HAL
open science

Synthèse d'assemblages multimétalliques de lanthanides : des propriétés électroniques des précurseurs divalents au contrôle de leur réactivité

Mathieu Xemard

To cite this version:

Mathieu Xemard. Synthèse d'assemblages multimétalliques de lanthanides : des propriétés électroniques des précurseurs divalents au contrôle de leur réactivité. Chimie inorganique. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLX055 . tel-02265243v2

HAL Id: tel-02265243

https://pastel.hal.science/tel-02265243v2

Submitted on 2 Feb 2020

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

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

NNT : 2018SACLX055

Synthèse d'assemblages multimétalliques de lanthanides : des propriétés électroniques des précurseurs divalents au contrôle de leur réactivité

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'École polytechnique

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 21 septembre 2018, par

Mathieu Xémard

Composition du Jury :

Talal Mallah Professeur des universités, Université Paris-Sud	Président
Michel Étienne Professeur des universités, Université Paul Sabatier, Toulouse III	Rapporteur
Marinella Mazzanti Professeur des universités, École polytechnique fédérale de Lausanne	Rapporteur
Victor Mougel Chargé de recherche, Collège de France	Examinateur
Greg Nocton Chargé de recherche, École polytechnique	Directeur de thèse
Carine Clavaguéra Chargé de recherche, Université Paris-Sud	Co-Directeur de thèse
Julien Rouleau Chargé d'expertise, DGA-MNRBC	Invité

Thèse de doctorat

Synthèse d'assemblages multimétalliques de lanthanides : des propriétés électroniques des précurseurs divalents au contrôle de leur réactivité

Mathieu Xémard

Chimie

École polytechnique, Université Paris-Saclay

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Saclay

Septembre 2018

À Marie, en attendant son premier roman

Remerciements

C'est ainsi que se sont achevées mes quelques années passées à l'X. Que de choses changèrent depuis mon arrivée sur le Platal : que sont ces nouveaux bâtiments ? n'eussent-ils pas pu installer une extraction dans les réserves à produit chimique au lieu de construire des dos d'ânes hauts comme des montagnes sur les routes du campus ? (Loulou, j'espère que le fond de caisse de ta Ferrari ne frotte pas trop) Quoiqu'il en soit, un certain nombre de choses restent invariables en ces lieux ; je tiens ainsi à remercier la DPI. Après trois années de travail de travail intense en bureau d'étude, vous avez redécouvert que la gravité fait qu'un objet de masse élevée tombe et, lorsque le dit objet est en verre, il termine en morceaux. J'aurais cependant vu la pièce 05.2010 réaménagée avant la fin de ma thèse.

Tout d'abord, je tiens à remercier Greg pour son acharnement au travail et son enthousiasme à faire aimer la chimie des éléments f, *une chimie exigeante et difficile*. Je te souhaite tout le meilleur pour la suite et pouvoir discuter avec toi autour d'un verre. Bon courage pour la suite, je suis sûr que plein de belle chimie sortira du labo 1 prochainement.
Je tiens également à remercier Carine pour son aide sur les quelques calculs que j'ai pu faire en début de thèse et son aide pour les corrections de mon manuscrit de thèse. Ton calme fait du bien dans ce laboratoire où urgence semble le maître mot de toutes les activités.
Merci à vous deux pour m'avoir aiguillé sur le choix de mon jury. Je tiens également à Michel Étienne, Marinella Mazzanti, Talal Mallah et Victor Mougel d'avoir accepté d'évaluer mon travail ainsi qu'à Julien Rouleau pour avoir accepté d'assister à ma soutenance.

Je tiens ensuite à remercier la *team lanthanides*. Tout d'abord, Arnaud, j'ai commencé mes travaux de thèse avec toi, il y a trois ans. Tu as été un exemple, un parrain, que dis-je, un grand frère pour moi (*sic*). Cela a été un plaisir de discuter chimie ou d'autres choses et de vieux chouffiser les tos avec toi. Ton incomparable optimisme doit être un modèle pour nous tous : ≪ *tu peux bien essayer, de toute façon ça ne marchera pas !...* ≫
Violaine, je sais, on a tous essayé de te tuer quand tu es arrivée mais tu as survécu

aux attaques de stagiaires sauvages, aux coups de tubes RMN explosifs, aux feux de poubelles et tu as réussi à toujours le prendre en riant. Un jour, tu devras passer un contrôle anti-dopage pour cela, cette performance me paraît fortement suspecte. Je te souhaite tout le meilleur pour la suite : quelle idée de partir en Angleterre où il pleut encore plus que par chez nous...
Ding, cela fait plusieurs années que tu es en France, tu as donc largement eu le temps d'apprendre la langue, je m'adresse donc à toi en français... Après *Crazy Ding* et *Sleepy Ding*, l'étape suivante c'est *Doctor Ding*. J'attends avec impatience de lire tes premiers papiers.
Le rôle du post-doc est toujours compliqué, n'est-ce pas Jules ? Il faut garder à l'œil tous les bébés tout en avançant sa propre recherche. Je suis sûr que tu vas brillamment t'en sortir. Et, si c'est trop dur de maintenir l'ordre, il doit bien traîner un peu de gaz poivre à la réserve pour calmer tout le monde (en plus ça te rappellera tes expériences de zadiste).
Je tiens à remercier également Jules et Sébastien pour leur magnifiques stages de M2 et je leur souhaite le meilleur pour la suite, faites gaffe quand on est prof on n'a pas le droit de taper ses élèves même si c'est eux qui ont commencé.
Je suis également sûr que tu feras une très bonne thèse Maxime *Locomotiveman*. Bon courage, tu es sur le bon chemin ! Poonam, je te souhaite également tout le meilleur pour la fin de ton stage. Accroche toi, le cobalt c'est horrible mais, comme tu es géniale, tu vas y arriver ! Je souhaite enfin tout le meilleur à tous les stagiaires (Enzo, Marie...) et prex (Antoine, François, Simon, Antoine...) pour leur travail et les bons moments passés ensembles. Anthony, ma chimie est dans tes mains désormais, profites-en bien : le thulium ça part souvent en sucette mais c'est cool !

Ce travail est également le fruit de discussions au sein du Laboratoire de chimie moléculaire et je souhaite en remercier tous les membres. Que le Docteur Gosmini trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir permis de mener mes travaux de thèse dans son unité. Bibi, méfie toi de ta curiosité existentielle entre le plat et le dessert le midi au Magnan... ça égaye les repas mais certains pourraient mal le prendre. Duncan, merci pour les discussions musicales, méfie toi des phosphites et des phosphonates, il y en a qui ont essayé, ils ont eu des problèmes. Élodie, tu es trop gentille et cela te joue des tours ; merci pour ton aide dans tout un tas de petits problèmes idiots. Merci Marie pour avoir été là depuis le départ, de t'être battue avec mes structures, d'avoir essuyé mes coups de nerf et tenu un bureau des pleurs dans ton antre. Je tiens également à remercier Thérèse (≪ *encore un peu de rhum dans ce punch ?* ≫), Anne-Flo, Cindy, Audrey, Gilles F., Gilles O., Sophie, Stéphane, Christophe, Isabel, Adrien, Edith, Ségolène, Svetlana, Vincent, Cédric et tous les stagiaires.

Un labo, c'est aussi des amis et des bons moments. Éléonore, merci de m'avoir donné le goût du travail en techniques de Schlenk, à très bientôt. Thibault, cela aura été relativement court mais merci pour les discussions tardives autour de bons coups bus ensembles. Yingciao, merci pour ces moments perchés. Alice, je te souhaite tout le meilleur au pays du Saint-Nicolas-de-Bourgueil. Aike, malgré les tartines beurre-salami du midi et ton amour pour la kro, j'ai passé de bons moments avec toi. Irene, puisque je t'ai bien respectée, je te mets une petite ligne ici pour te remercier pour tous les bons moments passés ensemble, les petits coups bus au soleil au bord du lac, les sorties au bar, le foot... Yann, tu es un Schtroumph magnifique et tu peux essayer de cacher que tu as joué du trombone pour Patrick Sébastien mais on le sait tous... Loulou merci pour les grillades au soleil rafraichies à grands coups de rosé glacé. Céline malgré tes séances d'aquaponey assez régulière qui t'ont souvent empêché de venir t'enjailler avec nous je te supplie de lancer le chantier de restauration de l'alcoolisme de ce laboratoire.

Je tiens ensuite à remercier tous mes amis d'horizon divers pour m'avoir soutenu et supporté pendant ces trois ans. Cela a été un plaisir de partager un appartement avec toi Léopold. Bon courage à vous, Antoine, Jérémie, Julia, Léopold, Mathieu, Naoufal et Stan, vous tenez le bon bout... A bientôt les nageurs 2011, on se voit bientôt ? C'est quand la prochaine soirée à la Colops, Margaux, Christophe et Mathias ? Merci à tous les amis de l'OPS (vous êtes trop nombreux pour tous vous nommer) et merci pour vos nombreux traquenards souvent très nocturnes qui ont fortement diminué mon efficacité au travail le lendemain. Quand est prévu le prochain voyage des vieux de l'orchestre ? Emmanuel, je vais te prévoir un exemplaire pour que tu puisses de cultiver un peu entre deux partitions autographes. Merci au petit Yann pour m'avoir fait rire (≪ *Pourquoi les vaches et les chevaux qui mangent la même chose, ne produisent pas des excréments de même nature ?* ≫) ; j'attends que tu m'invites à manger maintenant que tu as un appartement à toi tout seul.

Je tiens enfin à remercier toute ma famille pour leur soutien malgré leur forte incompréhension de ce que je faisais au jour le jour et plus particulièrement mes parents et mes grands-parents qui, même si je ne donnais pas forcément trop de nouvelles, m'ont soutenu dans ce long périple académique qui s'achève maintenant. Marie, merci petite sœur pour m'avoir supporté pendant toutes ces années.

Table des matières

Liste des abréviations **xv**

Introduction **1**

Méthodes de préparation d'assemblages et de matériaux mixtes poreux . 2

Généralités au sujet des lanthanides 3

Propriétés générales des lanthanides 4

Lanthanides trivalents et optique 6

Magnétisme des lanthanides trivalents 6

Objectifs de ces travaux 8

1 Nouveaux précurseurs de lanthanides divalents **15**

1.1 Synthèse et stratégies de stabilisation des lanthanides divalents en chimie moléculaire 15

1.1.1 Les dihalogénures de lanthanide (II) 16

1.1.1.1 Préparation des dihalogénures de lanthanide (II) "classiques" 16

1.1.1.2 Vers les diiodures de lanthanides (II) "non-classiques" 17

1.1.2 Stratégies de synthèse des complexes de lanthanides divalents 19

1.1.2.1 Méthodes de synthèse 19

1.1.2.2 Influence des ligands sur la stabilité des complexes de lanthanides divalents 20

1.2 Des précurseurs solubles : les complexes silylamidures 24

1.2.1 Les complexes silylamidures de lanthanides divalents "classiques" 24

1.2.1.1 Complexes hexamethylsilylamidures 24

1.2.1.2 Autres complexes silylamides 27

1.2.2 Réactivité des complexes silylamides de lanthanides divalents "non-classiques" 29

1.2.3 Autres exemples de précurseurs solubles de lanthanides divalents "classiques" 30

1.3 Les lanthanides bis(triflates) 31

1.3.1 Les triflates d'ytterbium et de samarium (II) 31

1.3.1.1 Synthèse des triflates d'ytterbium et de samarium (II) 31
1.3.1.2 Adduits du triflate de samarium (II) 33
1.3.2 Le triflate de thulium (II) 35
1.3.2.1 Synthèse et structure du triflate de thulium (II) . . 35
1.3.2.2 Stabilité du triflate de thulium (II) 38
Bestiaire du chapitre 41

2 Nouveaux précurseurs organométalliques de lanthanides divalents : vers les lanthanidocènes 45
2.1 De la difficulté d'obtenir le lanthanidocène divalent 46
2.1.1 Les bis(cyclopentadiényl)lanthanides 46
2.1.1.1 Complexes faiblement encombrés 46
2.1.1.2 Influence de l'encombrement stérique 47
2.1.2 Les bis(cyclooctatétraényl)lanthanides 47
2.1.2.1 Les bis(cyclooctatétraényl)lanthanides (III) 48
2.1.2.2 Le bis(cyclooctatétraényl)cérium (IV) 48
2.2 Les complexes bis(cyclononatétraényl)lanthanides (II) 49
2.2.1 Le sel cyclononatétraénure de potassium 49
2.2.1.1 Propriétés structurales du K(CNT) 50
2.2.1.2 Propriétés structurales en solution 51
2.2.1.3 Modélisation du sel de ligand KCNT 53
2.2.2 Les complexes bis(cyclononatétraényl) samarium et ytterbium 53
2.2.2.1 Synthèse des complexes 54
2.2.2.2 Étude structurale 55
2.2.2.3 Adduits des complexes 2.2 et 2.3 59
2.2.3 Étude des phénomènes dynamiques 61
2.2.3.1 Thermodynamique de l'isomérisation des CNT . . 61
2.2.3.2 Isomérisation par ajout de solvant 64
2.3 Propriétés électroniques des bis(cyclononatétraényl) lanthanides (II) 66
2.3.1 Propriétés de réduction des bis(cyclononatétraényl) ytterbium et samarium 66
2.3.1.1 Réactivité sur la bipyridine 66
2.3.1.2 Réactivité sur la benzophénone 68
2.3.2 Modélisation des propriétés électroniques 68
2.3.2.1 Diagramme d'orbitales moléculaires 68
2.3.2.2 Modélisation des propriétés électroniques 69
2.3.3 Conclusion : vers les bis(cyclononatétraényl) dysprosium (II) et thulium (II) 71
Bestiaire du chapitre 73

3 Propriétés électroniques et spectroscopiques des lanthanides divalents 79
3.1 Électronique des précurseurs de thulium (II) 80
3.1.1 Luminescence du thulium (II) 80
3.1.1.1 Propriétés de luminescence attendues pour le thulium (II) 81
3.1.1.2 Luminescence de 1.6dme 81
3.1.1.3 Luminescence des iodures de thulium (II) 82
3.1.2 Propriétés magnétiques 86
3.1.2.1 Magnétisme en champ continu 86
3.1.2.2 RPE et tenseur d'anisotropie magnétique 90
3.2 Vers des molécules-aimants de lanthanide divalent 93
3.2.1 Synthèse et caractérisation des molécules 94
3.2.1.1 Synthèse des complexes éther-couronne de thulium 94
3.2.1.2 Étude structurale 95
3.2.2 Propriétés spectroscopiques 97
3.2.2.1 Luminescence des complexes 3.1 et 3.2 98
3.2.2.2 Spectroscopie RPE 100
3.2.3 Propriétés magnétiques 101
3.2.3.1 Magnétisme en champ continu 101
3.2.3.2 Magnétisme en champ alternatif 101
3.2.3.3 Modélisation des propriétés électroniques 102
3.3 Et en solution ? 104
3.3.1 Étude par RPE des solutions de diiodures de thulium (II) . 105
3.3.2 Luminescence du diiodure de thulium (II) 108
Bestiaire du chapitre 111

4 Activation du dioxyde de carbone : du complexe bimétallique à l'assemblage 117
4.1 Réactivité des complexes de samarium (II) encombrés avec le dioxyde de carbone 117
4.1.1 Du contrôle de la réactivité 118
4.1.1.1 Sélectivité carbonate/oxalate 118
4.1.1.2 Étude mécanistique de la sélectivité de la réactivité des lanthanides divalents 118
4.1.2 Résultats : réactivité des complexes encombrés de samarium (II) 120
4.1.2.1 Synthèse et caractérisation des produits de réaction de 4.1 et 4.2 avec le dioxyde de carbone 121

4.1.2.2 Étude mécanistique de la réactivité de $Cp_2^{tt}Sm$ et $Cp_2^{ttt}Sm$ . . . 124
4.2 Vers de nouveaux assemblages polymétalliques de grande taille . . . 128
4.2.1 Réactivité du triflate de samarium (II) . . . 129
4.2.1.1 Étude de l'assemblage $[Sm_2(\mu-O)]_2$ . . . 129
4.2.1.2 Étude des assemblages $[Sm_2(\mu-CO_3)]_2$ . . . 132
4.2.2 Mécanismes de formation des assemblages . . . 134
4.2.2.1 Modèle théorique . . . 135
4.2.2.2 Activation du dioxygène . . . 135
Bestiaire du chapitre . . . 139

5 Assemblages sulfurés de lanthanides trivalents 143
5.1 Activation du soufre élémentaire . . . 143
5.1.1 Assemblages polysulfures de lanthanide . . . 143
5.1.1.1 Assemblages polysulfures à plus de deux soufres . . . 144
5.1.1.2 Assemblages disulfure . . . 145
5.1.2 Vers les sulfures de samarium . . . 148
5.1.2.1 Assemblage à valence mixte en soufre . . . 148
5.1.2.2 Vers des assemblages de grande taille . . . 149
5.1.3 Assemblages de valence mixte en samarium . . . 152
5.2 Chimie supramoléculaire des assemblages Sm/S . . . 155
5.2.1 Effet template . . . 155
5.2.1.1 Préparation de la brique élémentaire . . . 155
5.2.1.2 Comportement dynamique de l'assemblage 5.5 . . . 157
5.2.2 Vers des assemblages d'assemblages . . . 158
5.2.2.1 Dimère d'assemblages . . . 159
5.2.2.2 Vers des polymères d'assemblages . . . 163
5.2.3 Conclusion et perspectives . . . 165
Bestiaire du chapitre . . . 166

Conclusion 169

Appendices

A Partie expérimentale 175

B Structures cristallographiques 187

C Articles publiés dans le cadre de ce travail 195

D Article soumis 221

Liste des abréviations

2,2,2-crypt. . . 2,2,2-cryptand
a.u. . . . . . Unité arbitraire
bipy . . . . . 2,2'-bipyridine
bpm . . . . . Bipyrimidine
BV . . . . . orbitale Basse Vacante
cat. . . . . . Quantité catalytique
CASPT2 . . . Complete Active Space Perturbation Theory
CASSCF . . . Complete Active Space Self Consistent Field
CCDC . . . . . Cambridge Crystallographic Data Centre
CNT . . . . . Cyclononatétraényle
COT . . . . . Cyclo-octatétraényle
Cp . . . . . Cyclopentadiényle
Cp* . . . . . Pentaméthylcyclopentadiényle
CPCM . . . . Conductor-like Polarizable Continuum Model
cste . . . . . Constante
ctr . . . . . Barycentre d'un cycle
DCM . . . . . Dichlorométhane
DFT . . . . . Density Functional Theory
DME . . . . . Diméthoxyéthane
DMSO . . . . . Diméthylsulfoxyde
d.o. . . . . . Degré d'oxydation
DOSY . . . . . Diffusion Ordered Spectroscopy
DRX . . . . . Diffraction des Rayons X
E . . . . . Hétéroélément (chalcogène)
ENDOR . . . . Electron nuclear double resonance
éq. . . . . . Équivalent
EXAFS . . . . Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GGA . . . . . Generalized gradient approximation
HMDS . . . . Bis(triméthylsilyl)amidure

HO . . . . . orbitale Haute Occupée
HSQC . . . . . Heteronuclear Single Quantum Correlation
iPr . . . . . isopropyle
Ln . . . . . Lanthanide
ORTEP . . . . Oak-Ridge Thermal Ellipsoid Plot
M . . . . . Atome métallique
MOF . . . . . Metal Organic Framework
moy. . . . . . Valeur moyenne
NHE . . . . . Électrode Normale à Hydrogène
NIR . . . . . Proche infrarouge
NOx . . . . . Oxydes d'azote
Ph . . . . . Phényl
ppm/ppb . . . Partie par million/ partie par milliard
py . . . . . Pyridine
RMN . . . . . Résonance Magnétique Nucléaire
RPE . . . . . Résonnance paramagnétique électronique
SBU . . . . . Secondary Building Unit
SOMO . . . . . Single Occupied Molecular Orbital
SMM . . . . . Single Molecule Magnet
t.a. . . . . . Température ambiante
tBu . . . . . *tertio*-butyle
TfO$^-$ . . . . . Trifluorométhanesulfonate, triflate
THF . . . . . Tétrahydrofurane
tmbp . . . . . tétraméthylbiphosphinine
TMEDA . . . tétraméthyléthylènediamine
TMS . . . . . Tétraméthylsilyle
VX . . . . . (diisopropylamino)éthyl]méthylphosphonothioate d'O-éthyle
ZORA . . . . . Zeroth Order Regular Approximation

Pour des raisons de clarté, les solvants coordinants seront systématiquement notés en majuscules lorsqu'ils jouent le rôle de solvant et en minuscules lorsqu'ils sont coordinés à un atome métallique.

Les Français ont été sublimes, ils ne le savaient pas ;
ils sont redevenus médiocres, ils ne croient pas.

Malraux, Les Chênes qu'on abat...

Introduction

Avec la fin de la guerre froide et l'établissement de la *Convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction* dans la plupart des États du monde,[1] les risques dûs aux toxiques avaient été considérés comme une problématique en déclin. Cependant, depuis quelques années, un retour marqué des toxiques sur la scène diplomatique internationale est observé. Après les usages quasi-certains dans les années 1980 de toxiques de guerre pendant la guerre Iran-Irak, du sarin a été répandu dans le métro de Tokyo en 1995 par la secte Aum Shinrikyo[2] ; puis en 2013 l'usage de toxiques de toutes sortes en Syrie contre des civils est avéré[3] ; enfin en 2018 une tentative d'assassinat à Salisbury avec un neurotoxique a eu lieu.[4] Tous ces usages de toxiques de guerre, dont un certain nombre d'exemples sont présentés en Figure 1, ou de toxiques civils détournés posent la question de la décontamination et montrent que la problématique de *matériaux intelligents* capables de détruire un certain nombres de toxiques est plus que jamais d'actualité.

Les matériaux mixtes poreux (*Metal organic framework* ou MOF) sont réputés être l'une des voies prometteuses dans ce domaine.[5] Les MOF sont composés de clusters métalliques ou d'ions métalliques reliés entre eux par des ligands polydentes constituant ainsi un réseau moléculaire polydimensionnel et définissant des pores.[6-8] Ce jeu de pores permet l'absorption de petites molécules et leur taille contrôle la sélectivité de cette absorption. D'autre part, la présence de centres métalliques et la fonctionnalisation des ponts organiques permettent également la réactivité au sein du matériaux avec de très grandes surfaces spécifiques. Ainsi de nombreux exemples de purification de l'air par des MOF sont décrits dans la littérature.[5,9-14] Plus particulièrement, concernant les toxiques de guerre organophosphorés, des MOFs de zinc à larges pores sont capables de catalyser l'hydrolyse de simulants du VX[12] alors que d'autres catalysent l'oxydation de l'hypérite par l'oxygène de l'air.[14] L'assistance fournie par les centres métalliques est principalement de type acide de Lewis et la sélectivité peut être modifiée par l'enrichissement avec des chalcogènes lourds.[15]

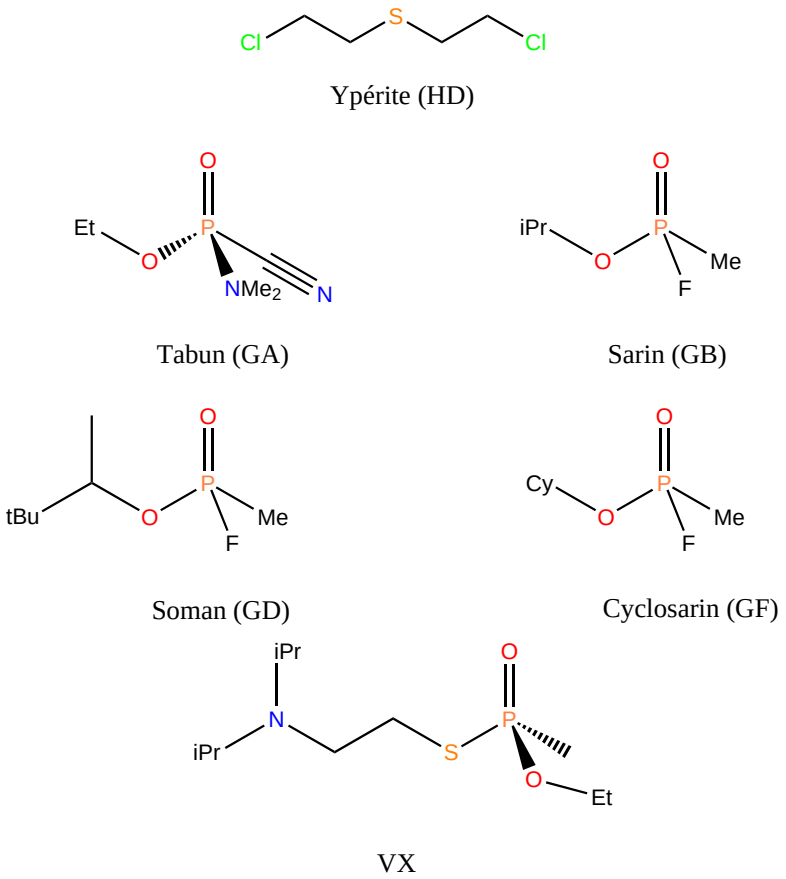


Figure 1 – Quelques exemples classiques de toxiques de guerre

Généralités sur les matériaux mixtes poreux

La préparation des MOF, ou des analogues de MOF, a longtemps été marquée par des stratégies d'essais et d'erreurs avant de se focaliser sur une stratégie fondée sur des unités secondaires de construction (*secondary building units* ou SBU).[16] Ces SBUs forment les nœuds du MOF et sont soit formés avant la cristallisation du MOF, soit formés lors de la cristallisation. La connaissance de la nature des SBUs permet de contrôler la connectivité au niveau de chaque nœud du MOF et donc guider la nature du réseau par le choix adapté du ligand organique pontant. Cependant, dans de nombreux cas, le SBU est créé *in situ* laissant peu de contrôle sur sa nature et, dans le cas où les SBUs sont préparés par avance, les conditions solvothermales souvent utilisées pour obtenir une cristallinité élevée sont incompatibles avec le maintien de la nature du SBU dans le milieu réactionnel.[7] Le maintien de SBUs lors de la cristallisation d'un MOF a cependant été documenté mais le phénomène reste rare. Ainsi, le groupe de G. Ferey a étudié la cristallisation du MIL-88 par DRX sur poudre et par EXAFS des poudres et des solutions obtenues lors la formation de MIL-88 à partir d'un mélange du cluster trimétallique $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl$

et de ligands dicarboxylates pontants.[17]

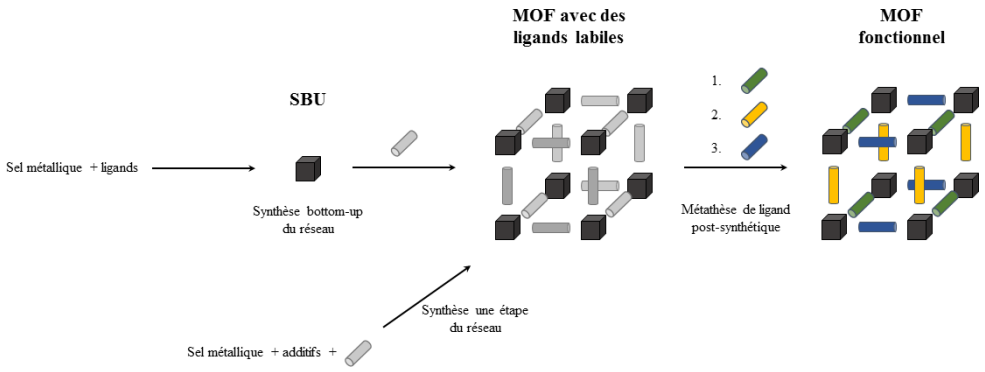


Figure 2 – Méthodes de synthèse classiques de matériaux mixtes poreux (MOF)

D'autres stratégies se fondent sur le post-traitement d'un MOF préformé par des échanges de ligands ou de métaux (Figure 2). Cette méthode limite les réseaux obtenus de la sorte à des réseaux déjà décrits préalablement, celui des MOFs de départ, mais permet de fonctionnaliser les ligands et préparer des MOFs avec des métaux pour lesquels les conditions solvothermales sont difficilement tolérées.[18]

Pour les MOFs de lanthanides, le faible contrôle de la préparation des assemblages de lanthanides est un facteur limitant pour la préparation de SBUs avant la cristallisation du MOF. Les MOFs de lanthanides sont ainsi souvent préparés par des méthodes *one pot* solvothermales dont le contrôle est assez limité.[19] Cependant de tels MOFs ont trouvé des applications pour leurs propriétés de magnétisme, de luminescence et catalytique.[20] Les préparer par des méthodes plus rationnelles pourrait donc permettre d'accéder à de nouveaux matériaux potentiellement intéressants pour un grand nombre d'applications.

Généralités au sujet des lanthanides

Les lanthanides sont les 15 éléments situés entre le lanthane et le lutécium dans la classification périodique ($57 \leqslant Z \leqslant 71$).[21] Ces éléments existent principalement sous trois degrés d'oxydation, 0, +II et +III. Ce dernier degré étant le plus stable, c'est sous la forme d'oxydes mixtes Ln_2O_3 que les lanthanides se trouvent dans la nature. Par ailleurs, le nom de *terres rares* qui leur est associé (les terres rares comprennent également l'yttrium et le scandium) ne correspond pas à une prétendue rareté dans la croûte terrestre mais au fait qu'ils se présentent essentiellement en

petite proportion dans tous les minerais métalliques sous la forme de mélanges difficiles à séparer et qu'il n'ont ainsi été découverts progressivement au cours du XIXe siècle. Le cérium, le lanthanide le plus abondant, est en effet présent à un taux de 60 ppm dans la croûte terrestre, valeur assez similaire à la concentration du zinc et du nickel (65 ppm et 56 ppm respectivement). Le lanthanide le moins abondant, le thulium, se trouve à une concentration de 300 ppb, soit quatre fois plus que l'argent ou cent-vingt fois plus que l'or.[22]

Propriétés générales des lanthanides

À leur degré d'oxydation 0, la structure électronique des lanthanides a été déterminée et varie entre $4f^n5d^06s^2$ et $4f^{n-1}5d^16s^2$ selon la position de l'élément dans la classification périodique.

Table 1 – Configuration électronique des lanthanides[23] et potentiel rédox calculé relativement au potentiel standard de la NHE[24]

Lanthanide	La	Ce	Pr	Nd	Pm
Configuration	$4f^05d^16s^2$	$4f^15d^16s^2$	$4f^35d^06s^2$	$4f^45d^06s^2$	$4f^55d^06s^2$
$E^o(Ln^{3+}/Ln^{2+})$	-3.1	-3.2	-2.7	-2.6	-2.6
Lanthanide	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Configuration	$4f^65d^06s^2$	$4f^75d^06s^2$	$4f^75d^16s^2$	$4f^95d^16s^2$	$4f^{10}5d^16s^2$
$E^o(Ln^{3+}/Ln^{2+})$	-1.6	-0.4	-3.9	-3.7	-2.5
Lanthanide	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Configuration	$4f^{11}5d^06s^2$	$4f^{12}5d^06s^2$	$4f^{13}5d^06s^2$	$4f^{14}5d^06s^2$	$4f^{14}5d^16s^2$
$E^o(Ln^{3+}/Ln^{2+})$	-2.9	-3.1	-2.3	-1.0	

Cette structure électronique donne également une explication aux degrés d'oxydation les plus stables pour chacun des éléments : le degré +III correspond à l'arrachage des deux électrons 6s et à un électron f, arracher un second électron f étant fortement défavorisé par le fait que les orbitales f soient des orbitales de cœur. En revanche, pour le cérium, le degré +IV est facilement accessible dans la mesure où il a un état fondamental de type $4f^05d^06s^0$. Le potentiel rédox associé au couple Ln^{III}/Ln^{II} varie ainsi de façon importante le long de la série et peut séparer les lanthanides divalents en différentes catégories : les lanthanides divalents *classiques*, composés de l'europium (II), de l'ytterbium (II) et du samarium (II),

dont le potentiel permet un accès relativement aisé et les lanthanides divalents *non-classiques*, composés du reste de la série, pour lesquels l'accès est plus difficile : pour permettre l'accès à ces-derniers, les effets de solvants et de ligands doivent être contrôlés afin de parvenir à des potentiels rédox accessibles par des réducteurs classiques (Chapitre 1).
Par ailleurs, pour un certain nombre de complexes, des phénomènes de transferts électroniques ont lieu donnant lieu à des superpositions d'états trivalents et divalents où un électron peut être partiellement localisé sur un ligand et où les degrés d'oxydation sont donc difficiles à définir ; on parle alors de systèmes multiconfigurationnels. Ce phénomène a été principalement étudié sur le complexe $(COT)_2Ce$ et ses analogues[25-27] mais aussi sur l'ytterbium avec notamment les complexes $Cp_2^\star Yb(bipy)$[27,28] et Cp_3Yb[29] et le thulium avec le complexe $Dtp_2Tm(bipy)$.[30]

Les orbitales 4f sont considérées comme des orbitales de cœur dans la mesure où leur faible extension radiale limite leur interaction avec les ligands coordinant l'ion métallique principalement à des effets électrostatiques. Ces faibles interactions se manifestent donc par des orbitales 4f quasi-dégénérées en énergie et un couplage spin-orbite plus élevé que les effets de champ cristallin (Figure 3), *a contrario* de ce qui est observé pour les métaux de transition.

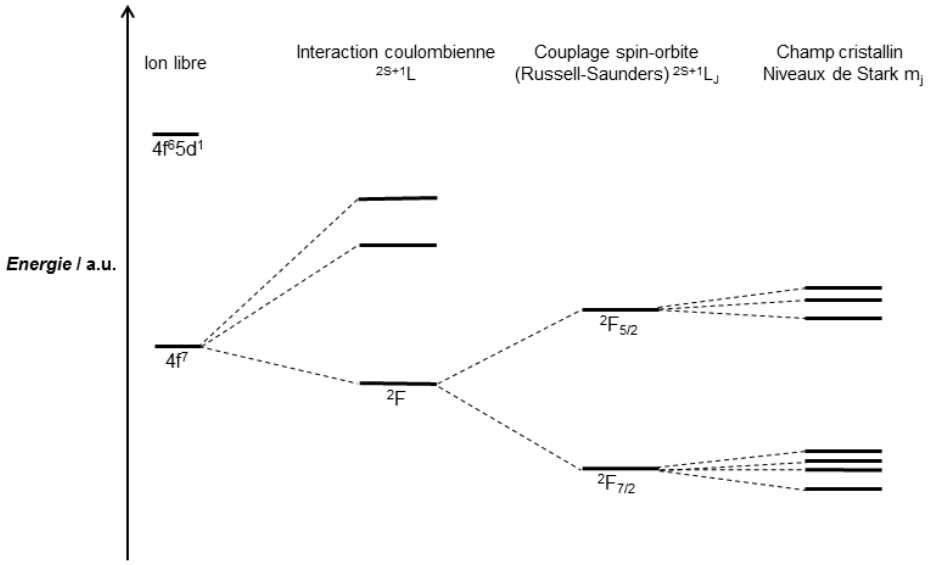


Figure 3 – Influence relative du champ de ligand et du champ cristallin pour les lanthanides

Lanthanides trivalents et optique

La faible influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie s'observe en luminescence avec des spectres d'émissions très caractéristiques pour les lanthanides. Les transitions f-f étant *interdites* au sens des lois de Laporte, les bandes sont très étroites, leur énergie est directement liée au couplage spin-orbite et l'influence du champ cristallin ne s'observe que dans la structure fine des spectres.[31] Ces raies d'émissions dont la longueur d'onde est connue à l'avance ont trouvé des applications dans des domaines aussi divers que les billets de banque (Terbium) ou les sondes luminescentes appliquées à la biologie.[32]

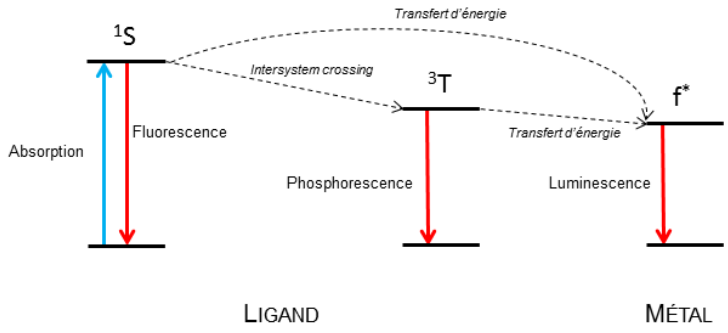


Figure 4 – Effet antenne utilisé dans les complexes de lanthanides trivalents appliqués en luminescence[32]

En raison du faible rendement quantique de l'excitation directe des transitions f-f, dû au fait qu'il s'agit de transitions *interdites*, des techniques d'*effet antenne* ont été développées pour peupler les états émissifs des complexes (Figure 4) *via* l'excitation d'une bande d'absorption du ligand.

Une autre méthode pour améliorer le rendement quantique consiste en la préparation d'assemblages polymétalliques, diminuant ainsi les effets de désactivation de la luminescence par des procédés non-radiatifs (vibration des liaisons C-H pour les émetteurs infrarouges notamment).[32,33] Les transferts de charges au sein de l'assemblage permettent parfois également le peuplement des états émissifs sans avoir recourt aux *effets d'antenne*.[33]

Magnétisme des lanthanides trivalents

Pour préparer des molécules-aimants (Single Molecule Magnet, SMM), plusieurs paramètres entrent en jeu dans la construction de la relaxation lente. En

effet, la barrière énergétique de la relaxation magnétique peut s'écrire selon la formule suivante :

$$U_{eff} = S^2|D| \tag{1}$$

Dans cette équation, les deux facteurs sont complexes à contrôler pour les méthaux de transition : utiliser un grand nombre d'ions métalliques fait croître S mais il devient alors difficile de maximiser D. Pour les ions lanthanides (III), l'important couplage spin-orbite fait que le nombre caractéristique n'est plus S ou D mais J et l'important moment orbital associé aux orbitales f conduit à des très fortes anisotropies. Alors qu'avec des métaux de transition des assemblages polymétalliques sont souvent nécessaires pour obtenir des barrières énergétiques observables, des complexes de lanthanides ne possédant qu'un ion métallique présentent une anisotropie magnétique. Le premier exemple de SMM de lanthanide, décrit en 2003 par Ishikawa, est ainsi un complexe bis(phthalocianine) de lanthanide (III) $[Bu_4N][LnPc_2]$ (où Ln = Tb ou Dy).[34]

Ces études, d'abord empiriques, ont été rationalisées en 2011 par les travaux de J. Long et J. Rinehart avec un modèle électrostatique montrant l'influence que pouvait avoir la géométrie autour du lanthanide sur le niveau du champ cristallin le plus bas en énergie, et donc sur l'anisotropie magnétique du complexe (Figure 5).[35] Une littérature abondante sur le sujet s'est ainsi développée dans la dernière décennie et, très récemment, de nouvelles molécules s'approchent de l'objectif d'accéder à des SMMs dont les barrières énergétiques sont assez importantes pour pouvoir conserver une hystérèse ouverte à température élevée.[36-40]

Une approche rationnelle a permis notamment le design du complexe cationique $[DyCp_2^{ttt}]^+$ qui se comporte comme un aimant à des températures proches de celles de l'azote liquide, 60 K, et présente une barrière record $U_{eff} = 1223\ cm^{-1}$.[36,37] Ce complexe a été comparé à la série des $[LnCp_2^{ttt}]^+$ et $LnCp_2^{ttt}Cl$ permettant de mettre en évidence que la nature presque linéaire, associé à un champ de ligand aplati au niveau des pôles (*oblate*), du complexe organométallique $[DyCp_2^{ttt}]^+$ était à l'origine de ses propriétés magnétiques.[37,41]

Cette hystérèse ouverte à 60 K, proche des 77 K de l'azote liquide, laisse espérer que les SMM trouveront bientôt une application en informatique pour le stockage des données.

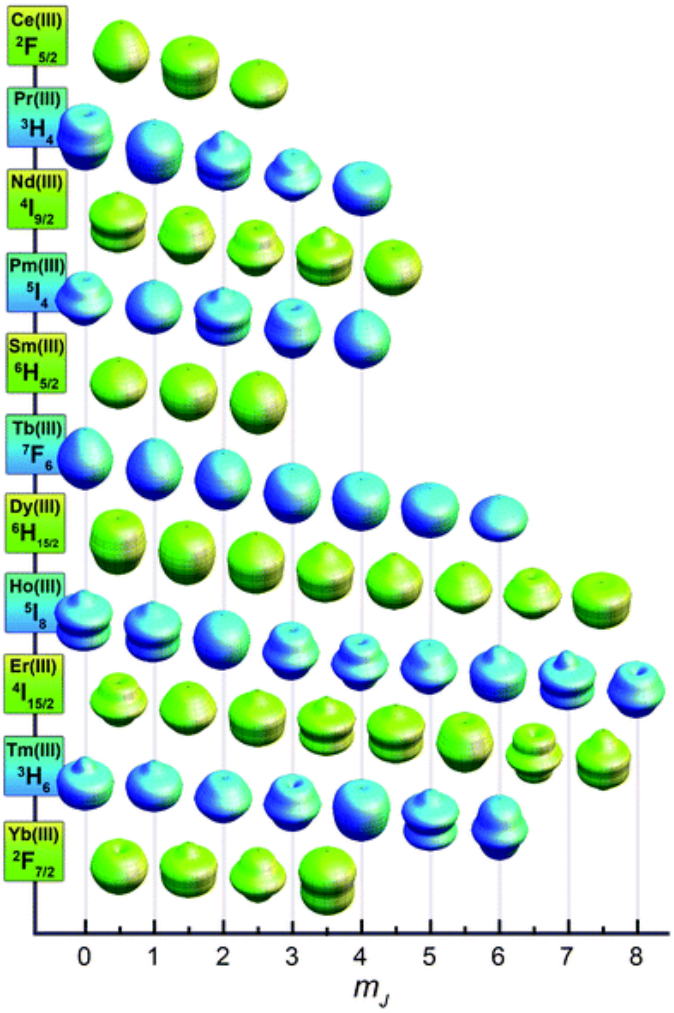


Figure 5 – Influence du type de champ de ligand sur l'état fondamental des complexes de lanthanides[35]

Objectifs de ces travaux

Les complexes de lanthanides trivalents présentent donc des propriétés électroniques intéressantes et leurs complexes sont souvent extrêmement électrophiles, en raison de la nature principalement électrostatique des interactions entre lanthanides et ligands. Un matériaux poreux contenant des lanthanides pourrait ainsi jouer à la fois le rôle de détecteur pour les molécules qui peuvent entrer dans les pores et catalyser des réactions chimiques au sein de ces pores. Les molécules d'intérêt dans le cadre de ce travail sont organophosphorées et/ou organosulfurées (Figure 1) ; préparer des matériaux à base de lanthanides trivalents et riches en phosphore ou en soufre devrait améliorer la sélectivité du matériaux vis-à-vis des molécules d'intérêt.

Au contraire des méthodologies classiques de préparation des matériaux poreux à base de lanthanides décrites plus haut, nous avons décidé d'utiliser une stratégie *bottom-up* de synthèse qui devrait nous permettre d'accéder à un meilleur contrôle de la nature des matériaux souhaités. Ainsi, dans un premier temps, un précurseur de type lanthanide divalent est mis à réagir avec une petite molécule, typiquement du soufre jaune S_8 ou du phosphore blanc P_4, pour préparer un assemblage de type Ln_xE_y (E = S ou P) qui pourra servir ultérieurement à préparer un matériau par chimie supramoléculaire.

A toutes les étapes de la préparation des matériaux, précurseurs divalents, assemblages primaires, assemblages d'assemblages, nous serons potentiellement en présence de complexes dont les propriétés n'ont jamais été étudiées. Les propriétés des molécules obtenues seront donc étudiées et une grande attention sera portée à la caractérisation des espèces obtenues.

La première partie de ce travail traite, en deux chapitres, des précurseurs utilisés pour la chimie des lanthanides divalents, et notamment des bistriflates de lanthanides (II) qui ont une importance particulière dans ce travail (Chapitre 1). Le chapitre 2, quant à lui, traite de la préparation et de la caractérisation d'un nouveau type de précurseur de lanthanide divalent, le bis(cyclononatétraényl)lanthanide (II) ou lanthanocène.

La seconde partie (le chapitre 3) est consacrée à l'étude des propriétés électroniques des précurseurs de lanthanides divalents, sur l'exemple du thulium (II), et à l'influence de la chimie de coordination sur ces propriétés électroniques. Y sont ainsi présentées les premières molécules-aimants de thulium (II).

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'activation de petites molécules par les lanthanides divalents. Le chapitre 4 traite du contrôle de l'activation du dioxyde de carbone et met en évidence la possibilité de préparer, comme souhaité dans le cadre de ce projet, des assemblages par réactivité des lanthanides divalents. Le chapitre 5 est enfin consacré à l'activation du soufre élémentaire par le bis(triflate) de samarium (II) permettant la préparation d'assemblages de différentes tailles selon les conditions de réaction et de cristallisation. La chimie supramoléculaire de l'un de ces assemblages sera également développée dans ce dernier chapitre.

La conclusion est quant à elle consacrée à un bilan et aux perspectives ouvertes par les travaux présentés dans ce document. Les méthodes expérimentales, les données structurales et les articles publiés dans le cadre de ces travaux sont présentés en annexes.

Références

[1] O. pour l'interdiction des armes CHIMIQUES, Convention sur l'interdiction se la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction, **1993**.

[2] C. LE BRECH, L'attentat au gaz sarin dans le metro de Tokyo et la secte Aum, **2011**.

[3] A. SELLSTRÖM, S. CAIRNS, M. BARBESCHI, Rapport sur l'utilisation qui aurait été faite d'armes chimiques dans la Ghouta, faubourg de Damas, le 21 août 2013, rapp. tech., Mission d'enquête des Nations Unies concernant les allégations d'emploi d'armes chimiques en République arabe syrienne, **2013**.

[4] V. DODD, Skripal attack: police close in on time poison was used, **2018**.

[5] J. B. DECOSTE, G. W. PETERSON, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5695-5727.

[6] B. F. ABRAHAMS, B. F. HOSKINS, D. M. MICHAIL, R. ROBSON, *Nature* **1994**, *369*, 727-729.

[7] H. FURUKAWA, K. E. CORDOVA, M. O'KEEFFE, O. M. YAGHI, *Science* **2013**, *341*, 1230444.

[8] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.

[9] S. Y. MOON, E. PROUSSALOGLOU, G. W. PETERSON, J. B. DECOSTE, M. G. HALL, A. J. HOWARTH, J. T. HUPP, O. K. FARHA, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14864-14868.

[10] T. ISLAMOGLU, M. A. ORTUÑO, E. PROUSSALOGLOU, A. J. HOWARTH, N. A. VERMEULEN, A. ATILGAN, A. M. ASIRI, C. J. CRAMER, O. K. FARHA, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1949-1953.

[11] T. ISLAMOGLU, A. ATILGAN, S. Y. MOON, G. W. PETERSON, J. B. DECOSTE, M. HALL, J. T. HUPP, O. K. FARHA, *Chem. Mat.* **2017**, *29*, 2672-2675.

[12] J. E. MONDLOCH, M. J. KATZ, W. C. ISLEY, P. GHOSH, P. LIAO, W. BURY, G. W. WAGNER, M. G. HALL, J. B. DECOSTE, G. W. PETERSON, R. Q. SNURR, C. J. CRAMER, J. T. HUPP, O. K. FARHA, *Nature Mat.* **2015**, *14*, 512-516.

[13] Y. LIU, A. J. HOWARTH, N. A. VERMEULEN, S. Y. MOON, J. T. HUPP, O. K. FARHA, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 101-111.

[14] Y. LIU, C. T. BURU, A. J. HOWARTH, J. J. MAHLE, J. H. BUCHANAN, J. B. DECOSTE, J. T. HUPP, O. K. FARHA, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13809-13813.

