rangle$ + 13% $ \pm 1/2\rangle$
5	274	2.22	4.32	11.93	23% $ \pm 7/2\rangle$ + 18% $ \pm 3/2\rangle$ + 18% $ \pm 1/2\rangle$ + 14% $ \pm 5/2\rangle$
6	352	0.55	1.20	16.04	31% $ \pm 15/2\rangle$ + 24% $ \pm 13/2\rangle$ + 11% $ \pm 11/2\rangle$
7	400	10.40	8.05	0.39	50% $ \pm 1/2\rangle$ + 15% $ \pm 3/2\rangle$ + 14% $ \pm 7/2\rangle$
8	413	10.35	8.12	0.04	32% $ \pm 3/2\rangle$ + 28% $ \pm 5/2\rangle$ + 11% $ \pm 7/2\rangle$ + 11% $ \pm 9/2\rangle$

*: only components > 10% are given for sake of clarity

Tableau AII.25: Énergies calculées, composition du tenseur g et de la fonction d'onde du doublet d'état fondamental dans le modèle de spin effectif $1/2$ pour C28.

KD	E / cm^{-1}	g _x	g _y	g _z	Wavefunction*
1	0	0.05	0.11	19.24	90% $ \pm 15/2\rangle$
2	80	0.14	0.26	15.86	70% $ \pm 13/2\rangle$
3	137	0.07	0.53	13.57	27% $ \pm 11/2\rangle$ + 14% $ \pm 13/2\rangle$ + 13% $ \pm 7/2\rangle$ + 12% $ \pm 5/2\rangle$
4	184	1.52	2.14	10.85	25% $ \pm 11/2\rangle$ + 23% $ \pm 9/2\rangle$ + 19% $ \pm 5/2\rangle$ + 15% $ \pm 1/2\rangle$
5	227	4.22	6.52	10.97	33% $ \pm 3/2\rangle$ + 17% $ \pm 1/2\rangle$ + 15% $ \pm 7/2\rangle$ + 13% $ \pm 5/2\rangle$
6	335	0.02	0.58	16.50	49% $ \pm 1/2\rangle$ + 18% $ \pm 3/2\rangle$ + 11% $ \pm 9/2\rangle$
7	405	0.63	3.13	14.70	30% $ \pm 7/2\rangle$ + 29% $ \pm 9/2\rangle$ + 12% $ \pm 3/2\rangle$
8	421	0.41	3.78	15.45	42% $ \pm 5/2\rangle$ + 20% $ \pm 3/2\rangle$ + 18% $ \pm 7/2\rangle$ + 11% $ \pm 11/2\rangle$

*: only components > 10% are given for sake of clarity

PUBLICATIONS

Article

Redox Modulation of Field-Induced Tetrathiafulvalene-Based Single-Molecule Magnets of Dysprosium

Siham Tiaouinine ^{1,2}, Jessica Flores Gonzalez ¹ , Vincent Montigaud ¹, Carlo Andrea Mattei ¹ , Vincent Dorcet ¹, Lakhmici Kaboub ¹, Vladimir Cherkasov ³ , Olivier Cador ¹, Boris Le Guennic ¹ , Lahcène Ouahab ¹, Viacheslav Kuropatov ^{3,*}  and Fabrice Pointillart ^{1,*} 

¹ Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes)—UMR 6226, F-35000 Rennes, France; sihamtiaouinine@yahoo.fr (S.T.); jessica.flores-gonzales@univ-rennes1.fr (J.F.G.); vincent.montigaud@univ-rennes1.fr (V.M.); carlo-andrea.mattei@univ-rennes1.fr (C.A.M.); vincent.dorcet@univ-rennes1.fr (V.D.); lkaboub@hotmail.com (L.K.); olivier.cador@univ-rennes1.fr (O.C.); boris.leguennic@univ-rennes1.fr (B.L.G.); lahcene.ouahab@univ-rennes1.fr (L.O.)

² Laboratory of Organic Materials and Heterochemistry, University of Tebessa, Rue de Constantine, 12002 Tébessa, Algeria

³ G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, GSP-445, Tropinina str., 49, 603950 Nizhny Novgorod, Russia; cherkasov@iomc.ras.ru

* Correspondence: viach@iomc.ras.ru (V.K.); fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr (F.P.)

Received: 8 July 2020; Accepted: 31 July 2020; Published: 19 August 2020



Abstract: The complexes $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{H}_2\text{SQ})]$ (**Dy-H₂SQ**) and $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{Q})]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**Dy-Q**) ($\text{tta}^- = 2\text{-thenoyltrifluoroacetate}$) were obtained from the coordination reaction of the $\text{Dy}(\text{tta})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ units with the 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylidene-5-olate ligand (**H₂SQ**)) and its oxidized form 2,2'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidenebis(4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiole-5,6-dione (**Q**)). The chemical oxidation of **H₂SQ** in **Q** induced an increase in the coordination number from 7 to 8 around the Dy^{III} ions and by consequence a modulation of the field-induced Single-Molecule Magnet behavior. Computational results rationalized the magnetic properties of each of the dinuclear complexes.

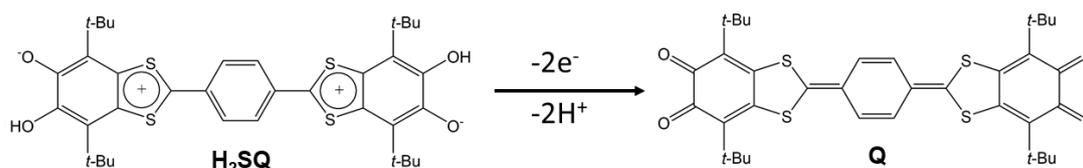
Keywords: Dysprosium; tetrathiafulvalene; Redox-Modulation; single molecule magnets; ab initio calculations

1. Introduction

One of the most promising routes of research in molecular magnetism is the design of lanthanide coordination complexes [1–4]. Such compounds are able to display magnetic bistability even for mononuclear species [5] due to the intrinsic characteristics of the lanthanide ions [6]. Recently, the observation of memory effects at temperatures close to liquid nitrogen [7–10] led to the revival of the use of such coordination systems for potential applications in high-density data storage [11,12]. Other applications could be targeted such as switches and sensors [13] when the magnetic properties can be modulated by chemical transformations. The modulations of Single-Molecule Magnet (SMM) behavior can be achieved via crystal-to-crystal chemical transformations [14–16], solvato-switching [17–19], isomerization-switching [20–24] or redox-switching [25–27]. Indeed, the magnetic properties of the lanthanide ions can be easily changed by structural transformation since they are very sensitive to the symmetry and electronic distribution of their surroundings [28]. The literature shows that structural changes can be induced by the use of redox active ligands [25–27]. Thus, the combination of

lanthanide ions and redox-active ligands seems to be a right way to design SMM with modulations of the magnetic behavior.

In the past, some of us already explored this strategy to design redox-active (chiral) SMMs [29,30] and luminescent SMMs [31]. On one hand, the 4,4',7,7'-tetra-tert-butyl-2,2'-bi-1,3-benzodithiole-5,5',6,6'-tetrone [32] and 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylum-5-olate) [33] ligands (**H₂SQ**) (Scheme 1) were used to bridge magnetic lanthanide units [34,35]. On the other hand, the **H₂SQ** ligand and its oxidized form 2,2'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidenebis(4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiole-5,6-dione) (**Q**) (Scheme 1) were associated with Ln(hfac)₃ units (Ln = Dy^{III} [36] and Yb^{III} [37]) for modulating both magnetic and photo-physical properties.



Scheme 1. Oxidation reaction of the **H₂SQ** ligand in **Q** ligand with their molecular structures.

In the present article, we propose to focus our attention on the **H₂SQ** ligand and its oxidized form **Q** in the coordination reactions with the Dy(tta)₃·2H₂O units. The replacement of the hfac[−] ancillary anions with tta[−] is known to change the magnetic performances of the target compound [29,38–40]. Indeed, the resulting X-ray structures of the dinuclear complexes [Dy₂(tta)₆(**H₂SQ**)] (**Dy-H₂SQ**) and [Dy₂(tta)₆(**Q**)]·2CH₂Cl₂ (**Dy-Q**) highlighted new coordination spheres around the Dy^{III} compared to those observed for their hfac[−] parents of formula [Dy₂(hfac)₆(**H₂SQ**)]·CH₂Cl₂ and [Dy₂(hfac)₆(**Q**)] [36] leading to the study of new magnetic properties. Then the modulation of the magnetic properties as consequence of the oxidation of the bridging triads was evaluated.

2. Results and Discussion

2.1. X-ray Structures

The coordination reaction of the 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylum-5-olate) triad (**H₂SQ**) (Scheme 1) and tris(2-thenoyltrifluoroacetate)bis(aqueous)Ln^{III} (Dy(tta)₃·2H₂O) in CH₂Cl₂ led to the formation of the complex [Dy₂(tta)₆(**H₂SQ**)] (**Dy-H₂SQ**). Prior oxidation of **H₂SQ** into **Q** using an excess of MnO₂, followed by coordination reaction with Dy(tta)₃·2H₂O led to the [Dy₂(tta)₆(**Q**)]·2CH₂Cl₂ (**Dy-Q**) complex.

[Dy₂(tta)₆(**H₂SQ**)] (**Dy-H₂SQ**). **Dy-H₂SQ** crystallized in the monoclinic space group C2/c (Figure 1 and Figure S1, Table S1). The asymmetric unit is composed by one half of the [Dy₂(tta)₆(**H₂SQ**)] dinuclear specie. Each of the two terminal coordination sites are occupied by one Ln(tta)₃ unit. The coordination takes place through the C-O[−] group while the C-OH group remains free. Such mono-chelating coordination mode was already observed in the formation of the 1D compound {[Dy(hfac)₃(**H₂SQ**)]·2C₆H₁₄]_n} [35]. The confirmation of the bis mono-protonated form of the triad is given by the specific C-O7 (1.316 Å) and C-O8 (1.347 Å) distances as well as the torsion angle of 30.3(2)° between the 6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol and *p*-phenylene moieties that have previously been observed for the free ligand [33]. The non-planarity of the triad is an indication of a possible charge-separated structure (Scheme 1) instead of a bis radical semiquinone structure because it is possible only if the C39-C40 bond has a single character as observed (1.484 Å) in the experimental X-ray structure of **Dy-H₂SQ** compound. The X-ray structure further confirmed the charge-separated structure. Indeed, the 1,3-dithiole rings are close to being aromatic since the S1-C39 (1.691(9) Å) and S2-C39 (1.667(8) Å) are similar with those for tetrathiafulvanene (TTF) dications (1.670–1.690 Å). In comparison, such chemical bonds are longer in neutral TTF (1.730–1.760 Å) [41–43]. The typical

o-quinone bond lengths are different compared to those in the terminal six-membered rings in bridging ligand in **Dy-H₂SQ**. Thus, each Dy^{III} ion is surrounded by seven oxygen atoms coming from the three tta⁻ anions and the monochelating **H₂SQ** ligand, which is a quite unusual coordination polyhedron for trivalent lanthanide. The increase in steric hindrance replacing the hfac⁻ anions with tta⁻ ones led to an unusual decrease in the coordination number from 8 to 7.

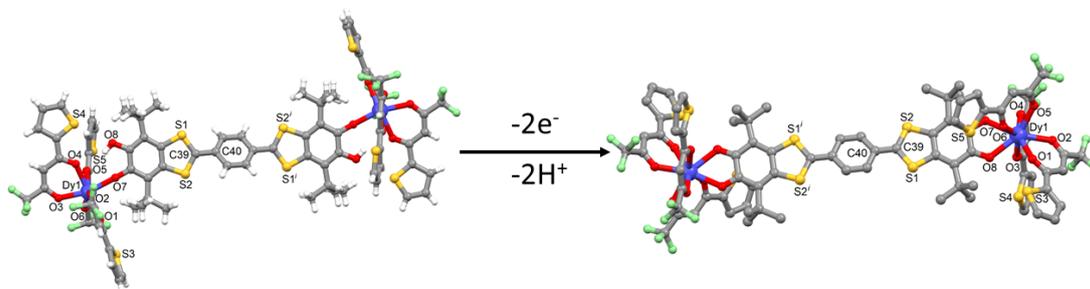


Figure 1. Molecular structures of **Dy-H₂SQ** (on the left) and its oxidized form **Dy-Q** (on the right). Hydrogen atoms and molecules of crystallization are omitted for clarity.

The average Dy-O bond length is 2.295 Å but there is a significant difference between the Dy-O_{tta} (2.309 Å) and Dy-O₇ (2.208 Å) distances.

The crystal packing reveals the formation of an organic sub-network of **H₂SQ** triads along the *c* axis (Figure 2). The stabilization of such a sub-network is possible thanks to π - π interactions between the 1,3-benzodithiol and S2...S4 contacts (3.788 Å) between the 1,3-benzodithiol and tta⁻ anions (Figure 2). The Dy-Dy intramolecular distance is 22.233 Å while the shortest Dy-Dy intermolecular distance is 10.217 Å.

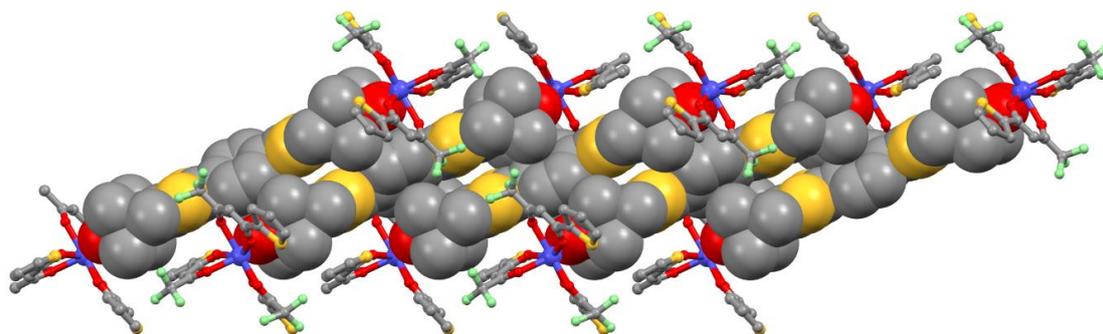


Figure 2. Crystal packing of **Dy-H₂SQ** along the *c* axis. “Spacefill” and “ball and sticks” representations are used for **H₂SQ** ligands and Dy(tta)₃ units, respectively.