[15] S. GOSWAMI, C. E. MILLER, J. L. LOGSDON, C. T. BURU, Y.-L. WU, D. N. BOWMAN, T. ISLAMOGLU, A. M. ASIRI, C. J. CRAMER, M. R. WASIELEWSKI, J. T. HUPP, O. K. FARHA, *ACS Appl. Mater . Interfaces* **2017**, *9*, 19535-19540.

[16] C. SERRE, F. MILLANGE, S. SURBLÉ, G. FÉREY, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6286-6289.

[17] S. Surblé, F. Millange, C. Serre, G. Férey, R. I. Walton, *Chem. Commun.* **2006**, 1518.

[18] M. Bosch, S. Yuan, W. Rutledge, H. C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 857-865.

[19] L. Chen, F. Jiang, K. Zhou, M. Wu, M. Hong in *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*, *t. 119*, (éd. : P. Cheng), 2014, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, p. 145-183.

[20] S. Fordham, X. Wang, M. Bosch, H.-C. Zhou, F. Li, X. Duan in *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*, *t. 119*, (éd. : P. Cheng), September 2005, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, p. 1-27.

[21] IUPAC, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, **2005**, p. 366.

[22] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217-1232.

[23] P. F. Lang, B. C. Smith, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 875-881.

[24] L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett, J. L. Ryan, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1528-1539.

[25] A. Ashley, G. Balázs, A. Cowley, J. Green, C. H Booth, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2007**, 1515-1517.

[26] C. S. Neumann, P. Fulde, *Z. Phys. B* **1989**, *74*, 277-278.

[27] C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 2-5.

[28] C. H. Booth, M. D. Walter, D. Kazhdan, Y. J. Hu, W. W. Lukens, E. D. Bauer, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6480-6491.

[29] R. G. Denning, J. Harmer, J. C. Green, M. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20644-20660.

[30] L. Jacquot, M. Xémard, C. Clavaguéra, G. Nocton, *Organometallics* **2014**, *33*, 4100-4106.

[31] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511-520.

[32] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, **2014**, p. 1-370.

[33] S. Banerjee, L. Huebner, M. D. Romanelli, G. A. Kumar, R. E. Riman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15900-15906.

[34] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694-8695.

[35] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.

[36] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445-11449.

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

[38] D. N. Woodruff, R. E. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110-5148.

[39] F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150-175.

[40] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538-542.

[41] C. A. P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, N. F. Chilton, D. P. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18714-18724.

Étude des précurseurs de lanthanides divalents

En essayant continuellement on finit par réussir. Donc : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche.

Devise Shadok

1 Nouveaux précurseurs de lanthanides divalents

En chimie moléculaire, l'une des problématiques les plus importantes est de disposer de produits de départ facilement accessibles et suffisamment stables pour être préparés en grandes quantités. Cette problématique trouve son reflet en chimie organométallique et/ou de coordination dans la quête de précurseurs métalliques adaptés à la chimie que l'on souhaite développer. Pour la chimie des lanthanides divalents, cette accessibilité des précurseurs est toujours un véritable facteur limitant dans la mesure où la forte réactivité associée à une forte oxophilie a longtemps limité les choix de produits de départ. L'apparition progressive de méthodes de préparation de ces précurseurs a cependant permis d'élargir petit à petit le nombre de complexes de lanthanides divalents isolés et caractérisés. Ce chapitre est consacré à l'étude de quelques-unes des principales familles de précurseurs de lanthanides divalents et de la méthodologie employée pour les transformer en complexes de lanthanides divalents stables.

1.1 Synthèse et stratégies de stabilisation des lanthanides divalents en chimie moléculaire

Les précurseurs de lanthanide sont le plus souvent les lanthanides métalliques et l'oxyde Ln_2O_3 à partir duquel peuvent être préparés tous les précurseurs trivalents. Les halogénures sont ainsi obtenus par reflux de l'oxyde dans une quantité stœchiométrique de l'acide correspondant. Pour la chimie des lanthanides divalents les précurseurs sont plus compliqués d'accès.

1.1.1 Les dihalogénures de lanthanide (II)

La chimie des halogénures de lanthanides (II) a ainsi longtemps été associée à la comproportionation à haute température du lanthanide métallique avec LnI_3 sous atmosphère inerte. La méthodologie historique mettait en oeuvre un mélange stœchiométrique dans un tube de tantale scellé sous atmosphère inerte, lui-même disposé dans un tube de quartz scellé et chauffé à plus de 600 ° pendant plusieurs jours.[1] De la sorte, la plupart des diiodures de lanthanide ont pu être obtenus (Figure 1.1).

$$Ln + LnI_3 \xrightarrow[\text{plusieurs jours}]{600°\ C} 2\ LnI_2$$

Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Yb

Figure 1.1 – Synthèse de LnI_2 (avec Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm Yb)

1.1.1.1 Préparation des dihalogénures de lanthanide (II) "classiques"

La complexité de cette méthodologie s'est cependant révélée limiter le développement de la chimie moléculaire des lanthanides divalents. D'autre part, des premiers complexes organométalliques Cp_2Eu[2,3], Cp_2Yb[3,4] et $Cp_2Sm(thf)_2$[5] préparés par réduction ont été décrits dès les années 1960 mais leur faible solubilité a empêché une utilisation plus développée en chimie moléculaire. Ces complexes sont décrits plus en détail en chapitre 2.

$$Ln + 2\ NH_4X \xrightarrow[\substack{NH_3\ (l)\\ -80°C}]{} LnI_2$$

Ln = Eu, Yb ; X = Cl, Br, I

(a)

$$Ln + ICH_2CH_2I \xrightarrow[\substack{THF\\ t.a.}]{} LnI_2$$

Ln = Sm, Yb

(b)

Figure 1.2 – Nouvelles méthodes de synthèses de LnI_2 (avec Ln = Sm, Eu, Yb) en solution

Le développement de la chimie moléculaire des lanthanides divalents a donc dû attendre l'apparition de méthodes plus douces de préparation de LnI_2 : d'abord avec des dihalogénures (iodures mais aussi bromures et chlorures) d'europium

et d'ytterbium préparés par réaction de copeaux du métal avec les halogénures d'ammonium dans l'ammoniaque liquide en utilisant les méthodes classiques de Schlenk (Figure 1.2a).[6] De la même façon, la préparation par une méthode de type Grignard de SmI_2 par réaction d'un excès de poudre de samarium métallique avec le diiodoéthane dans le THF (Figure 1.2b) a ouvert un champ complet d'applications dans le domaine des réductions monoélectroniques en chimie organique.[7-11]

1.1.1.2 Vers les diiodures de lanthanides (II) "non-classiques"

La chimie moléculaire des lanthanides divalents s'est ainsi longtemps limitée à ces trois lanthanides dits "classiques" (Eu, Yb, Sm dans l'ordre de leur pouvoir de réduction), avant qu'en 1997 les équipes de M. Bochkarev et de W.J Evans ne parviennent à montrer qu'il était possible de préparer un complexe moléculaire $TmI_2(dme)_3$ par réaction d'une poudre de thulium métallique avec le diiode dans le DME à reflux sous ultrasons (Figure 1.3).[12] La structure de ce complexe (Figure 1.5) et les mesures du magnétisme par la méthode d'Evans ont confirmé la nature divalente du Tm dans ce complexe.

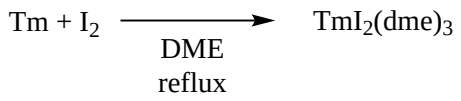


Figure 1.3 – Synthèse en solution de $TmI_2(dme)_3$

Cette découverte a été rapidement suivie d'une nouvelle méthode de préparation des NdI_2, DyI_2 et TmI_2 ne nécessitant plus qu'un creuset de quartz (Figure 1.4).[13,14] En 2001, les premières structures de complexes moléculaires de Nd^{II}, Dy^{II} et Tm^{II} (Figure 1.5) ont toutes été reportées démontrant la possibilité de préparer de tels complexes.[12,14,15]

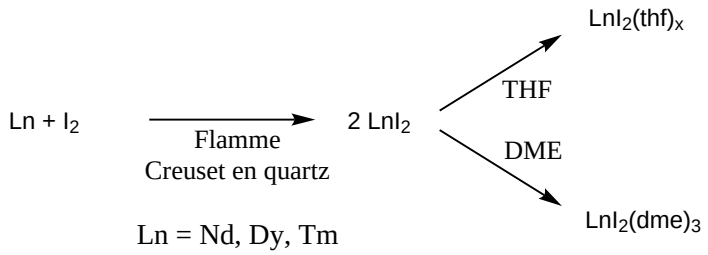


Figure 1.4 – Nouvelle synthèse de LnI_2 (avec Ln = Nd, Dy ou Tm)

L'étude des structures des complexes $NdI_2(thf)_5$, $DyI_2(dme)_3$, $TmI_2(dme)_3$ (**1.1**) et $TmI_2(thf)_4$ (**1.2**) montre qu'à l'état solide ces complexes conservent une symétrie axiale avec de manière systématique la présence des deux iodes en position axiale : l'angle I-Ln-I varie entre 173.45(3) ° et 180(0) ° , Figure 1.1 pour tous les

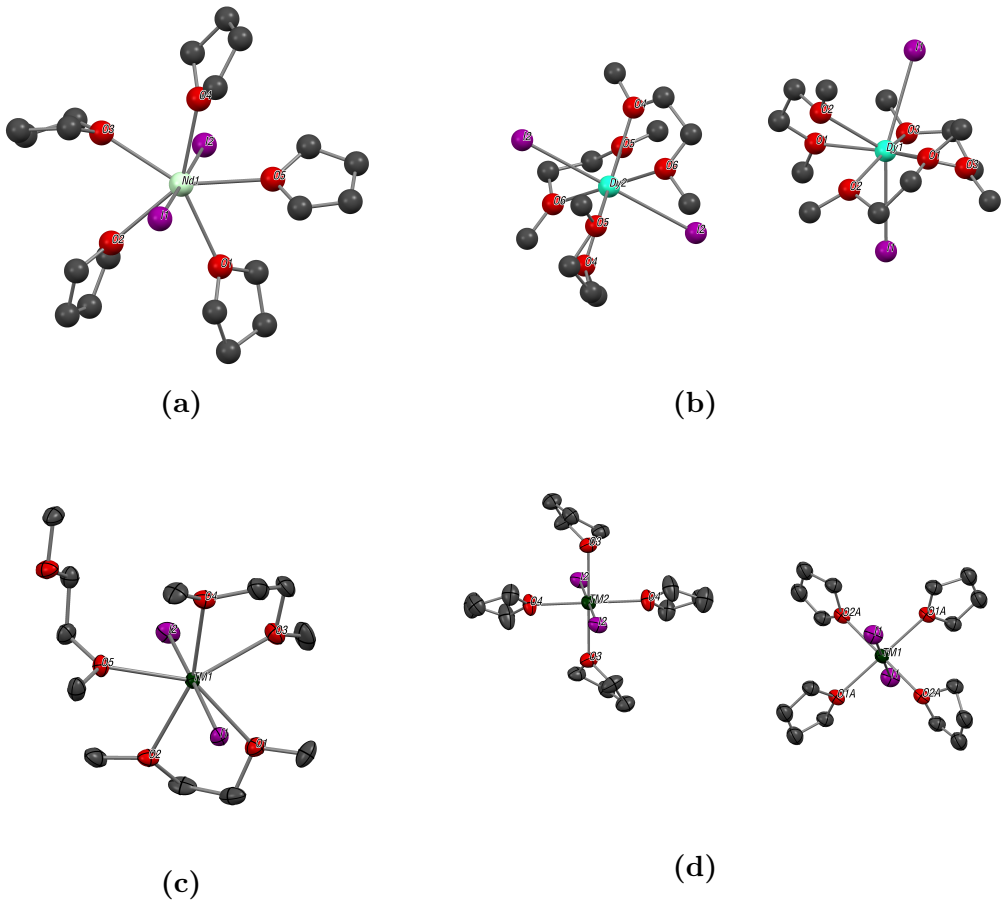


Figure 1.5 – ORTEP de $NdI_2(thf)_5$ (a), $DyI_2(dme)_3$ (b), $TmI_2(dme)_3$ (c), $TmI_2(thf)_4$ (d)

diiodures sauf pour le $DyI_2(dme)_3$ où l'une des deux molécules présentes dans la maille cristallographique présente une forte déformation par rapport à la géométrie linéaire avec un angle I-Dy-I à 157,32(1) ° . La distance Ln-I est plus longue que pour les lanthanides trivalents équivalents et décroit en suivant la série de $NdI_2(thf)_5$ (moyenne de 3,271 Å) à $TmI_2(thf)_4$ (moyenne de 3,121 Å) s'accordant ainsi avec la contraction lanthanidique. La coordination par les oxygènes des solvants se fait globalement sur le plan équatorial, suivant des symétries distordues (C_{5h} pour **1.1**) ou exactes (D_{4h} pour **1.2**). Le nombre de coordinations dans le plan équatorial s'accorde bien avec la contraction lanthanidique : le dysprosium dans $DyI_2(dme)_3$, plus gros, est coordiné 6 fois alors que le thulium, plus petit, s'accorde avec 4 ou 5 oxygènes en position équatoriale. Pour le thulium (II), un complexe mixte THF/DME, $TmI_2(dme)_2(thf)$, a également été isolé en recristallisant $TmI_2(dme)_3$ dans le THF,[15] illustrant le caractère labile des solvants présents sur les diiodures de lanthanides (II) en milieu coordinant.

Table 1.1 – Angles et distances sur les complexes $LnI_2(S)_x$ (où S désigne un solvant coordinant THF ou DME)

Composé	angle I-Ln-I / °	Distance Tm-I / Å
$NdI_2(thf)_5$	177,60(3)	3,256(1) - 3,286(1)
$DyI_2(dme)_3$	157,32(1) - 180,000(9)	3,237(3) - 3,2628(3)
$TmI_2(dme)_3$	173,45(3) - 175,02(3)	3,134(1) - 3,185(1)
$TmI_2(thf)_4$	180,00	3,115 - 3,127

Pendant longtemps, la chimie des lanthanides divalents s'est ainsi concentrée sur les lanthanides divalents "classiques" (Eu, Yb et Sm) qui ont rapidement trouvé des champs d'application pour les réductions monoélectroniques en chimie organique ainsi qu'en chimie de coordination et organométallique.[7-9] La chimie des autres lanthanides divalents a en revanche été inexistante jusqu'à ce que les précurseurs TmI_2, DyI_2 et NdI_2 ne deviennent facilement accessibles interrogeant sur la possibilité de préparer des complexes moléculaires divalents pour tous les lanthanides.[10]

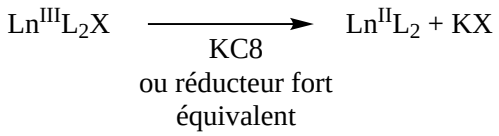
1.1.2 Stratégies de synthèse des complexes de lanthanides divalents

L'accessibilité de précurseurs solubles a longtemps été le facteur limitant pour la préparation de complexes de lanthanides divalents, faisant même passer leur chimie pour une *chimie impossible*.[16] La préparation des premiers complexes solubles a cependant permis de prouver la faisabilité de cette chimie et par conséquent de développer à la fois des méthodes pour synthétiser les complexes ainsi que des méthodes pour stabiliser ces-derniers et éviter les phénomènes d'oxydation ou de dismutation incontrôlés.

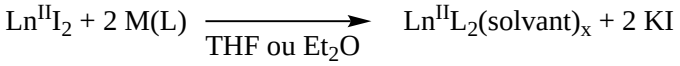
1.1.2.1 Méthodes de synthèse

La préparation de tels complexes s'est ainsi longtemps limitée à la réduction de bons précurseurs trivalents par des métaux alcalins (Figure 1.6a). Cette méthode est efficace mais peut favoriser la formation de complexes ate.[17] Les effets de solubilité peuvent également fortement compliquer la séparation du complexe des sels obtenus comme produits secondaires lors de la réduction.

L'apparition de précurseurs de type diiodure de lanthanide (II) solubles dans les solvant polaires tels le THF et le DME pour tous les LnI_2 accessibles (et au moins partiellement solubles dans le diéthyléther pour la plupart d'entre eux) a permis d'accéder à de nouveaux complexes par métathèse de sels (Figure 1.6b). Le produit secondaire obtenu (KI ou NaI) est un sel relativement insoluble dans les solvants



(a) Réduction d'un précurseur trivalent



(b) Méthathèse de sel

Figure 1.6 – Méthodes classiques de préparation des complexes de lanthanides divalents

apolaires ou peu polaires et peut ainsi être éliminé par filtration. Cependant, à nouveau, la préparation de complexes possédant le même type de solubilité que KI est relativement complexe ; la faible solubilité de LnI_2 oblige d'autre part à utiliser des solvants très coordinants tels le THF qui favorisent souvent des phénomènes d'équilibres plutôt favorables à $LnI_2(thf)_x$ à basse température et compliquent la préparation de complexes thermiquement sensibles, tels les complexes de Tm^{II}, Dy^{II} et Nd^{II}.[17,18] L'impossibilité de la synthèse de $Cp^{\star}_2Tm$ dans le THF est une bonne illustration de ce problème : à basse température, seuls des cristaux verts de $TmI_2(thf)_4$ peuvent être isolés de la solution mère bleu marine alors qu'à température ambiante un phénomène de dismutation a lieu conduisant à la formation du complexe $Cp^{\star}_2TmI(thf)$.[18]

1.1.2.2 Influence des ligands sur la stabilité des complexes de lanthanides divalents

Comme le montre l'exemple du $Cp^{\star}_2Tm$, l'un des principaux obstacles à la préparation de nouveaux complexes de Ln^{II} est la difficulté d'empêcher la dismutation ou l'oxydation du complexe une fois celui-ci formé. La complexité de la préparation des complexes de lanthanides divalents "non-classiques" réside donc à la fois dans la méthode de synthèse, métathèse ou réduction, et dans le choix dans les ligands (Figure 1.7) qui doivent empêcher la dégradation du complexe de basse valance.

Stabilisation cinétique des lanthanides divalents "non-classiques"

La méthode la plus utilisée pour contrer ce problème de dégradation consiste en accroître l'encombrement autour de l'atome métallique. Cette méthode réduit la probabilité d'intéraction entre deux centres métalliques diminuant ainsi la probabilité de dismutation du complexe divalent. Cette méthode de stabilisation cinétique a permis à W.J. Evans de préparer par réduction tous les lanthanides au degré

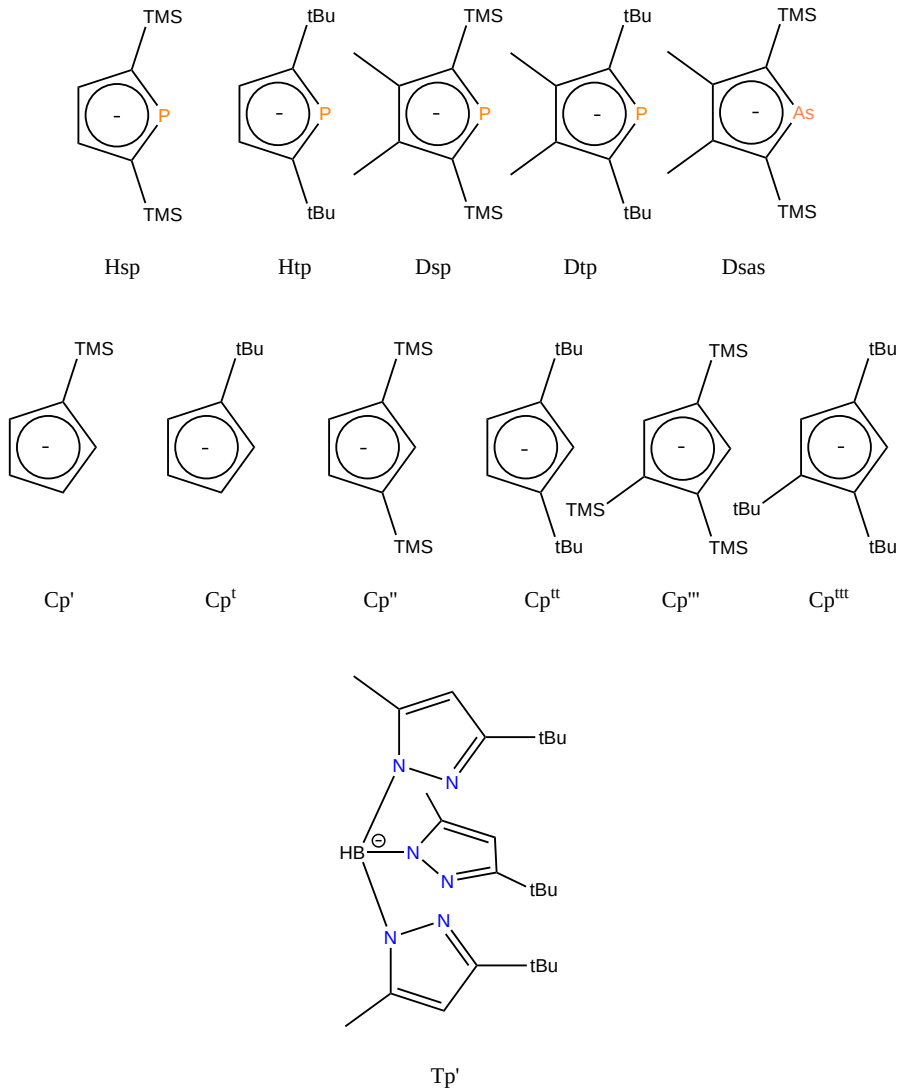


Figure 1.7 – Ligands encombrés classiquement utilisés pour stabiliser les lanthanides divalents "non-classiques"

d'oxydation +II sous la forme de complexes anioniques $[Cp'_3Ln]K(2,2,2-crypt)$ où $Cp' = C_5H_4(SiMe_3)$ (Figure 1.8). Les trois ligands Cp′ optimisent le très fort encombrement autour de l'ion métallique et le contre-cation potassium a été abstrait en sphère extérieure par le 2,2,2-cryptant.[19,20] Il est notable que l'abstration du contre-cation peut être faite à l'aide d'éther-couronne 18c6 mais que les complexes obtenus sont moins stables (empêchant d'accéder à certains lanthanides divalents) : cette moindre stabilité est attribuée par les auteurs à une coordination du potassium sur la face extérieure de l'un des ligands Cp′, favorisant le départ de KCp′ suivi par la dégradation instantanée du complexe Cp'_2Ln obtenu. De la même façon, Lappert avait reporté dès 1998 des complexes anioniques de La^{II} et Ce^{II} stabilisés par des ligands très encombrés, ici trois ligands Cp″ ($Cp'' = C_5H_3(SiMe_3)_2$.[16,21] Pour les Ln^{II} les plus réducteurs, c'est à dire tous les lanthanides divalents exceptés

les Sm, Eu, Tm et Yb, seuls des complexes anioniques organométalliques très fortement encombrés ont pu être isolés. Les complexes neutres sont hautement instables et n'ont pu être isolés (exceptés les diiodures de néodyme (II) et de dysprosium (II) évoqués plus haut).

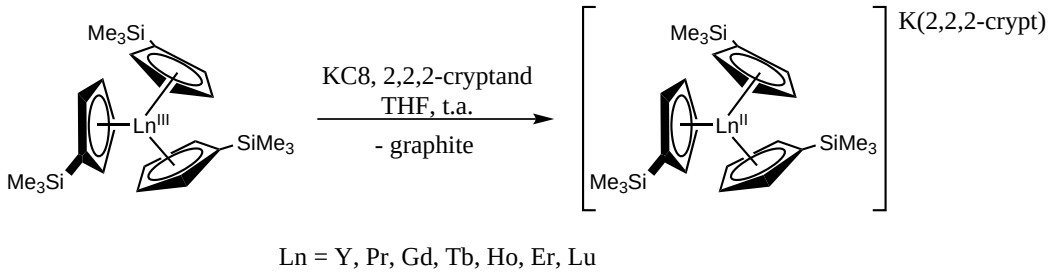


Figure 1.8 – Préparation de $[Cp'_3Ln]K(2,2,2-crypt)$ par réduction de Cp'_3Ln

Stabilisation par effets électroniques : l'exemple du thulium divalent

Nous avons vu que deux ligands $Cp^\star$ ne pouvaient stabiliser le Tm^{II} suffisamment pour isoler le complexe $Cp^\star_2Tm(S)_x$. Cependant, en accroissant l'encombrement des ligand Cp par l'ajout de groupements stériquement encombrés (Figure 1.7), W.J. Evans est parvenu à isoler un premier complexe organométallique de Tm^{II}, le $Cp''_2Tm(thf)$.[22] Ce premier complexe est instable à température ambiante et les travaux ultérieurs, de F. Nief notamment,[17] se sont attachés à démontrer la possibilité de stabiliser un tel complexe à température ambiante. Pour ce faire, deux méthodologies ont été mises en œuvre : la première, la plus classique, a consisté à moduler l'encombrement autour de l'atome métallique, la seconde s'est quant à elle attachée à moduler le caractère donneur des ligands.[17]

Les travaux sur l'encombrement des ligands ont conduit à la préparation de $Cp^{tt}_2Tm(thf)$[23] (instable à température ambiante) puis de $Cp^{ttt}_2Tm(thf)$ et $Cp'''_2Tm(thf)$ tous deux stables à température ambiante.[24] Ils ont également permis à Takats de préparer le premier complexe alkyl de Tm^{II} en utilisant un ligand scorpionate (hydrido- tris(3-tBu-5-Me-pyrazolyl)borate, noté Tp') encombré permettant à la fois d'accéder au complexe homoleptique Tp'_2Tm et à une série de complexes hétéroleptiques, dont $Tp'Tm(CH(SiMe_3)_2)$.[25] Une telle méthodologie a également permis au groupe de D. Mills d'obtenir très récemment un complexe linéaire de Tm^{II} avec l'utilisation d'un ligand silylamidure très encombré $(N(Si(iPr)_3)_2)$ ainsi qu'un complexe trigonal plan anionique de Tm^{II} avec un ligand légèrement moins encombré $(N(Si(Me_2tBu)_2)$.[26,27]

L'application de la seconde méthode, le contrôle des effets donneurs du ligand, a permis d'isoler le premier complexe homoleptique non-solvaté de Tm^{II}. Un ligand

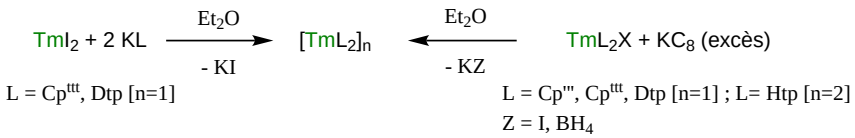


Figure 1.9 – Synthèse des complexes de thulium (II) non-solvatés

phospholure de stérique similaire à Cp″, le Dtp ((2,5 – tBu_2)(3,4 – Me_2)C_4P), possède un caractère plus faiblement π-donneur qui favorise la stabilisation du Tm^{II} permettant d'obtenir le complexe Dtp_2Tm. De la même façon, une série complète de complexes phospholure et arsolure est stable montrant la pertinence de la méthode (Figure 1.7). De même, la comparaison de la réactivité sur la bipyridine Dtp_2Tm et Dsp_2Tm (Dsp = (2,5 – $(Me_3Si)_2$)(3,4 – Me_2)C_4P) montre l'influence que peut avoir l'électronique des ligands sur la réactivité des complexes de Tm^{II} et de l'intérêt de contrôler celle-ci pour pouvoir utiliser ces complexes (Figure 1.10).[28]

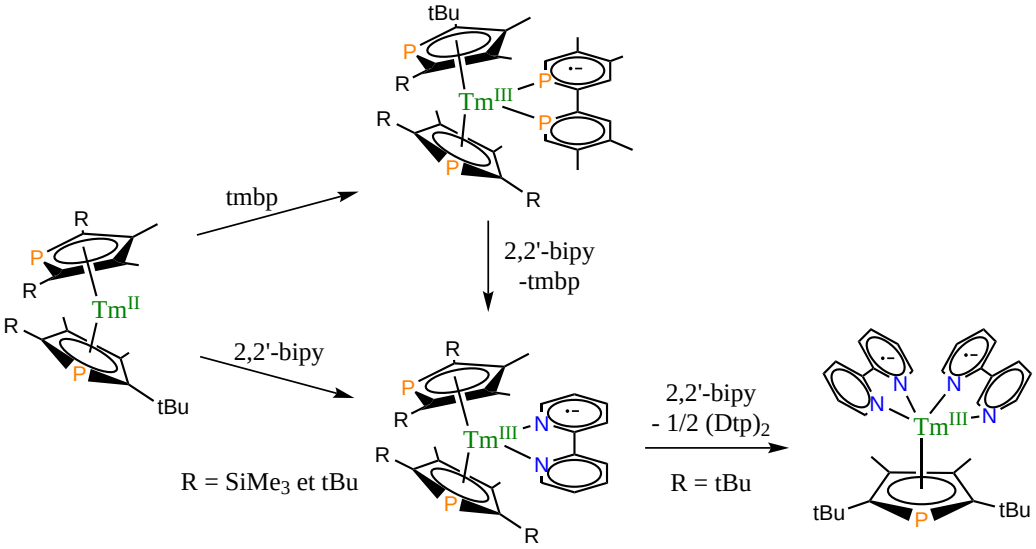


Figure 1.10 – Réactivité des complexes Dtp_2Tm et Dsp_2Tm vis-à-vis de la 2,2'-bipyridine

La préparation des complexes de lanthanide divalent est ainsi fondée sur deux grandes méthodes de synthèse, la métathèse de sel et la réduction d'un précurseur trivalent. Entre ces deux méthodes, le choix se fait en fonction de problématiques de stabilité, de solubilité et d'accessibilité des précurseurs trivalents. Enfin, il est nécessaire de choisir un jeu de ligands pertinent pour stabiliser le complexe divalent obtenu *in fine* après métathèse ou réduction. Contrairement à ce qui est observé pour les métaux de transition, comme l'interaction entre le métal et le ligand est principalement électrostatique, la géométrie du complexe obtenu n'est pas dictée par les états de spin du complexe ; il est donc possible de jouer sur le nombre de

coordinations et l'encombrement stérique pour favoriser une stabilisation cinétique. Il existe également quelques exemples de stabilisation due à des effets électroniques même si cette stratégie de stabilisation n'a encore été que très peu explorée.

1.2 Des précurseurs solubles : les complexes silylamidures

L'un des principaux désavantages des précurseurs évoqués plus hauts (les dihalogénures de lanthanide (II)) consiste en leur faible solubilité dans les solvants non-coordinants. L'accès à des complexes sans base (*base-free*) est ainsi rendue complexe. De plus, certains diiodures de lanthanides (II) présentent une très faible solubilité à basse température, rendant l'accès à certains complexes instables à température ambiante impossible, comme le montre bien l'exemple du $TmCp^{\star}_2$ développé plus haut. Par conséquent, l'accès à des précurseurs solubles pourrait permettre d'accroitre le nombre de complexes divalents de lanthanide. L'une des méthodes employées pour obtenir des précurseurs solubles de métaux de transition est d'utiliser les complexes silylamidures ; le ligand le plus couramment utilisé est alors le bis(triméthylsilyl)amidure (HMDS) qui présente l'intérêt d'allier fort encombrement stérique et grande solubilité même dans les hydrocarbures. De plus, le fort caractère basique du HMDS ($pK_A = 25{,}8$ dans le THF) permet d'utiliser les complexes obtenus comme produits de départ pour de la chimie de coordination par déprotonation substitutive de nouveaux ligands (Figure 1.11).

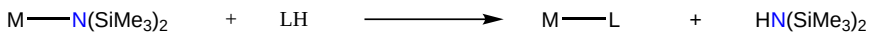


Figure 1.11 – Stratégie de synthèse d'un complexe par déprotonation substitutive

1.2.1 Les complexes silylamidures de lanthanides divalents "classiques"

1.2.1.1 Complexes hexamethylsilylamidures

Pour les lanthanides divalents "classiques", la préparation des premiers complexes HMDS de l'europium (II) et de l'ytterbium (II) a été décrite en 1981 par R. Andersen.[29-31] La sélectivité entre les complexes $Ln(HMDS)_2L_2$ ou $Ln(HMDS)_3M$ (où Ln = Yb ou Eu, où L désigne un solvant coordinant tel le DME, le THF ou l'éther et où M = Li, Na ou K)[29-32] est fortement influencée par les conditions de réaction (Figure 1.12).

La métathèse de sel entre YbI_2 et NaHMDS dans l'éther conduit ainsi à un milieu réactionnel orange dont peut être cristallisé $Yb(HMDS)_2(OEt_2)_2$ après filtration et

élimination du sous-produit NaI ; si le milieu réactionnel est évaporé à sec et le résidue extrait par du toluène avant filtration, le produit qui est isolé est $Yb(HMDS)_3Na$.[29]

Enfin, si le milieu réactionnel est filtré avant d'être évaporé à sec, puis recristallisé dans le pentane, un complexe sans base est isolé $Yb_2(HMDS)_4$. Ce complexe dimérique présente une structure similaire à celle de $Mn_2(HMDS)_4$ ou $Co_2(HMDS)_4$: deux ligands HMDS pontent par l'atome d'azote entre les deux ions Yb^{II} alors que les deux autres HMDS sont en position terminale et coordinent un ion Yb^{II} chacun.[33,34] Le pont Yb-N-Yb de ce dimère peut être clivé par des bases de Lewis telles des phosphines ou des solvants coordinants,[30] mais aussi par des composés présentant à la fois des sites acides et bases de Lewis, tel NaHMDS qui réagit sur $Yb_2(HMDS)_4$ pour former $Yb(HMDS)_3Na$,[29] ou même des acides de Lewis (Me_6Al_2 réagit sur $Yb_2(HMDS)_4$ pour donner $Yb(HMDS)_2(AlMe_3)_2$).[33]

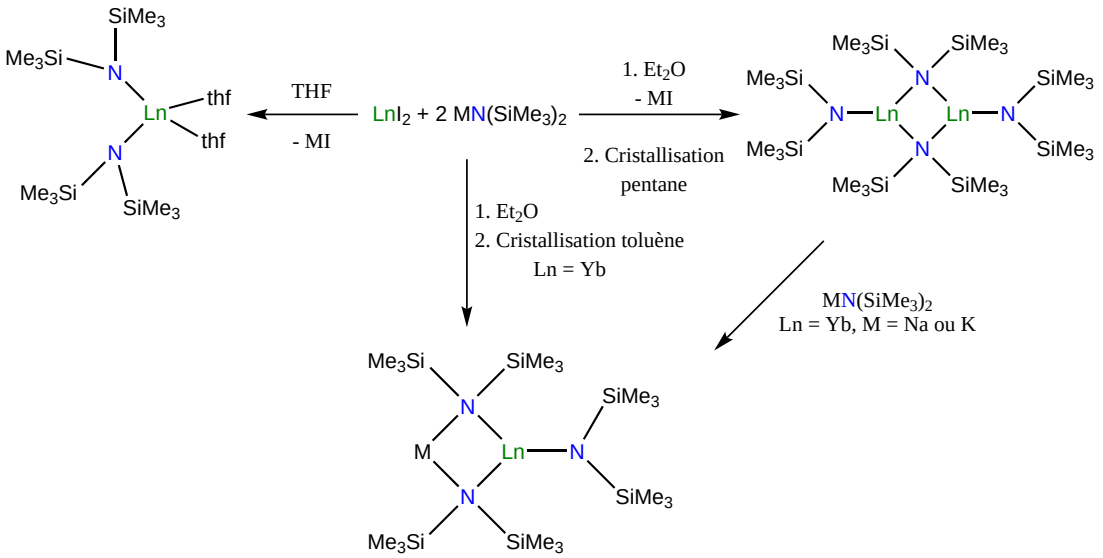


Figure 1.12 – Stratégie de synthèse des complexes $Ln(HMDS)_2(thf)_2$ et $Ln_2(HMDS)_4$ (Ln = Yb, Sm)

Pour le samarium (II), seul le complexe $Sm(HMDS)_2(thf)_2$ et les complexes ate $Sm(HMDS)_3M$ (M = Na ou K) ont été décrits dans la littérature.[35,36] $Sm(HMDS)_2(thf)_2$ est préparé par une méthode classique de métathèse de sel entre $SmI_2(thf)_2$ et NaHMDS dans le THF.[36] De façon assez surprenante, des études de réactivité pour des applications en chimie organique ont été menées mais aucune recherche ne semble avoir été menée pour obtenir l'équivalent sans base de $Yb_2(HMDS)_4$ pour le samarium (II).[10,37]

Par conséquent, nous nous sommes intéressés, dans le cadre de nos travaux de thèse, à la préparation d'un tel précurseur. Puisque le thf semble être difficile à décoordiner du centre métallique des complexes HMDS de lanthanides divalents,

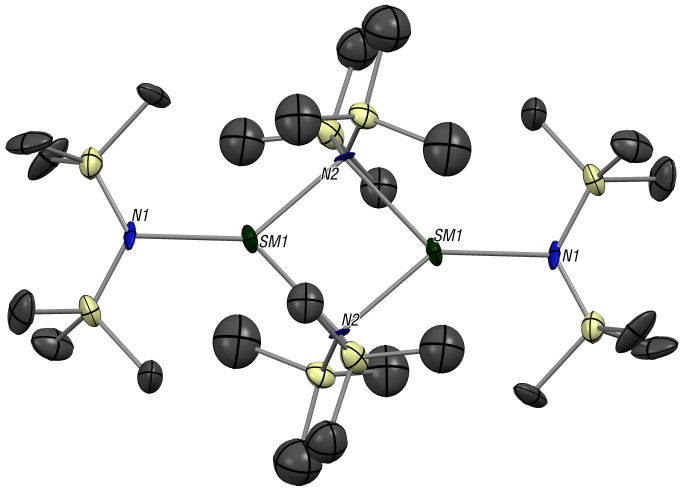


Figure 1.13 – ORTEP de **1.3**. Distances (Å) et angles (°) choisis : Sm(1)-N(1) 2,44(2) ; Sm(1)-N(2) 2,67(2) ; Sm(1)-Sm(1)#2 3,915(3) ; N2-SM1-N2#2 85,7(4) ; SM1-N2-SM1#2 94,3(4)

comme cela a notamment été démontré sur les complexes $Eu(HMDS)_2(thf)_2$,[29] il est important de commencer la synthèse avec SmI_2 et non $SmI_2(thf)_2$. SmI_2, préparé par la méthode de H. Kagan, a donc été séché à 200 ° sous vide pendant 48 h et l'absence de traces de THF a été vérifiée par RMN du proton dans CD_3CN avant utilisation. La métathèse de sel a ensuite été menée à basse température par condensation d'Et_2O sur un mélange stœchiométrique de SmI_2 et de KHMDS. Après avoir laissé le mélange violet foncé obtenu remonter à 0 ° C, il a été filtré pour éliminer le sel de KI, sous-produit de la métathèse, puis évaporé à sec. Enfin le solide brun obtenu a été repris dans le pentane, séché à nouveau sous vide, puis recristallisé dans le pentane à -35 ° C. Les aiguilles noires extrêmement solubles obtenues ont pu être caractérisées par DRX montrant une structure dimérique similaire à celle obtenue avec l'ytterbium, $Sm_2(HMDS)_4$ (**1.3**) (Figures 1.12 et 1.13). La distance Sm-Sm dans **1.3** est courte, 3,915(3) Å, faisant de **1.3** un candidat potentiel pour étudier des interactions entre deux lanthanides. La distance Sm-N sur le HMDS non-pontant est de 2,44(2) Å, similaire aux longueurs observées sur $Sm(HMDS)_2(thf)_2$ (2,443(2) Å et 2,450(2) Å). Pour le ligand pontant, comme attendu, la longueur de liaison est supérieure (2,67(2) Å).

La RMN du proton mesurée sur une solution de ces cristaux dans le toluène-d8 montre un unique signal à -1,60 ppm correspondant aux protons des HMDS (Figure 1.14) alors que les mêmes protons présentent deux signaux à 4,53 ppm et -0,40 ppm pour $Sm(HMDS)_2(thf)_2$.[36] Lorsque des traces de THF restent présentes dans le SmI_2 avant la réaction, les deux produits **1.3** et $Sm(HMDS)_2(thf)_2$ sont formés et observables par RMN du proton.

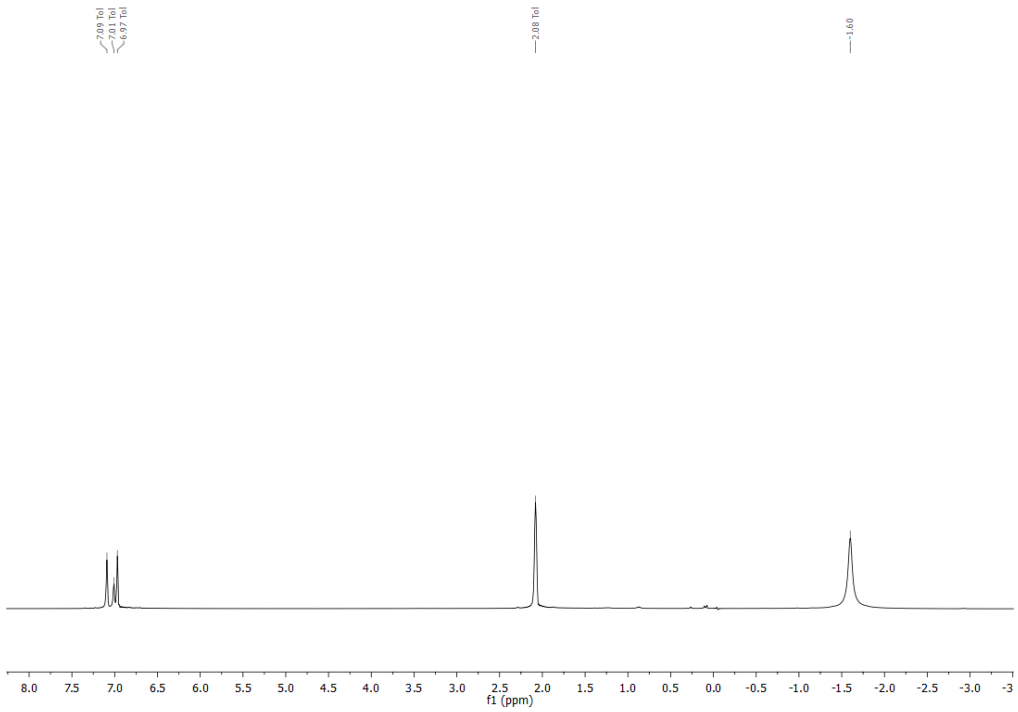


Figure 1.14 – RMN du proton de **1.3** dans le toluène-d8 mesurée à 20 ° C

Par ailleurs, le complexe $Sm(HMDS)_2(thf)_2$ présente une plus grande instabilité thermique même dans des solvants apolaires que **1.3** qui se maintient dans le toluène sous sa forme dimère même après plusieurs jours à 90 ° C. La réactivité de ce nouveau précurseur est en cours d'étude et ne sera pas développée plus avant dans le cadre de ce travail.

1.2.1.2 Autres complexes silylamides

D'autres silylamidures ont été utilisés pour complexer et stabiliser les lanthanides divalents "classiques". Ces ligands d'encombrement variés ont montré qu'il était possible de contrôler par des effets stériques le type et la géométrie des complexes obtenus (neutres ou anionique, monométalliques ou polymétalliques). Ainsi le groupe de D. Mills s'est attaché à augmenter l'encombrement du silylamide par l'ajout d'isopropyle isolant ainsi des complexes $Ln(N\{Si(iPr)_3\}_2)_2$ (Ln = Eu, Yb, Sm) linéaires.[26] En travaillant avec des ligands moins encombrés, mais toujours plus que les HMDS, il a été également possible préparer les complexes anioniques $Ln(N\{Si(tBu)Me_2\}_2)_3^-$ (Ln = Eu, Yb, Sm) où le contre-ion est abstrait en sphère externe par l'ajout d'éther couronne (18c6) ou de 2,2,2-cryptant.