[Dy₂(tta)₆(Q)]·2CH₂Cl₂ (**Dy-Q**). **Dy-Q** crystallized in the monoclinic space group P2₁/c (Figure 1 and Figure S2, Table S1). The asymmetric unit is composed by one half of the [Dy₂(tta)₆(Q)] dinuclear species and one dichloromethane molecule of crystallization. The two quinone coordination sites are occupied by a Ln(tta)₃ unit with a bischelating mode. The oxidation of the triad in **Q** is confirmed by the double character of the C=O₇ (1.246 Å) and C=O₈ (1.243 Å) chemical bonds, which are shorter than the ones in the **H₂SQ** triad. It is also worth noting the decreasing of the torsion angle (9.4(1)°) between the central six-membered ring and bicyclic planes because of the increasing of the aromaticity character of the ligand after oxidation. It was established previously that such an oxidized form cannot be isolated in solid-state due to its instability [33]. Thus, one could conclude that the coordination of both electron withdrawing Dy(tta)₃ units led to an energy stabilization of the **Q** triad. The two Dy^{III} ions are surrounded by eight oxygen atoms coming from the three tta⁻ anions and the bischelating **Q** ligand. The average Dy-O_{tta} and Dy-O_Q are, respectively, equal to 2.327 Å and 2.413 Å, making the average Dy-O bond length (2.349 Å) longer than for **Dy-H₂SQ**. Such observations can be explained

by two reasons: (i) the difference of electronic effect between H_2SQ vs. Q i.e., the charge carried by the coordination sites of H_2SQ is more negative than those for Q and (ii) the seven-coordination in $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ vs. eight-coordination in Dy-Q . Once more, the replacement of hfac^- with tta^- anions decreased the coordination number from 9 to 8.

Consequently, the oxidation of the triad led to drastic changes in the coordination number and symmetry of the lanthanide surroundings and one could anticipate different magnetic behaviors between the two $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ and Dy-Q dinuclear complexes.

The crystal packing of Dy-Q is depicted in Figure 3. It highlighted isolated Q triads and stacking of the dinuclear complexes through π - π interactions and $\text{S2}\cdots\text{S3}$ (3.991 Å) between the extended TTF and two tta^- anions. Similar organization of the molecules was found in the crystal packing when the 4,4',7,7'-tetra-tert-butyl-2,2'-bi-1,3-benzo-dithiole-5,5',6,6'-tetrone triad was used instead of Q [34]. The Dy-Dy intramolecular distance is 21.729 Å while the shortest Dy-Dy intermolecular distance is 10.099 Å.

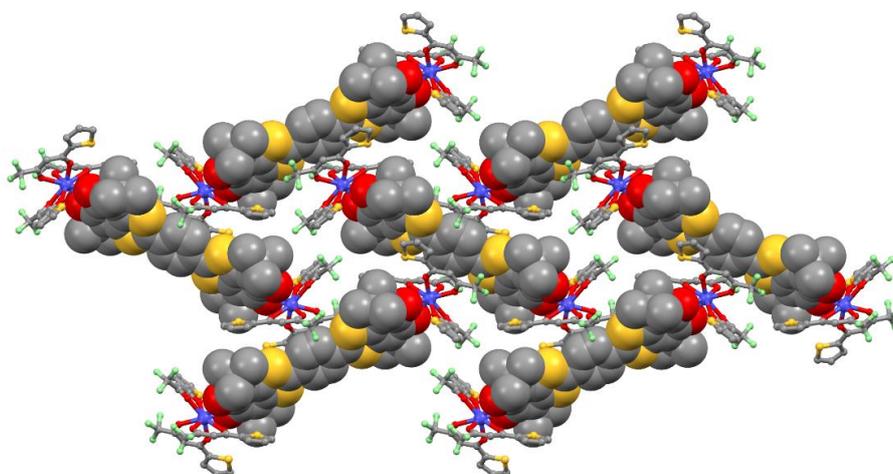


Figure 3. Crystal packing of Dy-Q . “Spacefill” and “ball and sticks” representations are used for Q ligands and $\text{Dy}(\text{tta})_3$ units, respectively.

2.2. Magnetic Properties

2.2.1. Static Magnetic Measurements

The dc magnetic properties of $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ and Dy-Q were studied measuring the temperature dependence of the magnetic susceptibility. The $\chi_M T(T)$ curves are depicted in Figure 4.

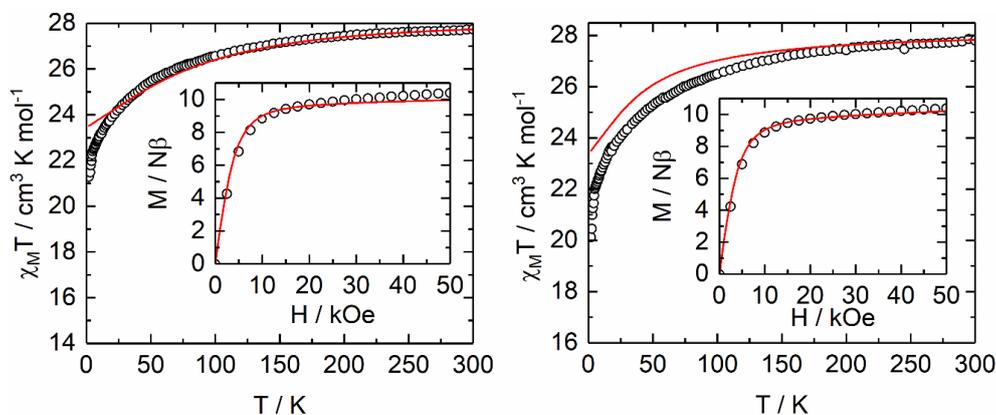


Figure 4. (left) Temperature dependence of $\chi_M T$ for $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ and (right) Dy-Q . Inset, the field variations of the magnetization at 2 K for $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ (left) and Dy-Q (right). The ab initio simulated curves are represented in red.

The $27.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $27.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ room temperature values for **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q** compounds are close to the expected value considering two isolated Dy^{III} ions (⁶H_{15/2} ground state multiplet) ($28.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) [44]. MT products decrease monotonically down to $20.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ for **Dy-H₂SQ** and $20.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ for **Dy-Q** when decreasing the temperature. Such behavior is attributed to the thermal depopulation of the M_J states. The expected saturated value of $20 \mu\text{B}$ for the field dependence of the magnetization measured at 2.0 K for both dinuclear compounds are not reached since at 50 kOe, **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q** exhibited respective experimental values of $10.03 \mu\text{B}$ and $10.40 \mu\text{B}$, highlighting the magnetic anisotropy of the systems [44].

2.2.2. Dynamic Magnetic Measurements

The dynamic magnetic properties were studied, measuring the molar ac magnetic susceptibility (χ_M) for both compounds **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q**. An out-of-phase signal (χ_M'') was detected at high frequency in zero magnetic field but the maxima are localized out of the frequency range 1–1000 Hz for both **Dy-Q** and **Dy-H₂SQ** (Figure 5a, Figures S3 and S4).

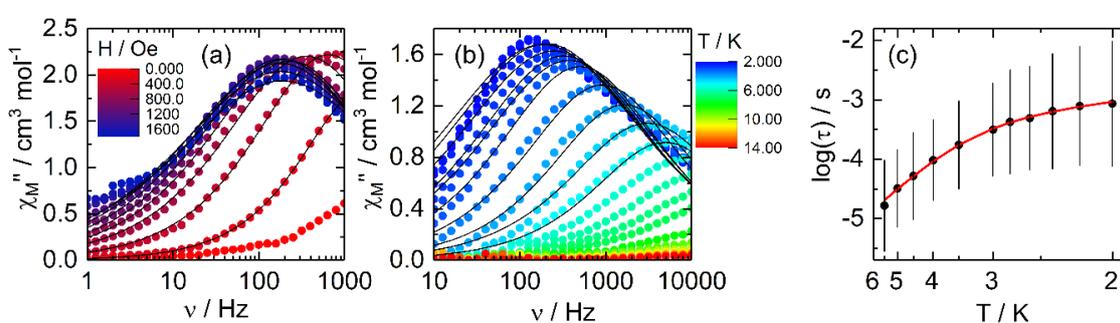


Figure 5. (a) Frequency dependence of χ_M'' between 0 and 1800 Oe for **Dy-Q** at 2 K with the best fitted curves, (b) Frequency dependence of χ_M'' between 2 and 15 K for **Dy-Q** at 1200 Oe with the best fitted curves and (c) temperature variation of the relaxation time for **Dy-Q** in the temperature range of 2–5.5 K with the best fitted curve with the modified Arrhenius law (red line). Error lines are calculated using the log-normal distribution model at the 1σ level [45].

The most common reason for the fast magnetic relaxation is the existence of quantum tunneling of the magnetization (QTM). The application of a magnetic dc field is a well-known method to cancel the QTM. The magnetic susceptibility was then measured under various applied magnetic fields (Figure 5a, Figures S3 and S4). For both compounds, the application of a small magnetic field led to a shift of the out-of-phase component of the magnetic susceptibility within the experimental windows and the magnetic field value of 1200 Oe was chosen as a good compromise between relaxation time and intensity for **Dy-H₂SQ** (Figure S4) and the optimal magnetic field for **Dy-Q** (Figure 5a) as highlighted by the field dependence of the $\log(\tau)$ (Figures S5 and S6). Under such an applied field, **Dy-H₂SQ** highlighted a frequency dependence of the out-of-phase signal of the susceptibility (Figures S7 and S8). Unfortunately the χ_M'' signal is very broad, ranging from 100 to 10,000 Hz between 2 and 15 K, and extraction of the relaxation times for this compound using the extended Debye model failed. Under the same applied field of 1200 Oe, **Dy-Q** highlighted a frequency dependence of the magnetic susceptibility (Figure 5b and Figure S7), which can be analyzed in the framework of the extended Debye model [46,47]. The extended Debye model was applied to fit simultaneously the experimental variations of χ_M' and χ_M'' with the frequency ν of the oscillating field ($\omega = 2\pi\nu$) (Figure S9). The temperature dependence of the relaxation time is extracted and depicted in Figure 5c (Table S2). A large fraction of the sample shows slow relaxation of the magnetization as depicted by the

normalized Argand (Figure S10). The relaxation time of the magnetization (τ) follows two thermally dependent processes of relaxation:

$$\tau^{-1} = \underbrace{CT^n}_{\text{Raman}} + \underbrace{\tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{KT}\right)}_{\text{Orbach}}$$

The best fit was obtained with $\tau_0 = 1.9(7) \times 10^{-7}$ s and $\Delta = 18.4(2)$ cm⁻¹, and $C = 289(93)$ s⁻¹K⁻ⁿ and $n = 1.88(39)$ (Figure 5c). The expected n value for Kramers ions should be 9 [48] but the presence of both acoustic and optical phonons could lead to lower values between 2 and 7 [49–51] or even lower for the crystalline phase of Dy^{III} coordination complexes [7–10,52].

As expected from the drastic structural changes for the Dy^{III} coordination spheres after oxidation of the bridging ligand, the dynamic magnetic behaviors are also strongly affected. In fact the out-of-phase signal became narrower and the maximum of the χ_M'' at 2 K was shifted from 1000 Hz to 125 Hz after oxidation. In other words, the oxidation of the bridging triad led to an enhancement of the SMM performances. It is worth noting that a reverse trend was observed for the parent compounds based on the Dy(hfac)₃ units [36]. For the latter analogues, the strong degradation of the magnetic performances after oxidation of the bridging triad was imputed to both change of coordination number from 8 to 9 and the strong variation of intermolecular dipolar magnetic interaction because of the presence of hydrogen bond in the oxidized compound leading to a shortening of the intermolecular Dy–Dy distance from 9.962 Å to 6.071 Å. For **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q**, the role of the intermolecular dipolar interactions cannot be put aside but their change of intensity are expected to be much weaker than for their Dy(hfac)₃ based-parents since the intermolecular Dy–Dy distances remain very long (10.217 Å and 10.099 Å). In terms of magnetic performances, the following trend was observed at 2 K under an applied field of 1200 Oe: **Dy-H₂SQ** (1000 Hz) < **Dy-Q** (125 Hz) < [Dy₂(hfac)₆(H₂O)₂(Q)] (25 Hz) < [Dy₂(hfac)₆(H₂SQ)]·CH₂Cl₂ (0.04 Hz). One could conclude that the Dy(hfac)₃ analogues displayed better dynamic magnetic properties than the compounds involving the Dy(tta)₃ units and the magnetic modulation is more efficient for [Dy₂(hfac)₆(H₂SQ)]·CH₂Cl₂ and [Dy₂(hfac)₆(H₂O)₂(Q)] than for **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q**.

2.2.3. Ab Initio Calculations

State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field approach with restricted-active-space-state-interaction method (SA-CASSCF/RASSI-SO) calculations were carried out for the two dinuclear complexes **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q** to rationalize the observed magnetic properties. Since the two dinuclear complexes are centrosymmetric, only half of the complex, i.e., one metal center, was taken into account. The experimental $\chi_M T$ vs. T and M vs. H curves (Figure 4) are fairly well reproduced by the ab initio calculations. The inconsistency between experimental $\chi_M T$ product and calculations at low temperature could be due to the presence of antiferromagnetic dipolar interaction, which has not been taken into account in the calculations. The Dy ion in **Dy-H₂SQ** presents a strongly mixed ground state (34% $M_J = |\pm 13/2\rangle$, 25% $M_J = |\pm 15/2\rangle$, 15% $M_J = |\pm 11/2\rangle$ and 10% $M_J = |\pm 7/2\rangle$, Table S3) defined by a g-tensor with a main component $g_Z = 15.08$ and exhibiting non-negligible transversal components with $g_X = 0.11$, $g_Y = 1.10$ confirming the low anisotropy character of the ground state (for a pure $M_J = |\pm 15/2\rangle$ ground state, the fully axial, Ising-type, g-tensor expected possess $g_X = g_Y = 0.0$ and $g_Z = 20.0$) and the presence of efficient QTM at zero-applied magnetic field. After oxidation of the H₂SQ triad in the Q one, the change of the seven-coordination sphere into the eight-coordination sphere around the Dy^{III} center induced drastic changes in the electronic properties since an almost Ising ground state was now calculated for the Dy in **Dy-Q** (90% $M_J = |\pm 15/2\rangle$, Table S4). The transversal components of the magnetic anisotropy tensor are still present ($g_X = 0.05$, $g_Y = 0.11$), justifying the existence of QTM, but they are much weaker than those for **Dy-H₂SQ**. At this point,

the difference of relaxation time below 4 K can be explained by the difference of magnetic anisotropy generated by the seven and eight coordination sphere.

The main component of the ground state g -tensor of the Dy^{III} centers for each complex is represented in Figure 6. For both systems, the main magnetic component appears perpendicular to the plane containing the reduced protonated form of the coordinating moiety (for $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$, left part of the Figure 6) and the quinone moiety (for Dy-Q , right part of the Figure 6) i.e., the most charged direction as expected for an oblate ion [4].

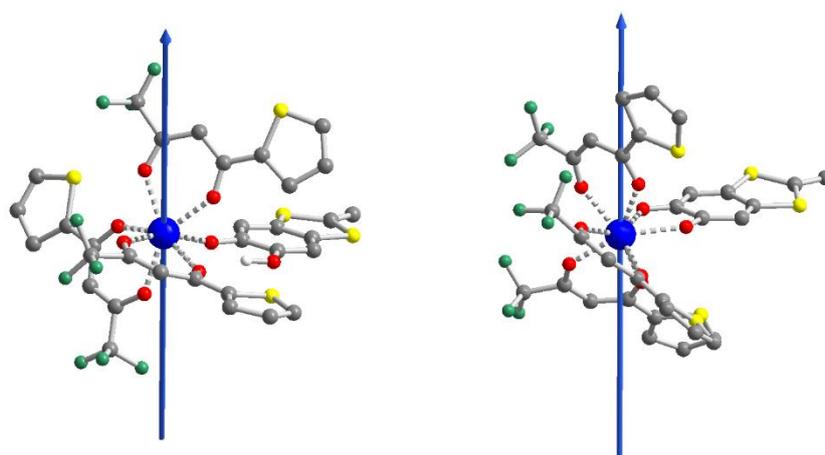


Figure 6. Orientations of the ground state g -tensor main component (g_z) characterizing the magnetic anisotropy calculated on each Dy^{III} center (blue vectors) for the molecular structures of $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ (left) and Dy-Q (right).

The transversal magnetic moments between the M_J levels for the Kramers ions of each complex have been computed in order to give more insights into the relaxation mechanisms (Figure 7). A major difference between the two compounds is the large quantum-tunneling elements ($0.20 \mu\text{B}$ and $0.26 \mu\text{B}$ for the ground and first excited states, respectively) for $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ while Dy-Q displays much weaker QTM values. These differences, which are directly related with the transversal components of the anisotropy tensors, are in the trend of the experimental results with a faster relaxation of the magnetization for $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ than for Dy-Q . The difference between the calculated energy barrier ($\Delta = 80 \text{ cm}^{-1}$) and the experimental barrier ($\Delta = 18.4 \text{ cm}^{-1}$) can be explained by operating an under-barrier relaxation mechanism such as the Raman process [53–56].

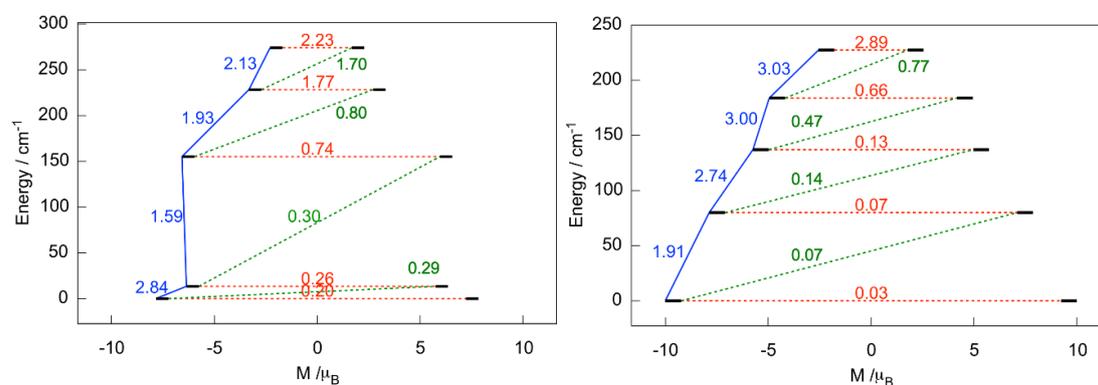


Figure 7. Computed magnetization blocking barrier in complexes $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ (left) and Dy-Q (right). Numbers provided on each arrow are the mean absolute values for the corresponding matrix elements of the magnetic transition dipole moment.

3. Materials and Methods

3.1. Synthesis General Procedures and Materials

The precursor $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{tta}^- = 2\text{-thenoyltrifluoroacetate anion}$) [57] and the 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylidene-5-olate ligand [33] (H_2SQ) were synthesized following previously reported methods. All other reagents were commercially available and used without further purification.

3.2. Synthesis of complexes $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{H}_2\text{SQ})]$ (DySQ) ($\text{Dy-H}_2\text{SQ}$) and $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{Q})] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Dy-Q)

$[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{H}_2\text{SQ})]$ ($\text{Dy-H}_2\text{SQ}$). 68.8 mg of $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.08 mmol) were dissolved in 10 mL of CH_2Cl_2 and then added to a purple solution of 10 mL of CH_2Cl_2 containing 26.4 mg of H_2SQ (0.04 mmol). The solution of H_2SQ changed color from purple to blue, adding the Dy^{III} salt. After 15 min of stirring, 20 mL of *n*-hexane were layered at room temperature. Slow diffusion in the dark leads to deep blue single crystals of DyH_2SQ , which are suitable for X-ray diffraction experiments. Yield (determined from isolated single crystals) 56.6 mg (61%). Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{Dy}_2\text{F}_{18}\text{O}_{16}\text{S}_{10}$: C 43.47, H 2.85; found: C 43.09, H 2.93.

$[\text{Dy}_2(\text{tta})_6(\text{Q})] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Dy-Q). 13.2 mg of H_2SQ (0.02 mmol) were dissolved in 20 mL of CH_2Cl_2 and then stirred in the presence of 1.5 g of MnO_2 . The starting purple solution turned green (oxidation of H_2SQ into Q) and after 45 min of stirring it was filtered directly in a CH_2Cl_2 solution (5 mL) of $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (34.4 mg, 0.04 mmol). The green solution turned to a dark pink color. Slow diffusion of *n*-hexane into the resulting dark pink solution led to the formation of single crystals of Dy-Q , which are suitable for X-ray diffraction experiments. Yield (determined from isolated single crystals) 19.4 mg (39%). Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{86}\text{H}_{68}\text{Dy}_2\text{F}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_{16}$: C 41.50, H 2.73; found: C 42.07, H 2.79.

3.3. Crystallography

Single crystals of $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ and Dy-Q were mounted on a APEXIII D8 VENTURE Bruker-AXS diffractometer for data collection (MoK α radiation source, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), from the Diffractometric center (CDIFX), University of Rennes 1, France (Table S1). Structures were solved with a direct method using the SHELXT program [58] and refined with a full matrix least-squares method on F^2 using the SHELXL-14/7 program [59]. The SQUEEZE procedure of PLATON [60] was performed for $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ because it contains large solvent accessible voids in which residual peaks of diffraction were observed. The CCDC number is 1898867 and 1898866 for compounds $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ and Dy-Q , respectively.

3.4. Physical Measurements

The elemental analyses of the compounds were performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes. The static susceptibility measurements were performed on solid polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer. Magnetic field values of 0.2 kOe, 2 kOe and 10 kOe were, respectively, applied for the temperature range of 2–20 K, 20–80 K and 80–300 K. These measurements were realized from immobilized selected and crunched single crystals and they were all corrected for the diamagnetic contribution, as calculated with Pascal's constants. The ac magnetic susceptibility measurements were performed on both a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer (1–1000 Hz frequency range) and a Quantum Design PPMS (10–10,000 Hz frequency range) system equipped with an ac/dc probe.

3.5. Computational Details

The atomic positions were extracted from the X-ray diffraction crystal structures of the $\text{Dy-H}_2\text{SQ}$ and Dy-Q compounds. The two Dy^{III} magnetic centers were equally treated since the dinuclear complexes are centrosymmetric.

The State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field approach with the restricted-active-space-state-interaction method (SA-CASSCF/RASSI-SO), as implemented in the MOLCAS quantum-chemistry package (version 8.0), was used to perform all ab-initio calculations [61]. The relativistic effects were treated in two steps on the basis of the Douglas–Kroll Hamiltonian. The CASSCF wavefunctions and energies were determined from the inclusion of the scalar terms in the basis-set generation [62]. Spin–orbit coupling was then added within the RASSI-SO method, which mixes the calculated CASSCF wavefunctions [63,64]. The resulting spin–orbit wavefunctions and energies were used to compute the magnetic properties and g-tensors of the ground state multiplet following the pseudospin $S = 1/2$ formalism, as implemented in the SINGLE-ANISO routine [55,65]. In order to save disk space and to accelerate the calculations, Cholesky decomposition of the bielectronic integrals was employed [66].

The active space considered in the calculations consisted of the nine 4f electrons of the Dy(III) ion, spanning the seven 4f orbitals; that is, CAS(9,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for all of the sextets (21 roots), all of the quadruplets (224 roots) and 300 out of the 490 doublets of the Dy^{III} ion. Twenty-one sextets, 128 quadruplets and 107 doublets were mixed through spin–orbit coupling in RASSI-SO. All atoms were described with ANO-RCC basis sets with the following contractions [8s7p4d3f2g1h] for Dy; [7s6p4d2f] for Y; [4s3p2d] for the O and N atoms; [3s2p1d] for C of the first coordination sphere and [3s2p] for the other C atoms; [2s1p] for F; [4s3p1d] for S atoms and [2s] for the H atoms [67,68].

4. Conclusions

In this article, the 2,2'-benzene-1,4-diylbis(6-hydroxy-4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiol-2-ylidene-5-olate triad (**H₂SQ**) allowed the bridging of two Dy(tta)₃ units leading to the formation of the dinuclear complex of formula [Dy₂(tta)₆(**H₂SQ**)] (**Dy-H₂SQ**). After the chemical oxidation of the **H₂SQ** triad, the resulting 2,2'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidenebis(4,7-di-tert-butyl-1,3-benzodithiole-5,6-dione **Q** triad allowed the formation of the new dinuclear [Dy₂(tta)₆(**Q**)]·2CH₂Cl₂ complex (**Dy-Q**). The oxidation of the triad induced changes of the coordination number from seven to eight and thus the coordination polyhedron symmetry is modified. Both compounds behave as field-induced SMM with a slowing down of the magnetic relaxation after oxidation. Wavefunction calculations showed that the change from coordination number seven to eight induced an increase in the Ising character of the magnetic anisotropy.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2312-7481/6/3/34/s1>, Figure S1. ORTEP view of **Dy-H₂SQ**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity; Figure S2. ORTEP view of **Dy-Q**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms and solvent molecules of crystallization are omitted for clarity; Figure S3. (left) Frequency dependence of χ_M' between 0 and 3000 Oe for **Dy-H₂SQ** at 2 K, (b) Frequency dependence of χ_M' between 0 and 1600 Oe for **Dy-Q** at 2 K; Figure S4. Frequency dependence of χ_M'' between 0 and 3000 Oe for **Dy-H₂SQ** at 2K; Figure S5. Representation of the field-dependence of the relaxation time of the magnetization for **Dy-H₂SQ** at 2 K.; Figure S6. Representation of the field-dependence of the relaxation time of the magnetization for **Dy-Q** at 2 K.; Figure S7. Frequency dependence of χ_M' between 2 and 15 K at 1200 Oe for **Dy-H₂SQ** (left) and **Dy-Q** (right); Figure S8. Frequency dependence of χ_M'' between 2 and 15 K for **Dy-H₂SQ** at 1200 Oe; Figure S9. Frequency dependence of the in-phase (χ_M') and out-of-phase (χ_M'') components of the ac susceptibility measured on powder at 4 K and 1200 Oe with the best fitted curves (red lines) for **Dy-Q**; Figure S10. Normalized Argand plot for **Dy-Q** between 2 and 5 K; Figure S8. Frequency dependence of the in-phase (χ_M') and out-of-phase (χ_M'') components of the ac susceptibility measured on powder at 4 K and 1200 Oe with the best fitted curves (red lines) for **Dy-Q**. Table S1: X-ray crystallographic data of **Dy-H₂SQ** and **Dy-Q**; Table S2: Best fitted parameters (χ_T , χ_S , τ and α) with the extended Debye model **Dy-Q** at 1200 Oe in the temperature range 2–5.5 K; Table S3: Computed energies, g-tensor and wavefunction composition of the ground state doublets in the effective spin $\frac{1}{2}$ model for **Dy-H₂SQ**; Table S4: Computed energies, g-tensor and wavefunction composition of the ground state doublets in the effective spin $\frac{1}{2}$ model for **Dy-Q**.

Author Contributions: V.C. and V.K. performed the organic syntheses; S.T. and C.A.M. and F.P. performed the coordination chemistry and crystallizations, V.D. realized the single crystal X-ray diffraction experiments and refined the X-ray structures; O.C. and J.F.G. performed and analyzed the magnetic measurements, V.M. and B.L.G. performed the ab initio calculations. L.O. and L.K. discussed the idea and the results and commented on the manuscript. F.P., V.K., O.C. and B.L.G. conceived and designed the experiments and contributed to the writing of the article. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by CNRS, Université de Rennes 1, France-Russia MULTISWITCH PRC Grant (N°227606), Russian Federal Program (RFMEFI62120X0040) and the European Commission through the ERC-CoG 725184 MULTIPROSM (project n. 725184).

Acknowledgments: B.L.G. and V.M. thank the French GENCI/IDRIS-CINES center for high-performance computing resources. V.K. and V.C. thank the “Analytical Center IOMC RAS”. S.T. and L.K. thank the Algerian PNE program for the financial support during the stay in the French ISCR laboratory.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

SMM	Single Molecule Magnet
QTM	Quantum Tunneling of the Magnetization
CH ₂ Cl ₂	dichloromethane
tta-	2-thenoyltrifluoroacetate
TTF	tetrathiafulvalene
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
RASSI-SO	Restricted Active Space State Interaction—Spin—Orbit

References

1. Woodruff, D.N.; Winpenny, R.E.P.; Layfield, R.A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Sessoli, R.; Powell, A.K. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341. [[CrossRef](#)]
3. Pointillart, F.; Cador, O.; Le Guennic, B.; Ouahab, L. Uncommon Lanthanide ions in purely 4f Single Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150–175. [[CrossRef](#)]
4. Rinehart, J.D.; Long, J.R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085. [[CrossRef](#)]
5. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695. [[CrossRef](#)]
6. Carlin, R.L. *Magnetochemistry*; Springer: Berlin, Germany, 1986.
7. Guo, F.-S.; Day, B.-M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R.A. A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 11445–11449. [[CrossRef](#)]
8. Goodwin, C.A.P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N.F.; Mills, D.P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* **2017**, *548*, 439–442. [[CrossRef](#)]
9. McClain, K.R.; Gould, C.A.; Chakarawet, K.; Teat, S.J.; Groshens, T.J.; Long, J.R.; Harvey, B.G. High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of Dysprosium(III) metallocenium single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8492–8503. [[CrossRef](#)]
10. Guo, F.-S.; Day, B.-M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R.A. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a Dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* **2018**, *362*, 1400–1403. [[CrossRef](#)]
11. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A.M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; et al. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194–197. [[CrossRef](#)]
12. Affronte, M. Molecular nanomagnets for information technologies. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737. [[CrossRef](#)]
13. Sato, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 644–656. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Wu, D.-Q.; Shao, D.; Wei, X.-Q.; Shen, F.-X.; Shi, L.; Kempe, D.; Zhang, Y.-Z.; Dunbar, K.R.; Wang, X.-Y. Reversible On-Off Switching of a Single-Molecule Magnet via a Crystal-to-Crystal Chemical Transformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11714–11717. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