Le plus fort encombrement, dû aux groupements *tert*-butyl, favorise le passage en sphère externe du contre-ion potassium et évite ainsi la formation d'un complexe *ate* : l'ajout de cryptant n'est donc pas nécessaire au départ du contre-ion potassium pour le samarium et l'europium. Ici encore, la préparation passe par une métathèse

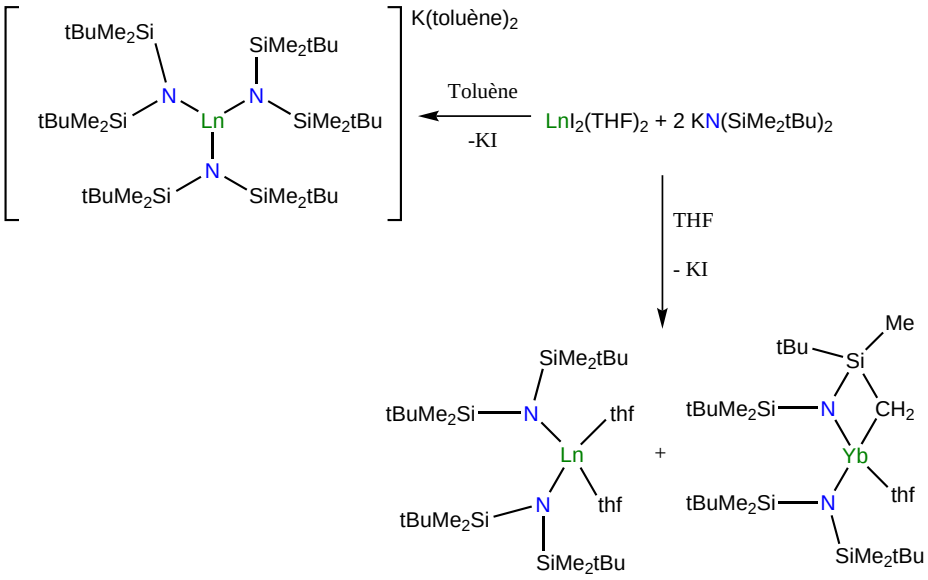


Figure 1.15 – Préparation des complexes $Ln(N\{Si(tBu)Me_2\}_2)_3^-$ (Ln = Eu, Yb, Sm) et $Ln(N\{Si(tBu)Me_2\}_2)_2(thf)_2$ (Ln = Yb, Sm)

de sel à partir de $LnI_2(thf)_n$ (Ln = Eu, Yb ou Sm, n =0 ou 2) dans l'éther ou dans un solvant aromatique. La même réaction dans le THF conduit à la formation des complexes solvatés $Ln(N\{Si(tBu)Me_2\}_2)_2(thf)_2$ (Ln = Yb, Sm) avec des rendements faibles, indiquant soit une plus grande solubilité, soit une moins grande stabilité que les complexes anioniques. Pour l'ytterbium, des cristaux de $Yb(N\{Si(tBu)Me_2\}_2)\{N(Si(tBu)Me_2)(Si(tBu)MeCH_2) - \varkappa - N,C)\}(THF)$ ont également pu être isolés (Figure 1.15) indiquant, là encore une plus faible stabilité des complexes solvatés.[27]

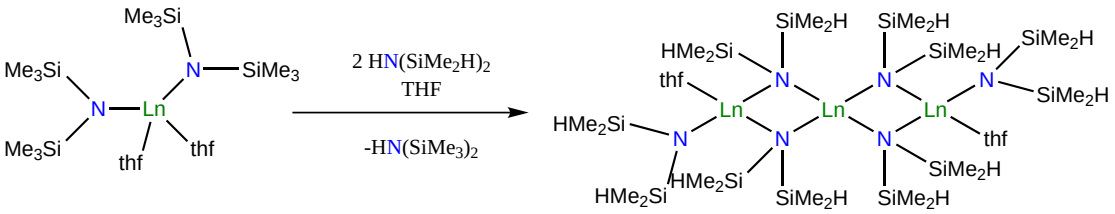


Figure 1.16 – Préparation des complexes $Ln[\mu - N(SiHMe_2)_2]_2Ln[N(SiHMe_2)_2](thf)_2$ (Ln = Eu, Yb, Sm)

En réduisant l'encombrement stérique par rapport au HMDS, c'est à dire en substituant un méthyl par un hydrogène, des complexes polymétalliques de lanthandide divalents ont pu être isolés (Figure 1.16).[38-40] De façon intéressante, ces complexes ont été préparés à partir de $Ln(HMDS)_2(thf)_2$ par déprotonation de $HN(SiHMe_2)_2$ illustrant la possibilité d'utiliser les complexes silylamidures de

lanthanides divalents comme précurseurs pour des réactions de déprotonation substitutives.[38-40][41]

1.2.2 Réactivité des complexes silylamides de lanthanides divalents "non-classiques"

La chimie des complexes silylamidures des lanthanides divalents classiques, décrite plus haut, commence à être relativement connue. Pour les lanthanides divalents "non-classiques", en revanche, seuls deux complexes fortement encombrés, de thulium (II), ont été isolés par le groupe de D. Mills, le complexe neutre linéaire $Tm(N[Si(iPr)_3]_2)_2$ et le complexe anionique $Tm(N[Si(tBu)Me_2]_2)_3^-$ trigonal plan.[26,27]

La chimie des complexes HMDS de lanthanides divalents "non-classiques" est quant à elle connue principalement pour sa très grande réactivité. Les milieux réactionnels utilisés pour préparer les complexes sont ainsi capables d'activer le diazote permettant ainsi d'obtenir les complexes $[(HMDS)_2Ln(THF)_2]_2(\mu : \eta^2 - N_2)$ (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). De la sorte, un mélange de LnI_2 (Ln = Tm, Dy, Nd) avec deux équivalents de KHMDS dans le THF prend une couleur foncée caractéristique des lanthanides divalents indiquant la formation d'un intermédiaire de type $Ln(HMDS)_2(thf)_x$ à -78 °C. Cette couleur s'affadit ensuite lors de la réaction avec une atmosphère de diazote et les complexes $[(HMDS)_2Ln(THF)_2]_2(\mu : \eta^2 - N_2)$ sont ensuite cristallisés après filtration du milieu réactionnel. Le phénomène se produit également lors de la tentative de réduction de $Ln(HMDS)_3$ ou de $Ln(HMDS)_2(BPh_4)$ (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) par un excès de KC_8 sous atmosphère d'azote. La réduction est supposée former transitoirement des complexes divalents capaples d'activer le diazote ; ces espèces actives n'ont cependant jamais été isolées. Le même phénomène, tant lors de la métathèse de sel que de la réduction d'un précurseur trivalent, a également été observé pour d'autres complexes organométalliques ou alkoxydes de lanthanides (Figure 1.17).[17,42,43]

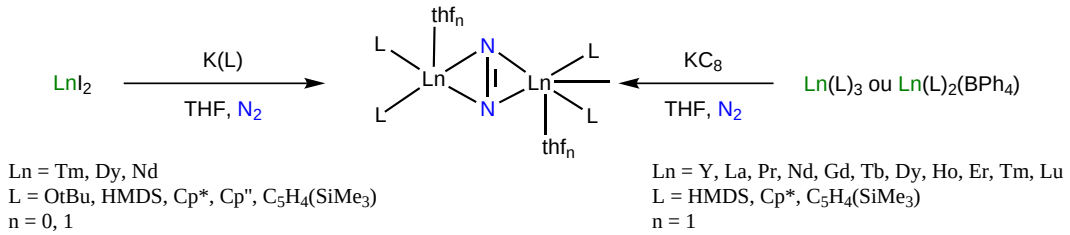


Figure 1.17 – Réactivité des complexes $Ln(HMDS)_2$ avec le diazote[17]

Ces phénomènes d'activation du diazote ont jusqu'alors empêché d'accéder aux complexes $Ln(HMDS)_2$ pour les lanthanides divalent "non-classiques". Des travaux préliminaires ont cependant eu lieu au laboratoire montrant que sous atmosphère d'argon des espèces réactives extrêmement colorées se formaient à basse température lors de la métathèse de LnI_2 (Ln = Tm, Dy et Nd) avec KHMDS dans le THF. Cependant la très grande réactivité des espèces formées a empêché de complètement séparer le complexe du KI formé comme sous-produit de la métathèse et les complexes n'ont pas pu être isolés. Des travaux sont en cours actuellement pour isoler ces espèces, notamment en travaillant dans des solvants moins usuels tel l'ammoniaque liquide.

Aux stratégies classiques de métathèse de sel et de réduction, la préparation des complexes $LnHMDS_2$, quelque soit leur forme, permet d'ajouter une méthode de synthèse de complexes par déprotonation substitutive pour les lanthanides divalents "classiques". Les mêmes complexes pour les lanthanides divalents "non-classiques" ne sont pas encore accessibles aujourd'hui mais la publication récente de complexes silylamidure de Tm^{II} laisse penser que des précurseurs similaires aux complexes HMDS seront sans doute accessibles prochainement et pourraient permettre d'enrichir la chimie de ces éléments en permettant d'accéder à de nouveaux types de complexes divalents.[44]

1.2.3 Autres exemples de précurseurs solubles de lanthanides divalents "classiques"

Quelques autres exemples de précurseurs divalents solubles existent dans la littérature. Les ligands siloxydes associent ainsi une forte solubilité et un fort caractère donneur qui accroît le pouvoir réducteur de l'europium (II) et de l'ytterbium (II), pourtant réputés assez peu réactifs. Après les premiers exemples bimétalliques, des complexes *ates* $Ln\{OSi(OtBu)_3\}_4K_2$ ont été isolés pour les trois lanthanides "classiques" (Ln = Eu, Yb et Sm).[45,46]

Les complexes alcoolates, $Yb(OtBu)_2(thf)_2$ et $\{Yb(OtBu)(\mu-OtBu)\}_2$ peuvent également être préparés par déprotonation substitutive mais n'ont jamais été utilisés comme précurseurs pour une chimie plus avancée en raison de la forte oxophilie des lanthanides qui conduit souvent à la formation d'agrégats avec les ligands à oxygène peu encombrés.[47] D'autre part, le fort caractère donneur des alkoxydes conduit à une forte déstabilisation des complexes divalents ; les précurseurs équivalents à $Yb(OtBu)_2(thf)_2$ et $\{Yb(OtBu)(\mu-OtBu)\}_2$ n'ont ainsi jamais été isolés pour le Sm^{II}.

1.3 Les lanthanides bis(triflates)

Si la chimie de réduction du SmI_2 a été étudiée de façon extensive pour ses applications en synthèse organique, très rapidement pour améliorer la sélectivité des réactions organiques ainsi que le nombre de réductions accessibles, des additifs tel l'eau ou l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) ont pu être ajoutés au système SmI_2 dans le THF.[48] D'autres complexes relativement simples ont également été préparés. L'un des sels ainsi préparés est le $Sm(OTf)_2$.

1.3.1 Les triflates d'ytterbium et de samarium (II)

L'ion triflate ($F_3CSO_3^-$) présente notamment l'avantage d'une très grande modularité en pouvant être coordiné selon différents modes terminal, pontant μ ou μ^3. Cette modularité permet en chimie organique d'accroître la sélectivité des réductions par rapport aux résultats obtenus avec SmI_2.[49,50]

1.3.1.1 Synthèse des triflates d'ytterbium et de samarium (II)

Le sel $Sm(OTf)_2$ a d'abord été préparé par réduction de $Sm(OTf)_3$ dans le THF par un réactif de Grignard ou un organolithien.[49,50] Cette méthode de synthèse possède cependant le défaut de maintenir en solution un certains nombre de sels pouvant d'une part intervenir dans les réactions pour lesquels $Sm(OTf)_2$ a été préparé et empêchant d'autre part d'isoler le composé $Sm(OTf)_2$. De la même façon, la préparation du complexe en question par oxydation du samarium métallique par l'acide triflique semble fonctionner mais, étrangement, n'a pas donné lieu à une optimisation de la méthode.[50] Enfin, en 1998, le sel a été préparé pour la première fois par une méthode sans sels (*salt-free*) par K. Mashima (la réaction du samarium métallique avec le 1,5-dithioniabicyclo[3.3.0]octane bis(trifluoromethanesulfonate dans l'acétonitrile).[51] Ainsi, une première structure cristalline du composé a pu être déterminée montrant que la nature des composés entrant en jeu dans les réactions impliquant $Sm(OTf)_2$ sont sans doute plus complexes qu'un simple sel : la structure cristalline obtenue dans le THF se présente ainsi sous la forme d'un réseau 2D de formule $[Sm(\mu-OTf)_2(thf)_{1.5}]_n$ (**1.4thf**). La préparation complexe de l'oxydant utilisé dans la réaction précédente a conduit à l'étude d'autres méthodes d'obtention de $Sm(OTf)_2$. Ainsi, F. Nief a décrit une méthode de comproportionation de $Sm(OTf)_3$ et Sm en présence d'une quantité catalytique de mercure (permettant l'amalgame du samarium métallique) dans le DME (Figure 1.18). Cette méthode permet d'isoler un composé de formule $Sm(OTf)_2dme_2$ (**1.4dme**).[52] Plus récemment, une méthode de préparation par ultrasons haute-intensité a été rapportée comme fonctionnant dans tous les solvants usuellement

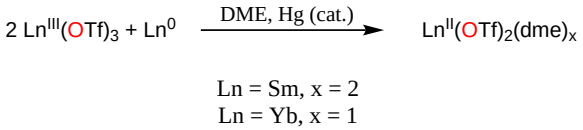


Figure 1.18 – Préparation des complexes **1.4dme** et **1.5dme** par comproportionation de Ln(OTf)$_3$

utilisés en chimie organique.[53]

La chimie du triflate d'ytterbium (II) est beaucoup plus réduite en raison de sa faible réactivité en chimie organique. Il a été principalement préparé par réduction avec un organolithien ou un organomagnésien du Yb(OTf)$_3$ dans le THF[49,50] et aucune méthode *salt-free* de préparation n'a été reportée dans la littérature. Pour notre part, nous avons préparé avec succès le complexe Yb(OTf)$_2$(dme) (**1.5dme**) par une méthode similaire à celle de F. Nief pour le samarium (Figure 1.18). Le solide blanc obtenu après la comproportionation entre Yb(OTf)$_3$ et l'ytterbium métallique en présence d'une quantité catalytique de mercure peut être recristallisé dans l'acétonitrile donnant accès à un polymère de coordination linéaire [Yb(μ^3 – OTf)(OTf)(MeCN)$_3$]$_n$ (**1.5MeCN**) (Figure 1.19). Cependant en raison de la faible réactivité de **1.5dme**, ce complexe n'a pas été étudié plus en détail.

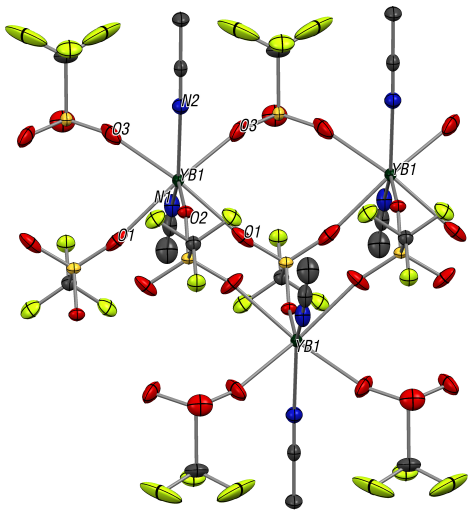


Figure 1.19 – ORTEP du complexe **1.5MeCN**, les atomes d'hydrogènes sont omis pour des questions de clarté. Distances choisies (Å) : Yb(1)-O(3)#6 2,366(2) ; Yb(1)-O(3) 2,366(2) ; Yb(1)-O(1) 2,419(2) ; Yb(1)-O(1)#6 2,419(2) ; Yb(1)-O(2)#7 2,461(2) ; Yb(1)-N(1) 2,502(3) ; Yb(1)-N(2) 2,574(3) ; Yb(1)-Yb(1)#6 5,975(3)

1.3.1.2 Adduits du triflate de samarium (II)

Assez peu d'adduits du triflate de samarium (II) ont été isolés et caractérisés : seule la structure de $[Sm(\mu - OTf)_2(thf)_{1.5}]_n$ a été publiée.[51] Les ions triflates sont cependant connus pour être labiles en solution ; les espèces impliquées dans la chimie de "$Sm(OTf)_2$" doivent donc être fortement dépendantes du solvant utilisé. La RMN du ^{19}F pourrait être un outil pour sonder la dynamique en solution mais seul un pic large à $\delta = -70{,}33$ ppm est observé indiquant un fort échange en solution et rendant impossible de distinguer exactement le type de coordination (terminal, μ^2 ou μ^3) de l'ion triflate.

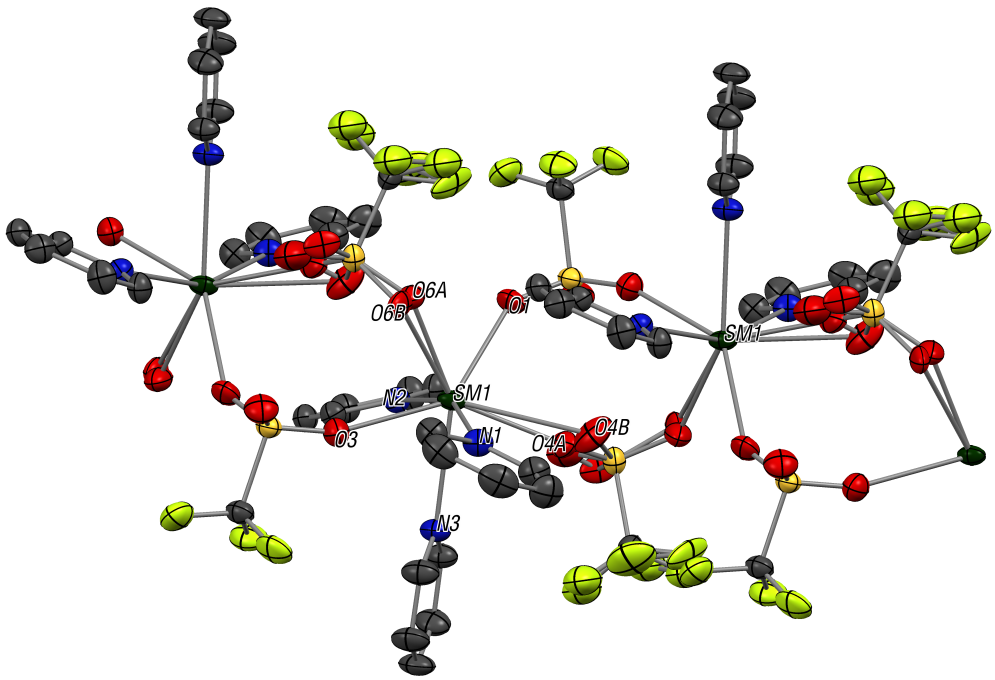
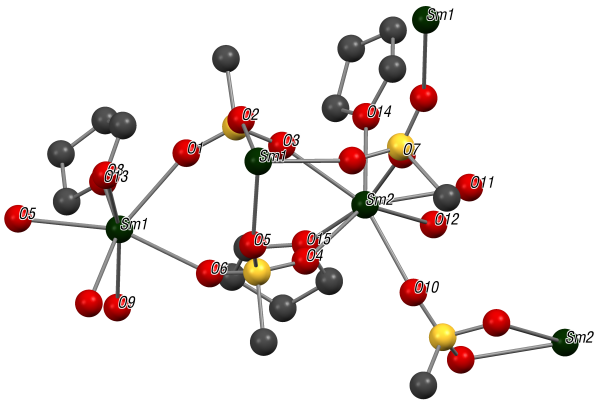
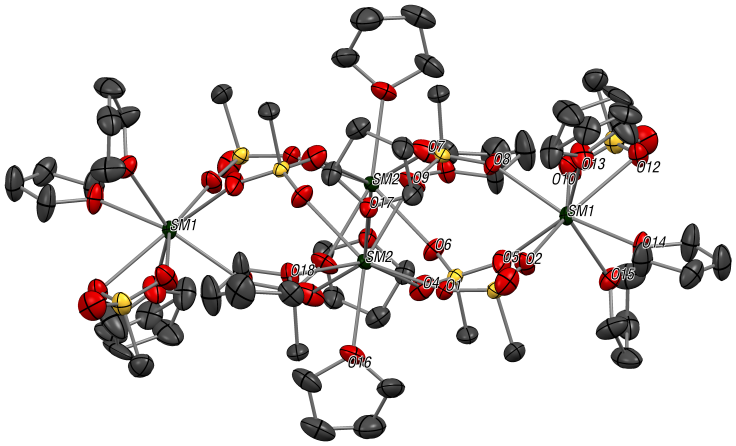


Figure 1.20 – ORTEP du complexe **1.4py**, les atomes d'hydrogène sont omis pour des questions de clarté. Distances choisies (Å) : Sm(1)-O(4A) 2,461(5) Sm(1)-O(6A) 2,54(1) ; Sm(1)-O(3)#2 2,543(2) ; Sm(1)-O(1) 2,557(2) ; Sm(1)-N(2) 2,698(2) ; Sm(1)-N(3) 2,700(3) ; Sm(1)-N(1) 2,722(2) ; Sm(1)-O(6B) 2,78(1) ; Sm(1)-O(4B) 2,94(1) ; Sm(1)-Sm(1)#2 5,63(1)

En revanche, les études de caractérisation des espèces à l'état solide se sont montrées plus fructueuses : il a ainsi été possible de recristalliser des solutions de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ dans différents solvants donnant accès à une idée des types d'espèces pouvant exister en solution. Tout d'abord en recristallisant à chaud une solution pourpre de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ dans le DME, il a été possible de montrer que ce composé se présentait en réalité à l'état solide comme un polymère linéaire de coordination $[Sm(OTf)_2(dme)_2]_n$ (**1.4dme**). La diffusion de pentane dans la solution noire obtenue en dissolvant **1.4dme** dans la pyridine a également



(a) ORTEP du complexe **1.4thf**, les atomes d'hydrogène et de fluor sont omis pour des questions de clarté. Distances choisies (Å) : Sm(1)-O(8) 2.52(2) ; Sm(1)-O1 2.52(1) ; Sm(1)-O(6) 2.53(1) ; Sm(1)-O(5)#1 2.54(1) ; Sm(1)-O(9)#1 2.56(1) ; Sm(1)-O(2)#2 2.569(1) ; Sm(2)-O(10)#2 2.513(2) ; Sm(2)-O(7) 2.53(1) ; Sm(2)-O(4)#1 2.54(1) ; Sm(2)-O(3)#1 2.59(1) ; Sm(2)-O(11) 2.74(3) ; Sm(2)-O(12) 2.95(5)



(b) ORTEP du complexe **1.4thf'**, les atomes d'hydrogène et de fluor sont omis pour des questions de clarté. Distances choisies (Å) : Sm(1)-O(8) 2,510(3) ; Sm(1)-O(2) 2,518(3) ; Sm(1)-O(5) 2,578(3) ; Sm(1)-O(10) 2,663(3) ; Sm(1)-O(12) 2,784(3) ; Sm(2)-O(4) 2,596(3) ; Sm(2)-O(6)#2 2,603(3) ; Sm(2)-O(9) 2,610(3) ; Sm(2)-O(1) 2,632(2) ; Sm(2)-O(7)#2 2,687(3) ; Sm(2)-Sm(2)#2 5,183(3) ; Sm(1)-Sm(2)#2 6,497(3)

Figure 1.21 – Structures cristallographiques des adduits thf de $Sm(OTf)_2$

permis de recristalliser l'adduit pyridine qui se présente lui aussi sous la forme d'un polymère linéaire de coordination $[Sm(OTf)_2(py)_3]_n$ (**1.4py**). Les atomes de samarium heptacoordinés sont séparés d'une distance de 5,63(1) Å, les distances Sm-OTf varient entre 2,461(5) Å et 2,94(1) Å avec une moyenne de 2,64 Å légèrement plus élevée que celle observée pour **1.4thf** (2,543 Å). De façon assez intéressante

deux pyridines coordinées à deux ions samarium voisins semblent en interaction faible de type π-*stacking* avec une distance inter-barycentres de 3,73 Å (Figure 1.20). Les longues distances Sm-OTf sont sans doute dues à cette interaction faible en sus de problématiques d'encombrement stérique. Les phénomènes dirigeant la formation et la géométrie des différents assemblages en solution sont donc à la fois liés à l'encombrement stérique mais aussi à des interactions faibles.

Enfin dans le THF, selon la concentration de la solution, différents assemblages sont obtenus. Le réseau 2D $[Sm(\mu-OTf)_2(thf)_{1.5}]_n$ (**1.4thf**) est obtenu à forte concentration par recristallisation de **1.4dme** dans le THF à température ambiante (Figure 1.21a). En revanche, à plus basse concentration ($C \approx 10 mmol.L^{-1}$), l'assemblage tétramétallique $[Sm_2(\mu^3-OTf)_2(\mu^3-OTf)(OTf)(thf)_6]_2$ (**1.4thf'**) peut être isolé (Figure 1.21b). Dans cet assemblage, les distances Sm-OTf varient entre 2,510(3) Å et 2,784(3) Å et sont plus longues que dans **1.4thf** avec une moyenne de 2,618 Å (pour 2,543 Å dans **1.4thf**). Les distances Sm-Sm sont longues (6,497(3) Å et 5,183(3) Å) montrant que la formation de l'assemblage n'est pas guidée par des interactions entre les ions métalliques. Cette forte variation de la topologie des complexes recristallisés depuis des solutions de THF de (**1.4dme**) montre que les espèces en solution doivent fortement varier selon les réactions dans lesquelles elles sont impliquées.

1.3.2 Le triflate de thulium (II)

L'objectif de disposer de précurseurs divalents extrêmement réactifs, de type $Ln(OTf)_2$, afin de pouvoir étudier leur réactivité en activation de petites molécules pour nos travaux, s'est rapidement heurté à l'absence de tels précurseurs pour des lanthanides divalents plus réducteurs que le samarium (II). L'accès même à des sels simples autres que les iodures pour les lanthanides "non-classiques" est très limité et seul F. Nief a reporté la préparation de $Tm(BH_4)_2(dme)_2$, précurseur intéressant pour les études de polymérisation.[54] De façon intéressante, cette dernière molécule peut à la fois être préparée par métathèse de sel entre $TmI_2(thf)_3$ et KBH_4 dans le DME ou par réduction de $Tm(BH_4)_3$ par KC_8 dans le DME donnant accès à une méthode potentielle de préparation de "$Tm(OTf)_2$".

1.3.2.1 Synthèse et structure du triflate de thulium (II)

Un excès de KC_8 (3 éq.) a ainsi été ajouté à une solution de $Tm(OTf)_3$ dans le DME, préalablement refroidie à -35 °C. Après agitation pendant 3 h à -35 °C, le mélange réactionnel obtenu est centrifugé permettant ainsi de séparer le surnageant rouge foncé du solide noir. La couleur foncée obtenue est caractéristique du thulium

divalent.[17] Après évaporation, le solide rouge obtenu est repris dans le DME et recristallisé à -40 ° C. L'analyse des blocs rouge foncé obtenus par DRX ont permis de déterminer la nature du composé obtenu comme $[Tm(\mu - OTf)_2(dme)_2]_n$ (**1.6dme**).[55] Le rendement de la synthèse est de 37% ; l'étape de recristallisation, qui diminue le rendement, est nécessaire pour éliminer les traces de triflate de potassium, le produit secondaire de la réaction. De façon assez remarquable, la même réaction dans le THF ne conduit pas à la formation du complexe divalent (Figure 1.22).

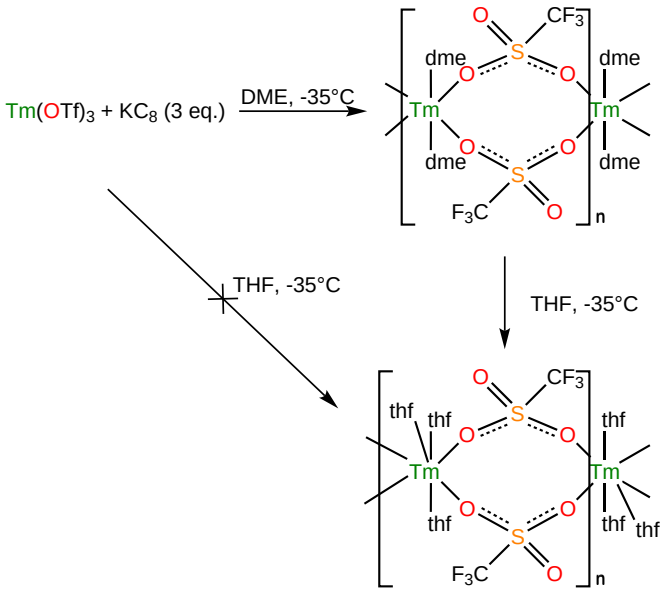
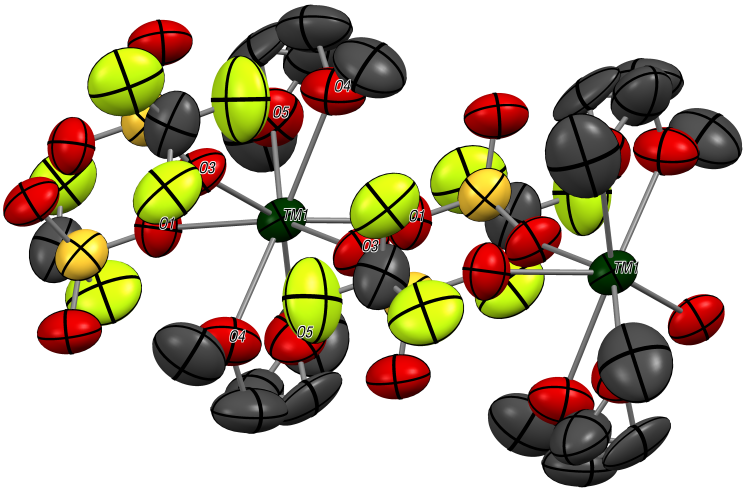


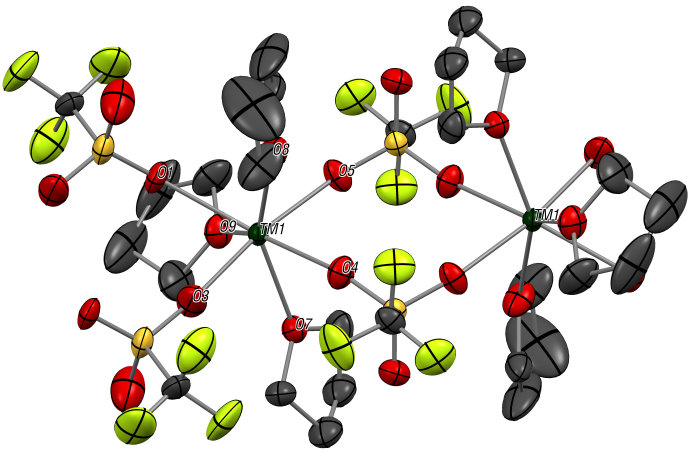
Figure 1.22 – Préparation des complexes **1.6dme** et **1.6thf** par réduction de $Tm(OTf)_3$

Ce nouveau complexe cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $I2/A$. La structure montre un polymère de coordination $[Tm(\mu - OTf)_2(dme)_2]_n$ où chaque centre métallique de thulium est octacoordiné par des atomes d'oxygène, quatre venant des molécules de dme et quatre venant de quatre ions triflates différents (Figure 1.23a). Les distances Tm-O varient de 2,379(8) Å et 2,45(1) Å pour les oxygènes des triflates à 2,54 Å pour les atomes d'oxygène des dme. Le polyèdre de coordination a été étudié par la méthode d'analyse de Muetterties et Guggenberger.[56] Sa géométrie se situe entre le prisme trigonal bicappé de symétrie C_2v et l'antiprisme à base carrée (symétrie D_4d). Les ions triflates pontent chacun entre deux atomes de thulium formant ainsi un polymère de coordination linéaire où chaque atome de thulium est séparé par une distance de 6,137(1) Å (Figure 1.23a).

Par ailleurs, nous avons vu précédemment que, pour le triflate de samarium (II), la dynamique en solution était fortement influencée par le solvant utilisé permettant ainsi d'isoler des composés de diverse nature selon les conditions de cristallisation utilisées. Nous nous sommes donc intéressés à déterminer si les mêmes phénomènes entraient en jeu pour le triflate de thulium (II). La recristallisation



(a) ORTEP du complexe **1.6dme**, les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) choisis : Tm1-O1 2,45(1) ; Tm1-O3 2,379(8) ; Tm1-O4 2,54(1) ; Tm1-O5 2,53(1) ; Tm1-Tm1 6,137(1) ; Tm1-S1-Tm1 110



(b) ORTEP du complexe **1.6thf**, les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) choisis : Tm1-O1 2,491(4) ; Tm1-O3 2,369(5) ; Tm1-O4 2,445(5) ; Tm1-O5 2,385(4) ; Tm1-O7 2,469(5) ; Tm1-O8 2,429(5) ; Tm1-O9 2,453(5) ; Tm1-Tm1 5,907(1) ; Tm1-S1-Tm1 110,46 ; Tm1-S2-Tm1 103,08

Figure 1.23 – Structure cristallographique des complexes **1.6dme** (a) et **1.6thf** (b)

de **1.6dme** dans le THF permet ainsi d'isoler un autre polymère de coordination $[Tm(\mu-OTf)_2(thf)_3]_n$ (**1.6thf**)où les DME coordinés ont été remplacés par trois molécules de THF (Figure 1.23b). Les distances Tm-O varient ici de 2,369(5) Å à 2,491(4) Å pour les oxygènes des triflates (avec une moyenne de 2,42 Å similaire à celle de 2,41 Å observée sur **1.5dme**) et 2,45 Å en moyenne pour les atomes d'oxygène des thf. La distance entre les ions thulium est légèrement plus courte

que pour **1.5dme** (5,907(1) Å au lieu de 6,137(1) Å) mais encore trop longue pour observer des phénomènes de communication entre les centres métalliques. La plus faible coordination de l'ion thulium s'accompagne d'une plus grande sensibilité à l'état cristallin. La solubilité de **1.6dme** et de **1.6thf** étant proche de celles de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.4dme**) seuls quelques solvants pouvaient être envisagés pour tenter ces recristallisations. Malheureusement, le Tm^{II} est connu pour réagir sur l'acétonitrile et la pyridine et **1.6dme** n'y fait pas défaut : le composé se dégrade instantanément dans l'acétonitrile. Dans la pyridine, une décoloration progressive a lieu à -35 ° C ; toutes les tentatives de recristallisation (à froid et par diffusion de non-solvants) de la solution jaune pale obtenue ont abouti à la formation d'huiles qui n'ont pu être complètement caractérisées.

1.3.2.2 Stabilité du triflate de thulium (II)

Le triflate de thulium (II) apparaît être stable à -35 ° C à l'état solide et en solution de THF et DME. En revanche, il se dégrade progressivement à température ambiante en quelques heures à l'état cristallin. En solution, la vitesse de décomposition dépend du solvant (environ 45 min dans le THF et 2 h dans le DME). La plus grande sensibilité thermique en solution de THF peut être mise en regard avec la plus faible coordination de la forme cristallisée dans le THF qui s'était également accompagnée d'une plus grande sensibilité des cristaux. Cette décomposition est facilement observable à la couleur de l'échantillon : l'échantillon se décolore progressivement de rouge foncé à rose pale puis devient incolore et une poudre noire précipite. Le suivi de cette réaction par RMN du ^{19}F dans le THF sur 30 min montre que le complexe **1.6dme** présente une résonance à $\delta = -66.7$ ppm ($\nu_{1/2} = 1010$ Hz). Après décomposition, le déplacement chimique s'est déplacé à $\delta = -74.3$ ppm pour se rapprocher de celui du $Tm(OTf)_3$ dans le THF ($\delta = -76.8$ ppm, Figure 1.24). Lorsque la décomposition a lieu dans le DME, de la poudre noire se forme dans le tube laissant penser que **1.6dme** dismute en solution pour donner $Tm(OTf)_3(dme)_x$ et du Tm métallique. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de ligands donneurs comme Cp* (comme cela a été évoqué en partie 1.1.2).[18]

Les tentatives pour accéder à des triflates de lanthanides plus réducteurs que le triflate de thulium (II) ont échoué pour l'heure : l'efficacité de la réduction avec le thulium s'est avérée extrêmement dépendante du lot de $Tm(OTf)_3$ acheté et souvent bien meilleure avec un lot préparé au laboratoire par reflux d'un léger défaut d'une solution 1:1 (v:v) d'acide triflique avec l'oxyde de thulium (III). Les tentatives de réduction avec un excès de KC_8 menées dans le DME à froid avec un lot de $Dy(OTf)_3$ commercial ne semblent montrer aucune réactivité ; les tentatives avec un lot de $Nd(OTf)_3$ préparé au laboratoire semblent en revanche plus prometteuses

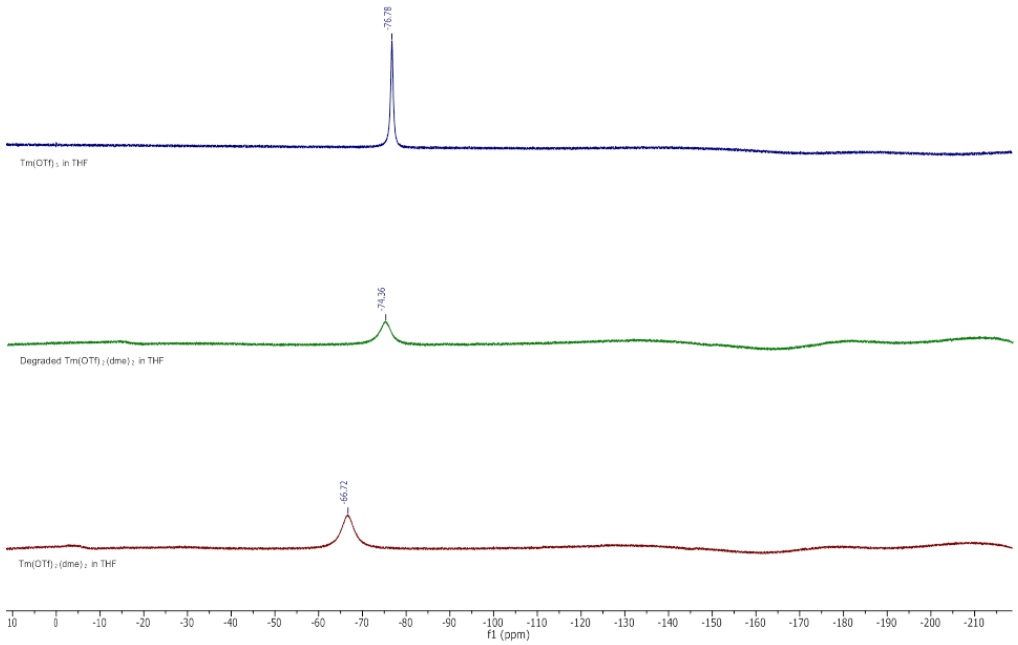


Figure 1.24 – Suivi par RMN du ^{19}F de la dégradation d'une solution de **1.6dme** dans le THF

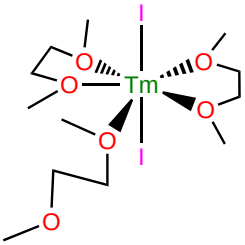
avec une légère coloration rouge apparaissant au niveau du KC_8 à froid mais le composé formé, extrêmement réactif, attaque le solvant et un dégagement gazeux est observé à -38 ° C. Les tentatives pour descendre la température de réaction se heurtent au point de fusion du DME (-58 ° C) mais sont en cours d'étude.

Si les triflates de dysprosium (II) et de néodyme (II) n'ont pas encore été isolés, plusieurs précurseurs de type "$Ln(OTf)_2$" sont accessibles pour des études de réactivité et de spectroscopie. Leur potentiel réducteur est variable suivant le lanthanide utilisé ; la forte flexibilité du ligand triflate permettra en outre de moduler la réactivité en jouant sur des effets dynamiques en solution selon le solvant utilisé.

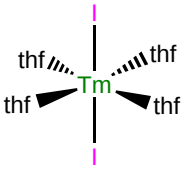
Si la métathèse de sel à partir des iodures de lanthanide (II) reste la méthode de choix pour préparer les complexes de Ln^{II}, il existe d'autre méthodes telles les réductions de précurseurs trivalents pour accéder à ces complexes. En disposant de précurseurs solubles pour les lanthanides divalents "classiques", tels les silylamides, il est possible aujourd'hui d'accéder à des complexes de ces lanthanides par déprotonation substitutive. Pour les études de réactivité, nous disposons également de précurseurs flexibles, tels les triflates dont la réactivité peut être modulée par les effets dynamiques en solution. La préparation de nouveaux complexes

de lanthanides divalents passe également par un choix pertinent de ligands. La stratégie de stabilisation la plus commune s'appuie sur des effets cinétiques en jouant sur l'encombrement des ligands mais d'autres stratégies fondées sur les effets électroniques émergent. Enfin, pour pouvoir mieux contrôler ces effets électroniques, il paraît pertinent de comprendre les propriétés électroniques des précurseurs qui seront amenés à réagir avec les ligands.

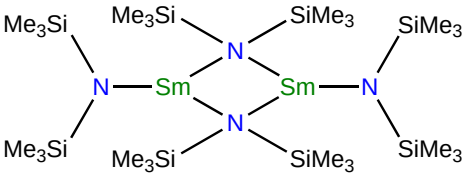
Bestiaire du chapitre



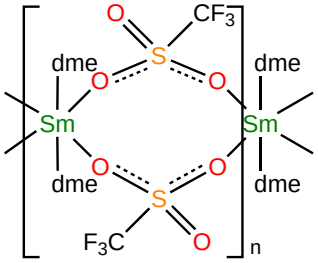
1.1



1.2



1.3



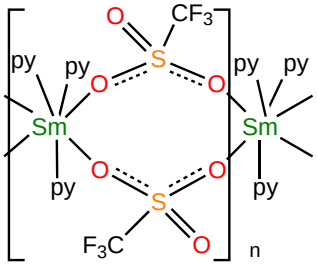
1.4dme

$[Sm_2(\mu^3\text{-}OTf)_4(thf)_3]_n$

1.4thf

$[Sm_2(\mu\text{-}OTf)_2(\mu^3\text{-}OTf)(OTf)(thf)_6]_2$

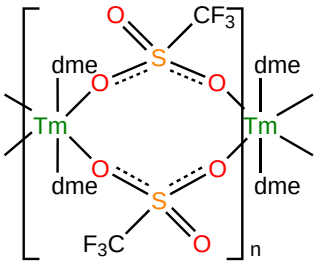
1.4thf'



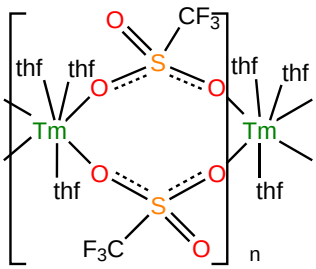
1.4py

$[Yb(\mu\text{-}OTf)(\mu^3\text{-}OTf)(MeCN)_2]_n$

1.5MeCN



1.6dme



1.6thf

Références

[1] J. D. Corbett, *Rev. Chim. Miner.* **1973**, *10*, 239-257.

[2] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 132-133.

[3] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181-187.

[4] F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losx, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 987-999.

[5] G. W. Watt, E. W. Gillow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 775-776.

[6] J. Howell, L. Pytlewski, *J. Less Common Met.* **1969**, *18*, 437-439.

[7] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.

[8] H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351-10372.

[9] A. Dahlén, G. Hilmersson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3393-3403.

[10] M. Szostak, D. J. Procter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7737-7739.

[11] K. C. Nicolaou, S. P. Ellery, J. S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7140-7165.

[12] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *414*, 133-135.

[13] M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2990-2992.

[14] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, V. Ir, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11749-11750.

[15] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176-3178.

[16] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488-1491.

[17] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6576.

[18] I. L. Fedushkin, F. Girgsdies, H. Schumann, M. N. Bochkarev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2405-2410.

[19] M. R. Macdonald, E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420-8423.

[20] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857-9868.

[21] H. Bu, M. C. Cassani, D. J. Duncalf, M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12958-12959.

[22] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 359-361.

[23] F. Nief, B. T. De Borms, L. Ricard, D. Carmichael, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 637-643.

[24] F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2006**, *8999*, 426-428.

[25] J. Cheng, J. Takats, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1544-1545.

[26] C. A. Goodwin, N. F. Chilton, G. F. Vettese, E. Moreno Pineda, I. F. Crowe, J. W. Ziller, R. E. Winpenny, W. J. Evans, D. P. Mills, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10057-10067.

[27] C. A. Goodwin, N. F. Chilton, L. S. Natrajan, M. E. Boulon, J. W. Ziller, W. J. Evans, D. P. Mills, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5959-5970.

[28] L. Jacquot, M. Xémard, C. Clavaguéra, G. Nocton, *Organometallics* **2014**, *33*, 4100-4106.

[29] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2271-2276.

[30] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3725-3727.

[31] T. Don Tilley, A. Zalkin, R. A. Andersen, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 551-554.

[32] M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9085-9095.

[33] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **1985**, *4*, 205-206.

[34] T. D. Tilley, thèse de doct., University of California, Berkeley, **1982**.

[35] W. J. Evans, M. A. Johnston, R. D. Clark, R. Anwander, J. W. Ziller, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2483-2490.

[36] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575-579.

[37] G. B. Deacon, P. C. Junk, J. Wang, D. Werner, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12553-12563.

[38] A. M. Bienfait, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17324-17332.

[39] G. Rabe, A. Rheingold, C. Incarvito, *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **2000**, *215*, 560.

[40] I. Nagl, W. Scherer, M. Tafipolsky, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1405-1407.

[41] W. J. Evans, J. R. Walensky, T. M. Champagne, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J.Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1238-1243.

[42] J. Farnaby, M. Fang, J. Ziller, W. Evans, *Inorg. Chem.* **2012**, 2-10.

[43] W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10-11.

[44] A. J. Ryan, L. E. Darago, S. G. Balasubramani, G. P. Chen, J. W. Ziller, F. Furche, J. R. Long, W. J. Evans, *Chem. Eur. J.*, *24*, 7702-7709.

[45] J. Andrez, J. Pécaut, P.-A. Bayle, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10448-10452.

[46] D. J. Duncalf, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 347-349.

[47] J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2251-2258.

[48] M. Szostak, D. J. Procter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9238-9256.

[49] S. I. Fukuzawa, K. Mutoh, T. Tsuchimoto, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5400-5405.

[50] T. Hanamoto, Y. Sugimoto, A. Sugino, J. Inanaga, *Synlett* **1994**, *5*, 377-378.

[51] K. Mashima, T. Oshiki, K. Tani, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7114-7116.

[52] J. Collin, N. Giuseppone, F. Machrouhi, J. L. Namy, F. Nief, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3161-3164.

[53] J. A. Teprovich, P. K. S. Antharjanam, E. Prasad, E. N. Pesciotta, R. A. Flowers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5015-5019.

[54] A. Momin, F. Bonnet, M. Visseaux, L. Maron, J. Takats, M. J. Ferguson, X.-F. Le Goff, F. Nief, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12203.

[55] M. Xémard, A. Jaoul, M. Cordier, F. Molton, O. Cador, B. Le Guennic, C. Duboc, O. Maury, C. Clavaguéra, G. Nocton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4266-4271.

[56] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748-1756.

Une des principales causes des plaisirs de notre âme lorsqu'elle voit des objets, c'est la facilité qu'elle a à les apercevoir ; et la raison qui fait que la symétrie plaît à l'âme, c'est qu'elle lui épargne de la peine, qu'elle la soulage, et qu'elle coupe pour ainsi dire l'ouvrage par la moitié.

Montesquieu, Essai sur le goût

2

Nouveaux précurseurs organométalliques de lanthanides divalents : vers les lanthanidocènes

La première *molécule sandwich* a avoir été décrite dans la littérature est le ferrocène : la molécule a été synthétisée pour la première fois en 1951[1] mais il a fallu attendre 1952 avant que G. Wilkinson et E. Fischer proposent une structure de façon indépendante.[2,3] L'ion fer (II) est entouré de deux ligands cyclopentadiényles (Cp^-) en coordination η^5 parfaitement parallèles (Figure 2.1).

Figure 2.1 – Complexes ferrocène (à gauche) et uranocène (à droite)

La découverte du ferrocène a été suivie de la préparation de l'uranocène où cette fois les ligands cyclopentadiényles ont été remplacés par des ligands cyclooctatétraényles (COT^{2-}) mieux adaptés pour coordiner un métal au degré d'oxydation +IV (Figure 2.1).[4,5] Comme pour le ferrocène, la description de l'uranocène a ouvert de nombreuses perspectives.[6] Les ligands Cp^- et COT^{2-} sont ainsi devenus des briques essentielles de la chimie organométallique des métaux de transition et des éléments f.

2.1 De la difficulté d'obtenir le lanthanidocène divalent

Alors que les complexes décrits plus haut ont tous été isolés avant la fin des années 1960, leurs équivalents pour les lanthanides ne sont pas connus, excepté le cas particulier du cérocène,[7] illustrant bien la difficulté d'obtenir les symétries D_{nh} et D_{nd} pour les complexes neutres de lanthanides.

2.1.1 Les bis(cyclopentadiényl)lanthanides

2.1.1.1 Complexes faiblement encombrés

Les complexes Cp_2Ln (Ln = Eu, Yb) ont été décrits par E. Fischer assez rapidement après la découverte du ferrocène. Ils ont été préparés par réaction de CpH sur le lanthanide métallique dans l'ammoniaque liquide.[8,9] Leur faible solubilité et leur forte réactivité ont cependant limité leur étude ; la couleur même de Cp_2Yb a ainsi été sujette à discussions (vert ou rouge selon les publications)[9,10]. Le débat a été enfin clos en 1997 lorsque la structure cristalline a été publiée : loin de la structure de type ferrocène attendue, chaque centre d'ytterbium est entouré de trois ligands Cp^- pontants (Figure 2.2).[11] L'adduit dme également décrit présente quant à lui une structure coudée avec un angle Cp-Yb-Cp variant entre 124 ° et 133 ° (Figure 2.2).[12] De même, la préparation de l'adduit $Cp_2Sm(thf)$ a été décrite dès 1969 mais aucune structure n'a été déterminée depuis.[13]

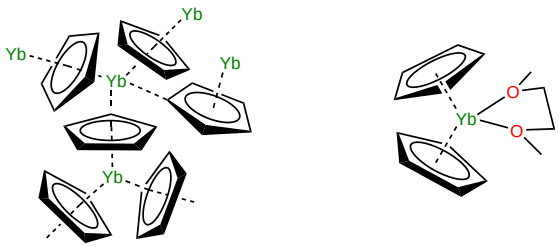


Figure 2.2 – Géométrie du polymère de coordination Cp_2Yb (gauche) et géométrie de l'adduit $Cp_2Yb(dme)$ (droite)

Une solution pour accroitre la solubilité des complexes pour obtenir des cristaux plus facilement a été d'accroitre l'encombrement du ligand. Ainsi les complexes $Cp^\star_2Ln$ (Ln = Eu, Sm et Yb) ont permis le développement de la chimie organométallique des lanthanides divalents.[14] L'encombrement n'améliore que peu le caractère coudé du complexe avec des angles Cp-Ln-Cp variant de 140,1 ° pour $Cp^\star_2Sm$ à 146 ° pour $Cp^\star_2Yb$. De plus, pour les deux complexes, des contacts intermoléculaires sont observés entre le centre métallique et l'un des méthyles

d'un Cp* d'un autre complexe.[15,16]

2.1.1.2 Influence de l'encombrement stérique

Afin de diminuer ces contacts, les ligands ont été encombrés avec des groupements *tert*-butyle donnant lieu à la préparation des complexes $Cp_2^{tt}Yb$, $Cp_2^{ttt}Yb$, $Cp_2^{tt}Sm$ et $Cp_2^{ttt}Sm$ présentant tous une géométrie coudée avec des angles Cp-Ln-Cp respectifs de 147 °,[15] 166 °,[**doi:10.1021/om0108705**] 133 °[17] et 163 °.[18] La petite taille du centre métallique et l'encombrement plus important du ligand semblent favoriser un angle plus élevé.