15. Shao, D.; Shi, L.; Yin, L.; Wang, B.-L.; Wang, Z.-X.; Zhang, Y.-Q.; Wang, X.-Y. Reversible on-off switching of both spin crossover and single-molecule magnet behaviours via a crystal-to-crystal transformation. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7986–7991. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Zhang, X.; Vieru, V.; Feng, X.; Liu, J.-L.; Zhang, Z.; Na, B.; Shi, W.; Wang, B.-W.; Powell, A.K.; Chibotaru, L.F.; et al. Influence of Guest Exchange on the Magnetization Dynamics of Dilanthanide Single-Molecule-Magnet Nodes within a Metal-Organic Framework. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 9861–9865. [[CrossRef](#)]
17. Zhou, Q.; Yang, F.; Xin, B.; Zeng, G.; Zhou, X.; Liu, K.; Ma, D.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S. Reversible switching of slow magnetic relaxation in a classic lanthanide metal-organic framework system. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8244–8246. [[CrossRef](#)]
18. Suzuki, K.; Sato, R.; Mizuno, N. Reversible switching of single-molecule magnet behaviors by transformation of dinuclear Dysprosium cores in polyoxometalates. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 596–600. [[CrossRef](#)]
19. Vallejo, J.; Pardo, E.; Viciano-Chumillas, M.; Castro, I.; Amoros, P.; Déniz, M.; Ruiz-Pérez, C.; Yuste-Vivas, C.; Krzystek, J.; Julve, M.; et al. Reversible solvatomagnetic switching in a single-ion magnet from an entatic state. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3694–3702. [[CrossRef](#)]
20. Pinkowicz, D.; Ren, M.; Zheng, L.-M.; Sato, S.; Hasegawa, M.; Morimoto, M.; Irie, M.; Breedlove, B.K.; Cosquer, G.; Katoh, K.; et al. Control of the Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide-Diarylethene Photochromic Assemblies by Irradiation with Light. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12502–12513. [[CrossRef](#)]
21. Fetoh, A.; Cosquer, G.; Morimoto, M.; Irie, M.; El-Gammal, O.; El-Reash, G.A.; Breedlove, B.K.; Yamashita, M. Photo-activation of Single Molecule Behavior in a Manganese-based Complex. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23785. [[CrossRef](#)]
22. Jiang, W.; Jiao, C.; Meng, Y.; Zhao, L.; Liu, Q.; Liu, T. Switching single chain magnet behavior via photoinduced bidirectional metal-to-metal charge transfer. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 617–622. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Cosquer, G.; Kamila, M.; Li, Z.-Y.; Breedlove, B.K.; Yamashita, M. Photo-Modulation of Single-Molecule Magnetic Dynamics of a Dysprosium Dinuclear Complex via a Diarylethene Bridge. *Inorganics* **2018**, *6*, 9. [[CrossRef](#)]
24. Fetoh, A.; Cosquer, G.; Morimoto, M.; Irie, M.; El-Gammal, O.; El-Reash, G.M.A.; Breedlove, B.K.; Yamashita, M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Two Coordination Assemblies of Mn(III) Single Molecule Magnets Bridged via Photochromic Diarylethene Ligands. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2307–2314. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Gonidec, M.; Davies, E.S.; McMaster, J.; Amabilino, D.B.; Veciana, J. Probing the Magnetic Properties of Three Interconvertible Redox States of a Single-Molecule Magnet with Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1756–1757. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Norel, L.; Feng, M.; Bernot, K.; Roisnel, T.; Guizouarn, T.; Costuas, K.; Rigaut, S. Redox Modulation of Magnetic Slow Relaxation in a 4f-Based Single-Molecule Magnet with a 4d Carbon-Rich Ligand. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2361–2363. [[CrossRef](#)]
27. Dickie, C.M.; Laughlin, A.L.; Wofford, J.D.; Bhuvanesh, N.S.; Nippe, M. Transition metal redox switches for reversible “on/off” and “slow/fast” single-molecule magnet behavior in Dysprosium and erbium bis-diamidoferrrocene complexes. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8039–8049. [[CrossRef](#)]
28. Liu, J.-L.; Chen, Y.-C.; Zheng, Y.-Z.; Lin, W.-Q.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L.F.; Tong, M.-L. Switching the anisotropy barrier of a single-ion magnet by symmetry change from quasi-D_{5h} to quasi-O_h. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310–3316. [[CrossRef](#)]
29. Da Cunha, T.T.; Jung, J.; Boulon, M.E.; Campo, G.; Pointillart, F.; Pereira, C.L.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Bernot, K.; Pineider, F.; et al. Magnetic Poles Determinations and Robustness of Memory Effect upon Solubilization in a Dy^{III}-Based Single Ion Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332–16335. [[CrossRef](#)]
30. Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. Slow magnetic relaxation in radical cation tetrathiafulvalene-based lanthanide(III) dinuclear complexes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11632–11634. [[CrossRef](#)]
31. Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. Lanthanide Ion and Tetrathiafulvalene-Based Ligand as a “magic” Couple toward Luminescence, Single Molecule Magnets, and Magnetostructural Correlations. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2834–2842. [[CrossRef](#)]
32. Kuropatov, V.; Klementieva, S.; Fukin, G.; Mitin, A.; Ketlov, S.; Budnikova, Y.; Cherkasov, V.; Abakumov, G. Novel method for the synthesis of functionalized tetrathiafulvalenes, an acceptor–donor–acceptor molecule comprising of two o-quinone moieties linked by a TTF bridge. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7605–7611. [[CrossRef](#)]

33. Chalkov, N.O.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A.; Romanenko, G.V.; Ketkov, S.Y.; Smolyaninov, I.V.; Starikov, A.G.; Kuropatov, V.A. Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad—A Redox-Amphoteric Ligand. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4571–4576. [[CrossRef](#)]
34. Pointillart, F.; Klementieva, S.; Kuropatov, V.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Cherkasov, V.; Ouahab, L. A single molecule magnet behavior in a D_{3h} symmetry Dy^{III} complex involving a quinone-tetrathiafulvalene-quinone bridge. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 714–716. [[CrossRef](#)]
35. Flores Gonzalez, J.; Cador, O.; Ouahab, L.; Norkov, S.; Kuropatov, V.; Pointillart, F. Field-Induced Dysprosium Single-Molecule Magnet Involving a Fused o-Semiquinone-Extended-Tetrathiafulvalene-o-Semiquinone Bridging Triad. *Inorganics* **2018**, *6*, 45. [[CrossRef](#)]
36. Pointillart, F.; Flores Gonzalez, J.; Montigaud, V.; Tesi, L.; Cherkasov, V.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Ouahab, L.; Sessoli, R.; Kuropatov, V. Redox- and Solvato-Magnetic Switching in a Tetrathiafulvalene-Based Triad Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2322–2334. [[CrossRef](#)]
37. Lefevre, B.; Flores Gonzalez, J.; Gendron, F.; Dorcet, V.; Riobé, F.; Cherkasov, V.; Maury, O.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Kuropatov, V.; et al. Redox-Modulations of Photophysical and Single-Molecule Magnet Properties in Ytterbium Complexes Involving Extended-TTF Triads. *Molecules* **2020**, *25*, 492. [[CrossRef](#)]
38. Pointillart, F.; Jung, J.; Berraud-Pache, R.; Le Guennic, B.; Dorcet, V.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Guyot, Y.; Decurtins, S.; et al. Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in Lanthanide Complexes Involving a Tetrathiafulvalene-Fused Dipyrrophenazine Ligand. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5384–5397. [[CrossRef](#)]
39. Fernandez-Garcia, G.; Flores Gonzalez, J.; Ou-Yang, J.-K.; Saleh, N.; Pointillart, F.; Cador, O.; Guizouarn, T.; Totti, F.; Ouahab, L.; Crassous, J.; et al. Slow Magnetic Relaxation in Chiral Helicene-Based Coordination Complex of Dysprosium. *Magnetochemistry* **2017**, *3*, 2. [[CrossRef](#)]
40. Galangau, O.; Flores Gonzalez, J.; Montigaud, V.; Dorcet, V.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Pointillart, F. Dysprosium Single-Molecule Magnets Involving 1,10-Phenantroline-5,6-dione Ligand. *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 19. [[CrossRef](#)]
41. Jones, A.E.; Christensen, C.A.; Perepichka, D.F.; Batsanov, A.S.; Beeby, A.; Low, P.J.; Bryce, M.R.; Parker, A.W. Photochemistry of the π -Extended 9,10-Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene System: Generation and Characterisation of the Radical Cation, Dication, and Derived Products. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 973–978. [[CrossRef](#)]
42. Cooper, W.F.; Edmonds, J.W.; Wudl, F.; Coppens, P. The 2-2'-bi-1,3-dithiole. *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 23–26.
43. Ellern, A.; Bernstein, J.; Becker, J.Y.; Zamir, S.; Shahal, L.; Cohen, S. A New Polymorphic Modification of tetrathiafulvalene. Crystal Structure, Lattice Energy and Intermolecular Interactions. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1378–1385. [[CrossRef](#)]
44. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.
45. Reta, D.; Chilton, N.F. Uncertainty estimates for magnetic relaxation times and magnetic relaxation parameters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23567–23575. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Dekker, C.; Arts, A.F.M.; Wijn, H.W.; van Duyneveldt, A.J.; Mydosh, J.A. Activated dynamics in a two-dimensional Ising spin glass: Rb₂Cu_{1-x}Co_xF₄. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 11243–11251. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Cole, K.S.; Cole, R.H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351. [[CrossRef](#)]
48. Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1970.
49. Singh, A.; Shrivastava, K.N. Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems. *Phys. Status Solidi B* **1979**, *95*, 273–277. [[CrossRef](#)]
50. Shrivastava, K.N. Theory of Spin-Lattice Relaxation. *Phys. Status Solidi B* **1983**, *177*, 437–458. [[CrossRef](#)]
51. Goodwin, C.A.P.; Reta, D.; Ortu, F.; Chilton, N.F.; Mills, D.P. Synthesis and Electronic Structures of Heavy Lanthanide Metallocenium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18714–18724. [[CrossRef](#)]
52. Evans, P.; Reta, D.; Whitehead, G.F.S.; Chilton, N.F.; Mills, D.P. Bis-Monophospholyl Dysprosium Cation Showing Magnetic Hysteresis at 48 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19935–19940. [[CrossRef](#)]
53. Pedersen, K.S.; Dreiser, J.; Weihe, H.; Sibille, R.; Johannesen, H.V.; Sorensen, M.A.; Nielsen, B.E.; Sigrist, M.; Mutka, H.; Rols, S.; et al. Design of Single-Molecule Magnets: Insufficiency of the Anisotropy Barrier as the Sole Criterion. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7600–7606. [[CrossRef](#)]

54. Zadrozny, J.M.; Atanasov, M.; Bryan, A.M.; Lin, C.-Y.; Reken, B.D.; Power, P.P.; Neese, F.; Long, J.R. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125–138. [[CrossRef](#)]
55. Chibotaru, L.F.; Ungur, L.; Soncini, A. The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 4126–4129. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Lunghi, A.; Totti, F. The role of Anisotropic Exchange in Single Molecule Magnets: A CASSCF/NEVPT2 Study of the Fe₄ SMM Building Block [Fe₂(OCH₃)₂(dbm)₄] Dimer. *Inorganics* **2016**, *4*, 28. [[CrossRef](#)]
57. Vooshin, A.I.; Shavaleev, N.M.; Kazakov, V.P. Chemiluminescence of praseodymium (III), neodymium (III) and ytterbium (III) β-diketonates in solution excited from 1,2-dioxetane decomposition and singlet-singlet energy transfer from ketone to rare-earth β-diketonates. *J. Lumin.* **2000**, *91*, 49–58. [[CrossRef](#)]
58. Sheldrick, G.L. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
60. Spek, A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13. [[CrossRef](#)]
61. Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R.K.; Chibotaru, L.F.; Delcey, M.G.; De Vico, L.; Galván, I.F.; Ferré, N.; Frutos, L.M.; Gagliardi, L.; et al. Molcas 8: New Capabilities for Multiconfigurational Quantum Chemical Calculations across the Periodic Table. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 506–541. [[CrossRef](#)]
62. Roos, B.O.; Taylor, P.R.; Siegbahn, P.E.M. A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density Matrix Formulated Super-CI Approach. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173. [[CrossRef](#)]
63. Malmqvist, P.-Å.; Roos, B.O.; Schimmelpfennig, B. The Restricted Active Space (RAS) State Interaction Approach with Spin-Orbit Coupling. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230–240. [[CrossRef](#)]
64. Malmqvist, P.-Å.; Roos, B.O. The CASSCF State Interaction Method. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189–194. [[CrossRef](#)]
65. Chibotaru, L.F.; Ungur, L. Ab Initio Calculation of Anisotropic Magnetic Properties of Complexes. I. Unique Definition of Pseudospin Hamiltonians and Their Derivation. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Aquilante, F.; Malmqvist, P.-Å.; Pedersen, T.B.; Ghosh, A.; Roos, B.O. Cholesky Decomposition-Based Multiconfiguration Second-Order Perturbation Theory (CD-CASPT2): Application to the Spin-State Energetics of Co^{III}(diiminato)(NPh). *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 694–702. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
67. Roos, B.O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.A.; Veryazov, V.; Widmark, P.O. Main Group Atoms and Dimers Studied with A New Relativistic ANO Basis Set. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851–2858. [[CrossRef](#)]
68. Roos, B.O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.; Veryazov, V.; Widmark, P.O.; Borin, A.C. New Relativistic Atomic Natural Orbital Basis Sets for Lanthanide Atoms with Applications to the Ce Diatom and LuF₃. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11431–11435. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



Spin Crossover and Field-Induced Single-Molecule Magnet Behaviour in Co(II) Complexes Based on Terpyridine with Tetrathiafulvalene Analogues

Siham Tiaouinine,^[a, b] Jessica Flores Gonzalez,^[a] Bertrand Lefevre,^[a] Thierry Guizouarn,^[a] Marie Cordier,^[a] Vincent Dorcet,^[a] Lakehmici Kaboub,^[b, c] Olivier Cador,^[a] and Fabrice Pointillart*^[a]

Two new TTF-based ligands involving terpyridine moiety ($L^1 = 4$ -(4'-Methyl-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine –4-ylmethylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(methylthio)tetrathiafulvene and $L^2 = 4$ -(4'-Methyl-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine –4-ylmethylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(propylthio)tetrathiafulvene) have been synthesized and seven related mononuclear complexes were isolated as single crystals. The 2:1 (ligand:metal) complexes of formula $[\text{Co}(L^1)_2](\text{NO}_3)_2$ (2) and $[\text{Co}(L^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (3) displayed ther-

mal spin crossover transition while the 1:1 complexes of formula $[\text{CoCl}_2(L^1)](\text{DMF})_2$ (4), $[\text{CoBr}_2(L^1)] \cdot (\text{DMF})$ (5), $[\text{CoCl}_2(L^2)] \cdot (\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{Et}_2\text{O})$ (6) and $[\text{CoBr}_2(L^2)] \cdot (\text{DMF})$ (7) displayed slow magnetic relaxation through either Raman or Raman/Direct combination processes. A relationship between the structure and the nature of the magnetic relaxation processes is proposed.