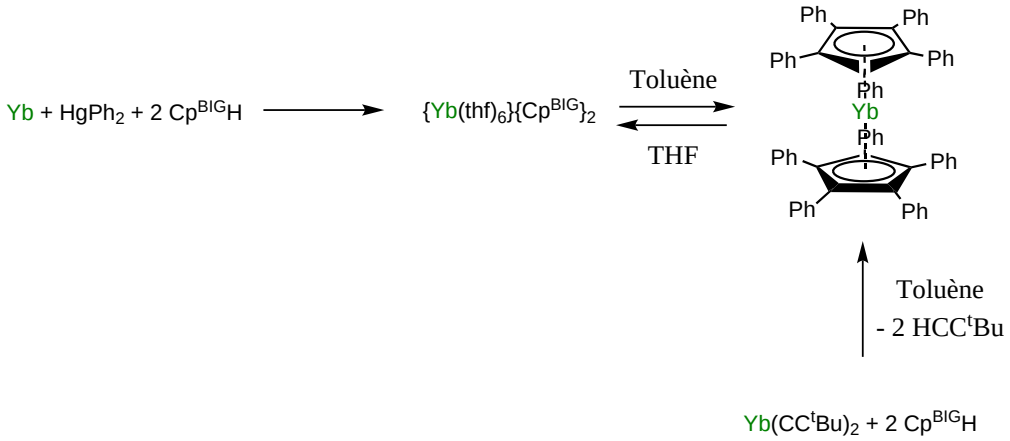


Figure 2.3 – Préparation du complexe $Cp_2^{BIG}Yb$

L'influence de l'encombrement stérique sur les ligands Cp a donc été étudiée montrant que les complexes $Ln(C_5(iPr)_4H)_2$ (Ln = Sm, Eu, Yb) présentent des structures légèrement coudées mais le complexe $Eu(C_5(iPr)_5)_2$ a été le premier exemple de complexe de lanthanide divalent dont les ligands cyclopentadiènes sont parallèles décrit dans la littérature.[19] Dans le même esprit, les complexes $Cp_2^{BIG}Ln$ ($Cp^{BIG-} = C_5(Ph)_5^-$, Ln = Sm, Eu, Yb) présentent une symétrie axiale (l'angle Cp-Ln-Cp est de 180 °). De façon intéressante, le fort encombrement des ligands semble favoriser la décoordination des ligands pour former des paires d'ions dans les solvants coordinants comme le THF ou le diglyme permettant d'isoler la paire d'ions $\{Yb(thf)_6\}\{Cp^{BIG}\}_2$ (Figure 2.3).[20,21]

2.1.2 Les bis(cyclooctatétraényl)lanthanides

La petite taille des ligands Cp^- est problématique pour obtenir la géométrie souhaitée pour une molécule sandwich. Par conséquent, des tentatives d'obtenir

les géométries voulues ont été menées à l'aide du ligand COT^{2-} qui présente l'avantage de sa plus grande taille qui a permis l'obtention de l'uranocène ; sa charge est cependant peu adaptée à la stabilisation des lanthanides divalents et seuls les complexes $\{Ce(COT)_2\}\{K(dme)\}_2$[7] et $\{Yb(COT)_2\}\{K(dme)\}_2$[22] ont été reportés dans la littérature.

2.1.2.1 Les bis(cyclooctatétraényl)lanthanides (III)

Les complexes anioniques $Ln(COT)_2^-$ ont été préparés dès 1972 (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) sous la forme des complexes $\{Ln(COT)_2\}K$.[23,24] Leurs structures cristallographiques n'ont cependant pas été publiées. Pour l'europium et l'ytterbium, une réduction a lieu en solution et les complexes Eu(COT) et Yb(COT) sont obtenus[24]. Ces-derniers peuvent également être préparés par réduction du COT par le lanthanide métallique dans l'amoniaque mais ils n'ont, eux non plus, pas été caractérisés par DRX, principalement en raison de leur insolubilité dans la plupart des solvants, et leur structure est encore inconnue.[25]

Les complexes trivalents $Ln(COT)_2^-$ présentent souvent une légère distorsion par rapport à la symétrie D_{8h} ou D_{8d} attendue. Ainsi $\{Yb(COT)_2\}K(diglyme)$ présente un angle crt1-Yb-ctr2 de 179,88 °[26] alors que son équivalent divalent $\{Yb(COT)_2\}\{K(diglyme)\}_2$ présente une symétrie D_{8h}.[22] Le même phénomène est observé pour le complexe $Ce(COT)_2^-$.[27]Abstraire l'ion potassium à l'aide d'éther-couronne (18c6) ne permet pas d'obtenir la symétrie axiale et la déviation varie selon les lanthanides jusqu'à 6,15 ° (pour le Dy^{III}).[28,29] De même, l'encombrement des ligands par l'ajout de deux groupes triméthylsilyl ne permet pas de contrôler la symétrie. Le complexe $\{Er(COT'')_2\}\{Li(dme)_3\}$ (COT'' = 1,4-bis(triméthylsilyl)cyclooctatetraényl) est ainsi marqué par une déviation de 3,55 ° par rapport à la linéarité.[30] En revanche, remplacer le contre-cation par un contre-cation organique (le 1,3-diisopropylimidazolium) qui se maintient en sphère externe semble être efficace pour obtenir un complexe linéaire mais cette méthode n'a été employée que sur l'erbium.[31]

2.1.2.2 Le bis(cyclooctatétraényl)cérium (IV)

En revanche, pour le cérium (IV), la charge du ligand permet d'obtenir le complexe neutre.[7] Ce complexe présente la symétrie axiale attendue avec les deux ligands COT éclipsés de telle sorte que le complexe présente une symétrie exacte D_{8h}. L'augmentation de l'encombrement semble ici s'accompagner d'une perte de la symétrie axiale sur le complexe $Ce(COT'')_2$ et sur le complexe $Ce(C_8H_7Me)_2$.[22,32] L'encombrement sur les ligands COT peut également provoquer des réarrangements

lors de l'oxydation du complexe de Ce^{III} $\{Ce(COT^{BIG})_2\}\{Li(dme)_2\}$ (COT^{BIG} = 1,4-bis(tri-phénylsilyl)cyclooctatetraényl) au complexe de Ce^{IV} $Ce(COT^{BIG'})_2$ où $COT^{BIG'}$ = 1,3-bis(tri-phénylsilyl) cyclooctatétraényl (Figure 2.4).[33]

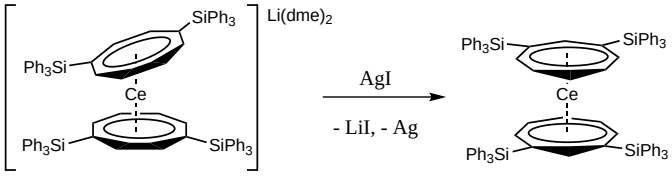


Figure 2.4 – Préparation du complexe $Ce(COT^{BIG'})_2$

Les ligands COT^{2-} sont ainsi adaptés pour préparer le complexe cérocène (IV). En revanche, pour les complexes de lanthanides trivalents ou divalents, leur charge n'est pas adaptée et les contre-cations réduisent souvent la symétrie en provoquant une légère courbure du complexe. La taille du ligand est cependant bien adaptée et certains complexes présentent ainsi une symétrie D_{8h} ou D_{8d}. Par conséquent, le ligand le plus adapté pour obtenir des lanthanidocènes divalents neutres devrait être un cycle aromatique de taille similaire à celle du COT^{2-} mais ne présentant qu'une charge négative.

2.2 Les complexes bis(cyclononatétraényl)lanthanides (II)

Quand on s'intéresse à l'aromaticité de composés monocycliques, le premier cycle aromatique monoanionique de taille supérieure au Cp, c'est à dire de plus de cinq carbones, est l'anion cyclononatétraényle (CNT^-), un cycle à neuf carbones possédant 10 électrons dans son système π.

2.2.1 Le sel cyclononatétraénure de potassium

Le sel de KCNT (**2.1**) peut être préparé selon une méthode décrite dans la littérature (Figure 2.5)[34-37] : tout d'abord, à partir de K_2COT préparé *in situ*, et de 2-dichlorodiméthylether (1 éq.) dans le THF est préparé le 9-méthoxybicyclo[6.1.0]nonatriene qui est purifié par distillation fractionnée. Le cyclopropyle de la molécule précédente est ensuite ouvert par réaction sur un excès de potassium (2,1 éq.) dans le THF à -40 °. Après évaporation du solvant sous vide, l'huile brune obtenue est reprise dans l'éther où le MeOK, produit secondaire de la réaction peut être éliminé par filtration. Le filtrat est ensuite concentré et permet la cristallisation à froid du sel **2.1** sous forme de blocs jaunes.

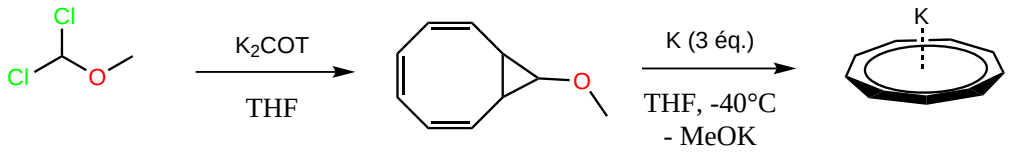


Figure 2.5 – Préparation du sel **2.1**

2.2.1.1 Propriétés structurales du K(CNT)

Les cristaux jaunes obtenus par cristallisation dans l'éther ont permis de résoudre la structure du sel KCNT par DRX. Le sel se présente sous la forme d'une chaine de coordination $[(\mu\text{–}\eta^9{:}\eta^2 - \text{CNT})\text{K}(\text{OEt}_2)]_\text{n}$ (Figure 2.6). Une molécule d'éther est coordinée sur le potassium. Cette-dernière peut être retirée par séchage sous un vide poussé ($\sim 10^{-4}$ mBar) pendant une nuit et leur absence peut ensuite être contrôlée par RMN du proton.

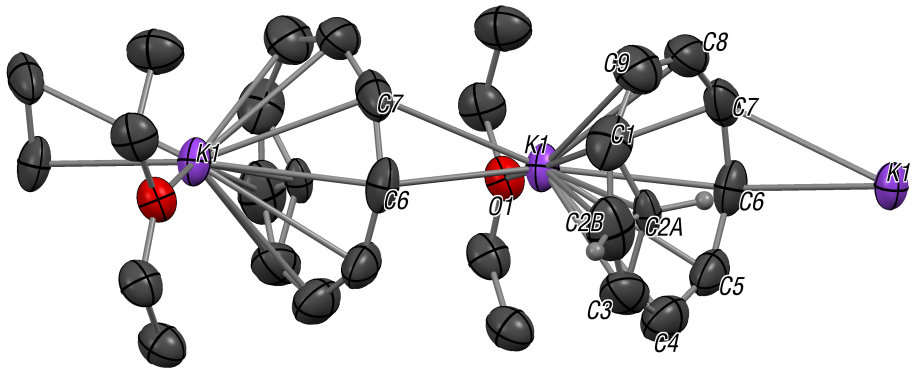


Figure 2.6 – ORTEP de **2.1**, les hydrogènes ont été omis (sauf sur le désordre du CNT) pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles choisis (°) : K(1)-O(1) 2,681(2) ; K(1)-ctr(CNT) 2,411 ; K(1)-C(6)#4 2,951(2) ; K(1)-C(7)#4 3,141(3) ; C(1)-C(2B) 1,36(1) ; C(1)-C(9) 1,369(4) ; C(1)-C(2A) 1,375(5) ; C(2A)-C(3) 1,374(6) ; C(2B)-C(3) 1,32(1) ; C(3)-C(4) 1,387(5) ; C(4)-C(5) 1,378(5) ; C(5)-C(6) 1,404(4) ; C(6)-C(7) 1,448(4) ; C(7)-C(8) 1,414(5) ; C(8)-C(9) 1,414(5)

Le sel de ligand se présente avant séchage sous la forme d'une chaîne où les CNT pontent entre les ions potassium : sur une face du ligand, le potassium est coordiné en η^9 à une distance de 2,411 Å du barycentre du ligand alors que, sur l'autre face, il est coordiné en η^2 à 2,960 Å du milieu de la liaison C-C sur laquelle il est coordiné.

De façon intéressante, la structure présente un désordre cristallographique sur l'un des carbones avec un isomère *cis*,*cis*,*cis*,*cis*-cyclononatétraényle (**2.1***c*) où tous les

atomes de carbone sont séparés d'une distance moyenne C-C de 1,388 Å et présentent un angle $\widehat{CCC}$ de 139,8 ° et où tous les hydrogènes sont orientés vers l'extérieur du cycle aromatique. Le deuxième isomère *cis*,*cis*,*cis*,*trans*-cyclononatétraényle (**2.1***t*) présente un hydrogène orienté vers l'intérieur du cycle : les distances C-C sur le carbone désordonné sont de 1,375(5) Å et 1,374(6) Å, les angles sont de 110,9(3) °, 110,6(3) ° et 137,0(4) °.

2.2.1.2 Propriétés structurales en solution

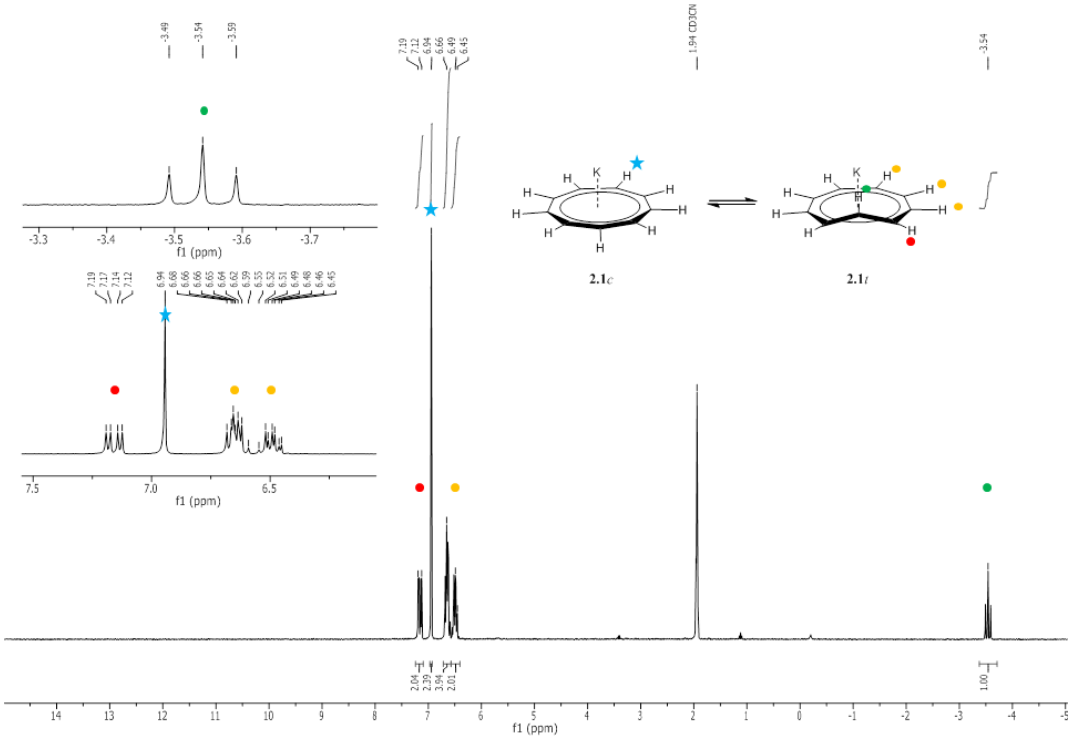


Figure 2.7 – Spectre RMN du proton de **2.1** dans l'acétonitrile-D3 mesuré à 0 ° C

Ce phénomène d'isomérisation entre un isomère *trans* (**2.1***t*) et un isomère *cis* (**2.1***c*) a déjà été observé en solution par le groupe de G. Boche à partir des bruts de réaction repris dans le THF-D8 ou le DMSO-D6.[36,38,39] En dissolvant les cristaux désolvatés de **2.1** dans l'acétonitrile-d3, seule une partie du composé présente une symétrie complète avec un seul signal RMN à 6,94 ppm. Le conformère **2.1***t* est également présent en solution avec un triplet caractéristique présent à - 3,54 ppm (J = 14,9 Hz).

L'étude en température variable de la solution doit permettre d'accéder à la l'enthalpie libre de l'équilibre de l'isomérisation entre **2.1***c* et **2.1***t*. Cependant la

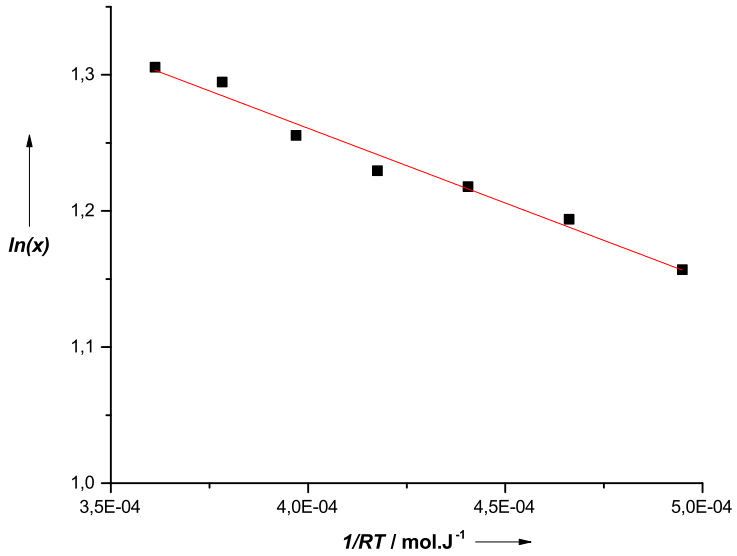


Figure 2.8 – Modélisation du rapport x entre les quantités des deux cisomères de KCNT en solution dans l'acétonitrile en fonction de la température

modélisation du rapport entre les deux isomères (Figure 2.8) montre que ce rapport n'évolue que très peu montrant que soit les deux isomères sont très proches en énergie ($\Delta_r G = 0{,}26$ kcal.mol^{-1}), soit que la cinétique de l'isomérisation est trop lente pour qu'un équilibre soit atteint rapidement. Cette seconde hypothèse est en meilleur accord avec les données obtenues dans le THF et le DMSO par G. Boche qui a déterminé, grâce à la loi d'Eyring, une enthalpie libre d'activation de $\Delta_r G^{\neq} = 29{,}7$ kcal.mol^{-1} à 60 °C dans le THF et de $\Delta_r G^{\neq} = 34{,}8$ kcal.mol^{-1} à 100 °C.[39]

Cette isomérisation possible entre différentes espèces peut s'avérer problématique dans la mesure où les différents isomères n'ont pas la même solubilité : **2.1**c n'est pas soluble dans l'éther éthylique alors que les mélanges **2.1**c/**2.1**t peuvent être extraits à l'éther où ils recristallisent à basse température. Par conséquent, pour des raisons de solubilité, il peut paraître avantageux de ne travailler qu'avec **2.1**t quitte à isomériser le ligand après complexation sur le centre métallique. Dans la mesure où, à température ambiante, cette isomérisation a lieu dans le THF, et semble même catalysée par l'excès de potassium utilisé dans la seconde étape de synthèse,[39] il est nécessaire de préparer le sel de ligand dans le THF à basse température avec un temps de réaction plus court (5 h à -35 °C).[36]

2.2.1.3 Modélisation du sel de ligand KCNT

Afin de comparer l'énergie de **2.1***t* et **2.1***c*, des calculs DFT ont été menés sur les anions *cis*,*cis*,*cis*,*cis*-CNT$^-$ et *cis*,*cis*,*cis*,*trans*-CNT$^-$. Différentes fonctionnelles ont été utilisées mais les résultats les plus probants ont été obtenus avec la fonctionnelle hybride méta-GGA, TPSSh. Ils montrent que l'anion le plus stable en phase gazeuse est, comme attendu, l'anion tout-*cis* de symétrie D_{9h} même si la différence d'énergie est relativement faible (10,7 kcal.mol^{-1}).

L'intermédiaire réactionnel de la réaction d'isomérisation n'a pas pu être déterminé mais la présence, et le type, du cation coordiné sur le ligand semble également fortement influencer la réaction.[39] La mesure de la cinétique d'isomérisation de **2.1***t* en **2.1***c* en présence de 2,2,2-cryptand peut permettre d'accéder aux énergies d'activation pour l'isomérisation du ligand seul.

D'autre part, la modélisation DFT montre que les orbitales haute-occupée (HO) et basse-vacante (BV) des deux isomères du CNT$^-$ sont des orbitales π, de symétries respectives E_2'' et E_3'' (Figure 2.9).

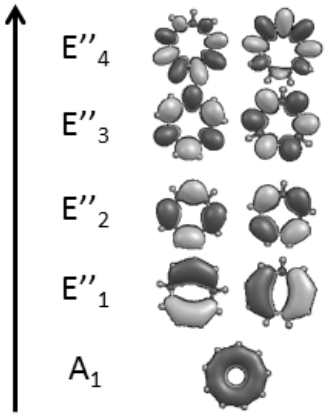


Figure 2.9 – Modèle DFT des orbitales de 2.1

2.2.2 Les complexes bis(cyclononatétraényl) samarium et ytterbium

Disposant du sel KCNT (**2.1**), il a été possible de se livrer à la métathèse sur des sels de lanthanides pour préparer des complexes de lanthanides présentant le ligand CNT.

2.2.2.1 Synthèse des complexes

La métathèse de sel entre deux équivalents de **2.1** (mélange de **2.1***c* et **2.1***t*) et le sel LnI_2 (Ln = Yb, Sm) dans le THF ou l'éther permet, après filtration et recristallisation à basse température dans le toluène, de préparer les complexes $Ln(CNT)_2$.

Lorsque la réaction est menée dans le THF des couleurs brunes sont observées pour les milieux réactionnels. L'élimination de l'iodure de potassium, produit secondaire de la réaction, a lieu dans le toluène conduisant à des solutions oranges (pour le samarium) et jaunes (pour l'ytterbium) d'où cristallisent les $Ln(CNT)_2$. Les rendements sont très variables selon le lot de sel de ligand utilisé et le temps de réaction, entre 15% et 20% pour l'ytterbium (**2.2**) et autour de 25% pour le samarium (**2.3**). Lors de la filtration, une quantité importante de sel LnI_2 colore le KI éliminé, cette présence d'iodure de lanthanide n'ayant pas réagi peut expliquer le rendement relativement faible de la synthèse.

Mener la même métathèse dans l'éther conduit, pour l'ytterbium, à une coloration vert émeraude du surnageant de façon transitoire avant que la solution ne se décolore complètement et ne mène à la formation d'une poudre ocre en une nuit à température ambiante qui peut être extraite par du toluène chaud. Le stockage à froid de la solution jaune obtenue permet d'isoler $Yb(CNT)_2$ avec un rendement de 20% environ. Pour le samarium, la poudre ocre est obtenue instantanément et, après agitation pendant une nuit, l'extraction du solide obtenu par du toluène permet d'isoler $Sm(CNT)_2$ avec un rendement de 25% légèrement supérieur à celui de l'analogue ytterbium. Ici encore, le sel KI éliminé est fortement coloré par les LnI_2 (jaune pour l'ytterbium, vert pour le samarium).

Enfin, en menant la réaction dans le toluène en présence d'une faible quantité de THF (quelques gouttes dans 10 mL de toluène), un meilleur comportement est observé lors de la métathèse : la solution est noire pour $Sm(CNT)_2$ avec formation d'un précipité blanc et la solution est vert foncé pour $Yb(CNT)_2$ avec un précipité blanc cassé. Après réaction sous vide statique sur une nuit, filtration des sels de potassium et concentration, les solutions obtenues sont stockées à -35 °C et permettent la cristallisation des $Ln(CNT)_2$ avec de meilleurs rendements (31 % pour $Yb(CNT)_2$ et 49 % pour $Sm(CNT)_2$).

Les différences de couleurs entre les produits obtenus selon les solvants utilisés interrogent sur la nature de ces produits. En partant du mélange d'isomère **2.1**, deux solutions sont en effet possibles : soit les ligands s'isomérisent complètement

vers la forme bis(*cis*) lors de la métathèse, soit les ligands se maintiennent sous la forme qu'ils possèdent au départ et le complexe cristallise sous forme d'un mélange bis(*cis*) (noté *cc*), *trans*,*cis* (noté *tc*) et bis(*trans*) (noté *tt*).

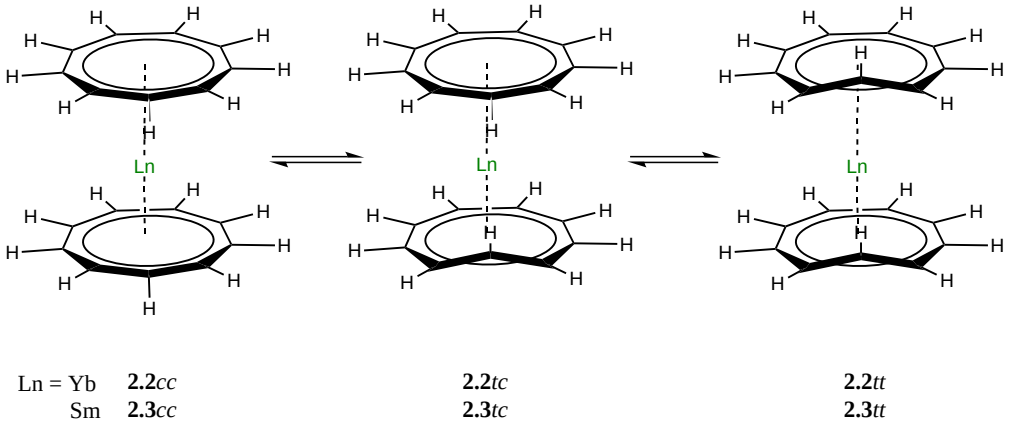


Figure 2.10 – Équilibre entre les trois isomères possibles à partir d'une asymétrie sur le ligand

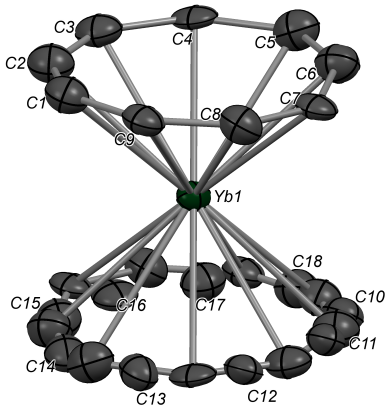
2.2.2.2 Étude structurale

Structures cristallines

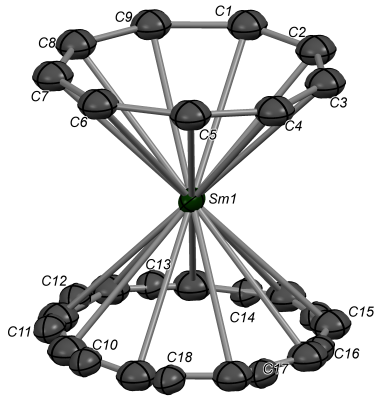
2.2 et **2.3** ont été cristallisés sous la forme de gros blocs respectivement vert foncé et noirs qui ont pu être analysés par diffraction des rayons X permettant d'accéder à leurs structures cristallographiques respectives.

La structure de **2.2** a été résolue dans le groupe d'espace $P21/n$ (Figure 2.11a). La moitié de la structure est générée par symétrie autour de l'ion ytterbium (II) de telle sorte que l'angle ctr(CNT_1)-Yb-ctr(CNT_2) est de 180 °. La distance entre l'ytterbium et le barycentre des CNT est de 1,93 Å. Cette distance est extrêmement courte en comparaison de ce qui est observé sur le complexe Cp_2Yb (entre 2,50 Å et 2,60 Å)[11] ; elle peut être liée à un plus grand diamètre du cycle qui accommoderait ainsi mieux le centre métallique. Elle est également plus courte que la distance Yb-COT observée sur le complexe $\{Yb(COT)_2\}\{K(dme)\}_2$ (2,03 Å).[22] Un désordre sur les CNT est observé avec deux parties éclipsées. Les distances C-C sur le ligand varient entre 1,33(3) Å et 1,43(3) Å pour une distance moyenne de 1,39(4) Å, similaire à celle observée sur le sel **2.1**. Le rayon ctr(CNT)-C présente quant à lui une valeur moyenne de 2,03 Å.

Pour **2.3**, la maille est identique et la résolution dans le groupe d'espace $I2/m$ permet d'accéder à la structure cristallographique (Figure 2.11b). Comme pour **2.2**, la moitié de la structure est obtenue par image par une symétrie dont le centre est



(a) ORTEP de **2.2**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Yb1-ctr(CNT) 1,93 ; C(1)-C(2) 1,36(3) ; C(1)-C(9) 1,39(3) ; C(2)-C(3) 1,38(3) ; C(3)-C(4) 1,42(3) ; C(4)-C(5) 1,33(3) ; C(5)-C(6) 1,38(2) ; C(6)-C(7) 1,40(2) ; C(7)-C(8) 1,41(2) ; C(8)-C(9) 1,42(3) ; C(10)-C(18) 1,33(3) ; C(10)-C(11) 1,41(3) ; C(11)-C(12) 1,42(3) ; C(12)-C(13) 1,34(3) ; C(13)-C(14) 1,34(3) ; C(14)-C(15) 1,39(3) ; C(15)-C(16) 1,43(4) ; C(16)-C(17) 1,42(4) ; C(17)-C(18) 1,43(3)



(b) ORTEP de **2.3**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Sm(1)-ctr(CNT) 2,06 ; C(1)-C(2) 1,38(1) ; C(1)-C(9) 1,43(2) ; C(2)-C(3) 1,35(1) ; C(3)-C(4) 1,34(1) ; C(4)-C(5) 1,43(1) ; C(5)-C(6) 1,427(8) ; C(6)-C(7) 1,369(8) ; C(7)-C(8) 1,39(1) ; C(8)-C(9) 1,45(1) ; C(10)-C(11) 1,36(1) ; C(10)-C(18) 1,41(1) ; C(11)-C(12) 1,33(1) ; C(12)-C(13) 1,37(1) ; C(13)-C(14) 1,47(2) ; C(14)-C(15) 1,35(1) ; C(15)-C(16) 1,36(1) ; C(16)-C(17) 1,41(1) ; C(17)-C(18) 1,43(1)

Figure 2.11 – Structure des $Ln(CNT)_2$ où Ln = Yb et Sm

situé sur le lanthanide impliquant ainsi un angle $ctr(CNT_1) - Sm - ctr(CNT_2)$ de 180 ° . La distance moyenne entre le samarium et les baricentres des CNT est de 2,06 Å, plus longue que pour **2.2** en accord avec la contraction lanthanidique. Les distances C-C sur les cycles varient entre 1,33(1) Å et 1,47(2) Å pour une distance moyenne de 1,39(4) Å similaire à celle observée sur **2.1** et **2.2**. Le rayon moyen du cycle est identique à celui observé sur **2.2**.

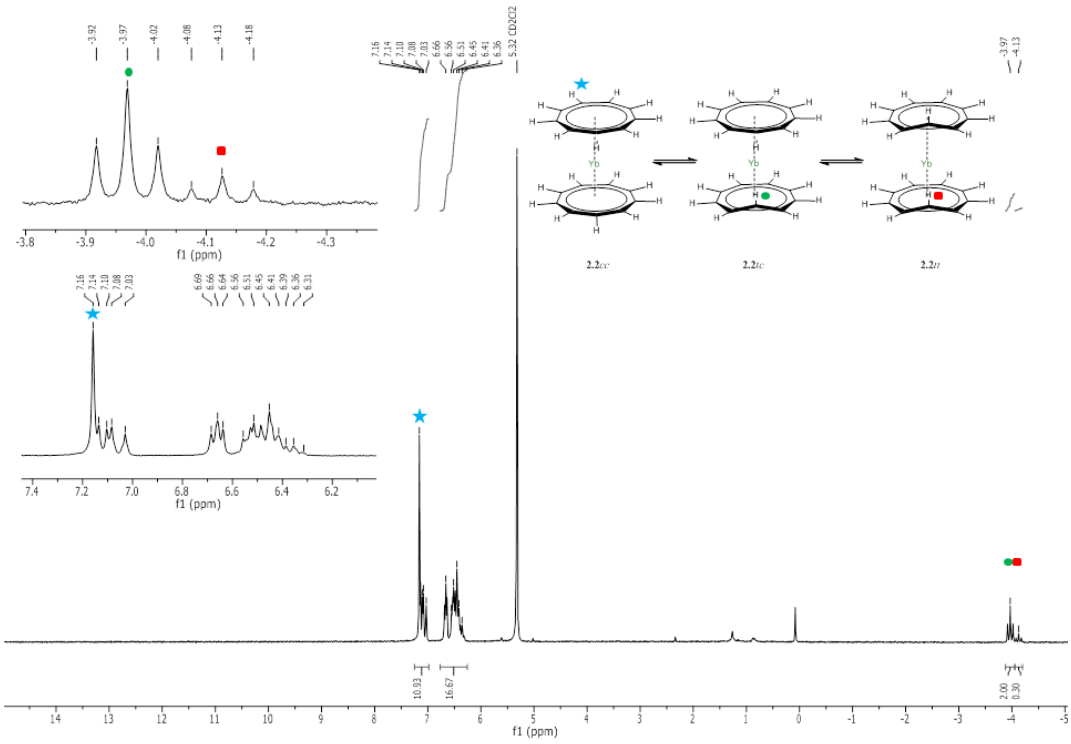
Les désordres et les projections dues aux éléments de symétrie de la maille empêchent de déterminer la présence dans la structure cristallographique des différents isomères **2.x***cc* **2.x***tc* et **2.x***tt* (**x** = **1** ou **2**). Afin de déterminer la présence de ces isomères, seule la RMN du proton peut donc être efficace.

En solution

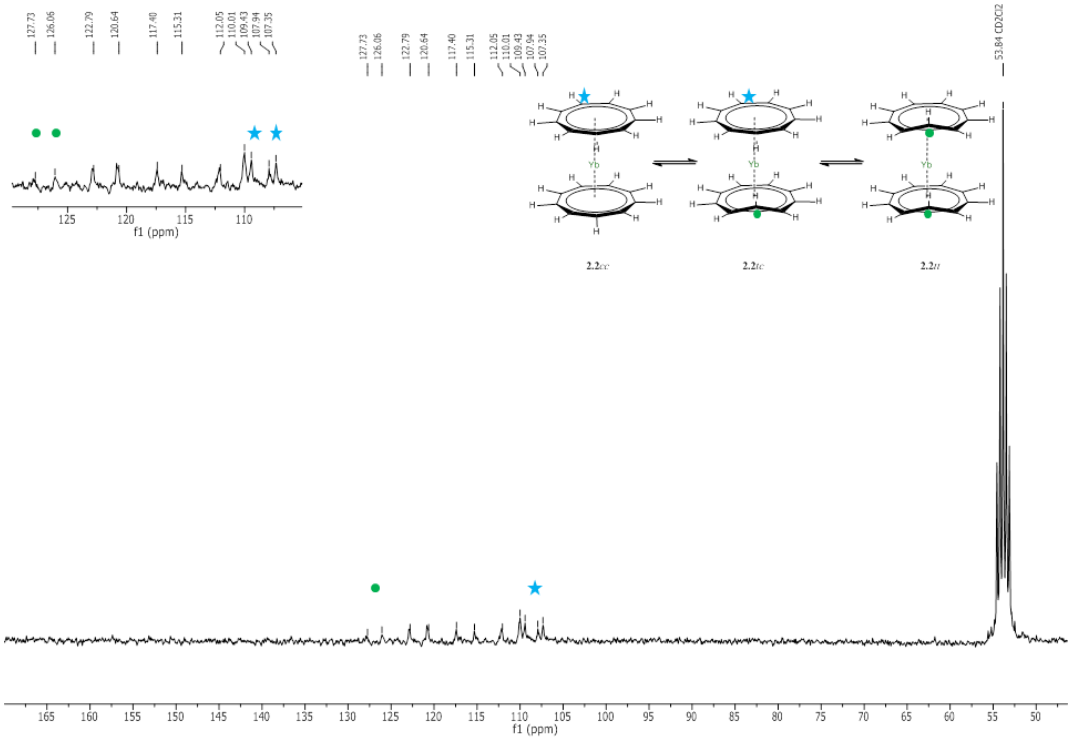
Pour déterminer la nature des complexes en solution, les RMN du proton ont été mesurées dans différents solvants. Pour les deux complexes, une stabilité inattendue dans le DCM a été observée permettant l'étude par RMN dans CD_2Cl_2 de **2.2** et évitant ainsi les problèmes de superpositions des signaux du complexe avec ceux du solvant. Le spectre RMN ^{1}H de **2.2** dans CD_2Cl_2 présente de nombreux signaux avec notamment deux triplets à -3,97 ppm (J = 15,4 Hz) et -4,13 ppm (J = 15,5 Hz) dont les intégrales ont un rapport variant selon les lots de synthèse. La présence de ces deux triplets permet d'affirmer que plusieurs isomères (Figure 2.10) sont donc présents dans le cristal de **2.2**. L'attribution du reste des signaux de la RMN est complexe (Figure 2.12a) en raison de la superposition de plusieurs signaux et seul le singulet à 7,16 peut être attribué de façon sûre à l'isomère de symétrie D_{9h} (**2.2***cc*).

Pour déterminer l'hybridation du carbone présentant le proton dont la résonance est proche de -4 ppm, le spectre RMN ^{13}C a également été mesuré. L'attribution des différents signaux a été possible par combinaison de la mesure du spectre RMN ^{13}C{^{1}H} et d'une expérience HSQC. Le spectre RMN ^{13}C{^{1}H} ne présente que 6 pics correspondant pour l'un d'entre eux (à 127,00 ppm) au carbone d'intérêt (Figure 2.12b). Le couplage J_{CH} associé est de 126 Hz ce qui est en accord avec une hybridation sp^3 sur ce carbone. Les autres carbones sont tous associés à un doublet sur le spectre RMN ^{13}C et leur constantes de couplage J_{CH} associées sont comprises entre 154 Hz et 162 Hz, ce qui correspond aux valeurs attendues pour des carbones hybridés sp^2.

La RMN ^{1}H de **2.3** présente elle-aussi plus de pics qu'il serait attendu si seul l'isomère **2.3***cc* de plus haute symétrie était présent : à nouveau, trois isomères (**2.3***cc*, **2.3***tc*, **2.3***tt*) sont présents en solution. Le caractère paramagnétique du complexe cause un éclatement plus important des signaux et donc une attribution plus simple de chacune des résonances (Figure 2.13).



(a) Spectre RMN du proton de **2.2** et attribution des résonances caractéristiques



(b) Spectre RMN du carbone de **2.2** et attribution des résonances caractéristiques

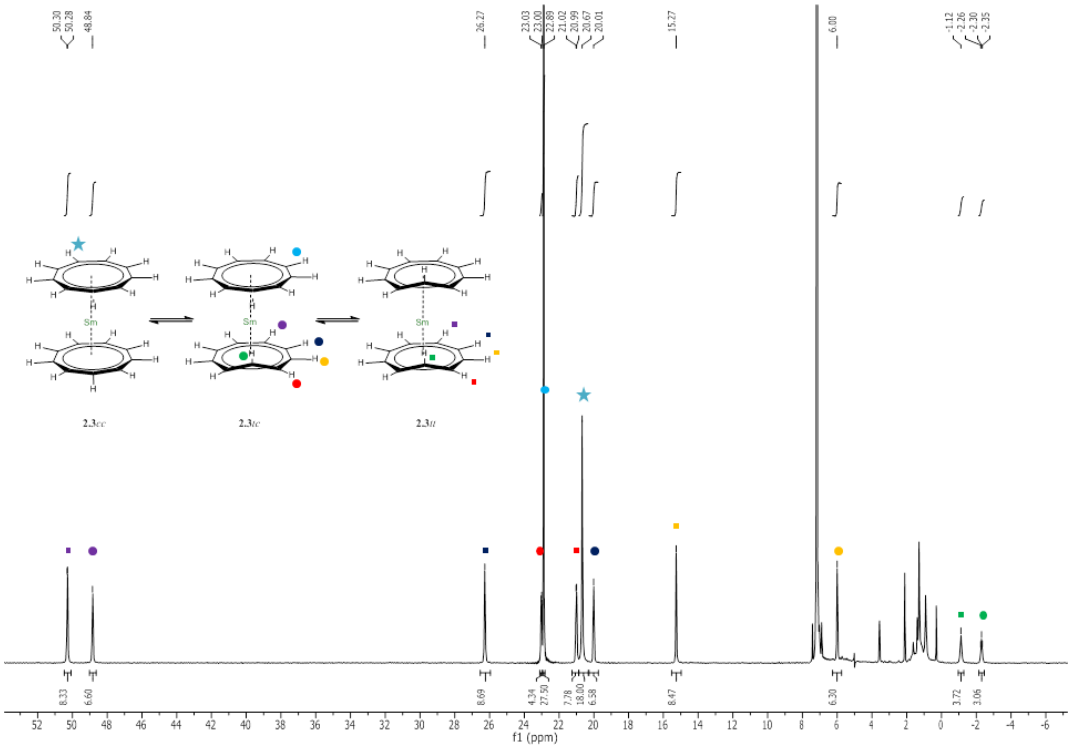


Figure 2.13 – Spectre RMN du proton de **2.3**

2.2.2.3 Adduits des complexes 2.2 et 2.3

La chimie de coordination du ligand CNT a été assez peu étudiée avec seulement quelques exemples de complexes reportés dans la littérature. En disposant des deux complexes **2.2** et **2.3**, il est désormais possible d'étudier plus en détail les problématiques de coordination avec le ligand CNT. Ainsi l'étude de la chimie de coordination a été menée sur le complexe **2.2** par préparation des adduits obtenus par addition d'excès de solvants coordinants sur **2.2**.

Lors de l'ajout de quelques gouttes de THF sur des cristaux de **2.2**, un changement immédiat de couleur vers le rouge est observé et la solubilité est très faible de telle sorte que des blocs rouges se forment instantanément à température ambiante. À partir des cristaux obtenus de la sorte, une structure cristallographique a pu être obtenue. Celle-ci montre un complexe $\{Yb(CNT)(thf)_4\}(CNT)$ (**2.2thf**) où l'un des deux ligands CNT a été déplacé par quatre thf coordinés (Figure 2.14). Il apparaît donc que le ligand CNT est relativement labile. La distance de l'ytterbium au barycentre du CNT coordiné est de 2,152 Å, plus longue que celle observée sur **2.2** (1,90 Å). Les distances C-C du ligand CNT coordiné varient entre 1,316(6) Å et 1,41(1) Å avec une distance moyenne de 1,36 Å et l'un des carbones,

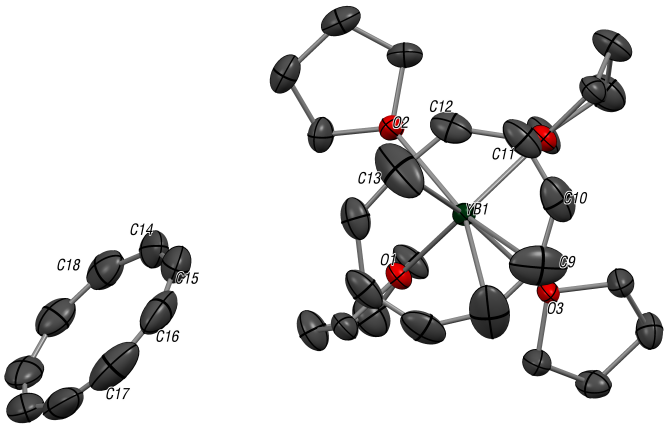


Figure 2.14 – ORTEP de **2.2thf**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Yb1-ctr(CNT) 2,152 ; C(9)-C(10) 1,36(1) ; C(10)-C(11) 1,38(1) ; C(11)-C(12) 1,41(1) ; C(12)-C(13) 1,316(6) ; C(13)-C(12)#3 1,316(6) ; C(14)-C(15) 1,37(1) ; C(14)-C(18) 1,39(1) ; C(15)-C(16) 1,38(1) ; C(16)-C(17) 1,39(1) ; C(17)-C(16)#3 1,39(1) ; C(18)-C(18)#3 1,37(1)

le C13, est positionné en *trans* avec un ellipsoïde large indiquant sans doute un désordre *cis*,*trans* non-résolu. L'anion CNT en sphère externe est lui sous la forme *cis*,*cis*,*cis*,*cis* et ses distances C-C varient entre 1,37(1) Å et 1,39(1) Å avec une distance moyenne de 1,38 Å très similaire à celle observée sur **2.1**. Les cristaux de **2.2thf** se désolvatent rapidement lorsqu'ils sont sortis de leur solution-mère et prennent la teinte vert foncé de **2.2**.

Le spectre RMN du proton de **2.2** dans le THF-D8 ne présente qu'un unique singulet large à un déplacement chimique de 6,94 ppm indiquant un fort échange entre le CNT coordiné et le CNT en sphère externe. Faire varier la température n'a pas permis d'obtenir la décoalescence des signaux des deux types de CNT.

Lors de l'ajout de quelques gouttes d'acétonitrile dans une solution de **2.2** dans le toluène, une coloration orange est observée presque immédiatement et après deux jours à température ambiante de gros cristaux oranges se sont formés. L'analyse par diffraction des rayons X a permis de caractériser le composé cristallisé comme $\{Yb(NCMe)_7\}(CNT)_2$ (**2.2MeCN**). Ici l'acétonitrile a remplacé les deux ligands CNT isolant ainsi l'ytterbium (II) sous forme d'un complexe dicationnique et les CNT se comportent comme des contre-ions. La RMN du proton de **2.2** dans l'acétonitrile-D3 présente par ailleurs, en sus du pic du solvant résiduel à 1,94 ppm, un seul signal à 6,91 ppm montrant qu'en solution seule la forme tout-*cis* du ligand CNT est observée. La RMN $^{13}C\{^1H\}$ de **2.2** dans l'acétonitrile-D3 montre, comme attendu, un unique singulet à 109,74 ppm.

2.2.3 Étude des phénomènes dynamiques

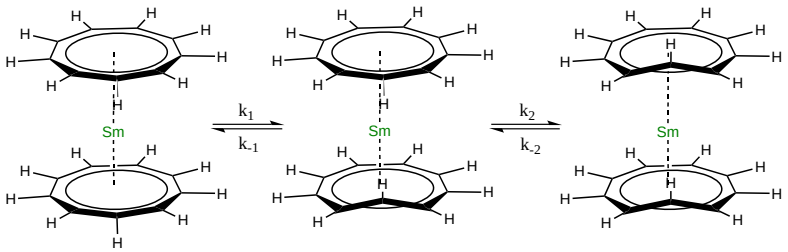
Comme cela a été étudié plus haut, lors de l'étude par RMN de **2.2** et **2.3** dans un solvant non-coordinant (benzène-D6, toluène-D8 ou CD_2Cl_2) au lieu du seul signal attendu pour le ligand CNT un nombre plus important de signaux sont observés. Les rapports entre les intégrations des différentes espèces en solution variant de façon importante selon les échantillons mesurés, il est apparu que des phénomènes d'isomérisation entre les différentes espèces ont lieu.

2.2.3.1 Thermodynamique de l'isomérisation des CNT

Étude cinétique

L'isomérisation de **2.x***tt* vers **2.x***cc* des deux complexes **2.2** et **2.3** dans le toluène ou le CD_2Cl_2 peut être suivie par RMN ^{1}H permettant ainsi d'accéder au cinétiques d'isomérisation à différentes températures. En raison de la superposition partielle du signal de **2.2***cc* avec ceux des isomères **2.2***tc* et **2.2***tt*, l'étude quantitative n'a pu être réalisée que sur le complexe **2.3**.