Introduction

In molecular magnetism field, both chemist and physicist communities have a great interest for magnetic bistability which can be observed under a wide range of external stimuli. Indeed such magnetic behaviour is at the origin of several potential applications such as switches, sensors and high-density data storage.^[1] Spin Crossover (SCO)^[2] and Single-Molecule Magnet (SMM)^[3] are probably the most intensively studied magnetic behaviour with molecular bistability.

On one hand, slow magnetic relaxation was observed for the first time in the 90s for a Mn_{12} cluster and it is associated to the coupling of the large uniaxial anisotropy (D) with the intrinsic spin (S) of the molecule leading to an anisotropy barrier ($U = |D|S^2$) for the reversal of the magnetization.^[4] Then attentions were focused on the synthesis of transition metal clusters with the highest possible ground state spin and a strong negative magnetic anisotropy.^[3a,5] Nevertheless, in 2003, the observation of the first magnetic bistability for a mono-

nuclear lanthanide complex opened the route for a new class of SMMs for which the memory effect is based on the magnetic properties of a single metal centre in a given crystal field.^[6] The first 3d mononuclear SMM was discovered in 2010 for a four coordinated Fe(II) complex,^[7] quickly followed by the extension of such a family of compounds including Fe(I,II,III),^[8] Co(I,II),^[9] Mn(III,IV),^[10] Ni(I,II),^[11] Cu(II)^[12] and V(III).^[13] As for lanthanide,^[14] the last discoveries in this research domain suggested that low coordination numbers should be favoured to design compounds displaying slow magnetic relaxation with the highest possible blocking temperature.^[15] The reported examples which displayed slow magnetic relaxation involve bi, tri, tetra, penta and hexa-coordinated complexes for which the SMM behaviour is observed under an applied magnetic field to cancel the quantum tunnelling of the magnetization (QTM). One of the strategy used by chemists is to associate a Co(II) centre with a tridentate antenna-like ligand such as terpyridine or 2,6-dipyrazole-1-ylpyridine derivatives and two weakly coordinated halides.^[16]

On the other hand, SCO behaviour was discovered in the 30s.^[17] It can be defined as a change between high-spin (HS) and low-spin (LS) states under the action of various external stimuli such as temperature, light or pressure.^[18] The SCO behaviour, especially the magnetic bistability, is not only influenced by the first coordination sphere of the metal or the nature of the complex but also by the crystal packing and the intermolecular interactions such as van der Waals interaction, hydrogen and halogen bonds. In fact such interaction strongly drive the cooperativity of the systems and therefore the observation of abrupt or gradual thermal hysteresis.^[19] The most popular candidate for SCO behaviour is the Fe(II) because the large variation of spin state from paramagnetic ($S=2$) to diamagnetic ($S=0$) states. Nevertheless the Co(II) can also be a good candidate for the design of complexes giving gradual and

[a] S. Tiaouinine, Dr. J. Flores Gonzalez, B. Lefevre, T. Guizouarn, M. Cordier, Dr. V. Dorcet, Prof. O. Cador, Dr. F. Pointillart
Univ Rennes, CNRS,
ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226,
35000 Rennes, France
E-mail: fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr
<https://iscr.univ-rennes1.fr/fabrice-pointillart#p-3075>

[b] S. Tiaouinine, Prof. L. Kaboub
Laboratory of Organic Materials and Heterochemistry, University of Tebessa,
Rue de Constantine, 12002 Tébessa, Algeria

[c] Prof. L. Kaboub
Laboratory of Chemistry,
Molecular Engineering and Nanostructures,
University of Ferhat Abbas-Sétif 1,
19000 Sétif, Algeria

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202100247>

incomplete thermally induced SCO.^[20] Once associated with two terpyridine derivatives, the resulting Co(II) complex can display either SCO^[21] or SMM behaviour when the Co(II) remains in its HS state at low temperature.^[22]

Few examples of 3d SMM and 3d SCO complexes have been published in which the coordinated ligands are decorated with a redox-active moiety such as the tetrathiafulvalene (TTF)^[23] core or ferrocenyl group^[22a] in order to modulate the magnetic properties.

In conclusion terpyridine derivatives can be suitable ligands for Co(II) ions to observe both SMM and SCO behaviour. Thereby, few research groups designed redox-active ligands involving the two TTF core and terpyridine functionalization as well as their corresponding transition metal complexes. Nevertheless neither SMM nor SCO behaviours were observed.^[24] Thus the two ligands 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-ylmethylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(methylthio)tetrathiafulvalene (L¹) and 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-ylmethylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(propylthio)tetrathiafulvalene (L²) were selected for coordination reaction in presence of Co(II) salts with the aim of observing such magnetic behaviours. When starting with nitrate or tetrafluoroborate salts of Ni(II) or Co(II) the 1:2 complexes of formula [Ni(L¹)₂](NO₃)₂ (1), [Co(L¹)₂](NO₃)₂ (2) and [Co(L¹)₂](BF₄)₂ (3) have been obtained while when starting from chloride or bromide salts 1:1 complexes of formula [CoCl₂(L¹)](DMF)₂ (4), [CoBr₂(L¹)]·(DMF) (5), [CoCl₂(L²)]·(DMF)·0.5(Et₂O) (6) and [CoBr₂(L²)]·(DMF) (7) were isolated (Scheme 1). The X-ray structures on single crystal were determined for the seven complexes and their electrochemical as well as magnetic properties were studied.

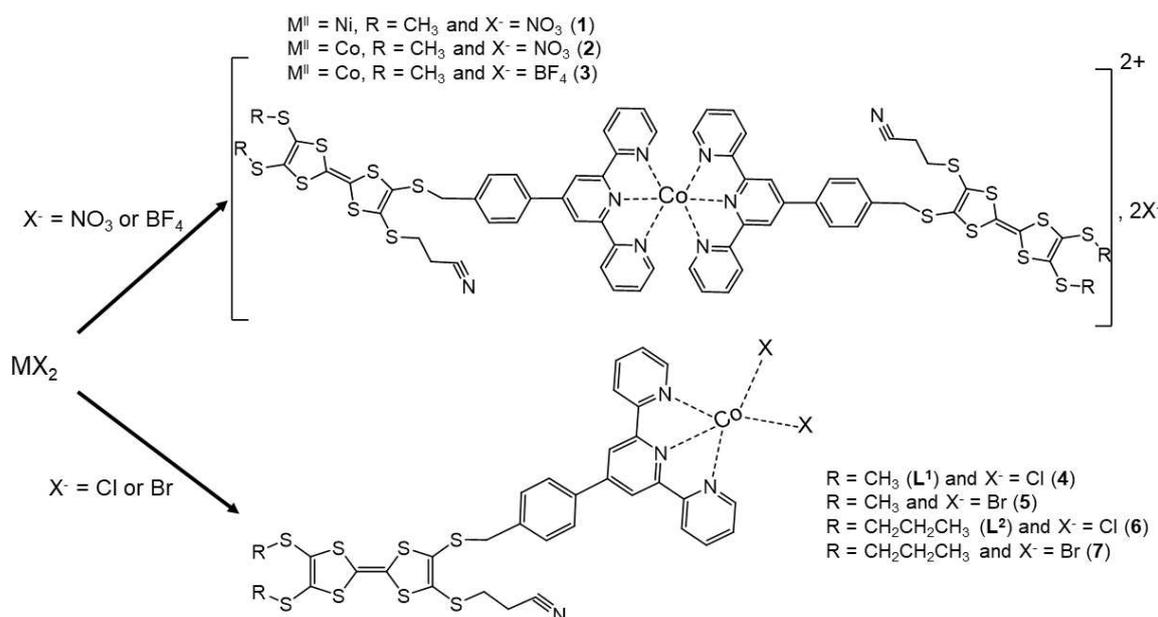
Results and Discussion

Description of the Structures

[M(L¹)₂](NO₃)₂ (M=Ni(II) (1) and Co(II) (2)). Both compounds crystallize in the triclinic $\bar{P}1$ (N^o2) space group (Table S1). The asymmetric unit is composed of a whole complex [M(L¹)₂](NO₃)₂ (Figure S1 and Figure S2). Two ligands L¹ coordinate the M(II) centre leading to a compressed octahedral coordination sphere. The compression is identified along the axis made by the central pyridine rings and the metal centre with an average M–N distances of (1.965(8) Å for 1 and 1.884(6) Å for 2) while the orthogonal average M–N distances are measured to 2.102(7) Å for 1 and 2.074(5) Å for 2. The phenyl-terpyridine aromatic system is not planar while the TTF core is flat. The central C=C bond lengths, ranging from 1.326(15) to 1.355(15) Å, for both TTF cores in the two complexes are in agreement with a neutral form.^[25] The arrangement of the ligand L¹ might be driven by the short contacts between the nitrile groups and the pyridine moieties (N...H contacts ranging from 2.846 Å to 3.103 Å).

The crystal packing of 1 and 2 displayed “head-to-tail” dimerization of the TTF derivatives along the b axis (Figure 1) with S...S contacts shorter than the sum of the van der Waals radii for such atoms (3.501–3.507 Å). The inorganic part of the molecular system i.e. the metallic bis(phenyl-terpyridine) part, is stacked through π – π interactions.

[Co(L¹)₂](BF₄)₂ (3). The replacement of the nitrate anions with tetrafluoroborate ones did not induce significant modification at the molecular complex point of view (Figure 2 and Figure S3). Similar 2:1 (L¹:Co) coordination complex in which the Co(II) centre lies in a compressed octahedral sphere is formed and crystallizes in the triclinic $\bar{P}1$ space group (Table S1).



Scheme 1. Synthetic strategies for the formation of the complexes 1–7.

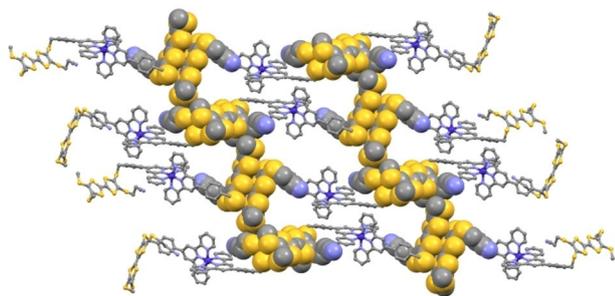


Figure 1. Crystal packing for **2** highlighting the formation of dimers between the TTF derivatives along the *b* axis. The stacked TTF derivatives are drawn in “spacefill” representation while the bis(phenylterpyridine)Co(II) fragments are drawn in “ball and sticks” representation.

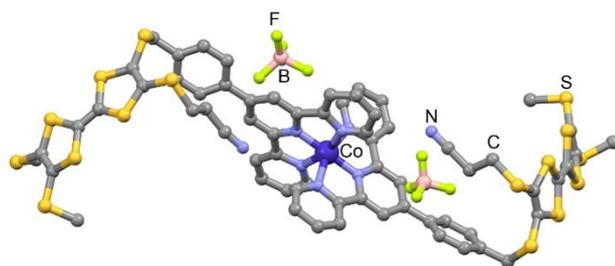


Figure 2. Molecular X-ray structure of **3**. Colour code: grey (carbon), blue (nitrogen), light pink (boron), yellow (sulphur), light green (fluorine) and dark blue (cobalt). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

The main modification could be observed at the crystal packing point of view. Indeed, tetramers of TTF derivatives are formed (Figure 3) instead of dimers. The shortest S...S contacts have been found equal to 3.753 Å between the two non-parallel TTF cores while they are equal to 3.840 Å for the two “head-to-tail” TTF cores. The two non-parallel and two “head-to-tail” TTF cores constitute one tetramer.

[CoCl₂(L¹)](DMF)₂ (**4**). Changing the nitrate or tetrafluoroborate anions with halogen anions such as chloride or bromide led to the formation of 1:1 (Co:L¹) coordination complexes.

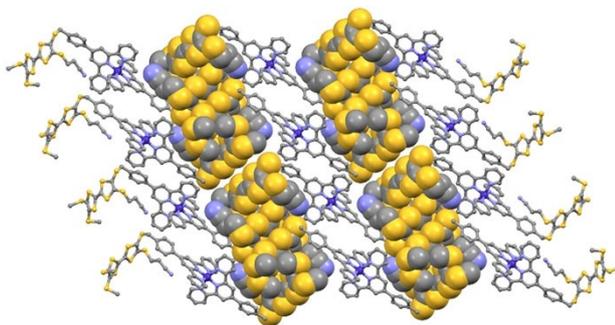


Figure 3. Crystal packing of **3** highlighting the formation of tetramers of TTF derivatives. The stacked TTF derivatives are drawn in “spacefill” representation while the bis(phenylterpyridine)Co(II) fragments are drawn in “ball and sticks” representation.

Complex **4** crystallized in the monoclinic space group C2/c (N^o15) (Table S1). The asymmetric unit is composed of one neutral complex of formula [CoCl₂(L¹)] and two dimethylformamide (DMF) solvent molecules of crystallization (Figure 4 and Figure S4). The Co(II) is surrounded by three nitrogen atoms coming from the L¹ ligand while the coordination sphere is completed by two coordinated chloride anions. The Co–N distances range from 2.038(3) to 2.177(4) Å while the Co–Cl bond lengths are similar (2.279(1) and 2.280(1) Å). The arrangement of the ligands around the Co(II) induced a trigonal bipyramid geometry for which the trigonal base is formed by the two chlorides and the nitrogen atom of the central pyridine ring.

As for the 2:1 (L¹:M) complexes, the phenyl-terpyridine aromatic system is not planar while the TTF core is flat. The central C=C bond length, being equal to 1.342(5) Å is in agreement with the neutral form.^[25] No N...H contacts were identified between the nitrile group and the pyridine moieties nevertheless, both nitrile groups and the phenyl ring are interacting through their π-conjugated systems.

The crystal packing displayed the formation of a mono-dimensional network of stacked TTF derivatives along the *c* axis. The crystal packing displayed the formation of “head-to-tail” dimers through S...S contacts (3.730 Å) interacting with neighbouring dimers through lateral S...S contacts (3.864 Å) which led to the formation of a mono-dimensional network of stacked TTF derivatives along the *c* axis (Figure 5). The phenylterpyridineCoCl₂ units are stacked through π–π interactions.