Il parait raisonnable au premier abord de supposer que l'isomérisation a lieu en deux étapes, d'abord le complexe **2.3***tt* s'isomérise en **2.3***tc*, puis ce dernier s'isomérise finalement en **2.3***cc* selon le mécanisme suivant :



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\begin{pmatrix}[tt]\\[tc]\\[cc]\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-\mathrm{k}_1 & \mathrm{k}_{-1} & 0\\ \mathrm{k}_1 & -\mathrm{k}_{-1}-\mathrm{k}_2 & \mathrm{k}_{-2}\\ 0 & \mathrm{k}_2 & -\mathrm{k}_{-2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}[tt]\\[tc]\\[cc]\end{pmatrix} = K\begin{pmatrix}[tt]\\[tc]\\[cc]\end{pmatrix} \tag{2.1}$$

La loi cinétique de la réaction présentée à l'équation (2.1) s'intègre donc en :

$$\begin{pmatrix}[tt]\\[tc]\\[cc]\end{pmatrix} = \mathrm{e}^{K\mathrm{t}}\begin{pmatrix}[tt]_\mathrm{o}\\[tc]_\mathrm{o}\\[cc]_\mathrm{o}\end{pmatrix} \tag{2.2}$$

La matrice K est diagonalisable en :

$$K' = \begin{pmatrix}\mathrm{k} & 0 & 0\\ 0 & \mathrm{k}' & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \tag{2.3}$$

avec

$$\mathrm{k} = -\frac{1}{2}(\sqrt{\mathrm{k}_{-2}^2 + (2\mathrm{k}_2 - 2\mathrm{k}_{-1} - 2\mathrm{k}_1)\mathrm{k}_{-2} + \mathrm{k}_2^2 + (2\mathrm{k}_{-1} - 2\mathrm{k}_1)\mathrm{k}_2 + \mathrm{k}_{-1}^2 + 2\mathrm{k}_{-1}\mathrm{k}_1 + \mathrm{k}_1^2} + \mathrm{k}_1 + \mathrm{k}_{-1} + \mathrm{k}_2 + \mathrm{k}_{-2}) \quad (2.4)$$

et

$$\mathrm{k}' = \frac{1}{2}(\sqrt{\mathrm{k}_{-2}^2 + (2\mathrm{k}_2 - 2\mathrm{k}_{-1} - 2\mathrm{k}_1)\mathrm{k}_{-2} + \mathrm{k}_2^2 + (2\mathrm{k}_{-1} - 2\mathrm{k}_1)\mathrm{k}_2 + \mathrm{k}_{-1}^2 + 2\mathrm{k}_{-1}\mathrm{k}_1 + \mathrm{k}_1^2} - \mathrm{k}_1 - \mathrm{k}_{-1} - \mathrm{k}_2 - \mathrm{k}_{-2}) \quad (2.5)$$

On peut ainsi parvenir à l'expression des concentrations en chacun des isomères (équation (2.6) où P est la matrice diagonalisant K).

$$\begin{pmatrix} [tt] \\ [tc] \\ [cc] \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{\mathrm{kt}} & 0 & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{k't}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P^{-1} \begin{pmatrix} [tt]_\mathrm{o} \\ [tc]_\mathrm{o} \\ [cc]_\mathrm{o} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{a}_{tt}\mathrm{e}^{\mathrm{kt}} + \mathrm{a}'_{tt}\mathrm{e}^{\mathrm{k't}} \\ \mathrm{a}_{tc}\mathrm{e}^{\mathrm{kt}} + \mathrm{a}'_{tc}\mathrm{e}^{\mathrm{k't}} \\ \mathrm{a}_{cc}\mathrm{e}^{\mathrm{kt}} + \mathrm{a}'_{cc}\mathrm{e}^{\mathrm{k't}} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Plusieurs simplifications sont alors envisageables en négligeant tour à tour certaines réactions (c'est à dire en considérant comme nulles certaines constantes $\mathrm{k_n}$).

Si k_{-1} et k_{-2} sont envisagées comme négligeables, l'analyse des données obtenues par la méthode d'Eyring conduit à une enthalpie d'activation négative pour la première étape, ce qui n'est pas acceptable. Le même phénomène avait été observé sur le sel de ligand où l'isomérisation à haute température est plus lente que celle à basse température.[39]

La réaction **2.3**$tc \rightarrow$ **2.3**tt doit donc être prise en compte et semble d'ailleurs plus particulièrement prééminente lorsque la température augmente. En revanche, aucun équilibre cinétique ne semble se mettre en place pour la partie **2.3**$tc \rightarrow$ **2.3**cc de l'isomérisation ; la constante k_{-2} est donc considérée comme nulle pour la suite de l'étude.

Par ailleurs, en seconde partie de réaction, la grandeur $[tt]$ n'est plus mesurable et peut donc être considérée comme nulle. Ce qui permet d'accéder à la grandeur k_2 par le modèle des concentrations $[tc]$ par une loi de type $[tc] = \mathrm{cste} \times \mathrm{e}^{-\mathrm{k}_2\mathrm{t}}$ (Figure 2.15). L'accès aux constantes k_1 et k_{-1} est en revanche plus complexe : elles sont accessibles à partir des constantes k et k′ qui ne peuvent être déterminées que par la modélisation complète de la première partie de l'isomérisation.

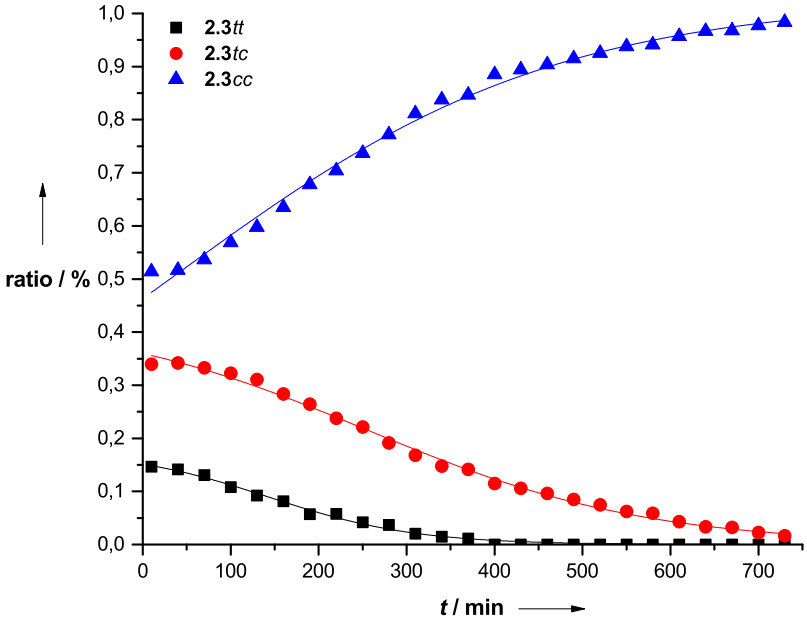


Figure 2.15 – Suivi cinétique de l'isomérisation successive des complexes **2.3** à 37 °C

$$\begin{pmatrix} [tt] \\ [tc] \\ [cc] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a_{tt}}{1+b_{tt}e^{k_{tt}t}} \\ \frac{a_{tc}}{1+b_{tc}e^{k_{tc}t}} \\ \frac{a_{cc}}{1+b_{cc}e^{-k_{cc}t}} \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

Les données cinétiques ne correspondent cependant pas à un système répondant à la loi décrite par l'équation (2.6) mais semblent plutôt répondre à une loi logistique (équation (2.7)) qui manifeste la présence d'un mécanisme différent de celui envisagé jusqu'alors.

La loi logistique est souvent le symptôme d'une réaction autocatalysée : ici l'isomère *cc* semble catalyser l'isomérisation de l'isomère *tc* en *cc* sans doute par

Table 2.1 – Constantes de vitesse (en Hz) extraites de la modélisation des données expérimentales des cinétiques à différentes températures (les cases vides correspondent aux valeurs pour lequel le modèle n'a pas convergé)

Température / K	*tt*	*tc*	*cc*
299,15			$4{,}38.10^{-5}$
303,15	$1{,}52.10^{-5}$	$9{,}47.10^{-5}$	$6{,}57.10^{-5}$
310,15	$2{,}00.10^{-4}$	$1{,}06.10^{-4}$	$7{,}78.10^{-5}$
318,15			$1{,}15.10^{-4}$
333,15	$2{,}87.10^{-4}$	$1{,}45.10^{-4}$	$1{,}06.10^{-4}$

des effets d'échange de ligands en solution entre les complexes. Des constantes de vitesse à différentes températures sont accessibles par la modélisation des données expérimentales (Table 2.1) permettant d'accéder à une barrière énergétique totale $\Delta H^{\neq} = 6{,}31$ kcal.mol^{-1} par la méthode d'Eyring mais il est complexe d'interpréter cette valeur faute d'appréhender le mécanisme exact de la réaction. L'étude devra être prolongée par des mesures cinétiques à différentes concentrations dans chacun des isomères pour étudier l'influence réelle de *cc* sur l'isomérisation. Afin de déterminer la nature des intermédiaires impliqués dans l'isomérisation, des études théoriques ont été menées sur les différents isomères des complexes **2.2** et **2.3**.

Étude théorique

De manière analogue à ce qui a été modélisé sur le ligand seul, la thermodynamique de chacun des isomères **2.x***cc*, **2.x***ct* et **2.x***tt* (**x** = **2** ou **3**) a pu être obtenue par calculs DFT au laboratoire. Les géométries de chacun des isomères ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle TPSSh et la méthode CPCM pour modéliser le toluène de la solution de façon implicite. Les énergies relatives de chacun des isomères en phase gaz et en solution ont été obtenues (Table 2.2). Les différences d'énergie restent faibles et proches des barres d'erreurs observées habituellement pour des modélisations DFT de complexes de lanthanides (de l'ordre de 2 kcal.mol^{-1}) mais sont cohérentes avec l'isomérisation progressive observée en solution. Des travaux sont en cours pour essayer de déterminer le mécanisme de cette-dernière.

2.2.3.2 Isomérisation par ajout de solvant

Comme nous l'avons déjà vu avec **2.2MeCN**, il est possible d'abstraire le ligand CNT en changeant de solvant. Passé en sphère externe, le ligand s'isomérise rapidement sous sa forme de plus haute symétrie. S'il est possible de décoordiner les molécules d'acétonitrile de **2.2**, il devrait ensuite être possible d'obtenir facilement l'isomère **2.2***cc*. Par conséquent, à une solution de **2.2** dans le benzène-D6 a été ajouté 0,1 mL de CD_3CN et un suivi par RMN du proton a été réalisé (Figure 2.16). Rapidement le triplet à -3,55 ppm disparait, puis après une nuit, seul le singulet à 7,24 ppm correspondant au CNT en sphère externe est présent sur le spectre

Table 2.2 – Énergies relatives (kcal.mol^{-1}) des différents isomères de **2.2** et **2.3** par rapport à l'isomère **2.x***cc* déterminées par DFT (TPSSh-ZORA/TZVP/CPCM)

isomère	$Yb(CNT)_2$	$Sm(CNT)_2$
cc	0,00	0,00
ct	5,05	8,77
tt	8,91	11,2

RMN. Les solvants ont ensuite été évaporés sous vide et la poudre jaune obtenue a été redissoute dans le benzène-D6 où désormais seule la résonance de **2.2***cc* à 6,90 ppm est observable par RMN du proton. La plus faible solubilité de **2.2***cc* cause la cristallisation quasi immédiate du composé dans le benzène sous la forme de petite plaques jaunes trop petites pour être analysées par DRX.

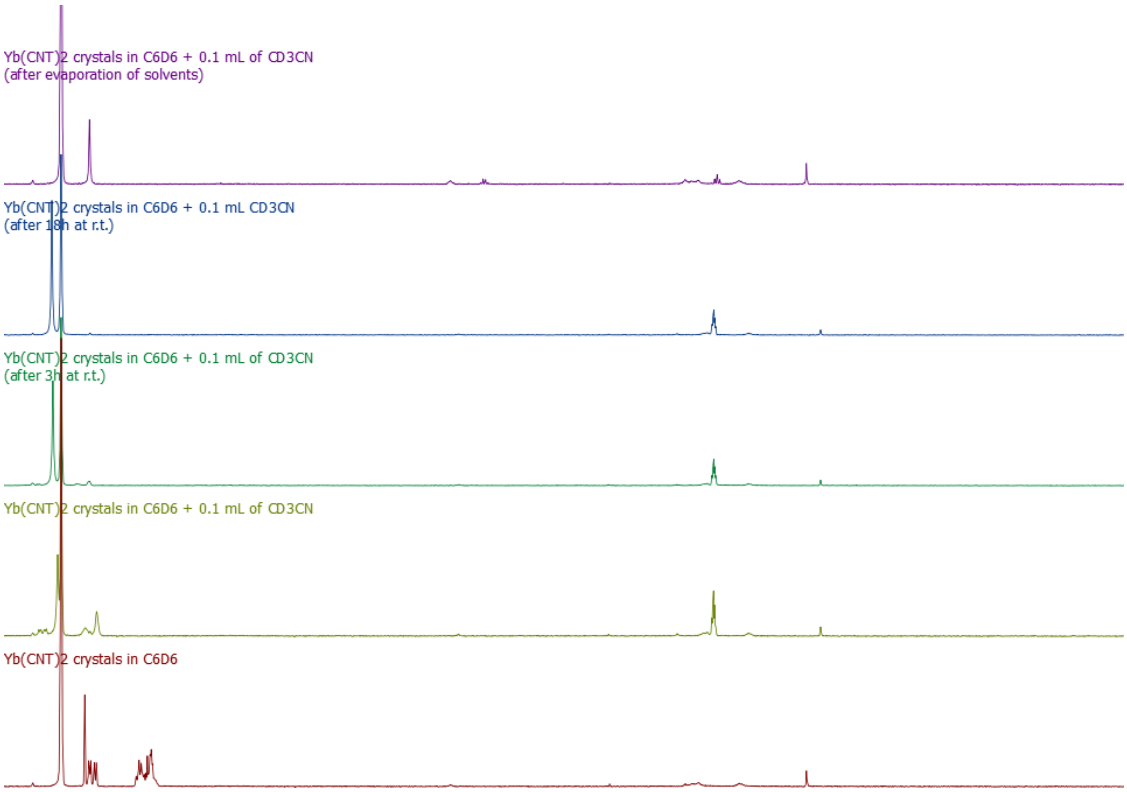


Figure 2.16 – Suivi de l'isomérisation de **2.2** en **2.2***cc* par ajout d'acétonitrile dans une solution de **2.2** dans le benzène-D6

La même expérience menée sur $Sm(CNT)_2$ (**2.3**) dans le toluène-D8 mène à des résultats comparables avec complète isomérisation vers **2.3***cc*. Cette fois après évaporation des solvants, une poudre orange est obtenue. La recristallisation dans le toluène de cette dernière permet d'isoler **2.3***cc* sous la forme de blocs oranges dont l'analyse par DRX montre une maille identique à celle de **2.3**, validant l'hypothèse que l'ajout d'acétonitrile puis son évaporation permet d'isomériser le mélange **2.3** vers **2.3***cc*.

2.3 Propriétés électroniques des bis(cyclononatétraényl) lanthanides (II)

L'accès a un nouveau type de complexe organométallique de lanthanide pose la question des propriétés de ces complexes, tant leur réactivité que leurs propriétés électroniques.

2.3.1 Propriétés de réduction des bis(cyclononatétraényl) ytterbium et samarium

De façon surprenante, **2.2** et **2.3** sont stables dans le DCM se démarquant ainsi des complexes $YbCp^{\star}_2$ et $SmCp^{\star}_2$ qui se décolorent rapidement dans le DCM pour former le dimère $\{Cp^{\star}_2Ln(\mu-Cl)\}_2$.[16,40] Cette stabilité inattendue pose de nombreuses question sur le caractère réducteur de **2.2** et **2.3**.

2.3.1.1 Réactivité sur la bipyridine

La chimie des transferts électroniques des complexes $YbCp^{\star}_2$ et $SmCp^{\star}_2$ sur la 2,2'-bipyridine est bien documentée.[41,42] Afin de pouvoir comparer les nouveaux complexes **2.2** et **2.3** avec leurs analogues cyclopentadiényles, ils ont été mis en présence d'un équivalent de bipyridine dans le DCM. D'autre part, étant donné que le THF est capable de déplacer le ligand CNT, il a été décidé d'ajouter également plusieurs équivalents de bipyridine aux complexes **2.2** et **2.3**.

Après addition d'un équivalent de bipyridine sur une solution de **2.2***cc* dans CD_2Cl_2, la RMN ^{1}H du milieu réactionnel ne montre que peu d'évolution par rapport aux deux réactifs séparés. Le produit de réaction a pu être isolé sous forme de cristaux vert foncé dont l'analyse par DRX a été possible.

La résolution de la structure dans le groupe d'espace P-1 a permis de déterminer la nature de l'espèce cristallisée : il s'agit d'un complexe (η^9 – CNT)Yb(η^x – CNT)(bipy) (**2.4**) (où x = 2 ou 3) présent deux fois dans la maille crystallographique. La distance moyenne de 1,485 Å entre les deux cycles pyridine de la bipy est en accord avec une bipyridine neutre.[42] La distance moyenne Yb-N est quant à elle de 2,493 Å plus longue que la distance observée sur le complexe $Cp^{\star}_2Yb$(bipy) (2,32 Å).[42]

Les distances entre le centre métallique et le barycentre du CNT coordiné en mode η^9 (2,097 Å et 2,108 Å pour une distance moyenne de 2,104 Å) sont plus courtes que celle observée sur **2.2thf** (2,152 Å) mais plus longues que celle observée

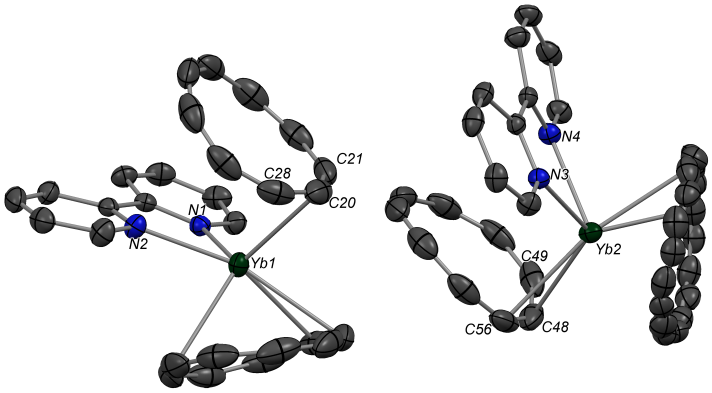


Figure 2.17 – ORTEP de **2.4**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Yb1-ctr(η^9 – CNT) 2,108 ; Yb1-N2 2,491(2) ; Yb1-N1 2,495(2) ; C1-C2 1,484(4) ; C11-C12 1,374(7) ; C11-C19 1,386(8) ; C12-C13 1,397(7) ; C13-C14 1,388(7) ; C14-C15 1,394(7) ; C15-C16 1,373(7) ; C16-C17 1,380(7) ; C17-C18 1,387(8) ; C18-C19 1,382(8) ; C20-C21 1,382(6) ; C20-C28 1,382(6) ; C21-C22 1,378(6) ; C22-C23 1,381(7) ; C23-C24 1,380(7) ; C24-C25 1,392(7) ; C25-C26 1,396(7) ; C26-C27 1,398(7) ; C27-C28 1,385(7)

sur **2.2** (1,90 Å). Cette variation de distances liée à la coordination de la bipyridine est elle aussi en accord avec une absence de transfert électronique de l'ytterbium vers la bipyridine. Les distances C-C au sein de ce ligand CNT varient entre 1,365(15) Å et 1,429(15) Å pour une distance moyenne de 1.387 Å toujours identique à celle observée précédemment sur les complexes CNT décrits plus haut.

L'autre ligand CNT présente un mode de coordination plus exotique qui n'avait pas été observé jusqu'alors : le ligand semble avoir glissé à partir de sa position originale pour passer en coordination η^3 ou η^2, une forte courbure du ligand est observée et un contact de type empilement π semble également avoir lieu entre la partie non-coordinante du CTN et la bipyridine. La distance moyenne entre le barycentre de la partie coordinante du ligand et l'ion métallique est longue (2,668 Å pour le η^2 – CNT et 2,616 Å pour le η^3 – CNT) alors que les distances C-C varient entre 1,378(6) Å et 1,398(7) Å avec une distance moyenne de 1,386 Å pour η^3 – CNT et entre 1,375(6) Å et 1,409(6) Å avec une distance moyenne de 1,388 Å pour η^3 – CNT. Ces dernières distances sont très similaires à celles observées précédemment sur le ligand CNT.

L'addition de plusieurs équivalents de bipyridine s'est heurtée au manque de solubilité des produits obtenus qui forment des poudres extrêmement insolubles qui n'ont pu être caractérisées de façon satisfaisante. Une étude plus détaillée est en cours afin de parvenir à cristalliser les produits de réaction.

2.3.1.2 Réactivité sur la benzophénone

La benzophénone est l'un des réactifs de choix pour les études de réduction avec les lanthanides divalents.[43] Afin de contrôler la capacité des $Ln(CNT)_2$ à réduire des cétones, les réactions de **2.2***cc* et **2.3***cc* avec un équivalent de benzophénone ont été menées dans le DCM et le toluène. La réaction est lente et, après une dizaine d'heures de réaction, la RMN du proton ne présente plus de signaux pouvant être associé à la benzophénone libre. Le signal des complexes **2.2***cc* et **2.3***cc* est quant à lui encore présent.

L'absence d'autres signaux clairement identifiables sur les RMN est problématique et des travaux sont en cours pour essayer de recristalliser les produits obtenus. Une autre solution pourrait consister en l'hydrolyse acide du brut de réaction et en l'identification par spectrométrie de masse ou RMN des produits obtenus.

2.3.2 Modélisation des propriétés électroniques

Parallèlement aux travaux sur la réactivité de ces nouveaux complexes, ont été menées des études préliminaires pour mieux appréhender la nature électronique des complexes et expliquer leur étonnante stabilité.

2.3.2.1 Diagramme d'orbitales moléculaires

Le groupe de symétrie des complexes **2.2***cc* et **2.3***cc* est D_{9d}. Ainsi à partir de la table de caractère associée à ce groupe de symétrie, le diagramme d'orbitales moléculaires a pu être construit (Figure 2.18).

Pour le complexe $Yb(CNT)_2$ (**2.2**), les orbitales 4f du complexe sont entièrement occupées et les orbitales basses vacantes sont des orbitales π centrées sur le ligand et les seules transitions attendues seraient des transferts de charges du métal vers le ligand. La HO du système est alors l'orbitale $2e_{2u}$.

Pour le complexe $Sm(CNT)_2$ (**2.3**), les orbitales 4f du complexe sont toutes à demi-remplies sauf les orbitales de type $2e_{3u}$ (développées sur $4f_{xyz}$ et $4f_{z(x^2-y^2)}$) qui se partagent un électron. Les orbitales basses-vacantes sont ici aussi centrées sur le ligand.

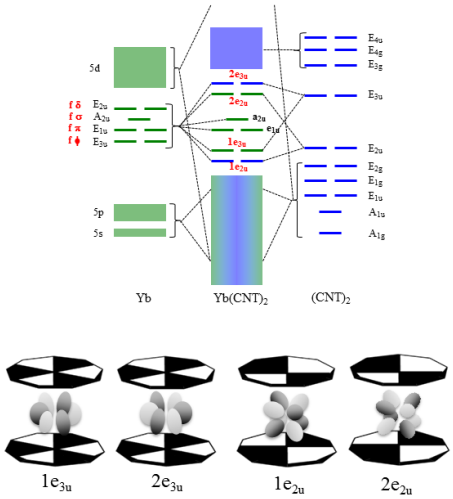


Figure 2.18 – Diagramme des orbitales moléculaires majoritairement développées sur les orbitales f des $Ln(CNT)_2$

Table 2.3 – Écart HO/BV pour les différents isomères des complexes $Ln(CNT)_2$

Complexe		Écart HO/BV /kcal.mol^{-1}
$Yb(CNT)_2$	**2.2***cc*	57,48
	2.2*tc*	52,02
	2.2*tt*	49,20
$Sm(CNT)_2$	**2.3***cc*	41,16
	2.3*tc*	35,39
	2.3*tt*	34,51

2.3.2.2 Modélisation des propriétés électroniques

Les orbitales de tous les isomères des complexes **2.2** et **2.3** ont pu être modélisées au laboratoire en utilisant des méthodes DFT. Le détail du choix des méthodes de modélisation n'est pas l'objet de ce travail et ne sera pas présenté ici mais les résultats obtenus en utilisant la méthode TPSSh-ZORA/TZVP/CPCM ont permis de valider le modèle d'orbitales moléculaires décrit plus haut : les orbitales 4f constituent l'ensemble des orbitales haute-occupées des deux complexes alors que les orbitales basse-vacantes sont centrées sur le système π des deux ligands CNT (Figure 2.19).

Les trois isomères de chacun des complexes ont pu être modélisés donnant ainsi également accès aux écarts énergétiques entre les orbitales occupées les plus hautes et les orbitales vacantes les plus basses. Les écarts entre les isomères sont faibles mais une tendance semble se dégager : les isomères les plus symétriques (**3.x***cc*,

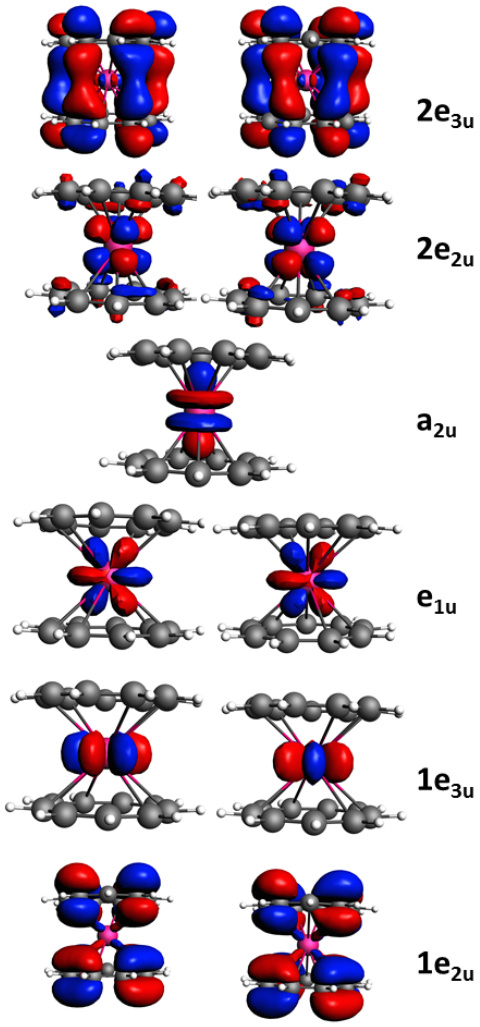


Figure 2.19 – Diagramme des orbitales moléculaires majoritairement développées sur les orbitales f des $Ln(CNT)_2$ obtenus par modélisation DFT du complexe.

x = **2** ou **3**) ont un écart HO/BV plus important que les autres isomères. Cette variation de l'écart HO/BV est cohérente avec la variation de couleur observé entre les différents isomères : le mélange d'isomères **2.x** est de couleur sombre (vert foncé pour **2.2** et noir pour **2.3**) alors que les isomères **2.x***cc* absorbent peu (ils sont jaunes pour **2.2***cc* et orange pâle pour **2.3***cc*, Figure 2.20).

Ces études préliminaires présupposent que le degré d'oxydation des lanthanides dans ces complexes est bien divalent. Des mesures spectroscopiques et des calculs

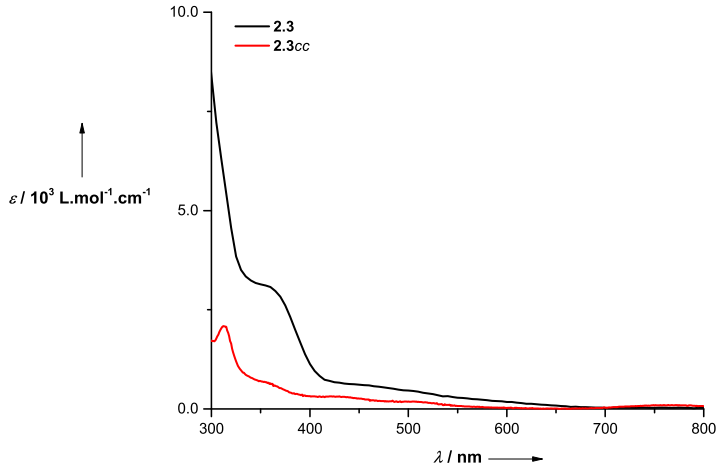


Figure 2.20 – Spectre d'absorption UV/Vis du mélange d'isomères **2.3** et de **2.3***cc*

plus poussés seront nécessaires pour confirmer ce présupposé. Les complexes organométalliques de lanthanides sont en effet réputés pour présenter des états fondamentaux parfois extrêmement complexes à caractériser correctement.[44,45]

2.3.3 Conclusion : vers les bis(cyclononatétraényl) dysprosium (II) et thulium (II)

Alors que les complexes métallocènes sont extrêmement recherchés, ils n'avaient pas été décrits pour les lanthanides. Un choix pertinent de ligand a permis d'isoler les premiers complexes neutres de lanthanidocènes divalents. Le ligand CNT est ainsi efficace pour stabiliser les lanthanides divalents même dans des solvants inusuels pour cette chimie ; une série est donc envisageable : si l'europiocène, $Eu(CNT)_2$ a pu être préparé avec des rendements correct (37 %) et est en cours d'étude, les analogues de thulium (II) et de dysprosium (II) devraient être plus complexes à stabiliser. Les travaux préliminaires en cours, à la fois théoriques et expérimentaux, semblent montrer que le complexe $Tm(CNT)_2$ serait accessible alors que pour le dysprosium des phénomènes de transferts électroniques auraient lieu. Ainsi, à partir de la métathèse de DyI_2 avec KCNT dans le THF, quelques cristaux du complexe $\{(CNT)Dy(thf)\}_2(C_{18}H_{18})$ (**2.5**) ont été obtenus (Figure 2.21), indiquant qu'un transfert électronique du métal vers l'un des ligands avait lieu puis que ce ligand dimérisait selon un procédé précédemment observé lorsqu'un excès de potassium est ajouté sur une solution de KCNT (**2.1**) dans le THF.[39]

L'étude de la préparation du complexe dans un autre solvant est envisagée afin de supprimer l'aspect donneur du thf coordiné qui peut potentiellement favoriser

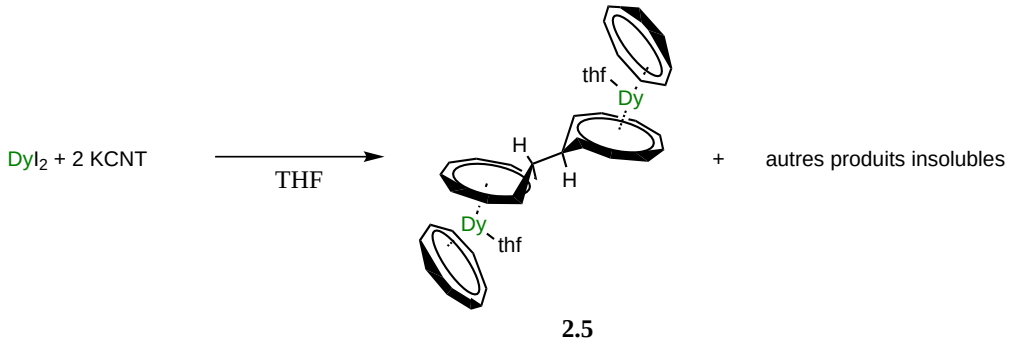
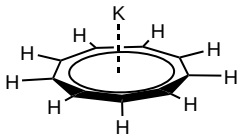


Figure 2.21 – Réaction de DyI_2 sur KCNT dans le THF

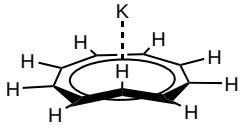
le transfert électronique. De même, la nature de l'isomère du sel de ligand utilisé, **2.1***c* ou **2.1***t*, pourrait influencer l'issue de la métathèse et cette influence est en cours d'étude.

L'accès à des complexes organométalliques de haute symétrie est intéressante pour les études de spectroscopie dans la mesure où assez peu de systèmes aussi symétriques ont été décrits dans la littérature et où ceux-ci permettent des études théoriques plus simples au premier abord que les complexes de symétrie distordues. Ces études spectroscopiques pourront permettre également de sonder la nature de la liaison Ln-ligand et déterminer les degrés d'oxydation de ces systèmes. Enfin, l'accès au complexe $Dy(CNT)_2$ pourrait permettre de préparer dans un second temps un complexe $Dy(CNT)_2^+$ de dysprosium (III) qui possèderait *a priori* le champ de ligand optimal pour favoriser une très haute anisotropie magnétique.[46-48]

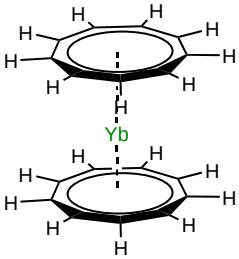
Bestiaire du chapitre



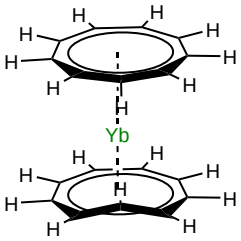
2.1*c*



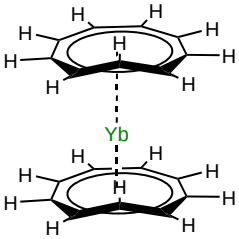
2.1*t*



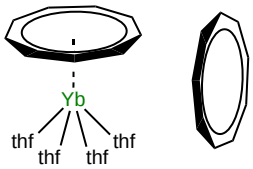
2.2*cc*



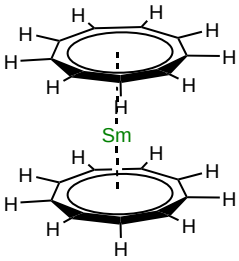
2.2*tc*



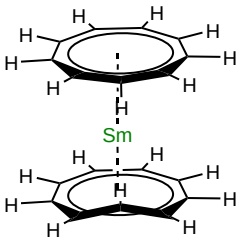
2.2*tt*



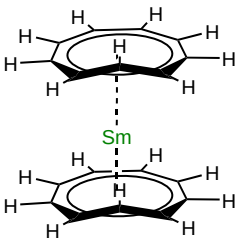
2.2thf



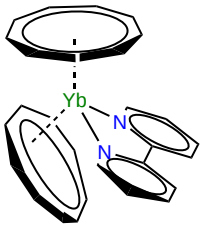
2.3*cc*



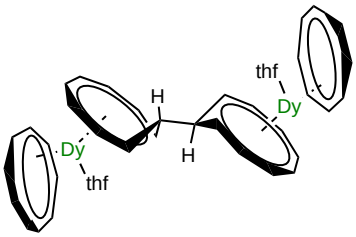
2.3*tc*



2.3*tt*



2.4



2.5

Références

[1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.

[2] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.

[3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.

[4] A. Zalkin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5667-5668.

[5] A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364.

[6] D. Seyferth, *Organometallics* **2004**, *23*, 3562-3583.

[7] A. Greco, S. Cesca, W. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 321-330.

[8] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 132-133.

[9] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181-187.

[10] F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losx, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 987-999.

[11] C. Apostolidis, G. B. Deacon, E. Dornberger, F. T. Edelmann, B. Kanellakopulos, P. MacKinnon, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1997**, 1047-1048.

[12] G. Deacon, P. Mackinnon, T. Hambley, J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 91-97.

[13] G. W. Watt, E. W. Gillow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 775-776.

[14] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6576.

[15] M. Schultz, C. J. Burns, D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *Organometallics* **2000**, *19*, 781-789.

[16] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285-1291.

[17] M. Xémard, V. Goudy, A. Braun, M. Tricoire, M. Cordier, L. Ricard, L. Castro, E. Louyriac, C. E. Kefalidis, C. Clavaguéra, L. Maron, G. Nocton, *Organometallics* **2017**, *36*, 4660-4668.

[18] G. Nocton, L. Ricard, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4380-4387.

[19] H. Sitzmann, T. Dezember, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershäuser, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2241-2244.

[20] R. P. Kelly, T. D. M. Bell, R. P. Cox, D. P. Daniels, G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, X. F. Le Goff, G. Lemercier, A. Martinez, J. Wang, D. Werner, *Organometallics* **2015**, *34*, 5624-5636.

[21] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, F. Jaroschik, P. C. Junk, D. L. Kay, T. Maschmeyer, A. F. Masters, J. Wang, L. D. Field, *Organometallics* **2008**, *27*, 4772-4778.

[22] S. A. Kinsley, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* **1985**, *4*, 52-57.

[23] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8650-8658.

[24] F. Mares, K. Hodgson, A. Streitwieser Jr., *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C68-C70.

[25] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6876.

[26] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1922-1928.

[27] A. Edelmann, V. Lorenz, C. G. Hrib, L. Hilfert, S. Blaurock, F. T. Edelmann, *Organometallics* **2013**, *32*, 1435-1444.

[28] K. R. Meihaus, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17952-17957.

[29] L. Ungur, J. J. Leroy, I. Korobkov, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413-4417.

[30] J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1602-1604.

[31] P. G. Jones, C. G. Hrib, T. K. Panda, M. Tamm, *Acta Cryst. Sect. E* **2007**, *63*, m2059-m2060.

[32] U. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1618-1621.

[33] V. Lorenz, B. M. Schmiege, C. G. Hrib, J. W. Ziller, A. Edelmann, S. Blaurock, W. J. Evans, F. T. Edelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1257-1259.

[34] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852-2853.

[35] E. A. LaLancette, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2853.

[36] G. Boche, D. Martens, W. Danzer, *Angew. Chem.* **1968**, 1003-1004.

[37] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5194-5202.

[38] A. Bieberbach, G. Boche, H. Weber, *Chem. Ber.* **1978**, *2849*, 2833-2849.

[39] G. Boche, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *2858*, 2850-2858.

[40] T. Don Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999-3003.

[41] L. Jacquot, M. Xémard, C. Clavaguéra, G. Nocton, *Organometallics* **2014**, *33*, 4100-4106.

[42] C. H. Booth, M. D. Walter, D. Kazhdan, Y. J. Hu, W. W. Lukens, E. D. Bauer, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6480-6491.

[43] A. Jaoul, thèse de doct., Ecole polytechnique, **2017**.

[44] C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 2-5.

[45] R. G. Denning, J. Harmer, J. C. Green, M. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20644-20660.

[46] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445-11449.

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

[48] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538-542.

Spectroscopie des lanthanides divalents

Es war ein König in Thule,
Gar treu bis an das Grab,
Dem sterbend seine Buhle
Einen goldnen Becher gab.

Es ging ihm nichts darüber,
Er leert' ihn jeden Schmaus ;
Die Augen gingen ihm über,
So oft er trank daraus.
[...]

Goethe, Faust II

3

Propriétés électroniques et spectroscopiques des lanthanides divalents

L'accès à de nouveaux précurseurs divalents de thulium laisse augurer une réactivité nouvelle (dont les premiers résultats seront développés plus en détail au chapitre 4). Pour les complexes de métaux de transition, les propriétés électroniques contrôlent la réactivité. Pour les lanthanides, en revanche, le contrôle de la géométrie est principalement guidé par des phénomènes stériques dans la mesure où l'interaction entre le centre métallique et le ligand est connue pour être principalement électrostatique.

Ainsi, l'influence du champ cristallin ne peut s'observer qu'à très basse température, notamment par le caractère d'*empreinte digitale* des spectres d'émission qui sont caractéristiques d'un élément donné et assez peu influencés par les ligands.[1,2] À plus basse température, cette influence se caractérise par une diminution de la valeur du χT par rapport à la valeur observée à plus haute température, dictée par la loi de Curie, cette diminution étant due au dépeuplement progressif des différents niveaux d'énergie du champ cristallin.[3]

Ces propriétés électroniques, connues de longue date pour les lanthanides trivalents, ont permis de préparer de nombreux complexes luminescents pour différentes applications.[1,2,4] Associées à l'important moment orbital des orbitales f, c'est-à-dire à un couplage spin-orbite élevé, elles ont également révolutionnées le monde du magnétisme moléculaire avec des molécules aimants battant des records (notamment le complexe cationique $[DyCp_2^{ttt}]^+$ se comportant comme un aimant à des températures proches de celles de l'azote liquide, 60 K).[5-11] Ces études, d'abord empiriques, ont été rationalisées en 2011 par les travaux de J. Long et J.

Rinehart avec un modèle électrostatique montrant l'influence que pouvait avoir la géométrie autour du lanthanide sur le niveau du champ cristallin le plus bas en énergie, et donc sur l'anisotropie magnétique du complexe.[9,12]

En revanche, l'influence de l'électronique des lanthanides sur leur réactivité a été assez peu étudiée. Par ailleurs, la spectroscopie des lanthanides divalents est un domaine où les connaissances sont réduites. Le thulium (II) avec ses 13 électrons de valence, c'est-à-dire seulement un seul électron célibataire, si l'état fondamental est de type $4f^{13}$, est ainsi un bon point de départ pour de telles études.

3.1 Électronique des précurseurs de thulium (II)

Le thulium (II) possède 13 électrons de valence ; deux états fondamentaux sont ainsi envisageables selon la façon dont est réduit l'état trivalent, $4f^{12}$. L'électron supplémentaire peut, d'une part, être ajouté dans une orbitale f et donne lieu à un état fondamental de type $4f^{13}$ dont la spectroscopie devrait être proche de celle de l'Yb^{III}, lui aussi $4f^{13}$. D'autre part, l'électron peut être ajouté dans une orbitale 5d donnant lieu à un complexe où les sous-couches 4f et 5d sont ouvertes, d'état fondamental $4f^{12}5d^{1}$. Cette dernière option est l'option attendue pour les lanthanides divalents plus réducteurs que le thulium.[13] Les propriétés électroniques d'un tel système n'ont jamais été étudiées en chimie moléculaire de manière approfondie et sont rares dans des matrices solides.[14]

3.1.1 Luminescence du thulium (II)

Pour déterminer la nature des propriétés électroniques d'un complexe, il est tout d'abord nécessaire d'accéder à la position des différents niveaux d'énergie. Pour les lanthanides, cela peut être fait de manière efficace par la mesure de leur spectre d'émission : à basse température, seules les transitions du premier état excité émissif vers l'état fondamental sont observées et il est ainsi possible d'accéder à la levée de dégénérescence associée au champ cristallin (Figure 3.1). Pour les lanthanides trivalents, la faible coloration des complexes et l'étroitesse des transitions f-f, interdites au sens des lois de Laporte, est problématique et des techniques d'*effet antenne* sont utilisées pour peupler l'état émissif par des transferts de charge du ligand vers le métal.[4] La forte coloration caractéristique des lanthanides divalents,[15] due à des transferts de charges faciles entre le ligand et le métal (MLCT et LMCT), permettra ici de peupler plus facilement l'état émissif lors de nos études.

3.1.1.1 Propriétés de luminescence attendues pour le thulium (II)

L'Yb^{III} est un émetteur proche-infrarouge connu dont l'émission principale à 980 nm ($1{,}02.10^5$ cm^{-1}) est associée à une transition $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$.[4] Pour un complexe de Tm^{II} de type $4f^{13}$, on devrait par conséquent observer une transition relativement similaire d'énergie proche. La différence d'énergie est due à un couplage spin-orbite différent attendu pour un noyau atomique de charge différente.[16] De même, le nombre de transitions attendues devrait être au maximum de quatre, correspondant aux différentes combinaisons linéaires des états m_j dues au champ cristallin $1/2 \leq |m_j| \leq 3/2$ (Figure 3.1).

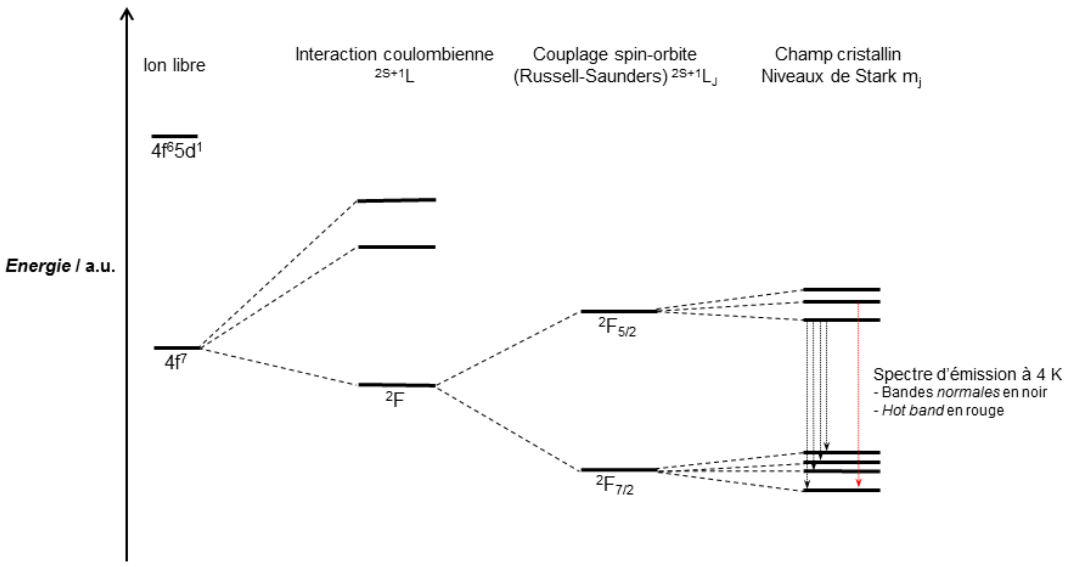


Figure 3.1 – Levée de dégénérescence d'un complexe de type f^{13} et transitions associées aux phénomènes d'émission luminescente

Cette spectroscopie a été observée dès 1962 par le groupe de Z. Kiss dans des matrices de d'halogénure d'alcalino-terreux (CaF_2 : Tm^{2+}, $CaCl_2$: Tm^{2+}, $SrCl_2$: Tm^{2+}) puis dans des matrices de tétraborate de strontium (SrB_4O_7 : Tm^{2+}) ou dans des perovskites.[17-21] Dans ces différentes matrices, la transition intraconfigurationnelle est accompagnée de transitions interconfigurationnelles $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$ situées à plus hautes énergies entre 667 nm et 1000 nm (soit entre $1{,}00.10^5$ cm^{-1} et $15{,}0.10^5$ cm^{-1}).

3.1.1.2 Luminescence de 1.6dme

L'émission à 77 K de cristaux de $Tm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.6dme**), présentée à la Figure 3.2[3], montre ainsi comme attendu une transition associée à une désexcitation $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dans le proche-infrarouge (1139 nm, 8777 cm^{-1}). Cependant, la

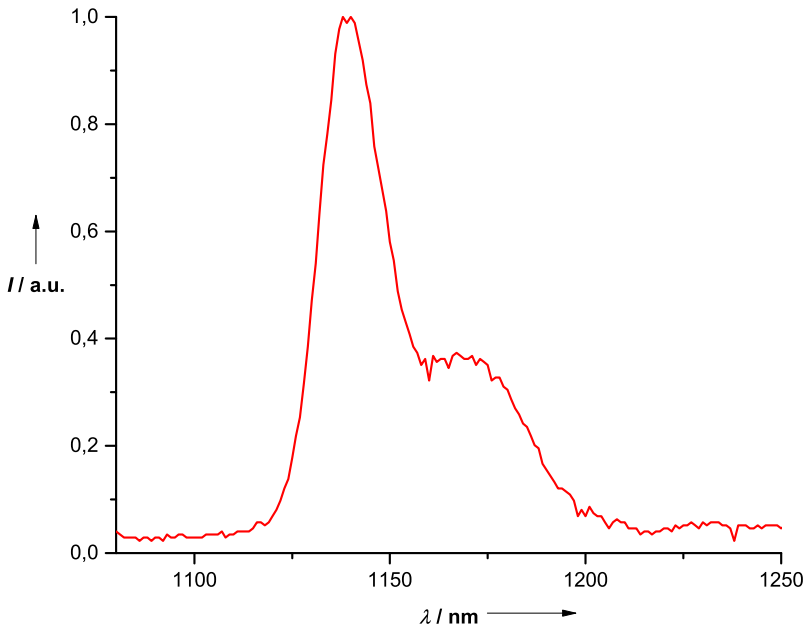


Figure 3.2 – Spectre d'émission de **1.6dme** (λ_{ext} = 560 nm) mesuré à 77 K

faible symétrie du complexe (C_{2v} distordue) ne permet pas d'observer en détail tous les niveaux d'énergie du champs cristallin (ils sont trop proches en énergie) mais seulement une enveloppe entre 1120 nm et 1200 nm (respectivement entre 8333 cm^{-1} et 8929 cm^{-1}) où peuvent se distinguer deux bandes larges à 1139 nm (8777 cm^{-1}) et 1167 nm (8567 cm^{-1}). Cette émission dans le proche infra-rouge valide cependant le fait que le complexe en question est à l'état fondamental $4f^{13}$.

L'étude du spectre d'excitation de **1.6dme**, mesuré sur l'émission à 1139 nm, montre de nombreuses transitions complexes à attribuer (Figure 3.3) mais correspondant sans doute à des transferts de charges (MLCT). En outre, la présence d'une forte absorption dans le visible complexifie l'interprétation de ce qui est observé. Le même spectre est obtenu sur la deuxième bande à 1167 nm.

Enfin, les tentatives pour observer la transition $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$ ont montré qu'aucune émission n'avait lieu dans le visible ni dans le proche infrarouge à des longueurs d'onde inférieures à 1139 nm.

3.1.1.3 Luminescence des iodures de thulium (II)

En poursuivant cette étude sur d'autres précurseurs de Tm^{II} de plus haute symétrie tels $TmI_2(dme)_3$ (**1.1**)[3] et $TmI_2(thf)_4$ (**1.2**), le champ cristallin a pu être résolu. Ainsi, pour le complexe **1.1**, cinq bandes intenses sont observées à

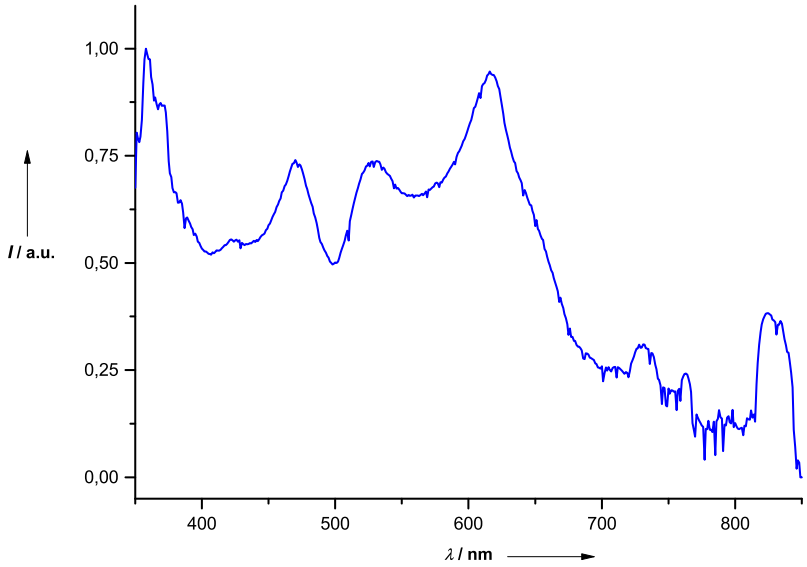


Figure 3.3 – Spectre d'excitation de **1.6dme** pour une émission à 1135 nm mesuré à 77 K

1136 nm (8806 cm^{-1}), 1156 nm (8648 cm^{-1}), 1162 nm (8607 cm^{-1}), 1169 nm (8551 cm^{-1}) et 1181 nm (8462 cm^{-1}) (Figure 3.4). Deux autres bandes moins intenses sont présentes à 1118 nm (8944 cm^{-1}) et 1140 nm (8769 cm^{-1}). Ces-dernières peuvent être attribuées à des *hot-bands*, c'est à dire à des participations d'un sous-niveau du terme émissif $^2F_{5/2}$ plus haut en énergie que le niveau émissif principal (en rouge sur la Figure 3.5). Comme cela a été décrit plus haut la levée de dégénérescence du terme $^2F_{7/2}$ peut s'accompagner de la formation de quatre sous-niveaux de champ cristallin ($1/2 \leq |m_j| \leq 3/2$ ou des états multiconfigurationnels constitués de mélanges de ces niveaux m_j).

Dans la symétrie de **1.1**, D_{5h} distordue, la dégénérescence est complètement levée et ainsi quatre transitions sont attendues, au lieu des cinq observées à 77 K. La bande supplémentaire peut être ici attribuée à un couplage vibronique, phénomène particulièrement courant pour les émetteurs NIR comme l'Yb^{III}. La plus grande symétrie du système a permis de diminuer les effets de mélange entre les différents niveaux m_j et donc de mieux séparer les quatre niveaux d'énergie attendus.

Pour **1.2**, la symétrie est exactement D_{4h}. Ici, comme attendu, quatre transitions principales sont observées à 1130 nm (8846 cm^{-1}), 1183 nm (8454 cm^{-1}), 1194 nm (8374 cm^{-1}) et 1226 nm (8158 cm^{-1}) (Figure 3.6). Une bande de plus faible intensité est observée à 1144 nm (8738 cm^{-1}) et peut être attribuée à une *hot-band*.

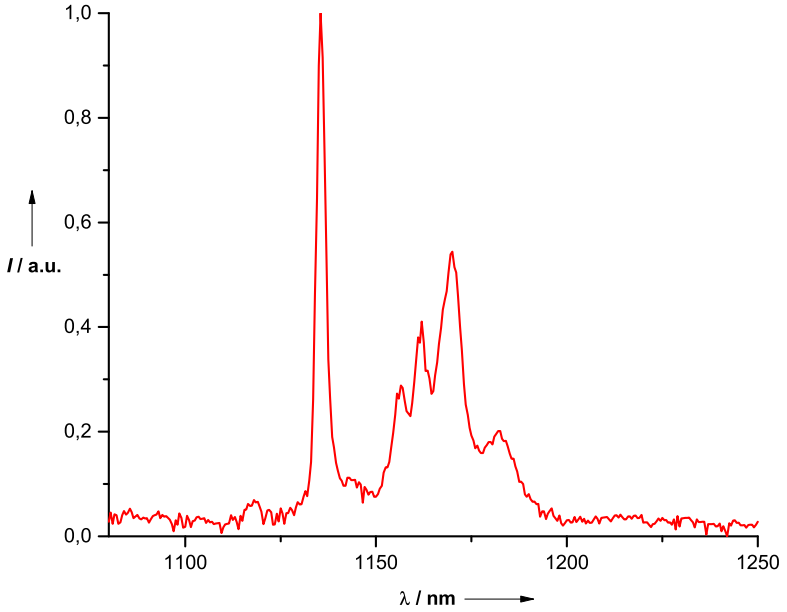


Figure 3.4 – Spectre d'émission de **1.1** ($\lambda_{\text{ext}} = 550$ nm) mesuré à 77 K

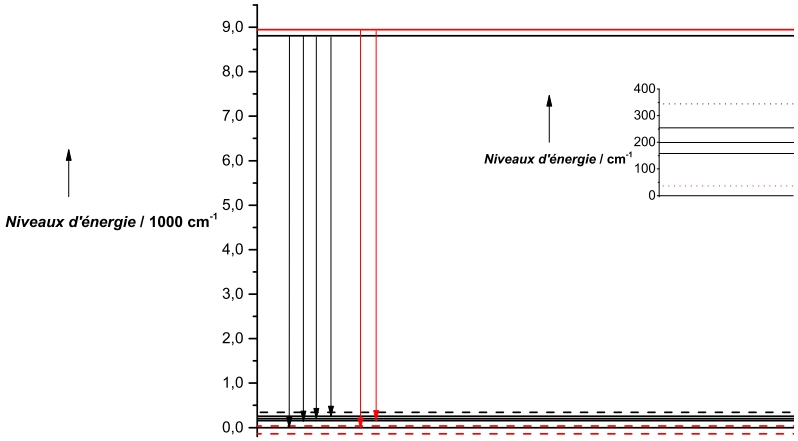


Figure 3.5 – Niveaux d'énergie de **1.1** obtenus à partir du spectre d'émission. En pointillés rouges, *hot-bands* qui ne correspondent pas à des niveaux d'énergie, en trait continu rouge, le niveau émissif correspondant à cette *hot-band* et, en pointillés noir, le niveau correspondant à un couplage vibronique.

Ce spectre d'émission permet de déterminer la levée de dégénérescence en champ cristallin de **1.2** (Figure 3.7). L'écart entre les deux premiers niveaux d'énergie, une fois la *hot-band* éliminée, est plus important que pour **1.1** : $\Delta_{12} = 392$ cm^{-1} pour **1.2** et $\Delta_{12} = 158$ cm^{-1} pour **1.1**. Cet état fondamental isolé, s'il est de type $\left|\mathrm{m_j} = \pm 7/2\right\rangle$, est intéressant dans la perspective d'obtenir des molécules aimants, dans la mesure où cela devrait défavoriser la relaxation thermique.

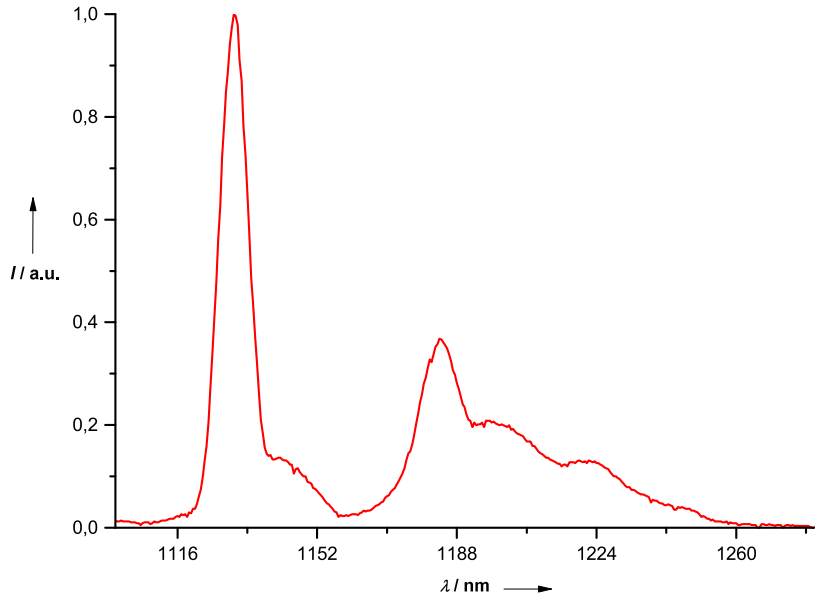


Figure 3.6 – Spectre d'émission de **1.2** (λ_{ext} = 550 nm) mesuré à 77 K

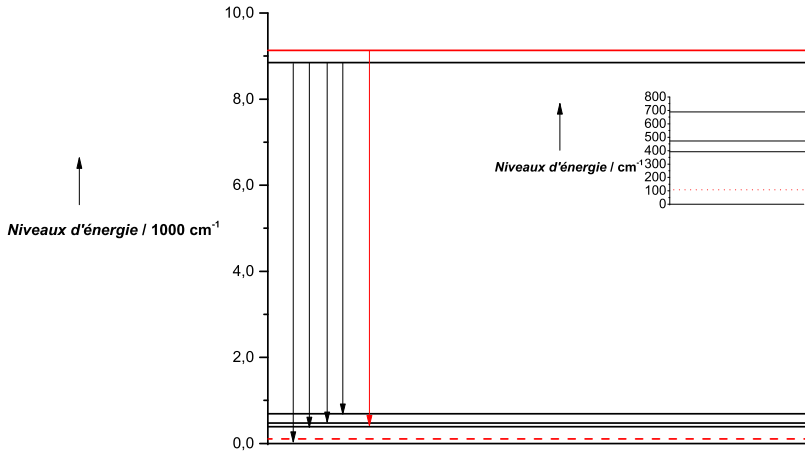


Figure 3.7 – Niveaux d'énergie de **1.2** obtenus du spectre d'émission. En pointillés rouge, *hot-band* qui ne correspond pas à un niveau d'énergie et, en trait continu rouge, le niveau émissif correspondant à cette *hot-band*

Les spectres d'excitation de **1.1** et **1.2** sont complexes et, comme pour **1.6dme**, l'attribution complète des transitions observées n'a pas été possible dans le cadre de ce travail. Les transitions $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$ n'ont à nouveau été observées ni pour **1.1**, ni pour **1.2** ; des phénomènes de relaxation non-radiatifs $4f^{12}5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ont sans doute lieu rendant impossible l'observation de ces transitions.

La spectroscopie optique a permis de déterminer la position des différents sous-niveaux d'énergie associés à la levée de dégénérescence du terme spectroscopique fondamental $^2F_{7/2}$. Elle ne permet cependant pas l'identification de ces niveaux de champ cristallin, c'est-à-dire l'attribution de valeurs de m_j pour chacun des niveaux observés.

3.1.2 Propriétés magnétiques

La nature du niveau fondamental des complexes peut être sondée par des études sous champ magnétique statique et alternatif. À très basse température, le tenseur d'anisotropie magnétique est en effet directement lié à la nature de cet état fondamental. Ce tenseur $\underline{g}$ peut être sondé par deux moyens (Figure 3.8), le magnétisme en champ continu qui donne accès à sa norme $g_{eff} = \|\underline{g}\|$ et les transitions en résonance paramagnétique électronique (RPE) qui permettent d'accéder par des simulations aux valeurs des trois orientations du tenseur.

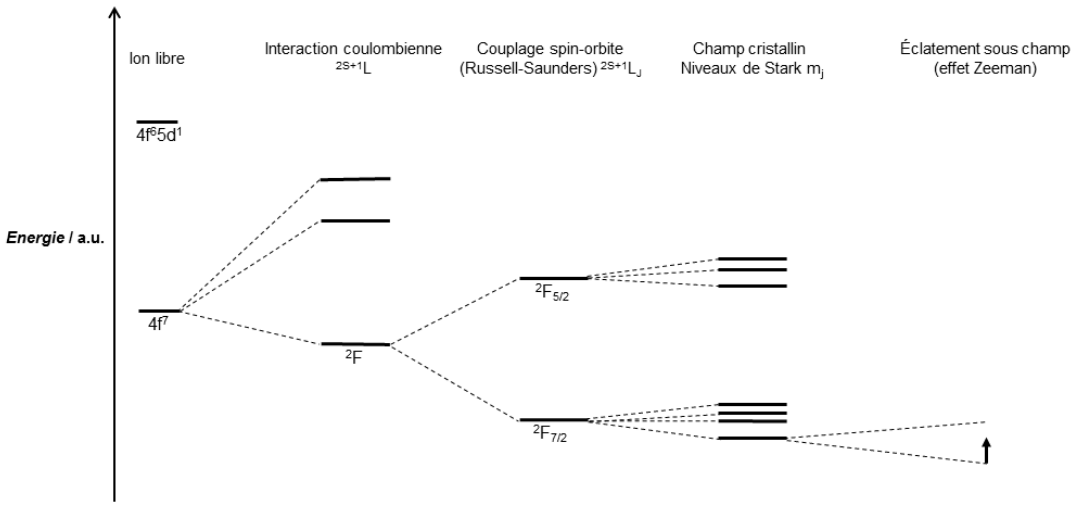


Figure 3.8 – Levée de dégénérescence d'un complexe de type f^{13} et effet Zeeman sous champ magnétique

3.1.2.1 Magnétisme en champ continu

En raison de l'extrême sensibilité des échantillons de Tm^{II}, les données de magnétisme ont été corrigées avec un composé paramagnétique suivant une loi de Curie dont les valeurs ($\chi T = 7{,}16$ cm^3.K.mol^{-1}) ont été choisies pour modéliser le Tm^{III} pouvant se former à température ambiante. Cette méthode, si elle permet un accès aux allures des courbes de magnétisme, donne une erreur relative sur les données d'environ 10% ; elle a été accompagnée, pour cette raison, par la mesure de

plusieurs échantillons du même composé permettant l'estimation des taux d'impureté de Tm^{III} à prendre en compte dans les corrections (un exemple de cette évaluation des taux d'impureté est présenté en Figure 3.9). Les corrections par un composé paramagnétique ont tendance par ailleurs à sous-estimer les valeurs de χT à basse température.[3,22]

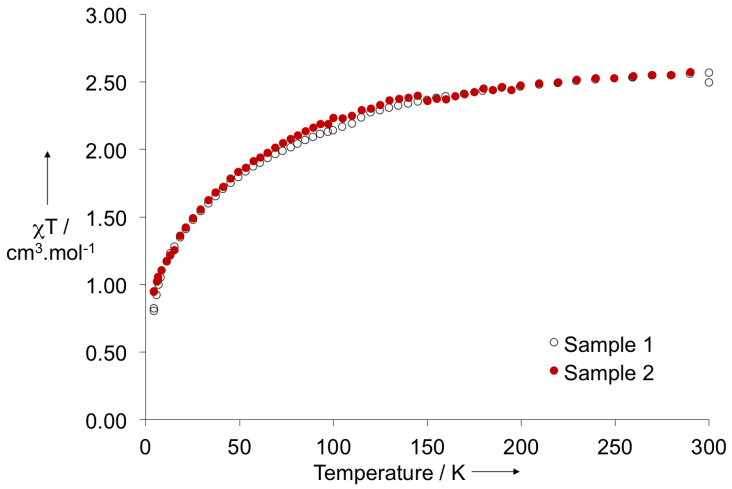


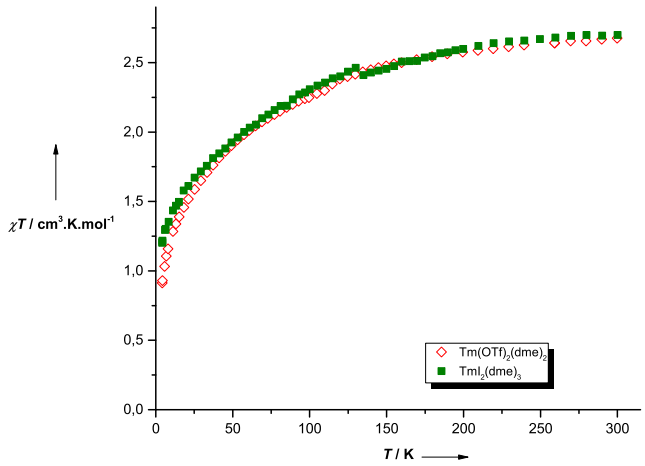
Figure 3.9 – Superposition des valeurs corrigées de χT sur deux échantillons de **1.1**. L'échantillon 1 (Sample 1) a été corrigé avec 8,0 % d'impureté et l'échantillon 2 (Sample 2) avec 11,7 % d'impureté, la différence de valeur de χT à 5 K est de 0,05 $cm^3.K.mol^{-1}$

Données expérimentales pour 1.1 et 1.6dme[3]

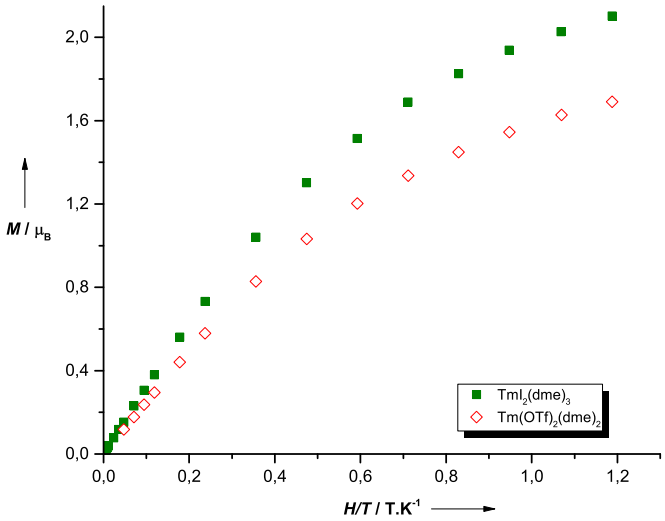
La susceptibilité magnétique mesurée pour **1.1** et **1.6dme** à température ambiante (300 K) est de $\chi T = 2{,}7(1)$ $cm^3.K.mol^{-1}$ ($\mu = 4{,}6(2)$ μ_B), correspondant ainsi bien avec un état fondamental de terme spectroscopique $^2F_{7/2}$ ($\chi T = 2{,}57$ $cm^3.K.mol^{-1}$, $\mu = 4{,}54$ μ_B). En diminuant la température, comme attendu, un dépeuplement progressif des différents états de champ cristallin est observé (Figure 3.10a). Ce dépeuplement se manifeste par une diminution progressive de la valeur de χT qui atteint 1,1(1) $cm^3.K.mol^{-1}$ pour **1.2** et 0,8(1) $cm^3.K.mol^{-1}$ pour **1.6dme** à 4,2 K. L'anisotropie magnétique de **1.6dme** devrait donc être inférieure à celle de **1.2**.

Opérateurs de Stevens et magnétisme

En sus des données qualitatives décrites plus haut, les données de magnétisme permettent également d'accéder à la composition de chacun des états du champ



(a) χT en fonction de la température pour **1.1** (en vert) et **1.6dme** (en rouge). Les valeurs ont été corrigées avec 8,0 % d'impureté pour **1.1** et 4,5 % d'impureté pour **1.6dme**



(b) Superposition de l'aimantation M en fonction de H/T pour **1.1** (en vert) et **1.6dme** (en rouge). Les données n'ont pas été corrigées.

Figure 3.10 – Données de magnétisme en champ statique de **1.1** et **1.6dme**

cristallin par modélisation de l'hamiltonien du champ cristallin par la méthode de Stevens (équation 3.1).[23,24]

$$\mathcal{H}_{\mathrm{cf}} = \sum_{\mathrm{i}} \sum_{\mathrm{l,m}} \mathrm{A}_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}} \alpha_{\mathrm{l}} \langle \mathrm{r}^{\mathrm{l}} \rangle \left(\frac{2\mathrm{l}+1}{4\pi} \right)^{1/2} \tilde{\mathcal{O}}_{\mathrm{l,m}}(\mathbf{J}_{\mathrm{i}}) \tag{3.1}$$

$\tilde{\mathcal{O}}_{\mathrm{l,m}}(\mathbf{J})$ désigne les *opérateurs de Racah* obtenus à partir des harmoniques sphériques.[23] Ces opérateurs sont assez peu utilisés et sont souvent remplacés par les *opérateurs de Stevens* $\mathcal{O}_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\mathbf{J})$ qui se réduisent plus facilement avec les symétries, l'équation

3.1 est donc plutôt utilisée sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{cf}} = \sum_{\mathrm{i}} \sum_{\mathrm{l,m}} \mathrm{B}_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}} \mathcal{O}_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}(\mathbf{J}_{\mathrm{i}}) \tag{3.2}$$

Les opérateurs de Stevens sont détaillés dans les références [25, 26]. Les paramètres de champ cristallin $\mathrm{B}_{\mathrm{l}}^{\mathrm{m}}$ peuvent être obtenus par calcul à partir de la distribution de charge autour du métal. En utilisant l'équation 3.2 et en connaissant le couplage spin-orbite du système (ici le terme spectroscopique fondamental est $^{2}\mathrm{F}_{7/2}$), on peut exprimer l'hamiltonien global du système (équation 3.3) sous champ magnétique puis accéder à l'énergie en utilisant l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}\left|\Psi\right\rangle = \mathrm{E}\left|\Psi\right\rangle$.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{so}} + \mathcal{H}_{\mathrm{cf}} + \mathcal{H}_{\mathrm{Zeemann}} \tag{3.3}$$

L'accès à l'énergie permet enfin de déterminer les propriétés magnétiques (équations 3.4 et 3.5). Ce lien entre propriétés magnétiques et champ cristallin permet d'accéder aux paramètres de champ cristallin par la simulation des données expérimentales puis de déterminer la composition de chacun des niveaux d'énergie du champ cristallin.

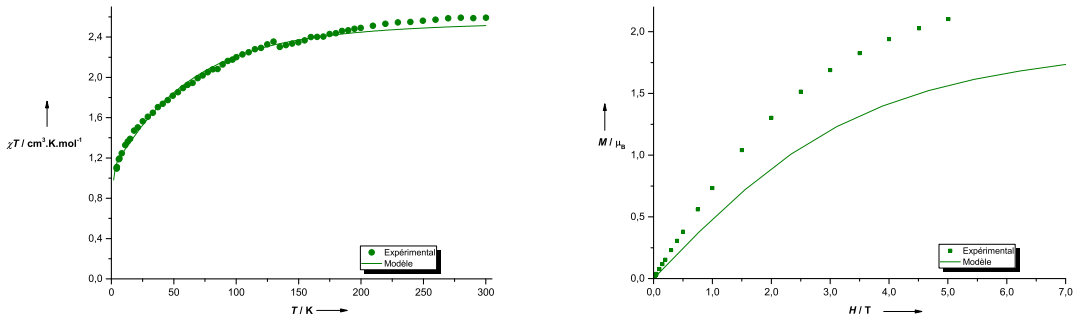
$$\mathrm{M} \propto -\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial \mathrm{H}} \tag{3.4}$$

$$\chi \propto \frac{\partial \mathrm{M}}{\partial \mathrm{H}} \tag{3.5}$$

Les données de magnétisme de **1.1** ont ainsi été simulées avec le logiciel PHI[27] en supposant la symétrie égale à $\mathrm{D}_{5\mathrm{h}}$. La susceptibilité semble plutôt bien reproduite mais le calcul de l'aimantation est incohérent avec les données expérimentales. Le niveau fondamental modélisé est de type $\left|\Psi\right\rangle = \left|\mathrm{m_j} = \pm 5/2\right\rangle$ et les énergies sont assez mal reproduites (3,66 cm^{-1}, 135 cm^{-1} et 189 cm^{-1}). La distorsion de la symétrie par rapport à la symétrie $\mathrm{D}_{5\mathrm{h}}$ supposée est sans doute à l'origine de cet écart entre le modèle et les données expérimentales.

Le même modèle de Stevens en symétrie $\mathrm{C}_{2\mathrm{v}}$ a été appliqué aux données obtenues pour **1.6** , donnant un état fondamental $\left|\Psi\right\rangle = 0{,}529\left|\mathrm{m_j} = \pm 1/2\right\rangle + 0{,}455\left|\mathrm{m_j} = \pm 5/2\right\rangle + 0{,}0106\left|\mathrm{m_j} = \pm 3/2\right\rangle + 0{,}0055\left|\mathrm{m_j} = \pm 7/2\right\rangle$. L'aimantation calculée n'est à nouveau pas en accord avec les valeurs mesurées.

La méthode des opérateurs de Stevens ne semble donc pas pouvoir être utilisée pour modéliser les données de magnétisme de **1.1** et **1.6dme**, notamment en raison des symétries distordues. La simulation des données avec une plus basse symétrie pourrait être une solution mais elle se heurte aux barres d'erreurs qui deviennent plus importantes quand le rapport paramètres sur points expérimentaux augmente.



(a) Simulation de χT en fonction de la température pour **1.1**

(b) Simulation de l'aimantation de **1.1** en fonction du champ

Figure 3.11 – Simulation des données de magnétisme en champ statique de **1.1** par les opérateurs de Stevens adaptés à une symétrie D_{5h} ($B_2^0 = 112{,}4$ cm^{-1}, $B_4^0 = -29{,}4$ cm^{-1} et $B_6^0 = 56{,}4$ cm^{-1})

Magnétisme de 1.2

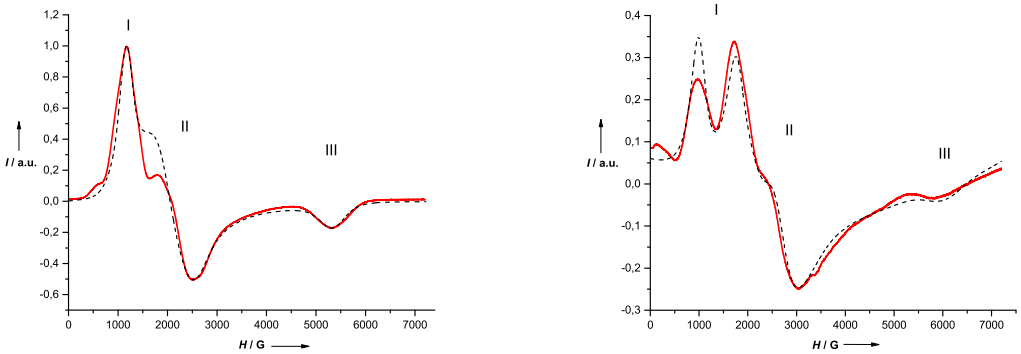
Le magnétisme du complexe $TmI_2(thf)_4$ (**1.2**) a également été étudié dans la mesure où son état fondamental est isolé de son état excité le plus proche. La préparation des échantillons s'est révélée malheureusement problématique dans la mesure où lorsque les cristaux verts de **1.2** sont sortis de la solution mère et broyés au mortier un changement de couleur a lieu instantanément. Les échantillons préparés avec la poudre brune obtenue de la sorte ont présentés des mesures de magnétisme dont les valeurs de moment correspondaient mieux à un composé de formule $TmI_2(thf)_3$ qu'au composé souhaité. De la sorte, des valeurs cohérentes de χT ont été obtenues (2,54 cm^3.K.mol^{-1} à 300 K après corrections pour 2,57 cm^3.K.mol^{-1} pour un composé de terme spectroscopique $^2F_{7/2}$)... En revanche, l'absence de connaissances précises sur la nature du composé mesuré limite les conclusions pouvant être données sur cet échantillon. Des travaux sont en cours pour arriver à limiter la désolvatation lors de la préparation des échantillons.

3.1.2.2 RPE et tenseur d'anisotropie magnétique

La nature des états fondamentaux n'a pu être déterminée par la mesure du magnétisme en champ continu. La mesure des spectres RPE est la méthode de choix pour résoudre l'anisotropie magnétique.[28, 29] Les mesures de RPE sont cependant peu nombreuses pour les complexes de lanthanides en raison d'une relaxation spin-réseau rapide qui nécessite de travailler à très basse température pour observer des transitions. Ainsi seul un exemple de RPE de complexe de Tm^{II} moléculaire existait dans la littérature avant la publication présentée en Annexe C.[3] Ce spectre mesuré par le groupe de D. Mills sur le complexe $Tm(N\{Si(iPr)_3\}_2)_2$ permet de déterminer un tenseur d'anisotropie rhombique $\underline{g}(5{,}668; 3{,}069; 1{,}074)$ qui semble paradoxalement

peu en accord avec la géométrie linéaire de la molécule (on attendrait plutôt un tenseur linéaire à deux coordonnées) mais correspond bien aux valeurs attendues pour un état fondamental $|\Psi\rangle = \left|m_j = \pm 1/2\right\rangle$ (l'état favorisé pour une coordination axiale).[30]

Les spectres RPE des complexes **1.1**, **1.2** et **1.6dme** ont été mesurés à plusieurs fréquences pour attribuer de façon certaine chacune des transitions observées. Les spectres en bande Q et le détail des simulations sont présentés dans l'article présenté en Annexe **??**.[3] Le ratio entre les différentes espèces magnétiques ainsi que le tenseur $\underline{A}$ de couplage hyperfin ont été déterminés en utilisant les spectres en bande Q (33 GHz) puis les spectres en bande X (10 GHz) ont été simulés en maintenant le ratio entre les espèces fixe et en autorisant seulement de petites variations sur $\underline{A}$.



(a) Spectre de **1.1** et simulation associée (en pointillé) : Composé 1 (52%) $g_1 = 6{,}05$, $g_2 = 3{,}35$, $g_3 = 1{,}29$, Composé 2 (48%) $g_1 = 5{,}85$, $g_2 = 3{,}10$, $g_3 = 1{,}29$

(b) Spectre de **1.2** et simulation associée (en pointillé) : Composé 1 (65%) $g_1 = 5{,}01$, $g_2 = 2{,}70$, $g_3 = 1{,}15$, Composé 2 (35%) $g_1 = 4{,}89$, $g_2 = 2{,}52$, $g_3 = 1{,}13$

Figure 3.12 – Spectres RPE en bande X de **1.1** et **1.2** mesuré en solide à 5 K

Pour **1.1** et **1.2**, des spectres légèrement rhombiques sont observés (Figures 3.12a et 3.23b) avec des tenseurs $\underline{g}$ présentant deux valeurs à bas champ et la troisième valeur à haut champ. Pour ces deux complexes, deux composés magnétiques de spin $S = 1/2$ sont observés ce qui est en accord avec la structure cristalline des deux composés où sont présents dans la maille deux complexes présentant des orientations différentes et des légères différences de coordination qui peuvent donner lieu à des propriétés magnétiques différentes. L'anisotropie du tenseur d'anisotropie est élevée $\Delta g_{1-3} = 4{,}4(4)$ (valeur moyenne pour les deux phases) pour **1.1** et légèrement plus faible $\Delta g_{1-3} = 3{,}8(4)$ pour **1.2**. Cette forte anisotropie du tenseur peut être mise en parallèle avec une forte contribution de $\left|m_j = \pm 5/2\right\rangle$ et $\left|m_j = \pm 7/2\right\rangle$ dans l'état fondamental de ces complexes. Par ailleurs, la symétrie exacte du

complexe **1.2** devrait favoriser un état fondamental non-multiconfigurationnel, plutôt $|\Psi\rangle = \left|m_j = \pm 5/2\right\rangle$ d'après les valeurs $g_{eff} = 2{,}93$ et $\Delta g_{1-3} = 3{,}8(4)$ plus faibles que pour **1.1** ($g_{eff} = 3{,}48$ et $\Delta g_{1-3} = 4{,}4(4)$).

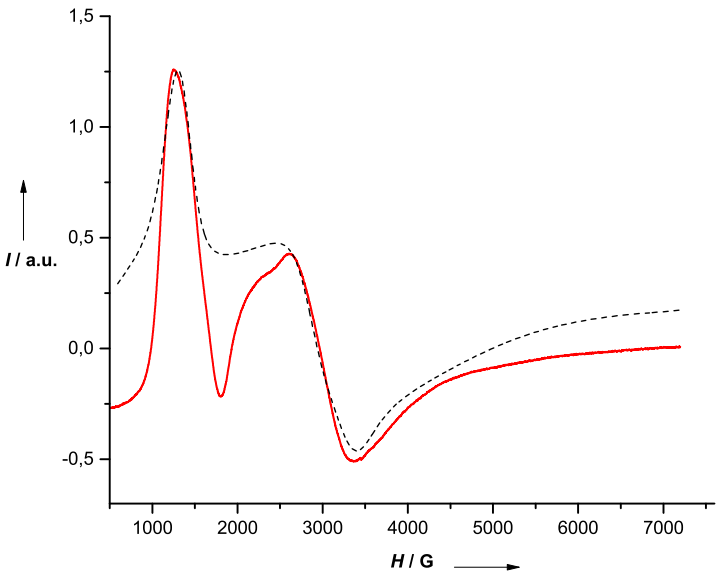


Figure 3.13 – Spectre de **1.6dme** et simulation associée (en pointillé) : Composé 1 (60%) $g_1 = 5{,}15$, $g_2 = 3{,}00$, $g_3 = 2{,}08$, Composé 2 (40%) $g_1 = 4{,}7$, $g_2 = 2{,}35$, $g_3 = 2{,}2$

Pour **1.6dme**, la transition RPE observée à haut champ précédemment n'est pas visible dans les limites de champ magnétique accessibles avec le spectromètre utilisé. Ce phénomène peut être rationalisé de deux façons : soit il s'agit d'un spectre rhombique avec une valeur de g_3 trop basse pour être observée, soit il s'agit d'un composé quasi-axial. Le spectre en bande X ne peut cependant être modélisé qu'en utilisant deux composés quasi-axiaux (Figure 3.13). L'anisotropie du tenseur est ici plus faible $\Delta g_{1-3} = 3{,}0(4)$) que pour **1.1** et **1.2** ce qui semblerait en accord avec un état fondamental principalement composé de $\left|m_j = \pm 3/2\right\rangle$ et $\left|m_j = \pm 5/2\right\rangle$. La valeur de g_{eff}, plus faible pour **1.6dme** que pour **1.1** (respectivement 3,04 pour 3,48), est en accord avec la plus faible valeur de la susceptibilité de **1.6dme** à basse température par rapport à celle à **1.1** observée indépendamment lors des mesures de magnétisme : les valeurs inférées des spectres RPE sont respectivement $\chi T = 1{,}03$ $cm^3.K.mol^{-1}$ pour **1.6dme** et $\chi T = 1{,}54$ $cm^3.K.mol^{-1}$ pour **1.1**.

La mesure des spectres RPE a permis ainsi de résoudre l'anisotropie et de déterminer la composition de l'état fondamental pour chacun des composés étudiés. De nombreuses questions restent cependant ouvertes, ces questions concernent

notamment le couplage hyperfin : alors que, pour **1.1** et **1.6dme**, les constantes de couplages avec le noyau de ^{169}Tm sont faibles et difficilement observables, les complexes **1.2** et $Tm(N\{Si(iPr)_3\}_2)_2$ présentent un fort couplage hyperfin à bas champ et des valeurs similaires à celle de **1.1** et **1.6dme** sur les autres composantes de $\underline{g}$. Seules des études de spectroscopie RPE plus poussées (ENDOR, RPE pulsée) alliées avec une modélisation adaptée permettront de déterminer l'origine de ce phénomène inattendu.[31] De surcroît, les tentatives de modélisation *ab initio* des complexes étudiés ici se sont heurtées à la très grande difficulté de déterminer par le calcul la composition exacte des états multiconfigurationnels observés ici.

Ces études de spectroscopie sur les précurseurs classiques de Tm^{II} montrent cependant que, comme pour les lanthanides trivalents, la nature de chacun des états peut être manipulée par la chimie de coordination des complexes. Les symétries distordues, favorisant les états multiconfigurationnels, sont problématiques pour les études de propriétés électroniques mais le contrôle de la coordination autour de l'atome métallique, qui est complexe en raison de la nature principalement électrostatique de l'interaction entre le lanthanide et les ligands, devrait permettre de choisir l'état fondamental du complexe. Ces résultats semblent également valider les travaux de J. Long et J. Rinehart, initialement développés sur les lanthanides trivalents, sur le lien entre coordination et nature des différents niveaux d'énergie du champ cristallin.[12]

3.2 Vers des molécules-aimants de lanthanide divalent

Comme cela a été précédemment développé, il apparaît qu'en contrôlant la chimie de coordination du Tm^{II}, il est possible de contrôler l'état fondamental du complexe. Pour obtenir une molécule-aimant, il est important de maximiser l'anisotropie du système, c'est à dire de stabiliser un état fondamental $m_j = 7/2$. Cette stratégie a été utilisée par le groupe de D. Mills avec le complexe $Tm\{N(SitBuMe_2)_2\}_3^-$ pour lequel des calculs *ab initio* prédisaient un état fondamental $m_j = 7/2$; ce complexe ne présente cependant pas de signal RPE et pas de signal hors-phase en magnétisme sous champ alternatif. Cette absence de signal a été rationalisée par un effet tunnel rapide de l'aimantation en raison du couplage hyperfin avec le noyau de ^{169}Tm.[32]

Pour notre part, en se fondant sur les travaux de J. Long et J. Rinehart, il nous est apparu qu'une forte coordination dans le plan équatorial de la molécule et une plus faible coordination en position axiale devrait stabiliser un état fondamental $m_j = 7/2$.[12] Les travaux présentés plus haut sur les précurseurs TmI_2dme_3 (**1.1**)

et $Tm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.6dme**) ont montré que les symétries basses favorisaient des états multiconfigurationnels qui, eux aussi, favorisent la relaxation rapide de l'aimantation. Il était par conséquent important de travailler avec des molécules possédant une forte symétrie.

3.2.1 Synthèse et caractérisation des molécules

Pour éviter les problèmes de désolvatation observés avec $TmI_2(thf)_4$ et le faible contrôle des modes de coordination des molécules de solvant, nous nous sommes intéressés à des donneurs chélates à oxygène comme les éthers-couronnes. Les complexes éthers-couronnes de lanthanides trivalents ont une chimie plutôt bien connue[33] avec des éthers-couronnes de différentes tailles : le 12c4 est trop petit pour coordiner les plus petits lanthanides[34] dans leur plan équatorial alors qu'il existe des exemples où le 15c5 et le 18c6 coordinent l'ytterbium dans leur plan équatorial.[35-37]

3.2.1.1 Synthèse des complexes éther-couronne de thulium

Combiner une solution de TmI_2 dans le THF avec une solution de 18c6 dans le THF conduit à la formation d'une poudre noire insoluble dans les solvants usuels.[38] Par conséquent, le complexe a été préparé en faisant diffuser à -35 °C une solution de 18c6 dans le toluène dans une solution de TmI_2 dans le THF. De gros cristaux violet foncé de $TmI_2(18c6)$ (**3.1**) sont obtenus de cette façon avec un bon rendement (69%). Ces gros cristaux se sont avérés insolubles dans tous les solvants polaires ou apolaires (THF, DME, toluène) et, lorsqu'ils sont suspendus dans la pyridine, ils se décolorent à -35 °C en se dissolvant lentement dans le solvant. Ces cristaux sont stables dans le noir à -35 °C mais se dégradent en étant exposés à la lumière ou en étant placés à température ambiante.

Les iodes semblant pouvoir être à l'origine de cette photosensibilité, ils ont été remplacés par des anions borohydrures. À partir du complexe $Tm(BH_4)_2(dme)_2$ préparé par la procédure expérimentale de F. Nief,[39] des tentatives de diffusion d'un équivalent de 18c6 dans le toluène ont été entreprises ; elles n'ont permis que la formation d'un solide blanc impossible à caractériser. Ce produit semble être issu de la dégradation rapide du complexe $Tm(BH_4)_2(18c6)$.

En ne remplaçant qu'un iode, il devrait être possible de préparer un complexe plus stable que $Tm(BH_4)_2(18c6)$ qui pourrait peut-être être isolé et caractérisé. Ainsi seul un équivalent de KBH_4 a été ajouté à une solution de TmI_2 dans le DME. Après deux heures à température ambiante, le DME a été évaporé de la suspension brun foncé et le solide obtenu a été extrait avec du THF. Après filtration, la

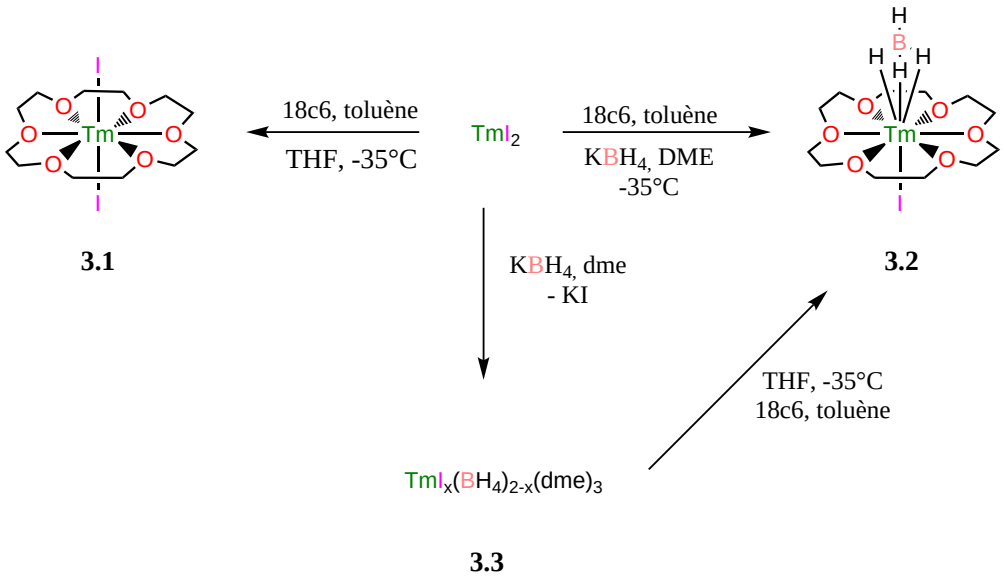


Figure 3.14 – Synthèse des complexes **3.1**, **3.2** et **3.3**

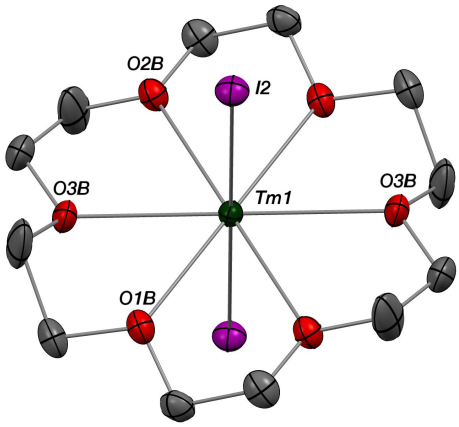
solution a été refroidie à -35 ° C puis recouverte d'une solution glacée de 18c6 dans le toluène. Après diffusion lente à -35 ° C, de petits cristaux carmin de $TmI(BH_4)(18c6)$ (**3.2**) ont été isolés avec un rendement modéré de 47%. Ce complexe s'est avéré extrêmement thermiquement sensible mais il n'est pas photosensible, validant ainsi notre hypothèse d'après laquelle la photosensibilité serait causée par l'iode.

Les tentatives pour isoler l'intermédiaire $TmI(BH_4)(dme)_x$ ont mené à la cristallisation à basse température dans le DME d'un complexe brun vert caractérisé comme $TmI_x(BH_4)_{2-x}(dme)_x$ (**3.3**) avec x = 1,18 d'après les données cristallographiques (Figure 3.16).

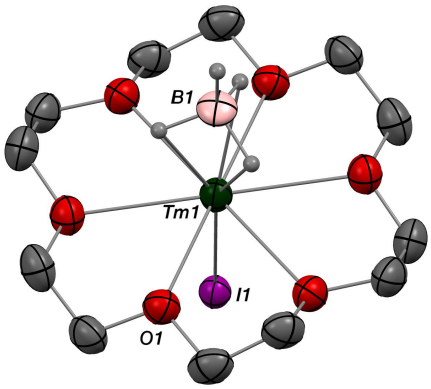
3.2.1.2 Étude structurale

Les composés **3.1** et **3.2** ont été caractérisés par DRX (Figure 3.15). **3.1** cristallise dans le groupe d'espace *P*-1 et **3.2** dans le groupe d'espace *R*-3. Ainsi les deux iodes de **3.1** sont cristallographiquement identiques imposant ainsi un angle I-Tm-I de 180 ° et, dans **3.2**, l'iode et le borohydrure sont désordonnés. Un désordre de position est également présent sur le ligand 18c6 de **3.1**. Sur ce dernier complexe, les distances Tm-O varient entre 2,639(5) Å et 2,661(5) Å avec une distance moyenne de 2,65 Å. Les distances Tm-O de **3.2** sont, quant à elles, égales à 2,669(4) Å. La valeur de ces distances semble dictée par la structure de l'éther-couronne plus que par les interactions entre le thulium et les oxygènes dans la mesure où les distances Tm-O de TmI_2dme_3 (**1.1**) sont bien plus courtes (entre 2,46(1) Å et 2,55(1) Å). Les seuls exemples de complexes éther-couronnes de lanthanides comparables avec **3.1**

et **3.2** sont des complexes d'ytterbium (II) de rayon ionique similaire au Tm^{II} : sur $Yb(NPh_2)_2(18c6)$ les distances Yb^{II}-O sont comprises entre 2,507(3) Å et 2,658(3) Å avec une valeur moyenne courte de 2,594 Å[36] et pour $Yb(SCN)_3(18c6)$ les distances Yb^{III}-O sont bien plus courtes (de 2,476(5) Å à 2,507(5) Å).[37]



(a) ORTEP de **3.1**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) choisis : Tm1-O1B 2,639(5) ; Tm1-O2B 2,661(5) ; Tm1-O3B 2,652(4) ; Tm1-I2 3,1164(3) ; I2-Tm1-I2#2 180,0



(b) ORTEP de **3.2**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) choisis : Tm1-O1 2,669(4) ; Tm1-I1 2,988(3) ; Tm1-B1 2,650(4) ; I1-Tm1-B1 180,0

Figure 3.15 – Structure cristallographique de **3.1** et de **3.2**

Les distances Tm-I sont de 3,1164(5) Å pour **3.1** et de 2,988(3) pour **3.2** ; la différence dans ces distances est sans doute causée par le désordre cristallographique avec le BH_4 de **3.2**. Ces distances sont plus courtes que celles observées pour **1.1** (3,13(2) Å et 3,183(2) Å) ce qui est cohérent avec une plus faible coordination

dans le plan équatorial (les distances Tm-O sont plus longues pour **3.1** et **3.2** que pour **1.1**).[3,40] Les distances Tm-B et Tm-H (respectivement de 2,650(4) Å et 2,4(1) Å) sont cohérentes avec les distances reportées pour les complexes divalents $Tm(BH_4)_2(dme)_2$ et $Tp'Tm(BH_4)$.[39,41]

La haute symétrie des complexes **3.1** et **3.2** est aussi à l'origine d'une faible déviation des oxygènes en dehors du plan équatorial du complexe : la déviation maximale est de 0,288 Å pour **3.1** et de 0,073 Å pour **3.2**. De même, l'angle entre la direction orthogonale au plan équatorial et l'axe I-Tm-I est faible (1,5 ° pour **3.1** et 0 ° pour **3.2**). **3.1** et **3.2** sont donc des exemples de complexes de symétrie axiale présentant une forte coordination dans le plan équatorial. L'état fondamental de ces deux complexes devrait donc présenter une valeur de m_j maximale (c'est-à-dire $m_j = 7/2$).