[CoBr₂(L¹)]·(DMF) (**5**). Once the chloride ligands replaced by bromide ones, the complex **5** crystallizes in the monoclinic space group C2/c (Table S1). The Co(II) retained its trigonal bipyramidal coordination sphere with the two bromides and the nitrogen atom of the central pyridine forming the trigonal base (Figure S5). While the Co–N bond lengths remain similar to those of compound **4**, the Co–Br distances are longer (2.429(1) Å) than the Co–Cl distances. The TTF core is now adopting a boat conformation which could be an indication of a different crystal packing. Indeed, dimers of ligands are formed, but only half of the TTF core realizes short S...S contacts (3.453 Å). In other words, the two TTF core forming the dimer are shifted. Each TTF core of a dimer performed lateral S...S contacts (3.655 Å) with another neighbouring TTF core leading

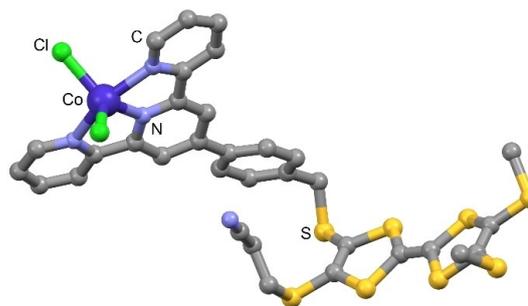


Figure 4. Molecular X-ray structure of **4**. Colour code: grey (carbon), blue (nitrogen), yellow (sulphur), green (chloride) and dark blue (cobalt). Both hydrogen atoms and DMF molecules have been omitted for clarity.

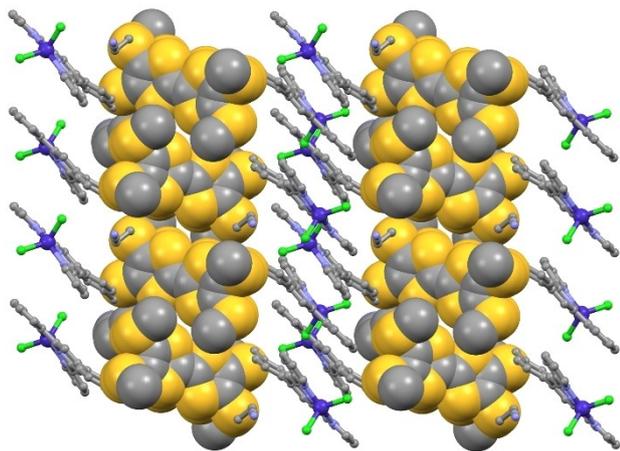


Figure 5. Crystal packing of **4** highlighting the formation of tetramers of TTF derivatives. The TTF derivatives are drawn in “spacefill” representation while the phenylterpyridineCoCl₂ units are drawn in “ball and sticks” representation.

to the formation of a 2D layer of TTF core in the plane (110) (Figure S6).

[CoCl₂(L²)]·(DMF)·0.5(Et₂O) (**6**). The use of L¹ instead of L² does not show significant change in the X-ray structure of **6** compared to **4** (Table S1, Figure S7). The Co(II) adopting a trigonal bipyramidal coordination sphere, the TTF is rather planar and the nitrile group and the phenyl ring are interacting through their π -systems. The crystal packing highlighted the formation of mono-dimensional network of stacked TTF derivatives along the *c* axis owing to “head-to-tail” TTF-based dimers (S...S contacts, 3.742 Å) and lateral S...S contacts (3.683 Å) (Figure S8). The latter have been found to be slightly shorter than those of **4**. The “CoCl₂terpyridine” units are stacked through π - π interactions of two pyridine rings.

[CoBr₂(L²)]·(DMF) (**7**). The bromide derivative crystallizes in the monoclinic space group P2₁/n (N^o14) (Table S1). The asymmetric unit is composed from two [CoBr₂(L²)] complexes (Figure 6) and two DMF molecules of crystallization (Figure S9). The Co1 and Co2 metal centres adopt respectively a trigonal bipyramidal and square pyramidal coordination sphere with the two bromides and the nitrogen atom of the central pyridine

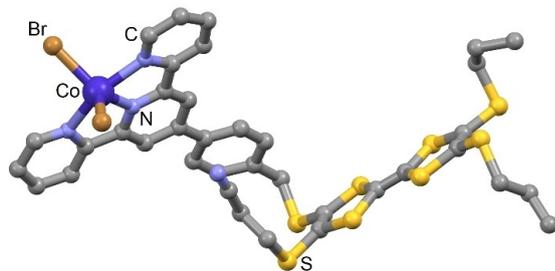


Figure 6. Molecule structure of one complex of **7** involving the Co(II) ion in the trigonal bipyramidal geometry. Hydrogen atoms and DMF molecule of crystallization have been omitted for clarity.

forming the trigonal base while the square base is formed by the three nitrogen of the terpyridine moiety and one bromide. The Co1–Br (2.428(13) Å) and Co2–Br (2.435(12) Å) distances are similar as well as the average Co1–N (2.108(6) Å) and Co2–N (2.112(6) Å) distances. Both TTF cores are planar and the central C=C bond lengths (1.352(11) Å) are in good agreement with the neutral form of the ligand.^[25] The crystal packing is formed of a 1D organic subnetwork involving “head-to-tail” dimers of TTF derivatives (Figure 7) with short S...S contacts (3.616 Å) while other shorter S...S contacts (3.492 Å) have been identified between two neighbouring dimers. Finally the CoBr₂terpyridine units showed significant π overlapping.

In conclusion for the structural part, the overall shape of the coordination complexes is kept along the 1–3 and 4–7 series nevertheless, the chemical modification of the TTF-based ligand (SMe *versus* SPr) and the nature of the halogen atoms (Cl *versus* Br) induced variations in the conformation of the TTF (planar *versus* boat form), the S...S contacts (dimer *versus* tetramers) and the π overlapping between the CoX₂terpyridine units.

Electrochemical properties

The redox properties of L¹ and L² as well as for the related complexes were investigated by cyclic voltammetry (Figure S10) and the oxidation potentials are listed in Table S2. The two uncoordinated ligands display two monoelectronic oxidations at 0.55 and 0.92 V (for L¹) and 0.53 and 0.88 V (for L²) attributed to the formation of the radical cation and dication species of the TTF core. The complex **1** presents also these two oxidation waves at 0.69 and 0.84 V while no redox behaviour was observed for the Ni(II) centre. For the Co(II) analogues, the two monoelectronic oxidations centred on the TTF core are observed at 0.69 and 0.86 V for **2** and 0.68 and 0.83 V for **3**

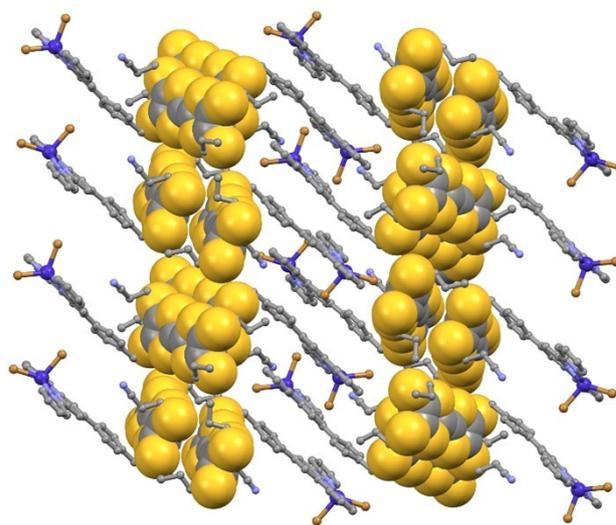


Figure 7. Crystal packing of **7** highlighting the formation of dimers of TTF derivatives. The TTF derivatives are drawn in “spacefill” representation while the phenylterpyridine CoBr₂ units are drawn in “ball and sticks” representation.

while the additional reversible mono-electronic oxidation was observed at 0.29 V and attributed to the oxidation of the Co(II) into Co(III) ion^[26] as also confirmed by its absence for the Ni(II) analogue. For the complexes 4–7, the TTF-centred oxidation waves are observed but the oxidation of the Co(II) to Co(III) is found to be shifted to higher potentials i.e. 1.05 V for the chloride derivative (complexes 4 and 6) and 0.75 V ($^{\text{ox}}E_{1/2}$) for the bromide derivatives (complexes 5 and 7). The Co(II) oxidation wave appears as almost irreversible. It is worth to notice that the oxidation potential at about 0.29 V is also observed for the four complexes 4–7, indicating the formation of the 1:2 (metal:ligand) complexes in DMF solutions. Finally, the slight anodic shifts taking place for the TTF-centred oxidation in the complexes could be attributed to a solvent effect (CH_2Cl_2 for free ligands, DMF for complexes) because no electronic communication occurs between the TTF core and the metal.

Magnetic properties

Static dc magnetic measurements. The $\chi_{\text{M}}T$ vs T plots (χ_{M} is the molar magnetic susceptibility and T is the temperature expressed in Kelvin) for complexes 1–3 and 4–7 are represented respectively in Figure 8 and Figure S11. Complex 1 displays a room temperature value of $1.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ in agreement with one Ni(II) centre with $S=1$ and $g=2.13$. Lowering the temperature, the $\chi_{\text{M}}T$ value remains constant down to 15 K then decreases to $0.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 2 K due to the magnetic anisotropy and/or intermolecular interaction.

The two Co(II) derivatives displayed very gradual spin-crossover spin-transition with $\chi_{\text{M}}T$ products equal to $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at very low temperature in agreement with one low-spin state Co(II) centre ($S=1/2$ and g close to 2)^[27] while the $\chi_{\text{M}}T$ value reaches $1.30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (for 2) and $1.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (for 3) at 400 K (Figure 8). The thermal spin-transition is incomplete since the expected $\chi_{\text{M}}T$ value for fully

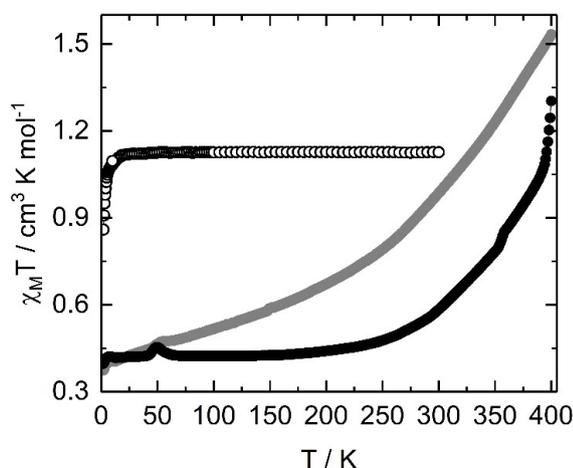


Figure 8. Temperature-dependent dc magnetic susceptibility plots for 1 (open black circles), 2 (full black circles) and 3 (full grey circles).

high-spin $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ compounds is close to $2.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ^[27,28] so the compounds 2 and 3 are ca. 45% and 55% high-spin at 400 K. One could deduce that the nature of the counter ion has an influence on the shape of the thermal spin-transition. Indeed, the nitrate derivative (compound 2) displays a less gradual transition with a clear low-spin state on the 2–200 K temperature range while the tetrafluoroborate derivative (compound 3) reaches its low spin state only at cryogenic temperature.

The magnetization curves for all three complexes at 2 K in the 0–50 kOe field range are depicted in Figure S12. The values at 50 kOe are close the expected saturation values for Ni(II) ($S=1$) and low spin state Co(II) ($S=1/2$).

The $\chi_{\text{M}}T$ room temperature values are equal to 2.73, 2.71, 2.79 and $2.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for 4 to 7 (Figure S11) respectively in agreement with the experimentally observed value for Co(II) in pentacoordinated environment^[29] and higher than expected for $S=3/2$ spin only system ($1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). On cooling, the $\chi_{\text{M}}T$ vs. T curves highlight a monotonic decrease due to the depopulation of the $S=3/2$ sublevels to reach values 1.80, 1.68, 1.97 and $1.54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for 4 to 7 respectively at 2 K.

The magnetization curves for all four complexes at 2 K in the 0–50 kOe field range are depicted in the Figure S13. None of these curves saturate up to 50 kOe and the almost linear increase at high fields might indicate the presence of low-lying states.

Dynamic ac magnetic measurements. None of the complexes 1–3 display an out-of-phase signal on AC susceptibility down to 2 K without or in applied magnetic field in the frequency range 1–10000 Hz in agreement with an octahedral Ni(II) and low-spin state Co(II) ions. As for the previous systems, the complexes 4–7 did not display any slow magnetic relaxation of their magnetization in zero applied magnetic field. However, slow magnetic relaxation is induced by application of an external field in the frequency range 1–10000 Hz (Figures S14–S17).

For the four complexes, the intensity of the out-of-phase signal of the magnetic susceptibility grows with the magnetic field. The optimal magnetic field values were selected as the maxima of the τ vs H curves (Figure 9 and Tables S3–S6). Quantitative analysis can be performed at the optimal field of 1700 Oe (for 4), 1000 Oe (for 5), 2000 Oe (for 6) and 2200 Oe (for 7) by varying the temperature (Figures S18–S21). At this point it is important to mention that the slow magnetic relaxation fraction has been determined equal to more than 90% of the magnetic susceptibility for compounds 4–7 from the normalized Cole-Cole plot (Figures S22–S25). The data have been analysed in the framework of the extended Debye model (Figures S26–S29, Tables S7–S10). The temperature dependence of the relaxation time is represented in Figure 10. In a magnetic relaxation time point of view, the use of Br[−] (5 and 7) in the coordination sphere of the Co(II) seems to be more favourable than Cl[−] (4 and 6).

The equation depicted below allows the fitting of the temperature variation of the relaxation time:

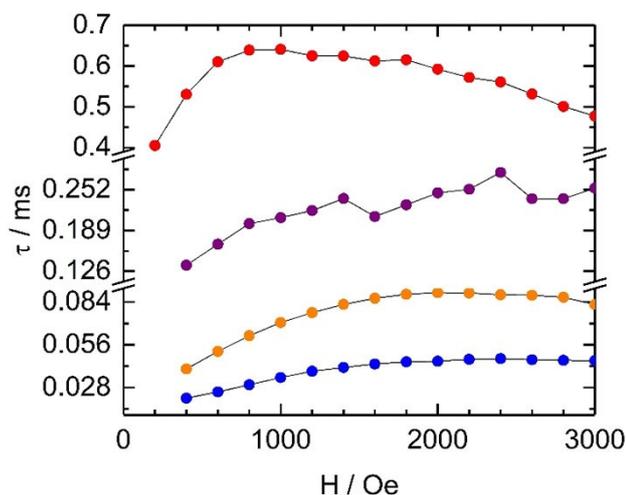


Figure 9. Field dependence of the relaxation time at 2 K for 4 (blue spots), 5 (red spots), 6 (orange spots) and 7 (purple spots). Black lines are guidelines for eyes.