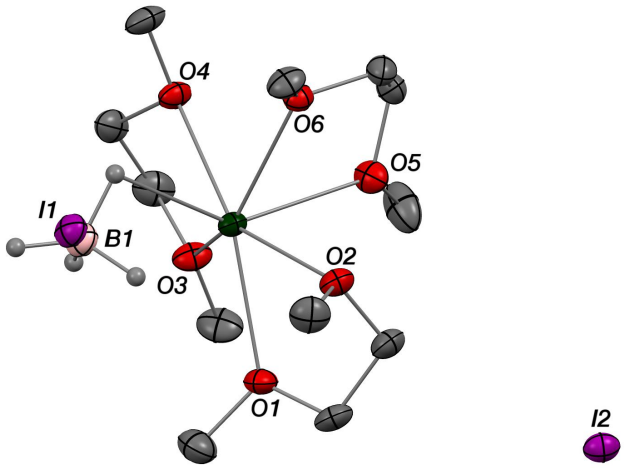


Figure 3.16 – ORTEP de **3.3**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) choisis : Tm1-O6 2,461(3) ; Tm1-O1 2,475(3) ; Tm1-O5 2,491(3) ; Tm1-O3 ; 2,512(3) ; Tm1-O4 2,542(3) ; Tm1-O2 2,556(3) ; Tm1-B1 2,652(4) ; Tm1-I1 2,880(2)

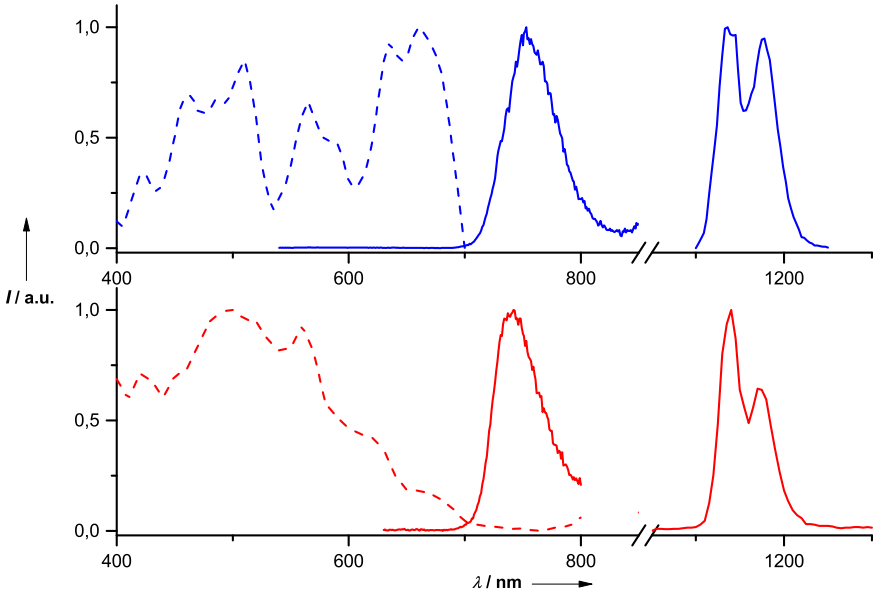
La structure cristallographique de **3.3** a également été déterminée (Figure 3.16), elle est décrite plus en détail dans l'article présenté en Annexe D.

3.2.2 Propriétés spectroscopiques

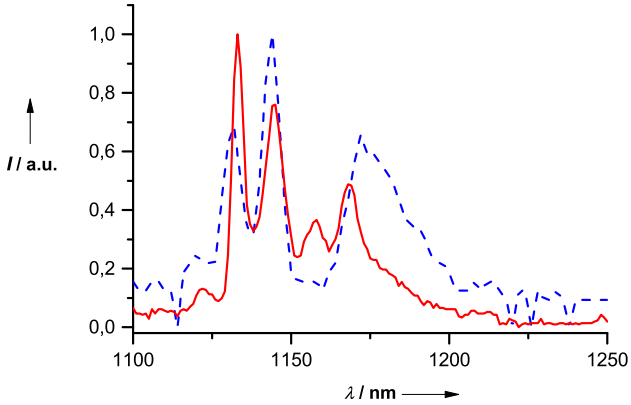
Les deux complexes **3.1** et **3.2** présentent ainsi des structures prometteuses pour les études de propriétés électroniques. Afin de déterminer ces propriétés, la méthodologie présentée en partie 3.1 leur a été appliquée.

3.2.2.1 Luminescence des complexes 3.1 et 3.2

Le spectre d'émission du complexe **3.1** a pu être mesuré à 10 K et à 77 K. Le signal obtenu est faible, en raison d'une photodégradation rapide du complexe dans les conditions d'irradiation. Pour **3.2**, ces problèmes de photodégradation ne sont pas observés et le spectre d'émission a pu être mesuré avec une meilleure résolution.



(a) Spectre d'excitation (pointillés) et d'émission (trait continu) des complexes **3.1** (bleu) et **3.2** (rouge)



(b) Émission dans le proche infrarouge sous excitation à 520 nm des complexes **3.1** (pointillés bleus) et 3.2 (trait continu rouge) à 77 K

Figure 3.17 – Spectres de luminescence des complexes **3.1** et **3.2** à 77 K

Pour les deux complexes, sous excitation entre 400 et 600 nm, deux émissions

peuvent être observées (Figure 3.17a), l'une dans le rouge, l'autre dans le proche infrarouge. Les émissions dans le visible sont centrées à 750 nm pour **3.1** et 740 nm pour **3.2** ; elles peuvent être attribuées à des transitions interconfigurationnelles 5d-4f qui n'avaient précédemment pas été observées pour **1.1**, **1.2** et **1.6dme** mais avait été décrites dans des composés d'insertion de Tm^{II}. Ces transitions dont l'énergie varie fortement avec la nature des ligands sont dues à la proximité relative des orbitales 5d des orbitales 4f pour le thulium (II).

Les émissions dans le proche infrarouge sont mieux résolues (Figure 3.17b) et peuvent être attribuées à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. **3.1** présente trois transitions à 1132 nm (8834 cm^{-1}), 1144 nm (8741 cm^{-1}) et 1174 nm (8518 cm^{-1}). La quatrième transition attendue n'est pas visible mais la bande à 1174 nm est clairement plus large et pourrait masquer deux transitions. Pour le complexe **3.2**, la résolution est meilleure et les quatre bandes attendues sont présentes à 1133 nm (8824 cm^{-1}), 1144 nm (8739 cm^{-1}), 1156 nm (8649 cm^{-1}) et 1168 nm (8561 cm^{-1}). Une bande supplémentaire à 1123 nm (8909 cm^{-1}) est présente à 77 K mais n'est pas présente lorsque le spectre est mesuré à 10 K, indiquant qu'il s'agit d'une *hot-band*. Ainsi, pour **3.2**, l'éclatement de champ cristallin a été résolu (Figure 3.18) montrant que l'état fondamental est proche du premier état excité ($\Delta_{12} = 85$ cm^{-1}). En accord avec une coordination identique, les spectres de **3.1** et **3.2** sont très similaires (Figure 3.17b) et le remplacement d'un iodure par un borohydrure ne s'accompagne que d'une faible réduction de l'éclatement de champ cristallin global (316 cm^{-1} pour **3.1** et 263 cm^{-1} pour **3.2**).

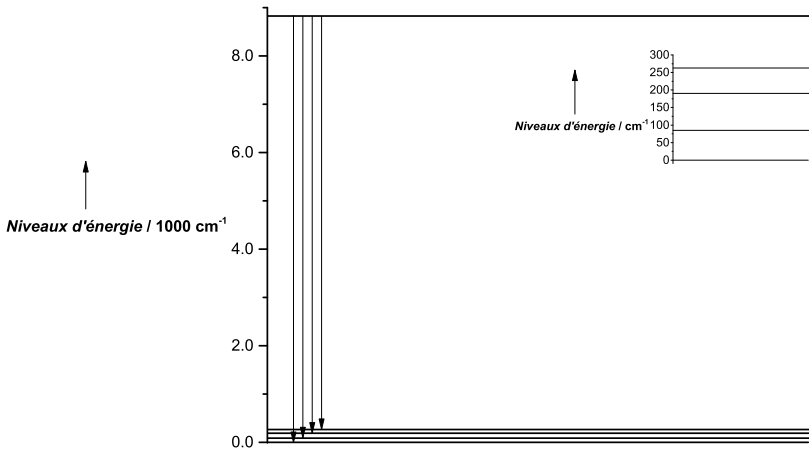
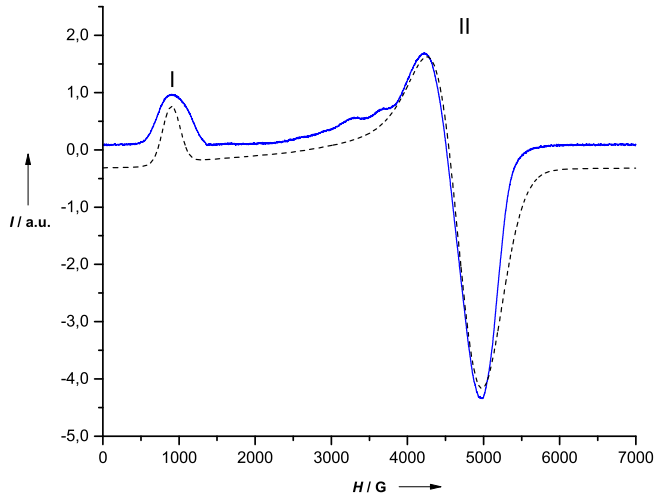


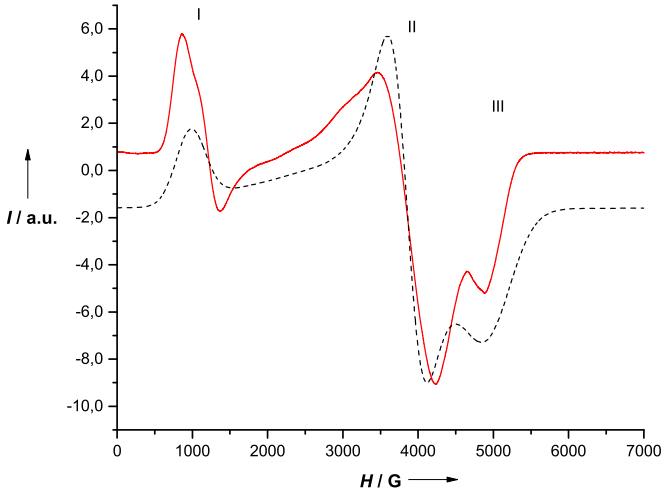
Figure 3.18 – Niveaux d'énergie de **3.2** obtenus du spectre d'émission

3.2.2.2 Spectroscopie RPE

Afin de compléter l'étude spectroscopique de **3.1** et **3.2**, les spectres RPE en bande X des deux composés ont été mesurés. Le spectre de **3.1** montre une symétrie axiale où $g_{//} = 7{,}77$ et $g_{\perp} = 1{,}42$ (Figure 3.19a). L'anisotropie du tenseur est élevée $\Delta g(g_{//} - g_{\perp}) = 6{,}35$ et s'approche de la valeur prédite pour un état fondamental $m_j = \pm 7/2$ ($\Delta g = 8$).



(a) Spectre RPE de poudre en bande X de 3.1 mesuré à 5 K (spectre expérimental en bleu, simulation en rouge)



(b) Spectre RPE de poudre en bande X de 3.2 mesuré à 5 K (spectre expérimental en bleu, simulation en rouge)

Figure 3.19 – Spectres RPE des complexes **3.1** et **3.2** (le détail des simulations est présenté dans l'article en Annexe D)

3.2 présente un spectre RPE légèrement rhombique (Figure 3.19b). Cette écart au spectre axial peut être expliqué par la coordination hétéroleptique du centre métallique, même si le désordre cristallographique entre l'iodure et le borohydrure, dont l'influence exacte sur la spectroscopie est difficile à mesurer, devrait sans doute partiellement compenser cette différence de coordination. Les valeurs du tenseur $\underline{g}$ ont été déterminées par simulation du spectre avec $g_1 = 7{,}85$, $g_2 = 1{,}79$ et $g_3 = 1{,}40$. L'anisotropie du tenseur $\Delta g(g_1 - g_3) = 6{,}45$ est très similaire à celle qui est observée sur **3.1**, en accord avec un état fondamental $m_j = \pm 7/2$ et un environnement autour du thulium ainsi qu'un éclatement de champ cristallin tout à fait comparables.

3.2.3 Propriétés magnétiques

La forte anisotropie observée par RPE laisse penser que les complexes **3.1** et **3.2** sont de bons candidats pour être des molécules-aimants (SMM). Des études de leur propriétés magnétiques sous champ continu et alternatif ont été par conséquent menées.

3.2.3.1 Magnétisme en champ continu

Les valeurs de χT mesurées à température ambiantes sont très similaires pour **3.1** (2,35 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$) et **3.2** (2,34 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$) et légèrement plus faibles que la valeur attendue pour un état fondamental $^2F_{7/2}$ (2,357 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$). Les valeurs obtenues sont cependant dans la gamme habituellement obtenue pour les complexes d'Yb^{III}.

Comme attendu la valeur du χT décroît avec la température avec la dépopulation progressive des différents niveaux de champ cristallin, phénomène déjà décrit plus haut. La différence de champ cristallin entre les deux composés se manifeste par des valeurs différentes de χT observées à 2 K, 1,68 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$ pour **3.1** et 1,17 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$ pour **3.2**. Ces valeurs sont plus faibles que celles prédites par la simulation des spectre RPE (2,01 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$ et 2,09 $cm^3.K^{-1}.cm^{-1}$ respectivement). Les aimantations à 2 K saturent également à des valeurs différentes (2,01 μ_B pour **3.1** et 1,5 μ_B pour **3.2**).

3.2.3.2 Magnétisme en champ alternatif

Lorsqu'aucun champ continu externe n'est appliqué, ni **3.1** ni **3.2** ne présentent de signal hors-phase (χ'') quelque soit la fréquence et la température de mesure. En revanche, lorsqu'un champ continu est appliqué, un signal émerge de façon claire pour atteindre un optimum pour 600 Oe (**3.1**) et 800 Oe pour (**3.2**). L'application d'un modèle de Debye étendu permet d'extraire les temps de relaxation (Figure

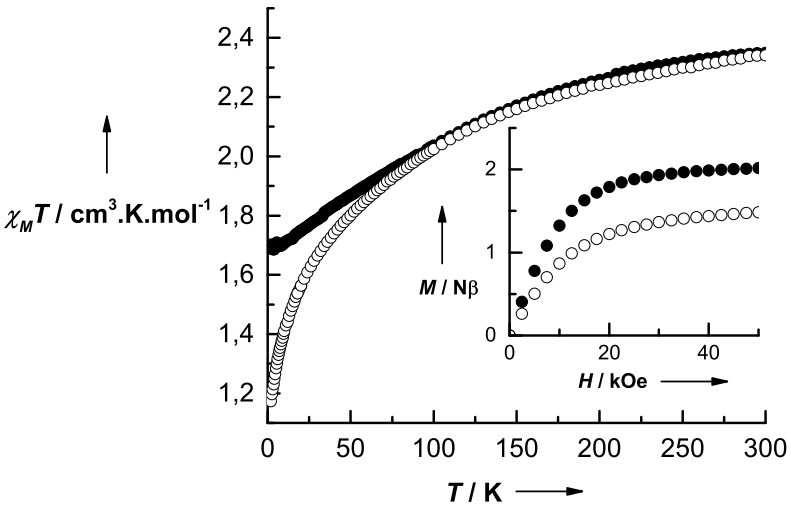


Figure 3.20 – χT en fonction de la température pour **3.1** (points noirs) et pour **3.2** (cercles noirs). L'aimantation M en fonction du champ mesurée à 2 K est donnée en encart.

3.21), le détail du traitement est présenté dans les données supplémentaires de l'article en Annexe D.[42]

Les variations du temps de relaxation en fonction de la température sont représentées en Figure 3.22. À haute température, le comportement peut être modélisé par une loi d'Arrhénius, donnant accès à des barrières d'activation de 35 K pour **3.1** et 16 K pour **3.2**. Ces barrières énergétiques sont de l'ordre de celles observées pour les complexes f^{13} d'ytterbium (III).[9]

3.2.3.3 Modélisation des propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des complexes **3.1** et **3.2** ont été modélisées par des calculs multiconfigurationnels de type SA-CASSCF. Pour **3.1**, un état fondamental presque pur est obtenu avec une contribution de 90% de l'état $\left|m_j = \pm 7/2\right\rangle$. Cet état fondamental est cohérent avec le spectre RPE observé et permet de modéliser de façon cohérente les données de magnétisme (Données supplémentaires de l'article en Annexe D). En outre, le faible éclatement du champ cristallin est plutôt bien reproduit (104 cm^{-1} par la théorie et 93 cm^{-1} d'après les données expérimentales). L'inclusion de la corrélation dynamique par la méthode MS-CASPT2 ne permet pas d'améliorer les données.

Pour le complexe **3.2**, la modélisation par la méthode SA-CASSCF s'est avérée plus problématique notamment en raison du désordre cristallographique.

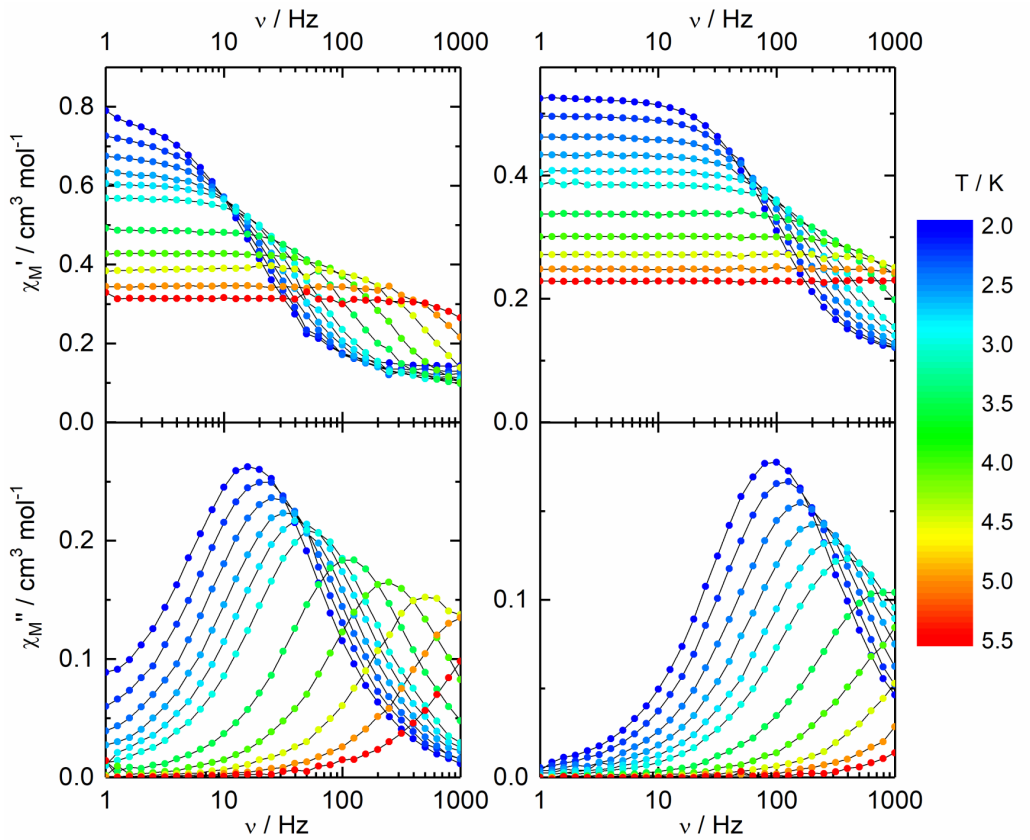


Figure 3.21 – Dépendance en fréquence de la composante en-phase (haut) et hors-phase (bas) de la susceptibilité magnétique de **3.1** (gauche) et de **3.2** (droite) mesurée sous un champ de 600 Oe pour **3.1** et de 800 Oe pour **3.2** ; la température varie de 2 K à 5,5 K.

En faisant progressivement augmenter la distance Tm-I, l'état fondamental évolue d'un état composé à 99% de $\left|m_j = \pm 3/2\right\rangle$ vers un état principalement composé de $\left|m_j = \pm 7/2\right\rangle$ (85% pour Tm-I = 3,4 Å). Le traitement par une méthode MS-CASPT2 améliore la reproduction de l'éclatement de champ cristallin mais réduit le caractère axial de l'état fondamental. L'énorme influence des paramètres géométriques utilisés pour la modélisation sur les états fondamentaux obtenus montre à la fois comment le jeu de ligand doit être choisi de façon précise pour obtenir les propriétés souhaitées mais également la difficulté des méthodologies de chimie quantique actuelles à appréhender les propriétés des complexes de lanthanide de façon reproductible.

Les complexes **3.1** et **3.2** se comportent comme des SMM, montrant ainsi que le contrôle précis de la symétrie, c'est-à-dire de la chimie de coordination, du thulium (II) permet de contrôler l'état fondamental des complexes et donc de maximiser la probabilité d'obtenir des propriétés magnétiques intéressantes. Cette chimie de coordination reste très peu développée pour les lanthanides divalents, pour lesquels les effets stériques prévalent souvent avant tout pour contrôler la stabilité, (Chapitre

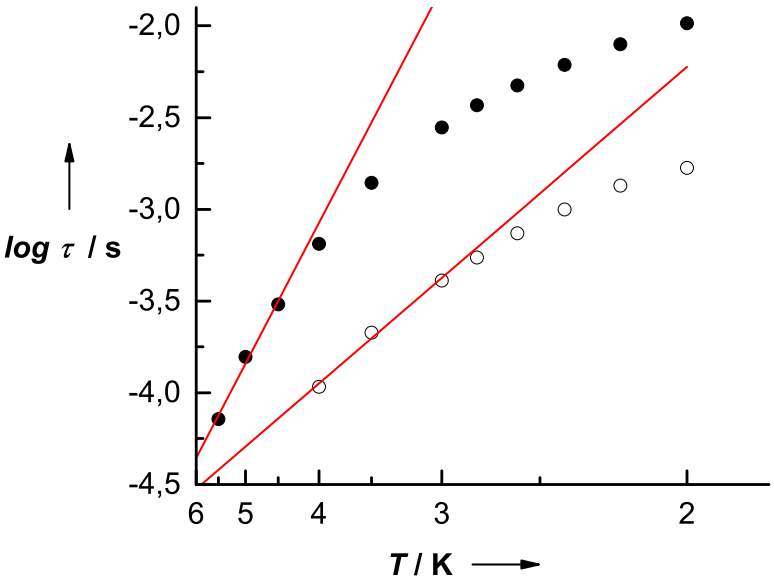


Figure 3.22 – Variation des temps de relaxation magnétique pour **3.1** (points noirs) et pour **3.2** (cercles noirs) en fonction de la température et courbe de la meilleure modélisation des données obtenue par une loi d'Arrhénius

1) ; ces deux complexes vont ainsi sans doute ouvrir de nouvelles perspectives en chimie de coordination des lanthanides divalents.

3.3 Et en solution ?

Afin de comprendre la réactivité des complexes de thulium divalent, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés électroniques en solution. Avec la connaissance des propriétés en phase solide, il devrait être possible d'interpréter plus facilement les phénomènes observés en spectroscopie. Les études spectroscopiques en solution des lanthanides divalents sont encore plus réduites que celles en phase solide. Quelques études sont consacrées à la spectroscopie des LnI_2 (où Ln = Eu, Yb et Sm) en solution dans le THF.[43] Pour ces trois sels, seules les émissions dans le visible attribuées à la transition $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ sont rapportées. De la même façon, seuls quelques exemples de complexes organométalliques d'europium (II) et d'ytterbium (II) ont vu leur luminescence étudiée en solution.[44,45] Plus récemment, le groupe de D. Mills a publié la luminescence des complexes $Tm\{N(SitBuMe_2)_2\}_3^-$ et $Tm(N\{Si(iPr)_3\}_2)_2$ en solution dans le THF.[32] Le premier complexe présente une transition à 545 nm (12000 cm^{-1}) correspondant à la transition $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$ et une absorption faible et étroite à 1045 nm (9600 cm^{-1}) semblant correspondre à la transition $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Pour le second, aucune émission n'a été observée en

solution entre 175 nm et 1000 nm.

Pour notre part, nous avons décidé de commencer notre étude avec les solutions de TmI_2 dans le THF et le DME. En raison de la grande sensibilité du thulium (II) en solution, seuls des résultats préliminaires sont présentés dans cette partie.

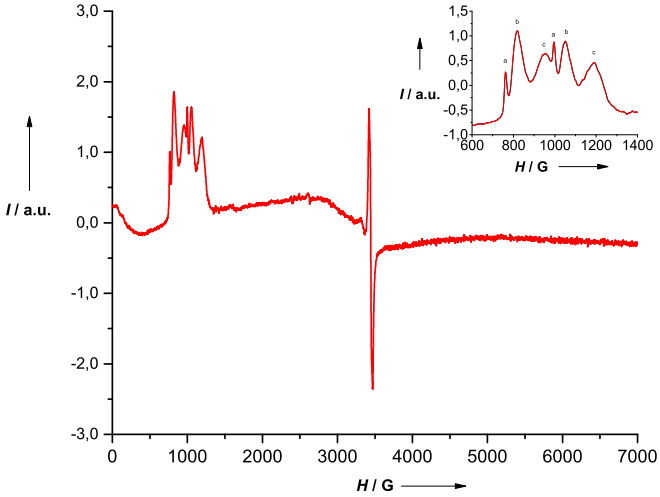
3.3.1 Étude par RPE des solutions de diiodures de thulium (II)

Les spectres RPE des solutions gelées de TmI_2 dans le THF et dans le DME ont été mesurés sur plusieurs échantillons donnant accès à des résolutions plus ou moins bonnes selon la concentration et le solvant. Ces spectres présentent tous deux groupes de signaux : le premier à bas champs et un second groupe à plus haut champs (Figure 3.23a).

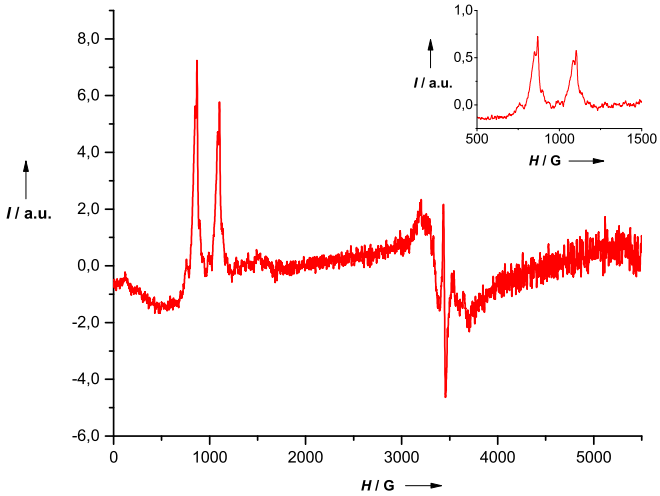
La meilleure résolution a été obtenue sur le spectre d'une solution de TmI_2 dans le DME. A bas champ, en étudiant les largeurs des signaux et les couplages hyperfins, trois espèces différentes semblent présentes (a avec un poids de 5 %, b poids de 35 % et c poids de 60 %) avec chacun une première valeur du tenseur de couplage hyperfin similaire ($A_{1a} = 2550$, $A_{1b} = 2350$ et $A_{1c} = 2080$) et trois valeurs de g_1 différentes ($g_{1a} = 7{,}8$, $g_{1b} = 7{,}3$ et $g_{1c} = 6{,}38$). Un autre échantillon montre plus d'espèces à bas champ, toujours avec le même couplage hyperfin (Figure 3.24).

Cet autre échantillon a été également mesuré à plusieurs températures et soumis à plusieurs atténuations du gain afin d'étudier la nature du signal à plus bas champ ($g \approx 2$). En effet, deux hypothèses sont envisageables au sujet de ce signal isotrope. La première est qu'il s'agit du signal d'une impureté radicalaire (molécule de solvant sur laquelle a été transférée un électron) ; le signal est cependant large pour un radical organique impliquant par là une forte participation du métal, ce qui serait inattendu pour un lanthanide. La seconde hypothèse est la présence d'un électron dans une orbitale 5d du thulium : en solution, l'état fondamental du thulium serait multiconfigurationnel avec participation des deux états $4f^{13}$ et $4f^{12}5d^1$.

Les tentatives de simulation simultanées des deux zones présentant des signaux s'est heurtée à la très forte différence d'intensité des deux signaux : le spectre RPE à 5 K est saturé avec une atténuation à 5 dB et à 15 dB dans la zone de 3000 G à 4000 G alors que le signal centré à 1000 G ne l'est pas, puis en augmentant l'atténuation à 30 dB, le signal à 1000 G n'est presque plus visible alors que la saturation dans la zone à bas champ commence juste à diminuer (cela se voit bien sur les encarts de la Figure 3.24). Ces deux signaux semblent donc être de nature



(a) Spectre de TmI_2 en solution dans le DME et zoom (en encart) sur la région bas champ du spectre



(b) Spectre de TmI_2 en solution dans le THF et zoom (en encart) sur la région bas champ du spectre

Figure 3.23 – Spectres RPE en bande X de solutions de TmI_2 à 5 K

différente.

En remontant en température de 5 K à 50 K, l'intensité du signal sous une forte atténuation (30 dB) diminue (Figure 3.25) ; à plus faible intensité (5 dB et 15 dB) des phénomènes de saturation sont observés à 5 K donnant des informations trompeuses sur l'intensité de la transition RPE. Un autre phénomène observé en remontant en température est la plus grande résolution du signal : à 5 K un singulet large est observé, celui-ci se divise progressivement en un quintuplet en remontant à 50 K.

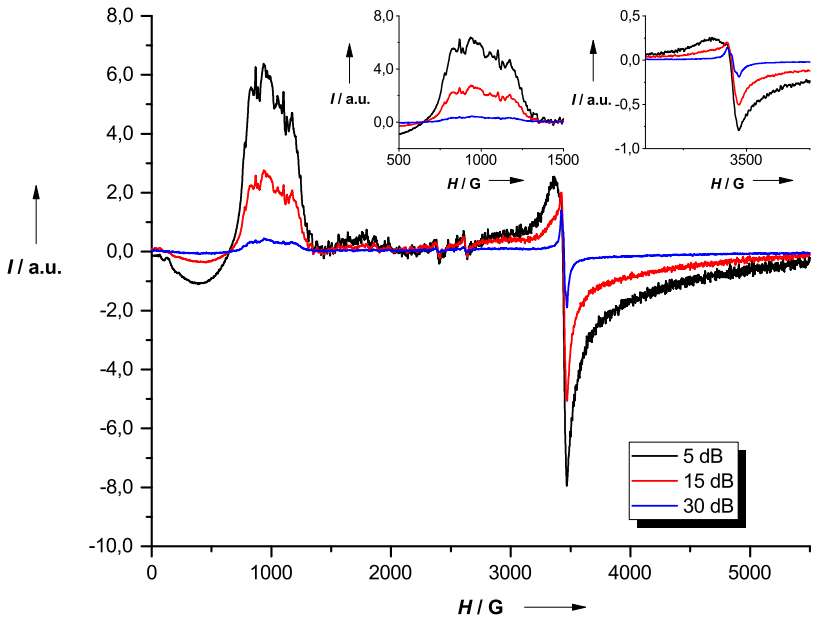


Figure 3.24 – Spectres RPE d'une solution gelée de TmI_2 dans le DME mesurés à 5 K et avec différentes atténuations

Cette plus grande résolution est sans doute à mettre en regard avec la saturation observée à basse température : en diminuant d'intensité, le signal s'accompagne d'une diminution de la saturation et donc d'une augmentation de la résolution. Cette forte diminution du signal RPE peut donc éliminer l'hypothèse d'une origine radicalaire pure du signal pour laquelle le signal se maintiendrait jusqu'à température ambiante. Cependant des études complémentaires seront nécessaire pour comprendre l'existence d'un quintuplet : le spin nucléaire du ^{169}Tm est de 1/2 n'autorisant que la formation de doublets, s'agit-il alors à nouveau de plusieurs phases magnétiques comme à bas champ ? Par des expériences de type ENDOR, il devrait être possible de saturer la transition due au couplage hyperfin et donc d'accéder seulement aux signaux issus du tenseur $\underline{g}$. De même, par des manipulations de spin en RPE pulsée, il devrait également possible de vérifier si les signaux à haut champ et à bas champ ont pour origine des phases magnétiques différentes.

Afin de vérifier la seconde hypothèse (un état fondamental $|\Psi\rangle = \lambda \left|4f^{13}\right\rangle + \mu \left|4f^{12}5d^{1}\right\rangle$), la méthode la plus simple est de mesurer les spectres d'émission du composé. La présence d'électrons 5d dans le niveau d'énergie fondamental devrait s'observer par des transitions qui n'ont pas été observées jusqu'à présent.

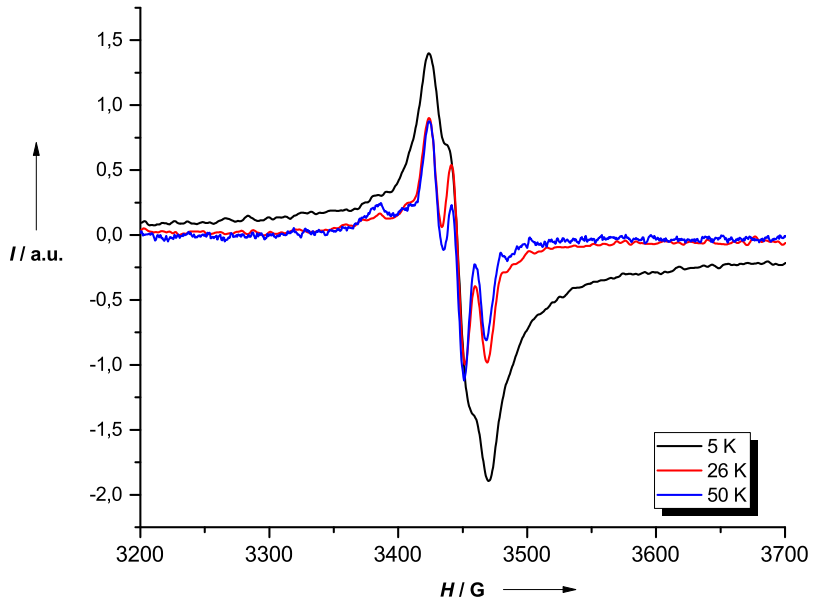


Figure 3.25 – Spectres RPE d'une solution gelée de TmI_2 dans le DME mesurés à différentes température avec une atténuation fixe à 30 dB

3.3.2 Luminescence du diiodure de thulium (II)

Malheureusement, en raison de la sensibilité des solutions, seul un échantillon d'une solution de TmI_2 dans le THF a pu être mesuré en luminescence. Une très faible (et large) bande est visible à 730 nm sur le spectre d'émission, les tentatives d'optimisation du signal n'ont pas permis d'améliorer le rapport signal/bruit. Cette bande peut être attribuée à la transition $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$. Le spectre d'émission dans le proche infrarouge est mieux résolu (Figure 3.26) même si le signal reste faible. Les solutions gelées sont en effet des milieux où la diffusion est forte réduisant drastiquement le signal.

Dans le proche infrarouge, trois bandes d'émissions sont visibles à 1130 nm (8850 cm^{-1}), 1199 nm (8340 cm^{-1}) et 1216 nm (8224 cm^{-1}) donnant accès aux niveaux d'énergie du complexe en solution (Figure 3.27) dans le THF. La bande faible à 1144 nm (8741 cm^{-1}) peut être attribuée à une *hot band*, comme cela avait été le cas pour le complexe $TmI_2(thf)_4$ (**1.2**). De façon étonnante, il manque une transition par rapport aux quatre bandes attendues pour les complexes de Tm^{II} (qui avaient par ailleurs été observées sur le complexe **1.2**). L'absence de cette bande n'a pas trouvé d'explication pour l'heure.

Différentes questions restent en suspens au sujet de ce spectre. L'absence de la quatrième bande est-elle lié à une plus haute symétrie moyenne en solution gelée

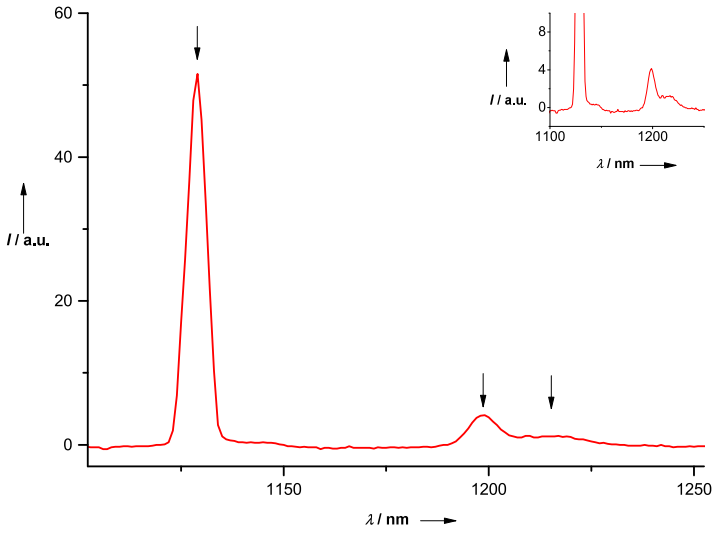


Figure 3.26 – Spectre d'émission de TmI_2 dans le THF mesuré à 77 K sous une excitation à 525 nm

qu'en solide ? Ainsi, en symétrie O_h, seule une levée de dégénérescence en trois niveaux d'énergie est attendue pour le champ cristallin, mettant en question la nature des espèces observées : s'agit-il de $TmI_2(thf)_x$ ou plutôt de $\{Tm(thf)_x^{2+},2I^-\}$? Ces mesures d'émission doivent également être reproduites sur un second échantillon ainsi qu'en solution dans le DME.

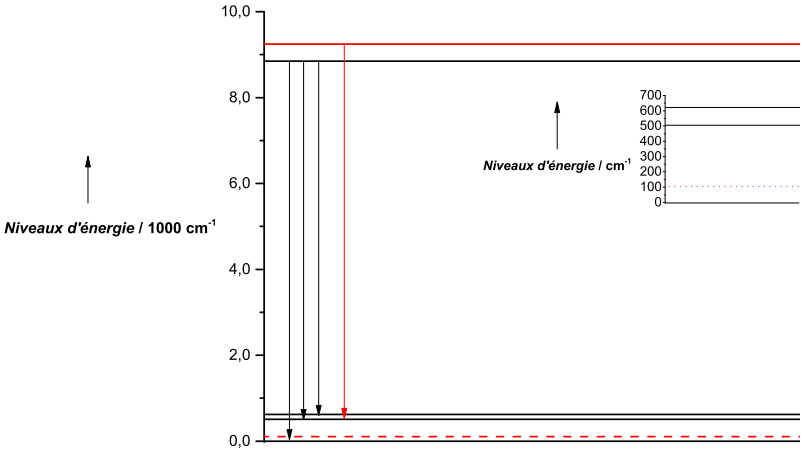


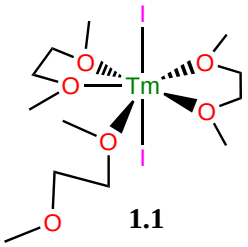
Figure 3.27 – Niveaux d'énergie de TmI_2 en solution dans le THF obtenus à partir du spectre d'émission. En pointillés rouge, *hot-band* qui ne correspond pas à un niveau d'énergie, en trait continu rouge, le niveau émissif correspondant à cette *hot-band*

Pour conclure, les premiers résultats de spectroscopie obtenus en solution sur le thulium (II) sont complexes à comprendre, en raison notamment des échanges

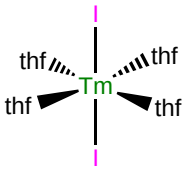
possibles entre les iodes et des molécules de solvants conduisant à la mesure de composés mal-définis. Des études sur des composés solubles conservant leur symétrie en solution pourraient être un meilleur point de départ pour comprendre les phénomènes observés en solution avec les diiodures de thulium (II). Le nombre des complexes solubles de haute symétrie est cependant extrêmement faible (les deux complexes silylamide de D. Mills).[30,32] Les travaux sur les lanthanocènes présentés au Chapitre 2 laissent espérer d'accéder pour les études spectroscopiques à de nouvelles symétries en solide et potentiellement en solution.

Enfin, si l'étude de l'électronique du thulium (II) moléculaire a donné ses premiers résultats, les autres lanthanides divalents *non-classiques* n'ont pour leur part jamais encore été étudiés. Le dysprosium (II) notamment devrait être particulièrement intéressant pour sa haute anisotropie, qui devrait être très similaire à celle de son analogue trivalent.

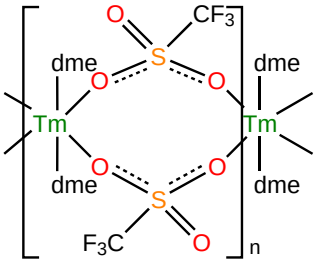
Bestiaire du chapitre



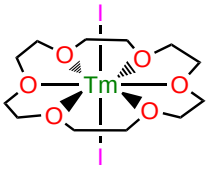
1.1



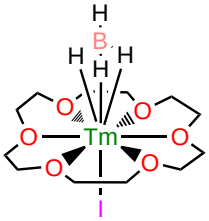
1.2



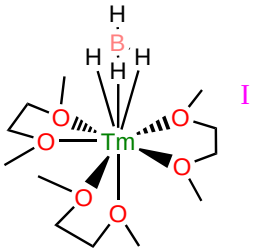
1.6dme



3.1



3.2



3.3

Références

[1] J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 67-80.

[2] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511-520.

[3] M. Xémard, A. Jaoul, M. Cordier, F. Molton, O. Cador, B. Le Guennic, C. Duboc, O. Maury, C. Clavaguéra, G. Nocton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4266-4271.

[4] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, **2014**, p. 1-370.

[5] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445-11449.

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

[7] D. N. Woodruff, R. E. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110-5148.

[8] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.

[9] F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150-175.

[10] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538-542.

[11] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunei, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873-5874.

[12] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.

[13] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857-9868.

[14] D. S. McClure, Z. Kiss, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3251-3257.

[15] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6576.

[16] Z. J. Kiss, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 1749-1759.

[17] J. Grimm, O. S. Wenger, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 590-596.

[18] Z. J. Kiss, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 718-724.

[19] E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3110-3111.

[20] W. J. Schipper, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Lumin.* **1994**, *62*, 55-59.

[21] J. Grimm, J. F. Suyver, E. Beurer, G. Carver, H. U. Güdel, *J. Phys.Chem. B* **2006**, *110*, 2093-2101.

[22] G. Nocton, C. H. Booth, L. Maron, R. A. Andersen, *Organometallics* **2013**, *32*, 1150-1158.

[23] G. Racah, *Phys. Rev.* **1942**, *62*, 438-462.

[24] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **1952**, *65*, 209-215.

[25] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, **1986**, p. 141-145.

[26] S. A. Altshuler, B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, **1974**, p. 512.

[27] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164-1175.

[28] C. Benelli, D. Gatteschi in, Wiley-Blackwell, **2015**, chap. 1, p. 1-23.

[29] R. G. Denning, J. Harmer, J. C. Green, M. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20644-20660.

[30] C. A. Goodwin, N. F. Chilton, G. F. Vettese, E. Moreno Pineda, I. F. Crowe, J. W. Ziller, R. E. Winpenny, W. J. Evans, D. P. Mills, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10057-10067.

[31] G. Strauch, T. Vetter, A. Winnacker, *Phys. Lett.* **1983**, *94*, 160-164.

[32] C. A. Goodwin, N. F. Chilton, L. S. Natrajan, M. E. Boulon, J. W. Ziller, W. J. Evans, D. P. Mills, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5959-5970.

[33] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2002**, *2*, 896-897.

[34] R. D. Rogers, A. N. Rollins, M. M. Benning, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3826-3835.

[35] D. A. Atwood, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1987**, *16*, 93-96.

[36] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 198-204.

[37] J. M. Bakker, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Polyhedron* **2013**, *52*, 560-564.

[38] A. N. Kamenskaya, N. B. Mikheev, *Inorg. Chim. Act.* **1985**, *110*, 27-30.

[39] A. Momin, F. Bonnet, M. Visseaux, L. Maron, J. Takats, M. J. Ferguson, X.-F. Le Goff, F. Nief, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12203.

[40] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *414*, 133-135.

[41] J. Cheng, J. Takats, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1544-1545.

[42] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341-351.

[43] O. Yoshihiro, I. Toshiyuki, *Inorg. Chim. Act.* **1988**, *144*, 143-146.

[44] S. Harder, D. Naglav, C. Ruspic, C. Wickleder, M. Adlung, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen, D. B. Rego, F. Poineau, K. R. Czerwinski, R. H. Herber, I. Nowik, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12272-12280.

[45] M. Suta, M. Kühling, P. Liebing, F. T. Edelmann, C. Wickleder, *J. Lumin.* **2017**, *187*, 62-68.

Activation de petites molécules par les lanthanides divalents

Coming together is the beginning. Keeping together is progress. Working together is success.

Henry Ford

4

Activation du dioxyde de carbone : du complexe bimétallique à l'assemblage

La chimie des complexes de coordination de basse valence a trouvé l'une de ses applications les plus importantes dans l'activation de petites molécules. Pouvoir transformer des molécules abondantes, comme N_2, H_2O et O_2, ou polluantes, comme N_2O, les NOx, CO ou CO_2, à un coût économique et environnemental faible est aujourd'hui extrêmement recherché. C'est dans cette perspective que les complexes riches en électrons de métaux de transition ou d'uranium sont utilisés ; ils sont en effet capables de transférer plusieurs électrons sur la petite molécule d'intérêt et de provoquer ainsi sa fragmentation en synthons réactifs succeptibles d'être transformés en molécules d'intérêt.[1-6] Les lanthanides divalents sont en revanche capables seulement de transferts monoélectroniques, impliquant souvent des couplages radicalaires après l'étape de réduction[7] ou encore la participation d'autres centres métalliques pour poursuivre la réactivité.[8]

Ce chapitre s'intéresse à la question de l'activation du dioxyde de carbone par le samarium (II), à la sélectivité de cette réactivité et à son application à la préparation de complexes polymétalliques.