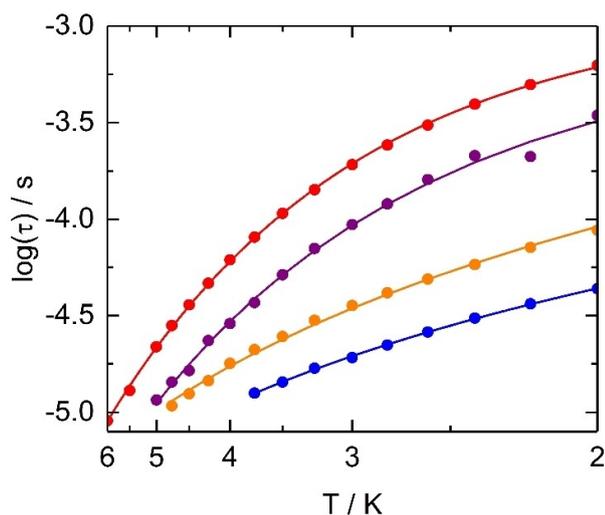


Figure 10. Temperature dependence of the relaxation time for 4 (blue spots), 5 (red spots), 6 (orange spots) and 7 (purple spots) at the optimal field (see text for values) in the temperature range of 2–3.75 K (for 4), 2–6 K (for 5), 2–4.75 K (for 6) and 2–5 K (for 7). The full line are the best-fitted curve with Raman (for 4 and 6) and the combination Raman + direct processes (for 5 and 7) (see text for parameters).

$$\tau^{-1} = AH^mT + BT^n$$

where the first and second term starting from the left hand side of the equation are respectively the direct and Raman processes. It is worth to notice that for Kramers ions, the m

parameter is fixed to 4 while n is equal to 9 for Raman process operating through acoustic phonons (lattice vibrations) however this value could be much lower when optical phonons (molecular vibrations) are involved in the magnetic relaxation mechanism.^[14b] The combination of Raman and Direct processes allows to reproduce the experiment for 5 and 7 (Figures S30–31 and Table 1) with the parameters depicted in Table 1 while a Raman only is enough to fit the thermal dependence of the relaxation time for 4 and 6 (Table 1). It is important to notice that the effective energy barrier values and relaxation times were extracted from the data at the high temperature region (Full green line on Figures S32–S35). Attempts to fit the thermal dependences of the relaxation time with a combination of Orbach and Raman processes demonstrated the non-significant implication of the Orbach process on the relaxation of the magnetization for 4–7 (Figure S32–35). Moreover, the α values (where α represents the distribution of relaxation times) range from 0 to 0.3 for high and low temperatures respectively (Tables S7–S10). Such values are in agreement with a single relaxation pathway at low temperature while more relaxation pathways could operate at 2 K. The absence of Quantum Tunnelling of the Magnetization (QTM) is justified by the slow magnetic relaxations observed under applied magnetic field while the non-significant contribution of the Orbach process is in agreement with pentacoordinated Co(II) in N3X2 environment ($X=\text{Cl}, \text{Br}$).^[16c] One could remark that for the two compounds including Br^- in the coordination sphere of the Co(II) (5 and 7), a significant Direct contribution is involved in the magnetic relaxation mechanism while it is not the case for the two compounds including Cl^- (4 and 6). For the four compounds, n was found lower than the expected value for a Co(II) Kramers ion indicating the participation of optical phonons (molecular vibrations) in the Raman process. Nevertheless the n values were found much lower in 4 and 6 compared to 5 and 7 that might be due to a greater participation of the optical phonons in the magnetic relaxation because of the difference of Co–Cl and Co–Br vibration modes.

Conclusions

In this article, two new TTF-based ligands involving terpyridine moiety have been synthesized. The choice of the starting metallic salt is crucial to obtain either $[\text{M}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) or $[\text{CoX}_2(\text{L}^n)]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ and $n=1, 2$) with nitrate, tetrafluoroborate salts or chloride, bromide salts respectively. While the 2:1 (ligand:metal) complexes of formula $[\text{Co}(\text{L}^1)_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Co}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ displaying thermal spin crossover transition, the 1:1 complexes of formula $[\text{CoX}_2(\text{L}^n)]$ displayed slow magnetic relaxation. The latter occurred through Raman or Raman/Direct

Table 1. Parameters giving the best fit of the thermal dependence of the relaxation time for 4–7.

	4	5	6	7
Raman	$B = 5741(101) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1.99}$ $n = 1.99(2)$	$B = 13.9(11) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5.00}$ $n = 5.00(5)$	$B = 2060(98) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2.40}$ $n = 2.40(4)$	$B = 46.3(16) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4.67}$ $n = 4.67(23)$
Direct	/	$A = 5.94(20) \times 10^{-10}$	/	$A = 4.11(76) \times 10^{-11}$

combination depending of the nature of the halide coordinated to the Co(II) centre. Finally a dependence of the n exponent value with the halide is observed.

Experimental Section

General: The precursors 4'-[4-(bromomethyl)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine, 4,5-bis(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(methylthio)tetrathiafulvalene and 4,5-bis(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(propylthio)tetrathiafulvalene were synthesized following previously reported methods.^[30,31] All other reagents were purchased from Aldrich and used without further purification. All solid-state characterization studies (elementary analysis, IR, magnetic susceptibility) were performed on dried samples and are considered without solvent of crystallization.

4-(4'-Methyl-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine -4-ylmethylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(methylthio)tetrathiafulvalene (L¹): 4,5-bis(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(methylthio)tetrathiafulvalene^[31] (0.320 g, 0.69 mmol) was dissolved in anhydrous degassed MeOH (8 mL) under argon. Then CsOH·H₂O (115 mg, 0.69 mmol) in dried MeOH (10 mL) was slowly added and the mixture stirred for 30 min. Then 4'-[4-(bromomethyl)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine (0.350 g, 0.89 mmol) in dried MeOH (10 mL) was slowly added and the mixture stirred overnight. Dichloromethane was added and the mixture was washed three times with HNaCO₃ and with water. After extraction, the organic layers were collected, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under vacuum. The obtained residue was purified by chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/AcOEt (4:1) to give the pure desired ligand as an orange powder, yield 284 mg (56%). Melting point: 143°. IR (KBr pellet): 506 (m), 618 (w), 659 (w), 688 (w), 730 (m), 745 (m), 768 (m), 789 (s), 835 (m), 888 (m), 965 (w), 990 (w), 1039 (w), 1083 (w), 1117 (w), 1229 (w), 1315 (w), 1385 (s), 1418 (s), 1466 (s), 1512 (m), 1544 (m), 1565 (m), 1583 (s), 1604 (w), 2251 (w), 2913 (w), 2985 (w), 3012 (w), 3048 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₃₃H₂₆N₄S₈: calcd. C 53.95, H 3.54, N 7.63; found C 53.88, H 3.61, N 7.52. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.77 (s, 2 H), 8.75 (m, 2 H), 8.70 (d, 2 H), 7.94 (dd, 2 H), 7.90 (d, 2 H), 7.50 (d, 2 H), 7.38 (dd, 2 H), 4.13 (s, 2 H), 2.86 (t, 2 H), 2.46 (s, 6 H), 2.43 (t, 2 H) ppm.

4-(4'-Methyl-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine -4-ylmethylthio)-5-(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(propylthio)tetrathiafulvalene (L²): 4,5-bis(2-cyanoethylthio)-4',5'-bis(propylthio)tetrathiafulvalene^[31] (0.700 g, 1.34 mmol) was dissolved in anhydrous degassed dimethylformamide (DMF) (10 mL) under argon. Then CsOH·H₂O (229 mg, 1.36 mmol) in dried MeOH (10 mL) was slowly added and the mixture stirred for 30 min. Then 4'-[4-(bromomethyl)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine (0.700 g, 1.74 mmol) in dried MeOH (15 mL) was slowly added and the mixture stirred overnight. Dichloromethane was added and the mixture was washed three times with HNaCO₃ and with water. After extraction, the organic layers were collected, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under vacuum. The obtained residue was purified by chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/AcOEt (4:1). Recrystallization in CH₂Cl₂/*n*-hexane mixture gave the pure desired ligand as an orange powder, yield 476 mg (45%). Melting point: 135°. IR (KBr pellet): 508 (m), 619 (w), 660 (w), 688 (w), 744 (m), 790 (s), 835 (m), 890 (m), 965 (w), 991 (w), 1039 (w), 1088 (w), 1233 (w), 1290 (w), 1386 (s), 1416 (s), 1465 (s), 1514 (m), 1547 (m), 1565 (m), 1583 (s), 1605 (w), 2251 (w), 2869 (w), 2929 (w), 2960 (m), 3012 (w), 3049 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₃₇H₃₆N₄S₈: calcd. C 56.20, H 4.56, N 7.09; found C 56.07, H 4.64, N 7.02. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.76 (s, 2 H), 8.75 (m, 2 H), 8.70 (d, 2 H), 7.92 (dd, 2 H), 7.90 (d, 2 H), 7.49 (d, 2 H), 7.38 (dd, 2 H), 4.13 (s, 2 H), 2.86 (m, 2 H), 2.83 (m, 4 H), 2.44 (t, 2 H), 1.70 (tt, 4 H), 1.04 (dd, 6 H) ppm.

[Ni(L¹)₂](NO₃)₂ (1): 5.7 mg of Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.02 mmol) and 29 mg of L¹ (0.04 mmol) were dissolved in 14 mL of CH₃CN and heated to reflux for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et₂O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 16 mg (49% based on single crystals). IR (KBr pellet): 419 (w), 508 (w), 640 (w), 658 (m), 692 (w), 732 (w), 751 (w), 771 (w), 792 (s), 828 (w), 889 (m), 1015 (m), 1160 (w), 1250 (w), 1344 (m), 1364 (s), 1384 (s), 1405 (m), 1473 (s), 1551 (m), 1602 (s), 1613 (s), 2249 (w), 2917 (w), 3058 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₆₆H₅₂N₁₀NiO₆S₁₆: calcd. C 47.92, H 3.15, N 8.47; found C 47.87, H 3.24, N 8.42.

[Co(L¹)₂](NO₃)₂ (2): 5.8 mg of Co(NO₃)₂·6H₂O (0.02 mmol) and 29 mg of L¹ (0.04 mmol) were dissolved in 15 mL of CH₃CN/DMF (1:1 in volume) and heated to reflux for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et₂O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 23 mg (71% based on single crystals). IR (KBr pellet): 512 (m), 658 (w), 750 (m), 791 (s), 830 (m), 887 (m), 967 (w), 1016 (w), 1161 (w), 1248 (m), 1360 (s), 1381 (s), 1405 (m), 1429 (m), 1471 (s), 1545 (m), 1612 (s), 1668 (w), 2248 (w), 2917 (w), 3058 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₆₆H₅₂N₁₀CoO₆S₁₆: calcd. C 47.91, H 3.15, N 8.47; found C 47.80, H 3.28, N 8.41.

[Co(L¹)₂](BF₄)₂ (3): 6.8 mg of Co(BF₄)₂·6H₂O (0.02 mmol) and 29 mg of L¹ (0.04 mmol) were dissolved in 15 mL of DMF (1:1 in volume) and heated to 85 °C for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et₂O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 25 mg (74% based on single crystals). IR (KBr pellet): 516 (m), 660 (w), 751 (m), 792 (s), 887 (m), 1058 (s), 1078 (s), 1248 (w), 1410 (m), 1430 (m), 1472 (m), 1545 (w), 1612 (s), 1667 (m), 2248 (w), 2918 (w), 3066 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₆₆H₅₂N₁₀CoB₂F₈S₁₆: calcd. C 46.52, H 3.05, N 8.22; found C 46.39, H 3.04, N 8.29.

[CoCl₂(L¹)]·2DMF (4): 5.2 mg of CoCl₂ (0.04 mmol) and 29.3 mg of L¹ (0.04 mmol) were dissolved in 14 mL of DMF and heated to 85 °C for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et₂O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 18.2 mg (45% based on single crystals). IR (KBr pellet): 415 (w), 513 (m), 639 (w), 658 (m), 691 (m), 731 (m), 750 (m), 771 (m), 791 (s), 889 (m), 1014 (m), 1161 (w), 1249 (m), 1403 (s), 1430 (s), 1472 (s), 1547 (m), 1570 (m), 1602 (s), 1611 (s), 2250 (w), 2918 (w), 3057 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₃₃H₂₆N₄CoCl₂S₈: calcd. C 45.84, H 3.01, N 6.48; found C 45.74, H 3.07, N 6.32.

[CoBr₂(L¹)]·DMF (5): 8.7 mg of CoBr₂ (0.04 mmol) and 29.3 mg of L¹ (0.04 mmol) were dissolved in 14 mL of DMF and heated to reflux for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et₂O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 23.4 mg (57% based on single crystals). IR (KBr pellet): 510 (w), 659 (w), 730 (w), 752 (w), 793 (s), 885 (s), 1017 (w), 1088 (w), 1251 (m), 1406 (m), 1473 (m), 1608 (s), 1661 (s), 2248 (w), 2914 (w), 2974 (w), 3058 (w) cm⁻¹. Anal. Calc. (%) for C₃₃H₂₆N₄CoS₈: calcd. C 41.51, H 2.73, N 5.87; found C 41.37, H 2.84, N 5.82.

[CoCl₂(L²)]·DMF·0.5(Et₂O) (6): 5.2 mg of CoCl₂ (0.04 mmol) and 31.6 mg of L² (0.04 mmol) were dissolved in 14 mL of DMF and heated to 85 °C for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et₂O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 17.1 mg (42% based on single crystals). IR (KBr pellet): 510 (w), 637 (w), 660 (w), 731 (w), 750 (w), 791 (s), 881 (m), 1016 (m), 1247 (m), 1404 (m), 1426 (m), 1471 (s), 1546 (m), 1608 (s), 2252 (w), 2869 (w), 2925 (w), 2960 (m), 3012 (w), 3059 (w) cm⁻¹.

Anal. Calc. (%) for $C_{38}H_{34}N_4CoCl_2S_8$: calcd. C 48.87, H 3.64, N 6.00; found C 48.69, H 3.74, N 6.02.

$[CoBr_2(L^2)] \cdot DMF$ (**7**). 8.7 mg of $CoBr_2$ (0.04 mmol) and 31.6 mg of L^2 (0.04 mmol) were dissolved in 14 mL of DMF and heated to 85 °C for 3 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, slow diffusion of Et_2O vapour into the mother solution led to the formation of single crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 19.9 mg (46% based on single crystals). IR (KBr pellet): 510 (w), 638 (w), 659 (w), 734 (w), 752 (w), 790 (s), 885 (m), 1017 (m), 1245 (m), 1404 (m), 1421 (m), 1469 (s), 1545 (m), 1608 (s), 1661 (s) 2252 (w), 2869 (w), 2925 (w), 2960 (m), 3012 (w), 3059 (w) cm^{-1} . Anal. Calc. (%) for $C_{38}H_{34}N_4CoBr_2S_8$: calcd. C 45.15, H 3.37, N 5.54; found C 45.09, H 3.24, N 5.62.

Single crystal X-ray structure analysis. Single crystals of **1–7** were mounted on a D8 VENTURE Bruker-AXS diffractometer for data collection (MoK α radiation source, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), from the Centre de Diffraction X (CDIFX), Université de Rennes 1, France. Structures were solved with a direct method using the SHELXT program^[32] and refined with a full matrix least-squares method on F^2 using the SHELXL-14/7 program.^[33] Crystallographic data are summarized in Table S1. Complete crystal structure results as CIF files including bond lengths, angles, and atomic coordinates are deposited as Supporting Information.

Physical Measurements The elementary analyses of the compounds were performed at the Centre Regional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes. 1H NMR spectra were recorded with a Bruker Ascend 400 spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million referenced to TMS. Cyclic voltammetry was carried out in dried and degassed CH_2Cl_2 (for ligands) and DMF (for complexes) solution, containing 0.1 M $N(C_4H_9)_4PF_6$ as supporting electrolyte. Voltammograms were recorded at 100 mVs $^{-1}$ at a platinum disk electrode. The potentials were measured vs. a saturated calomel electrode (SCE). The dc magnetic susceptibility measurements were performed on solid immobilized polycrystalline sample with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer between 2 and 300 K in applied magnetic field of 0.02 T for temperatures of 2–20 K, 0.2 T for temperature of 20–80 K and 1 T for temperatures of 80–400 K. The highest temperature for dc measurements is 300 K for compounds which cannot display spin crossover behaviour (**1** and **4–7**) while it is 400 K for compounds highlighted spin crossover phenomena (**2** and **3**). The ac magnetic susceptibility measurements were performed on a Quantum Design PPMS magnetometers on the 50–10000 Hz frequency range. These measurements were all corrected for the diamagnetic contribution as calculated with Pascal's constants.

Deposition Numbers 2070050 (for **5**), 2070051 (for **4**), 2070052 (for **3**), 2070053 (for **6**), 2070054 (for **2**), 2070055 (for **7**), and 2070056 (for **1**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Acknowledgements

This work was supported by the Université de Rennes 1, CNRS, and the European Commission through the ERC-CoG 725184 MULTIPROSSMM (project n. 725184). S. T. and L. K. thank the Algerian PNE program for the financial support during the stay in the French ISCR laboratory.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Tetrathiafulvalene · Terpyridine · Transition Metal · Spin Crossover · Single-Molecule Magnet

- [1] a) M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, V. Corradini, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Tuna, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *J. Phys. D* **2007**, *40*, 2999–3004; b) A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201; c) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186; d) S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336–3355; e) S. Lumetti, A. Candini, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer, S. Klyatskaya, M. Ruben, M. Affronte, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16570–16574; f) A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335–339; g) M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737; h) R. Sessoli, M.-E. Boulon, A. Caneschi, M. Mannini, L. Poggini, F. Wilhelm, A. Rogalev, *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 69–74; i) A. Ghirri, A. Candini, M. Affronte, *Magnetochemistry* **2017**, *3*, 12; j) A. Cornia, P. Seneor, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 505–506; k) M. Prezioso, A. Riminucci, P. Graziosi, I. Bergenti, R. Rakshit, R. Cecchini, A. Vianelli, F. Borgatti, N. Haag, M. Willis, A. J. Drew, W. P. Gillin, V. Dediu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 534–538.
- [2] a) P. Gutlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427; b) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335; c) M. C. Munoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2068–2093; d) G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485–546; e) M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119–4142; f) M. A. Halcrow *Spin-Crossover Materials-Properties and Applications*, ed. John Wiley & Sons, Ltd.: New York, **2013**.
- [3] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143; b) G. Aromi, E. K. Brechin, in *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena* (Ed.: R. Winpenny), **2006**, p. 1–67.
- [4] a) L. Thomas, L. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145–147; b) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71; c) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995.
- [5] a) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341; b) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995; c) I. R. Jeon, R. Clérac, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9569–9586; d) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148; e) K. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 74–122; f) S. G. McAdams, A. M. Ariaci, A. K. Kostopoulos, J. P. S. Walsh, F. Tuna, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 216–239.
- [6] a) S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010–7018; b) G. A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2135–2147; c) J. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470–2491; d) K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1158–1167; e) J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *339*, 17–103.
- [7] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225.
- [8] a) J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581; b) J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, J. R. Long, M. Atanasov, F. Neese, F. Grandjean, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13123–13131; c) P. P. Samuel, K. C. Mondal, N. Amin Sk, H. W. Roesky, E. Carl, R. Neufeld, D. Stalke, S. Demeshko, F. Meyer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J. Christian, V. Ramachandran, J. van Tol, N. S. Dalal, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11964–11971; d) J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Rekken, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125–138; e) M. Atanasov, J. M. Zadrozny, J. R. Long, F. Neese, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 139–156; f) P.-H. Lin, N. C. Smythe, S. I. Gorelsky, S. Maguire, N. J. Henson, I. Korobkov, B. L. Scott, J. C. Gordon, R. T. Baker, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15806–15809; g) D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225; h) A. V. Palii, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, S. I. Klokishner, S. M. Ostrovsky, O. S. Reu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8073–8077; i) W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T.

- Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115–18126; j) D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700–4704; k) C. Mathonière, H.-J. Lin, D. Siretanu, R. Clérac, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19083–19086; l) X. Feng, C. Mathonière, I.-R. Jeon, M. Rouzières, A. Ozarowski, M. L. Aubrey, M. I. Gonzalez, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15880–15884; m) S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. Sutter, R. K. Szilagy, K. Meyer, D. J. Mendiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651–13661; n) M. Atanasov, D. Ganuyshin, D. A. Pantazis, K. Sivalingham, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7460–7477.
- [9] a) Y.-S. Meng, Z.-B. Mo, B.-W. Wang, Y.-Q. Zhang, L. Deng, S. Gao, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7156–7162; b) S. Gómez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010–7018; c) Y.-Y. Zhu, C. Cui, Y.-Q. Zhang, J.-H. Jia, X. Guo, C. Gao, K. Qian, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1802–1806; d) Y.-Y. Zhu, Y.-Q. Zhang, T.-T. Yin, C. Gao, B.-W. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5475–5486; e) V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9792–9795; f) R. Herchel, L. Váhovská, I. Potocňák, Z. Trávníček, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5896–5898; g) J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, G. Wernsdorfer, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704–15707; h) R. Díaz-Torres, M. Menelaou, O. Roubeau, A. Sorrenti, G. Brandariz-de-Pedro, E. C. Sañudo, S. Teat, J. J. Fraxedas, E. Ruiz, N. Aliaga-Alcalde, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2793–2803; i) S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4300; j) E. Colacio, J. Ruiz, E. Ruiz, E. Cremades, J. Krzystek, S. Carretta, J. Cano, T. Guidi, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9130–9134; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9300–9304; k) D.-Y. Wu, X.-X. Zhang, P. Huang, W. Huang, M.-Y. Ruan, Z. W. Ouyang, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10976–10982; l) V. Chandrasekhar, A. Dey, A. J. Mota, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4554–4561; m) A. Eichhöfer, Y. Lan, V. Mereacre, T. Bodenstein, F. Weigend, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1962–1974; n) J. M. Zadrozny, J.-J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3927–3929; o) F. Yang, Q. Zhou, Y.-Q. Zhang, G. Zeng, G.-H. Li, Z. Shi, B.-W. Wang, S.-H. Feng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5289–5291; p) D.-K. Cao, J.-Q. Feng, M. Ren, Y.-W. Gu, Y. Song, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8863–8865; q) W. Huang, T. Liu, D.-Y. Wu, J.-J. Cheng, Z. W. Ouyang, C.-Y. Duan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15326–15331; r) T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814–15817; s) F. Habib, O. R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq, R. I. Korobkov, S. I. Goresky, M. K. Takase, L. F. Chibotaru, S. Hill, R. H. Crabtree, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11290–11293; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11500–11503; t) Y. Peng, T. Bodenstein, K. Fink, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30135–30143; u) R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jiménez-Lozano, N. Guihéry, C. de Graaf, A.-L. Barra, J.-P. Sutter, T. Mallah, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 950–956; v) B. Cahier, M. Perfetti, G. Zakhia, D. Naoufal, F. El-Khatib, R. Guillot, R. Sessoli, A.-L. Barra, N. Guihéry, T. Mallah, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3648–3657; w) D. Schweinfurth, M. G. Sommer, M. Atanasov, S. Demeshko, S. Hohloch, F. Meyer, F. Neese, B. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1993–2005; x) J. Krzystek, J. Telsler, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16751–16763; y) F. Shao, B. Cahier, E. Rivière, R. Guillot, N. Guihéry, V. E. Campbell, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1104–1111; z) E. A. Sutorina, J. Nehrkorn, J. M. Zadrozny, J. Liu, M. Atanasov, T. Weyhermüller, D. Maganas, S. Hill, A. Schnegg, E. Bill, J. R. Long, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3102–3118.
- [10] a) M. Ding, G. E. Cutsail, D. Aravena, M. Amoa, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac, J. M. Smith, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6132–6140; b) A. Pascual-Álvarez, J. Vallejo, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, D. Armentano, W. Wernsdorfer, J. Cano, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17299–17307.
- [11] a) W. Lin, T. Bodenstein, V. Mereacre, K. Fink, A. Eichhofer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2091–2100; b) J. Miklovič, D. Valigura, R. Boča, J. Titiš, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12484–12487; c) K. E. R. Marriott, L. Bhaskaran, C. Wilson, M. Medarde, S. T. Ochsenein, S. Hill, M. Murrie, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6823–6828; d) R. C. Poulten, M. J. Page, A. G. Algarra, J. L. Le Roy, I. Lopez, E. Carter, A. Llobet, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, D. M. Murphy, M. Murugesu, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13640–13643.
- [12] R. Boča, C. Rajnák, J. Titiš, D. Valigura, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1478–1482.
- [13] M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2154–2157.
- [14] a) N. F. Chilton, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2097–2099; b) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439–442; c) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400–1403.
- [15] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482–3507.
- [16] a) F. Habib, O. R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq, I. Korobkov, S. I. Goresky, M. K. Takase, L. F. Chibotaru, S. Hill, R. H. Crabtree, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11290–11293; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11500–11503; b) C. Rajnak, J. Titis, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boca, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8200–8202; c) A. Switlicka, B. Machura, M. Penkala, A. Bienko, D. C. Bienko, J. Titis, C. Rajnak, R. Boca, A. Ozarowski, M. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12740–12755; d) J. Acharya, A. Sarkar, P. Kumar, V. Kumar, J. Flores Gonzalez, O. Cador, F. Pointillart, G. Rajaraman, V. Chandrasekhar, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 4785–4796.
- [17] L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809–813.
- [18] a) S. Hayami, Z. Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7126–7127; b) P. Gültlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427; c) J. F. Letard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559; d) B. Li, R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 745–751; e) S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981–1990; f) S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880–2892; g) D. J. Harding, W. Phonsri, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 38–61; h) R. W. Hogue, S. Singh, S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7303–7338.
- [19] a) S. Hayami, Z.-Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11644–11650; b) A. Tsukiashi, M. Nakaya, F. Kobayashi, R. Ohtani, M. Nakamura, J. Harrowfield, Y. Kim, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2834–2842.
- [20] a) H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23–47; b) S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981–1990; c) S. Brooker, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 408–410; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 424–426; d) I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378; e) S. Hayami, K. Murata, D. Urakami, Y. Kojima, M. Akita, K. Inoue, *Chem. Commun.* **2008**, 6510–6512; f) C. Ni, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2443–2448; g) G. Agustí, C. Bartual, V. Martínez, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1262–1267; h) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 589–593; J. Zarembowitch, R. Claude, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1576–1580; i) O. Thuery, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2001–2008; j) M. G. Cowan, J. Olguin, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2892–2894.
- [21] a) R. C. Stouffer, D. W. Smith, E. A. Clevenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1167–1171; b) J. S. Judge, W. A. Baker, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 68–72; c) C. M. Harris, T. N. Lockyear, R. L. Martin, H. R. H. Patil, E. Sinn, I. M. Stewart, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 2105–2116; d) H. Oshio, H. Spiering, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gutlich, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1143–1150; e) B. N. Figgis, E. S. Kucharski, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1537–1561; f) S. Kremer, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3013–3015; g) C. Enachescu, I. Krivokapic, M. Zerara, J. A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3945–3950; h) I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378; i) X.-P. Zhou, W.-X. Ni, S.-Z. Zhan, J. Ni, D. Li, Y.-G. Yin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2345–2347; j) C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9008–9012.
- [22] a) H. Xie, K. R. Vignesh, X. Zhang, K. R. Dunbar, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 8135–8144; b) F. Kobayashi, Y. Komatsumar, R. Akiyoshi, M. Nakamura, Y. Zhang, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16843–1852.
- [23] a) M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2154–2156; b) F. Pointillart, X. Liu, M. Kepenekian, B. Le Guennic, S. Golhen, V. Dorcet, T. Roisnel, O. Cador, Z. You, J. Hauser, S. Decurtins, L. Ouahab, S.-X. Liu, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11267–11271; c) A. Kawamura, J. Xie, J.-N. Boyn, K. A. Jesse, A. J. McNeece, E. A. Hill, K. A. Collins, J. A. Valdez-Moreira, A. S. Filatov, J. W. Kurutz, D. A. Mazziotti, J. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17670–17680; d) K. Mitsumoto, H. Nishikawa, G. N. Newton, H. Oshio, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13601–13608.
- [24] a) Q. Wang, P. Day, J.-P. Griffiths, H. Nie, J. D. Wallis, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1790–1800; b) E. Belhadji, A. El-Ghayoury, M. Mazari, M. Sallé, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3051–3054; c) E. Belhadji, A. El-Ghayoury, E. Ripaud, L. Zorina, M. Allain, P. Batail, M. Mazari, M. Sallé, *New J. Chem.*

- 2013, 37, 1427–1436; d) L. Hu, W. Liu, C.-H. Li, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6037–6048.
- [25] a) A. E. Jones, C. A. Christensen, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, A. Beeby, P. J. Low, M. R. Bryce, A. W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 973–978; b) W. F. Cooper, J. W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 23–26; c) A. Ellern, J. Bernstein, J. Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1378–1385.
- [26] T. Ayers, S. Scott, J. Goins, N. Caylor, D. Hathcock, S. J. Slattery, D. L. Jameson, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 307, 7–12.
- [27] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 203.
- [28] a) C. Enachescu, I. Krivokapic, M. Zerara, J. A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3945–3950; b) I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 364–378.
- [29] C. Harris, T. Lockyer, R. Martin, H. Patil, E. Sinn, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 2105–2116.
- [30] A. Pau, A. P. C. Ribeiro, A. Karmakar, M. Fatima, C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 12779–12789.
- [31] L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 783–788.
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71, 3–8.

Manuscript received: March 25, 2021

Revised manuscript received: May 7, 2021

Accepted manuscript online: May 11, 2021