4.1 Réactivité des complexes de samarium (II) encombrés avec le dioxyde de carbone

L'étude de l'activation du CO_2 par des lanthanides à bas degré d'oxydation a commencé en 1998 par la publication par W. Evans d'un complexe pontant oxalate obtenu par réaction de $Cp^{\star}_2Sm(thf)_2$ sur CO_2.[8] En 2006, M. Gardiner publie

la dismutation réductrice de CO_2 en monoxyde de carbone et carbonate par un complexe macrocyclique de samarium (II).[9] Sur ces deux exemples, il apparaît que le problème de la sélectivité de la réactivité du CO_2, souvent observé pour les complexes de métaux de transition ou du groupe principal, est aussi présent chez les éléments f.

4.1.1 Du contrôle de la réactivité

4.1.1.1 Sélectivité carbonate/oxalate

Le groupe de M. Mazzanti a ainsi montré récemment que des complexes d'ytterbium (II) $Yb\{Si(OtBu)_3\}_3K_2$ présentant des ligands siloxydes riches en électrons pouvaient permettre la formation simultanée de carbonates et d'oxalates.[10] Les mêmes phénomènes ont été observés récemment lors de la réactivité de CO_2 sur des complexes de basse valence d'uranium ou de thorium.[11-14] De plus, dans le cas de l'uranium, des complexes dimériques oxo sont également obtenus quand l'encombrement et la température de réaction sont modulés.[15,16] Le contrôle des conditions de réaction d'un complexe *ate* d'uranium a également permis d'isoler un complexe oxo terminal d'uranium (V) formé grâce à des effets de coopération avec le contre-ion potassium. Toutes ces réactions d'activation passent par une première étape de coordination d'une molécule de CO_2 sur le centre métallique avant le transfert d'un ou plusieurs électrons, les différents modes de coordination possibles induisant différentes réactivités. Ainsi jouer sur l'encombrement d'un ligand podal a permis au groupe de K. Meyer d'isoler un radical $(CO_2)^{\cdot-}$ coordiné sur un centre d'uranium (IV).[17]

4.1.1.2 Étude mécanistique de la sélectivité de la réactivité des lanthanides divalents

Cette même chimie a été assez peu développée avec les lanthanides divalents. Aucun oxo n'a ainsi été décrit comme obtenu par réactivité sur le CO_2. Ces-derniers peuvent cependant être obtenu par réactivité des lanthanides divalents avec N_2O. $\{Cp^\star_2Sm(thf)\}_2(\mu-O)$ peut ainsi être préparé par réaction de N_2O ou de NO sur $Cp^\star_2Sm(thf)_2$ dans l'heptane.[18] Cette molécule s'est révélée réagir avec CO_2 pour former un carbonate pontant.[19] Ainsi trois mécanismes différents sont envisageables donnant différentes issues à la réaction du précurseur divalent avec CO_2 (Figure 4.1).

Le couplage direct de deux précurseurs $Cp^\star_2Sm(CO_2)^{\cdot-}$ pourrait également être envisageable pour former l'oxalate obtenu mais les travaux de modélisation DFT menés par S. Labouille *et al.* ont montré que cet intermédiaire radicalaire ne semble pas pouvoir se former et seule une double réduction de CO_2 par deux équivalents de $Cp^\star_2Sm(thf)_2$ semble être possible.[20] Le calcul mené en détail sur tout le mécanisme

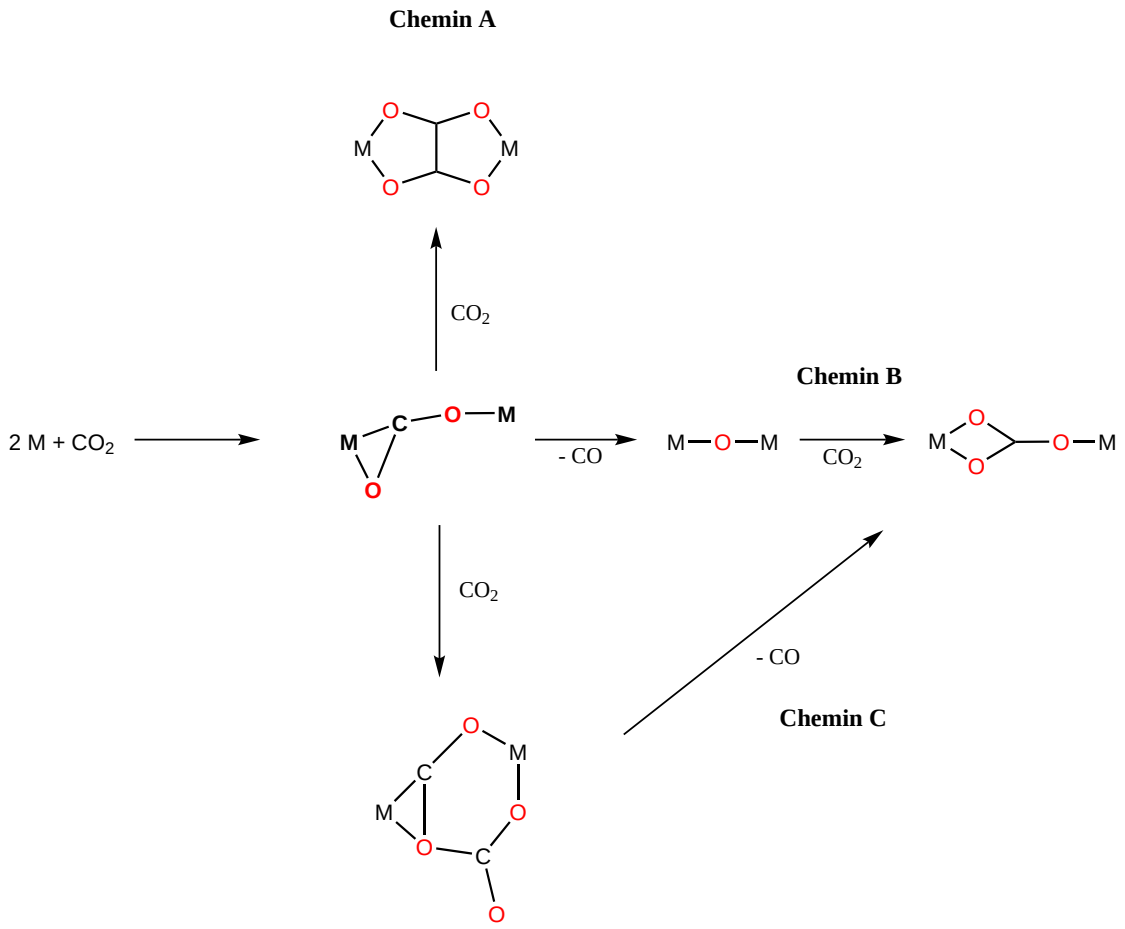


Figure 4.1 – Mécanismes envisageables pour la réactivité d'un complexe de lanthanide divalent avec CO_2

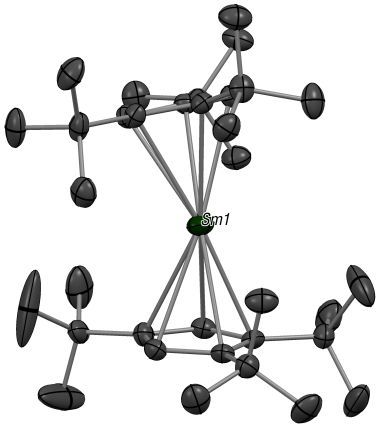
montre que l'issue de la réaction dans le cas du $Cp^{\star}_2Sm(thf)_2$ est principalement guidée par la thermodynamique du produit final plutôt par les barrières cinétiques qui ne peuvent discriminer entre les chemins réactionnels menant vers le carbonate ou l'oxalate (seul le chemin B passant par un oxo pontant est éliminé par ses états de transition hauts en énergie, Table 4.1).

Table 4.1 – Énergies libres pour chacun des chemins réactionnels envisagés en Figure 4.1. Les valeurs sont données relativement à l'intermédiaire $\{Cp^{\star}_2Sm\}_2(\mu - CO_2)$ en gras sur la Figure 4.1.[19,20]

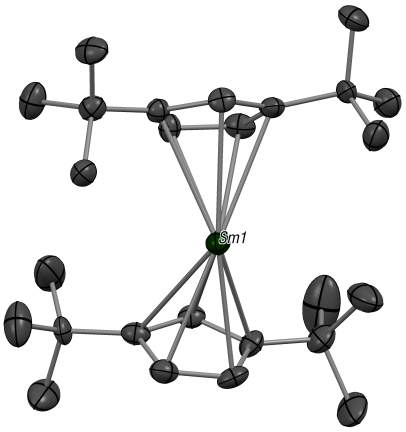
Chemin réactionnel	*1er état de transition* / kcal.mol^{-1}	*Intermédiaire réactionnel* / kcal.mol^{-1}	*2nd état de transition* / kcal.mol^{-1}	*Produit* / kcal.mol^{-1}
A	8,9	-	-	-58,5
B	22,2	1,2	19,2	-31,4
C	6,4	1,9	4,1	-31,4

4.1.2 Résultats : réactivité des complexes encombrés de samarium (II)

Afin de comprendre l'influence de l'encombrement stérique sur la réactivité des complexes de Sm^{II} avec CO_2, nous nous sommes intéressés aux complexes $Cp_2^{ttt}Sm(L)_x$ et $Cp_2^{tt}Sm(L)_x$ (où L = thf, py ou $\emptyset$) pour les comparer à $Cp_2^{\star}Sm(thf)_2$. L'étude et la préparation des différents adduits de $Cp_2^{ttt}Sm$ et de $Cp_2^{tt}Sm$ est développée plus en détail dans la publication en Annexe C, dans cette partie nous nous intéresserons seulement au complexes *base-free* $Cp_2^{ttt}Sm$ (**4.1**)[21] et $Cp_2^{tt}Sm$ (**4.2**) (Figure 4.2).



(a) ORTEP de **4.1**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Sm-Cp(ctr1) 2,526 ; Sm-Cp(ctr2) 2,516 ; Cp-Sm-Cp 161,1



(b) ORTEP de **4.2**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Sm-Cp(ctr1) 2,56 ; Sm-Cp(ctr2) 2,63 ; Cp-Sm-Cp 132,7

Figure 4.2 – Structures des complexes **4.1** et **4.2**

4.1.2.1 Synthèse et caractérisation des produits de réaction de 4.1 et 4.2 avec le dioxyde de carbone

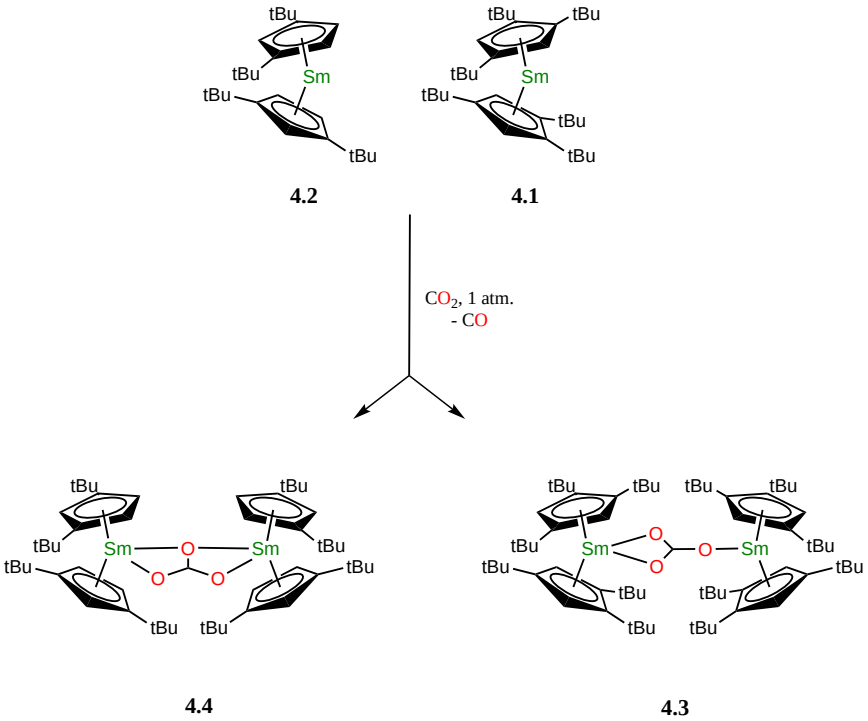
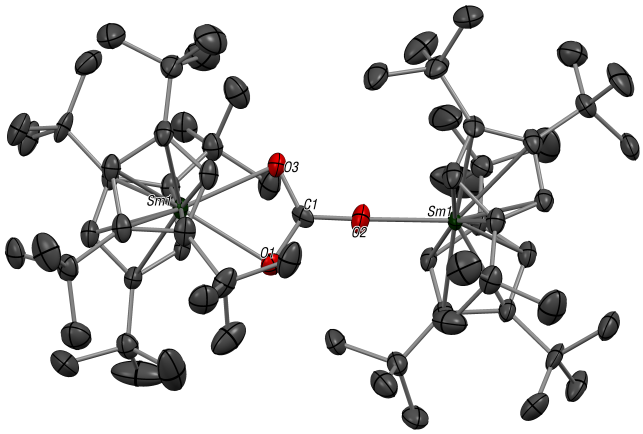


Figure 4.3 – Réaction de CO_2 avec des complexes samarocènes encombrés

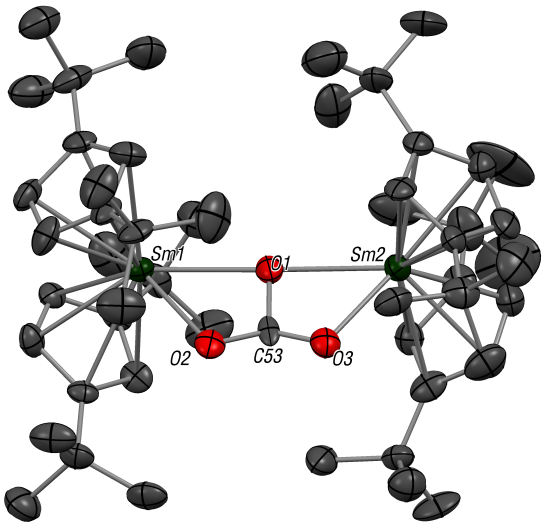
Lors de la réaction de CO_2 avec **4.1** et **4.2**, seules des dismutations réductrices sont observées, elles conduisent à la formation de complexes bimétalliques pontés par des carbonates et à la libération de CO (Figure 4.3). Les deux complexes obtenus ont été caractérisés par DRX (Figure 4.4) révélant deux motifs structuraux différents : pour le complexe **4.1**, le carbonate est coordiné selon le mode $\mu : \eta^1 : \eta^2$ alors que pour **4.2**, le mode de coordination obtenu est beaucoup plus rare ($\mu : \eta^2 : \eta^2$) avec une coordination presque linéaire entre l'un des atomes d'oxygène et les deux atomes de samarium. Ce complexe $\{Cp_2^{tt}Sm\}_2(\mu : \eta^2 : \eta^2 - CO_3)$ (**4.4**) ressemble au premier abord à un adduit d'un CO_2 sur un complexe dimère oxo de samarium.

Propriétés structurales

Les distances Sm-Cp dans **4.3** et **4.4** sont plus courtes que dans **4.1** et **4.2** ce qui concorde avec un centre métallique oxydé au degré d'oxydation +III. Pour **4.3**, les distances Sm-Sm et l'angle Cp-Sm-Cp sont plus élevés que dans **4.4** ; cela est à mettre en relation avec un encombrement plus important dû aux ligands Cp^{ttt} comparé aux ligands Cp^{tt} (Figure 4.4). Les distances C-O (de 1,27(3) à 1,29(3) Å) et les angles du carbonate (116-124 °) du complexe **4.3** sont similaires à ceux observés



(a) ORTEP de **4.3**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Sm(1)-Cp(ctr, moy.) 2,481(8) ; C(35)-O(1) 1,28(4) ; C(35)-O(2) 1,27(3) ; C(35)-O(3) 1,29(3) ; Sm(1)-O(1) 2,44(1) ; Sm(1)-O(2) 2,43(1) ; Sm(1)-O(3) 2,07(1) ; Cp-Sm(1)-Cp 146,3



(b) ORTEP de **4.4**, les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Sm(1)-Cp(ctr, moy.) 2,47(1) ; Sm(2)-Cp(ctr, moy.) 2,44(2) ; Sm(1)-O(1) 2,49(1) ; Sm(2)-O(3) 2,35(1) ; Sm(1)-O(2) 2,36(1) ; Sm(2)-O(1) 2,48(1) ; Cp-Sm(1)-Cp 123,7 ; Cp-Sm(2)-Cp 125,0

Figure 4.4 – Structures des complexes **4.3** et **4.4**

pour d'autres carbonates (1,29 Å pour $NaCO_3$).[22] Pour **4.4**, les distances C-O sont plutôt inégales (1,15(1) Å, 1,18(1) Å et 1,57(2) Å) mais la structure globale est proche de celle obtenue avec le complexe porphyrinogène de Sm^{II} de M. Gardiner où le carbonate présente des liaisons C-O de longueurs différentes (1,317(7) Å et 1,276(4) Å).[9] La géométrie de **4.4** pourrait laisser penser que le complexe serait obtenu via la formation d'un intermédiaire de type $(Cp^{tt}Sm)_2(\mu-O)$ (**4.6**).

Étude des propriétés structurales en solution

Les deux complexes ont été étudiés par RMN du proton pour vérifier la nature des composés en solution. Pour **4.3** dans le toluène, à 60 ° C, trois signaux correspondant aux protons du ligand sont observés à 20,0 ppm, 1,06 ppm et -4,13 ppm en accord avec une symétrie C_{2v}. En diminuant la température, des phénomènes de décoalescence sont observés entre 6 ° C et 15 ° C donnant une barrière de libre rotation à 12,0(5) kcal.mol^{-1} par la méthode de Streiwieser (Table 4.2).[23] Cette barrière est haute et est par conséquent en accord avec un fort encombrement dû à une forme dimérique en solution. La même étude menée sur **4.4** montre à nouveau une RMN en accord avec une symétrie globale C_{2v} avec seulement trois signaux à 18,7 ppm, 14,4 ppm et -1,83 ppm en RMN du proton. Là encore, en diminuant la température, une décoalescence est observée mais à plus basse température (-63 ° C) correspondant à une barrière de libre rotation à 3,6 kcal.mol^{-1} (Figure 4.5, Table 4.5). Cette plus faible barrière de rotation est en accord avec un plus faible encombrement dans **4.4** que dans **4.3**.

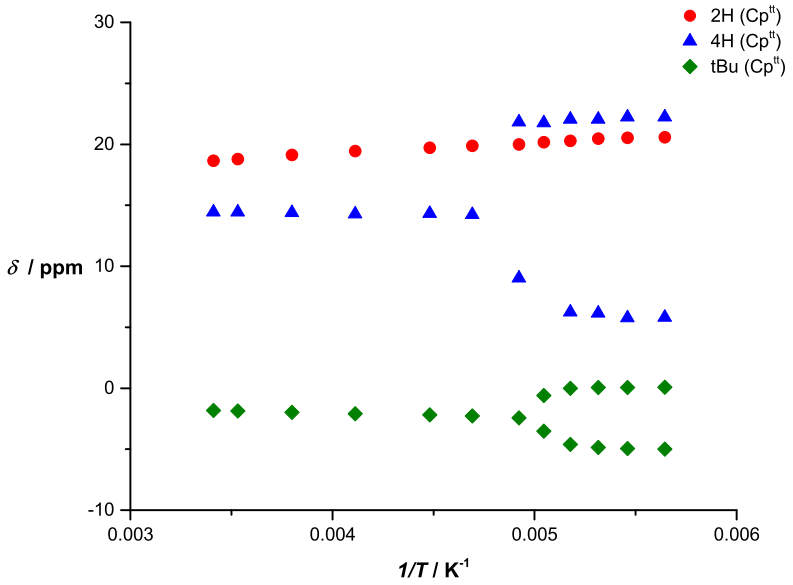


Figure 4.5 – Déplacement chimique de la RMN ^{1}H de **4.4** en fonction de *1/T*

La différence de structure du carbonate entre **4.3** et **4.4** peut laisser penser que le mécanisme de réaction entre **4.1** et le CO_2 est différent de celui observé pour **4.2**. La cristallisation d'un carbonate ne peut d'autre part donner qu'un aperçu incomplet des produits de la réaction de CO_2 sur des complexes de type $Cp_2^{ttt}Sm$ ou $Cp_2^{tt}Sm$ dans la mesure où l'un des produits pourrait simplement être plus soluble et ne pas cristalliser. Par conséquent, une étude mécanistique à la fois expérimentale et théorique est nécessaire pour déterminer les potentiels autres produits de cette réaction, oxalates, polyoxalates...

Table 4.2 – Annalyse par la méthode de Streiwieser des données de température variable[23]

Groupe	T_c / K	$\Delta\nu$ / Hz	$\Delta G^{\neq}$ / kcal.mol^{-1}
4.3 H Cp^{ttt}	288	1899	12,1
4.3 tBu	280	768	12,2
4.4 H Cp^{tt}	213	4929	8,39
4.4 tBu	203	1521	8,44

4.1.2.2 Étude mécanistique de la réactivité de $Cp_2^{tt}Sm$ et $Cp_2^{ttt}Sm$

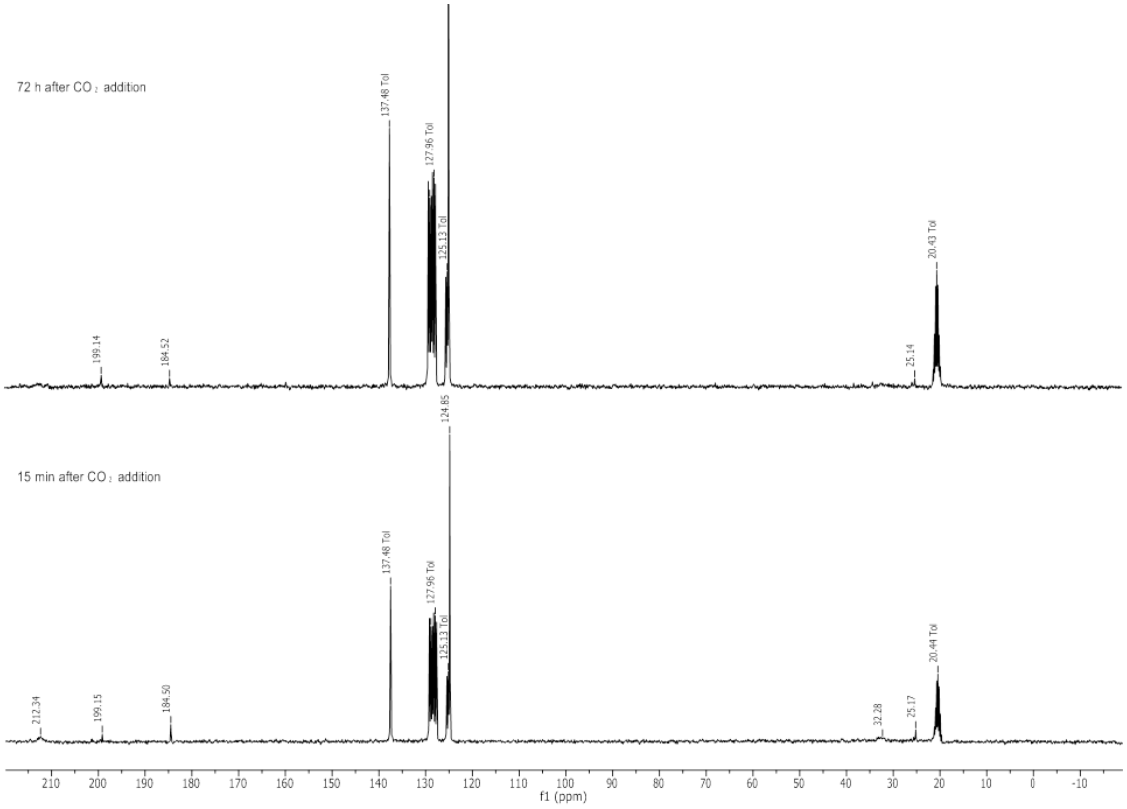


Figure 4.6 – Suivi par RMN du ^{13}C de la réactivité de **4.1** avec $^{13}CO_2$

Cette étude mécanistique a été réalisée par suivi en RMN du ^{13}C lors de la réaction de $^{13}CO_2$. Lors de la réaction de **4.1**, la réaction est rapide avec l'apparition immédiate d'un signal RMN à 184,5 ppm correspondant à la formation de ^{13}CO. Deux autres signaux à 199,1 ppm et 213,3 ppm sont présents sur la RMN (Figure 4.6). Le signal à 213,3 ppm disparait progressivement et semble donc être le signal d'un intermédiaire réactionnel qui n'a pu être isolé ; le signal à 199,1 ppm peut en revanche être attribué au carbone du carbonate formé lors de la réaction. Afin de déterminer si la formation du carbonate procédait par la formation d'un oxo pontant intermédiaire (Chemin B sur la Figure 4.1), $(Cp^{ttt}Sm)_2(\mu-O)$ (**4.5**) a été

préparé par réaction de **4.1** avec N_2O. Si le complexe n'a pas pu être caractérisé par DRX (en raison de la taille des cristaux obtenus), la RMN du proton du produit microcristallin de la réaction est en accord avec un complexe de symétrie C_{2v} comme attendu pour $(Cp^{ttt}Sm)_2(\mu-O)$ (Figure 4.7).

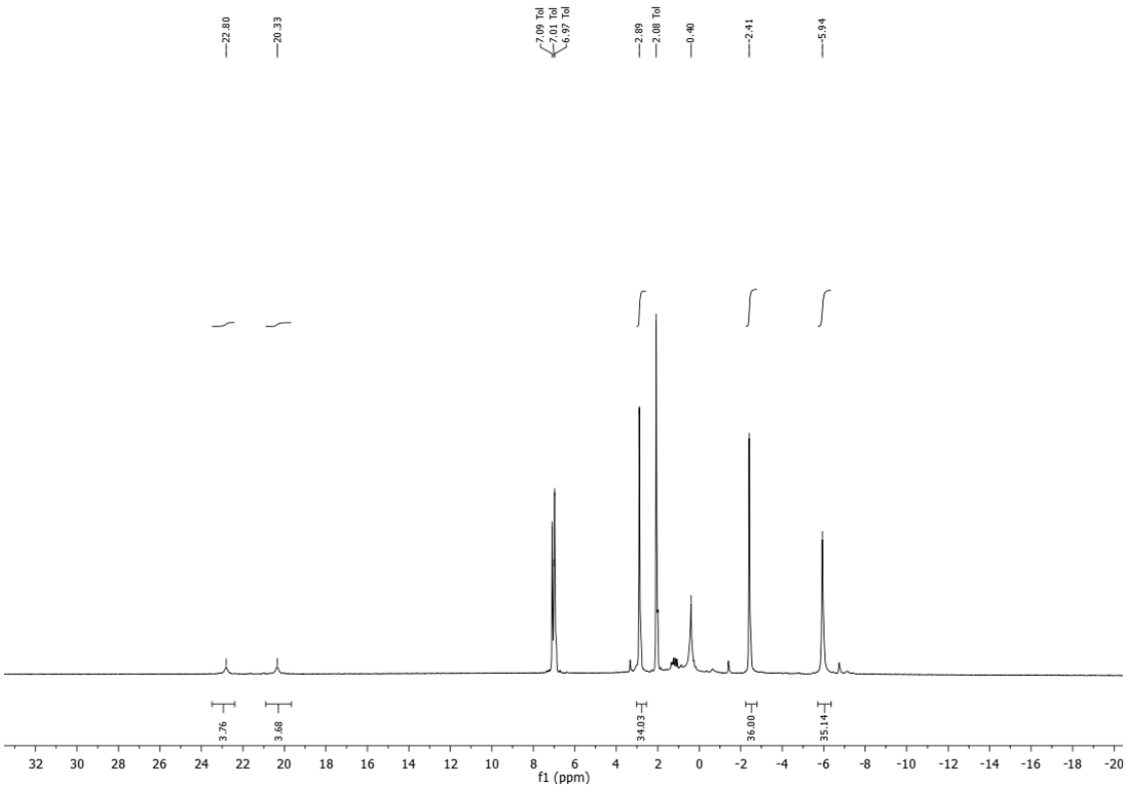


Figure 4.7 – RMN du proton de **4.5** dans le toluène-d8

L'addition de CO_2 sur ce-dernier n'a cependant pas permis la formation du complexe carbonate **4.3** prouvant que la réactivité de **4.1** avec le CO_2 ne fait pas intervenir l'intermédiaire **4.5**. Par conséquent, le mécanisme par lequel procède la réactivité de $Cp_2^{ttt}Sm$ avec CO_2 correspond au chemin C de la Figure 4.1 : la coordination de CO_2 est suivie d'une réduction à deux électrons pour former un intermédiaire nucléophile coudé qui s'additionne sur une autre molécule de CO_2 avant élimination d'un équivalent de CO. Ce chemin réactionnel est aussi validé par les calculs DFT effectués par le groupe de L. Marron et présentés en Annexe C : le produit thermodynamique de la réaction de **4.1** avec CO_2 est l'oxalate pontant, cependant l'étape de l'attaque électrophile de CO_2 sur l'intermédiaire coudé est plus favorable sur l'oxygène que sur le carbone (l'état de transition est plus haut de 8,3 kcal.mol^{-1} pour le couplage C-C par rapport au couplage C-O) conduisant ainsi à la formation préférentielle du carbonate.

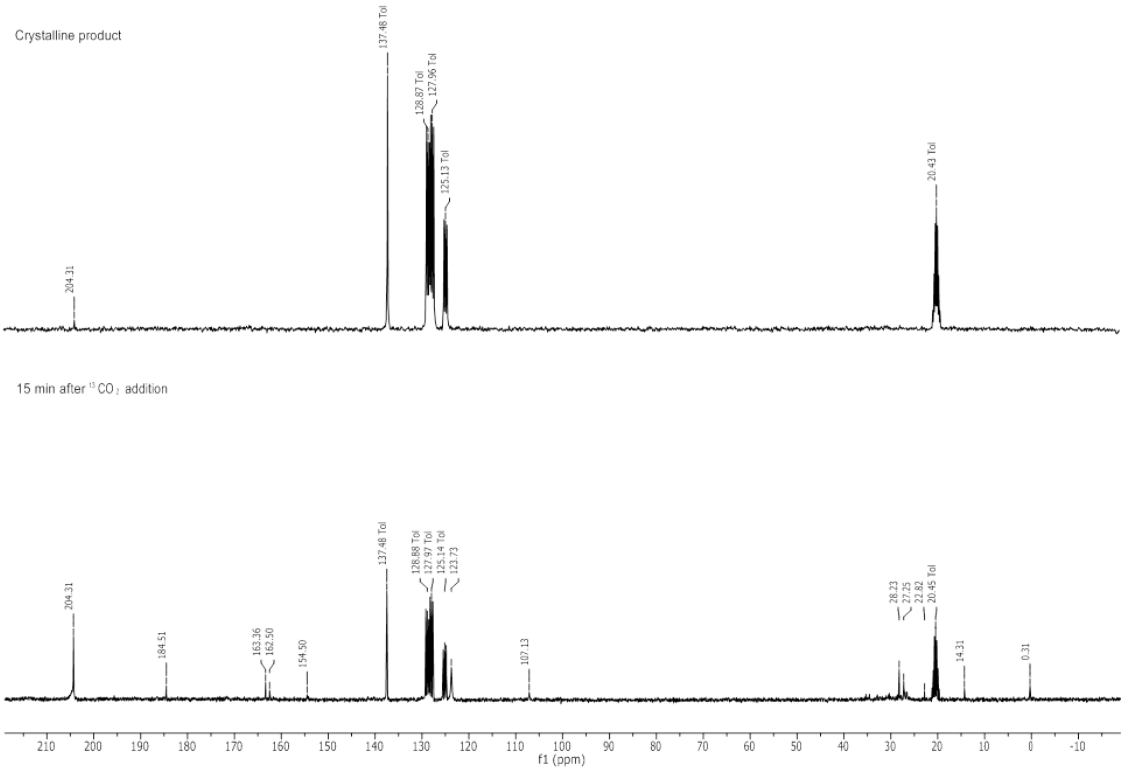


Figure 4.8 – Suivi par RMN du ^{13}C de la réactivité de **4.2** avec $^{13}CO_2$

La même étude mécanistique menée sur **4.2** s'est révélée plus complexe. Ici encore, la RMN du ^{13}C mesurée dans le toluène-d8 montre la présence de ^{13}CO par un signal à 184,5 ppm mais un grand nombre d'autres signaux semblent montrer que la réaction est plus lente et procède vraisemblablement par un grand nombre d'intermédiaires différents (Figure 4.8). La présence d'un signal à 123,7 ppm, proche du signal du $^{13}CO_2$ libre, peut être attribuée soit à une molécule de CO_2 coordinée, soit à l'intermédiaire coudé $(CO_2)^{2-}$. Afin de déterminer si la formation du carbonate *via* la formation d'un complexe oxo pontant (Chemin B sur la Figure 4.1), le complexe $(Cp^{tt}Sm(thf))_2(\mu-O)$ (**4.6**) a été préparé par réaction de $Cp^{tt}_2Sm(thf)$ avec N_2O dans le toluène. L'étude de la RMN du proton du solide microscristallin obtenu montre la présence d'un seul produit dont la symétrie est cohérente avec $(Cp^{tt}_2Sm(thf))_2(\mu-O)$ (Figure 4.9). Ce produit réagit avec CO_2 pour former **4.4** montrant que le chemin passant par un intermédiaire oxo est possible pour la réactivité de **4.2** avec CO_2.

Les modélisations DFT réalisées par le groupe de L. Maron et présentées en Annexe C permettent de discriminer parmi les mécanismes de réaction possibles pour la formation de **4.4**. Le mécanisme impliquant un intermédiaire oxo présente un état de transition plus haut en énergie (21,4 kcal.mol^{-1}) et est endothermique

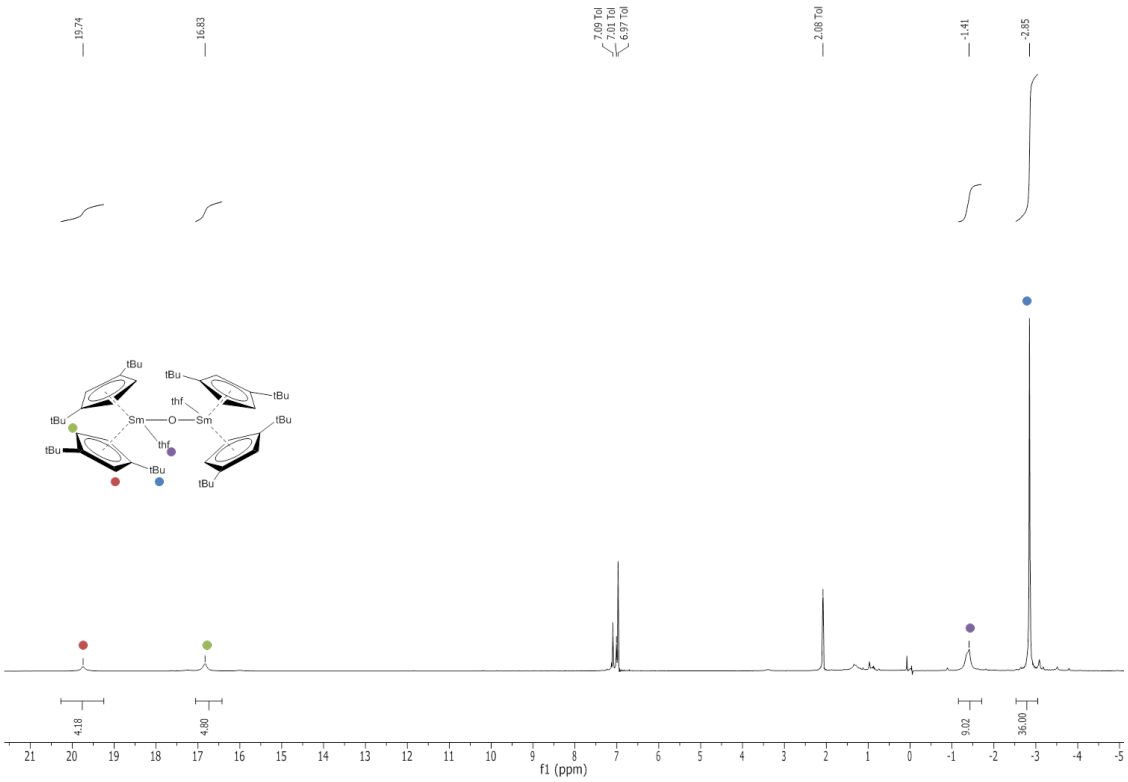


Figure 4.9 – RMN du proton de **4.6** dans le toluène-d8

de 12,7 kcal.mol^{-1}. L'autre mécanisme est donc plus favorable et permet également de rationaliser la formation sélective du carbonate **4.4**. Le mode de coordination particulier du carbonate semble également dû à des phénomènes stériques plutôt qu'à un mécanisme différent (Figure 4.10).

L'encombrement stérique des ligands autour du centre métallique de Sm^{II} est réputé être à l'origine de la sélectivité carbonate/oxalate. Ainsi, avec des ligands moins encombrés tels $Cp_2^{\star}Sm$, seul un oxalate est obtenu par réactivité sur le CO_2. Des complexes fortement encombrés, tels $Cp_2^{ttt}Sm$ (**4.1**), favorisent quant à eux la formation des carbonates. D'autres phénomènes, semblent également entrer en jeu dans ces mécanismes : le complexe $Cp_2^{tt}Sm$ (**4.2**), d'encombrement peu différent de $Cp_2^{\star}Sm$, réagit sur CO_2 pour former un carbonate. Le contrôle de la réactivité passe donc à la fois par le contrôle de l'encombrement stérique des complexes de lanthanides divalents mais aussi par le contrôle de leurs propriétés électroniques, dans la mesure où un faible changement peut entrainer une forte variation dans les propriétés électroniques de l'intermédiaire clef CO_2 coudé et donc dans l'issue de ces réactions.

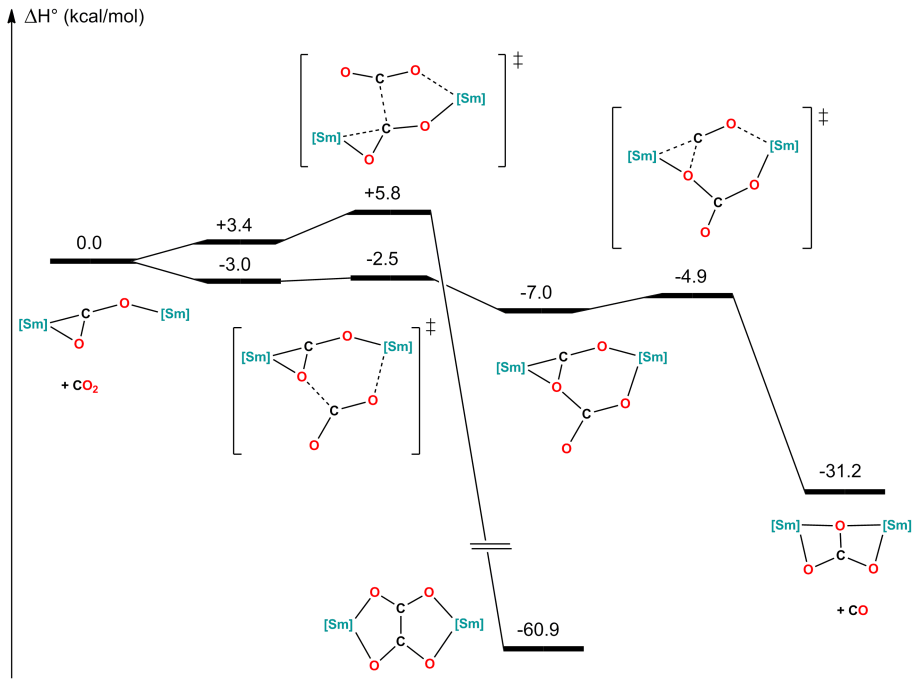


Figure 4.10 – Profils énergétiques des mécanismes menant à l'oxalate et au carbonate à partir de **4.2**

4.2 Vers de nouveaux assemblages polymétalliques de grande taille

Comme l'exemple développé plus haut le montre bien, la stratégie classique d'activation de petites molécules avec les éléments f à bas degré d'oxydation est caractérisée par un contrôle de la spécificité de ces réactions par l'encombrement stérique autour du lanthanide divalent. Ainsi, les complexes de lanthanides divalents utilisés habituellement dans l'étude de l'activation de petites molécules sont souvent fortement encombrés et seul un ou deux complexes peuvent intervenir autour de la petite molécule limitant la réactivité à des réductions mono- ou bi-électroniques de la petite molécule en question. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à une stratégie différente : en réduisant l'encombrement du complexe réactif, nous devrions pouvoir faire participer plus de centres actifs différents autour d'une petite molécule d'intérêt. D'autre part, le choix judicieux du triflate de samarium (II) pourrait assurer la sélectivité par construction d'assemblages dans la mesure où l'ion triflate est connu pour être multidente et faciliter la formation d'assemblages.[24,25]

Cette stratégie d'activation de petites molécules avec des complexes actifs peu encombrés s'est avérée efficace dans la mesure où deux types d'assemblages ont pu être isolés par cette méthode.

4.2.1 Réactivité du triflate de samarium (II)

Lorsqu'une solution violet foncé de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.4dme**) dans le THF est mise en présence d'une atmosphère de CO_2 aucune réactivité n'a lieu et aucune variation en RMN du ^{19}F n'est observée. Cette absence de réactivité est étonnante dans la mesure où, comme cela été évoqué plus haut, le Sm^{II} a la réputation d'activer le dioxyde de carbone. Lorsqu'un CO_2 contenant des traces de dioxygène est utilisé, ou qu'une fuite a lieu sur le montage, le milieu réactionnel se décolore rapidement jusqu'à devenir incolore. Après filtration, faire diffuser lentement du pentane dans le milieu réactionnel permet d'isoler des cristaux incolores de grande taille que l'analyse par DRX a permis d'identifier comme un complexe tétramétallique carbonate $[Sm_4(\mu_3 - CO_3 - \varkappa^4 O,O',O'')_2(\mu_2 - OTf)_6(OTf)_2(thf)_{10}]$ (**4.8thf**) (Figure 4.13). Comme cela a été développé plus haut, la formation d'un carbonate par activation du CO_2 n'est pas une réactivité exotique pour du samarium (II) et plusieurs mécanismes ont été envisagés pour justifier cette réactivité (Figure 4.1).[19,20] Ici, le CO_2 est incapable de réagir seul sur **1.4dme** dans le THF ; la voie passant par l'oxo (chemin B sur la Figure 4.1) semble ainsi être le seul mécanisme possible.

4.2.1.1 Étude de l'assemblage $[Sm_2(\mu - O)]_2$

En faisant réagir une solution dégazée de **1.4dme** dans le THF avec N_2O, une décoloration lente a lieu. Après filtration, une recristallisation à froid ou une diffusion de pentane dans le milieu réactionnel permet d'obtenir de petits cristaux incolores de faible qualité avec de bons rendement (85%). Une analyse par DRX de ces cristaux a permis d'identifier le produit de la réaction comme un assemblage tétramétallique bis oxo de samarium (III) $[Sm_4(\mu_3 - O)_2(\mu_2 - OTf)_6(\mu_3 - OTf)_2(thf)_4(dme)_2]$ (**4.7**).

Analyse structurale

L'assemblage **4.7** cristallise dans le groupe d'espace $P21/n$. Le cœur $[Sm_2(\mu_3 - O)]_2$ du cluster est composé de quatre centres de samarium (III) pontés par deux μ^3-oxo (Figure 4.11). L'unité asymétrique (composée de la moitié de la molécule) est composé d'un centre de samarium octacoordiné ne portant qu'une molécule de THF et d'un second centre de samarium octacoordiné portant une molécule de thf et une molécule de dme.

Les distances Sm-O sur le centre O^{2-} sont de 2,214(8) Å et 2,26(1) Å, beaucoup plus longues que les distances décrites dans la littérature auparavant pour $\mu_2 - O^{2-}$ (2,094 Å pour le complexe $\{Cp^\star_2Sm\}_2(\mu - O)$).[18] Elles sont cependant similaires à celles observées sur le cluster μ_3-oxo décrit par N. Hosmane (2,211 Å de longueur

moyenne).[26] Les angles Sm-O-Sm varient entre 101,4(3) ° et 133,5(4) ° donnant lieu à une dissymétrie importante autour de l'oxo. Le cluster d'Hosmane, quant à lui, présente une plus grande symétrie avec des angles entre 118,9(2) ° et 119,4(2) ° .

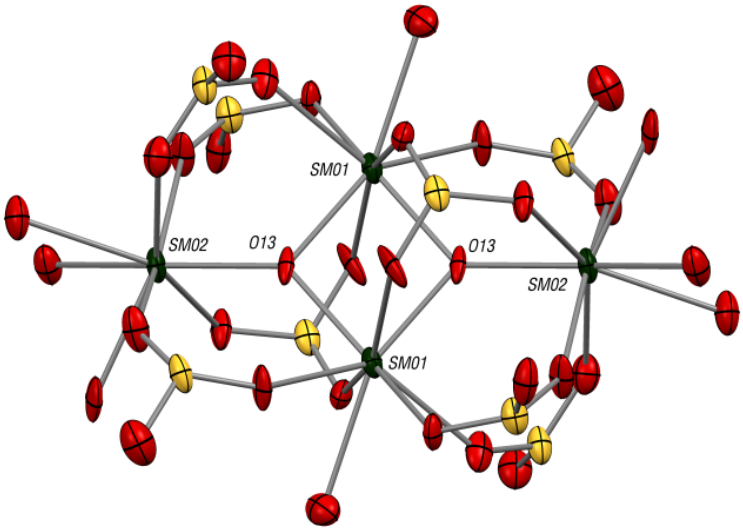


Figure 4.11 – ORTEP de **4.7**, les atomes d'hydrogène, de carbone et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : SM01-O13 2,26(1) ; SM02-O13 2,214(8) ; SM01-SM01#3 3,497(1) ; SM01-SM02#3 3,940(1) ; SM01-O13-SM02 133,5(4) ; SM01-O13-SM01#3 101,4(3)

En outre, comme cela était attendu, les anion triflates favorisent la formation de l'assemblage tétramétallique en pontant entre plusieurs lanthanides : deux d'entre-eux pontent entre deux centres de samarium alors que le troisième triflate de l'unité asymétrique ponte entre trois centres différents. Les distances Sm-O sont comprises entre 2,41(1) Å et 2,49(1) Å pour les anions μ_2-TfO^- et entre 2,476(8) Å et 2,624(8) Å pour μ_3-TfO^- ; moyenne est de 2,48 Å. Ces distances sont plus courtes que sur les adduits **1.4thf**, **1.4thf'** et **1.4py** décrits au chapitre 1 ; ce raccourcissement des liaisons autour du centre métallique est en accord avec une oxydation de ce dernier de Sm^{II} à Sm^{III}. Enfin, comme attendu, la distance moyenne Sm-O est plus longue pour les anions μ_3-TfO^- que pour les anions μ_2-TfO^- (respectivement 2,531 Å et 2,45 Å).

Propriétés dynamiques

Afin de déterminer si la structure de l'assemblage est maintenue en solution, des études par RMN ^{19}F du cluster ont été réalisées : la RMN ^{19}F de **4.7** n'est constitué que d'un seul signal à -79,43 ppm (Figure 4.12) indiquant un échange rapide entre les triflates. Ce phénomène d'échange est relativement classique et avait déjà été observé pour des assemblages d'uranium.[25] Les deux modes de coordination ne

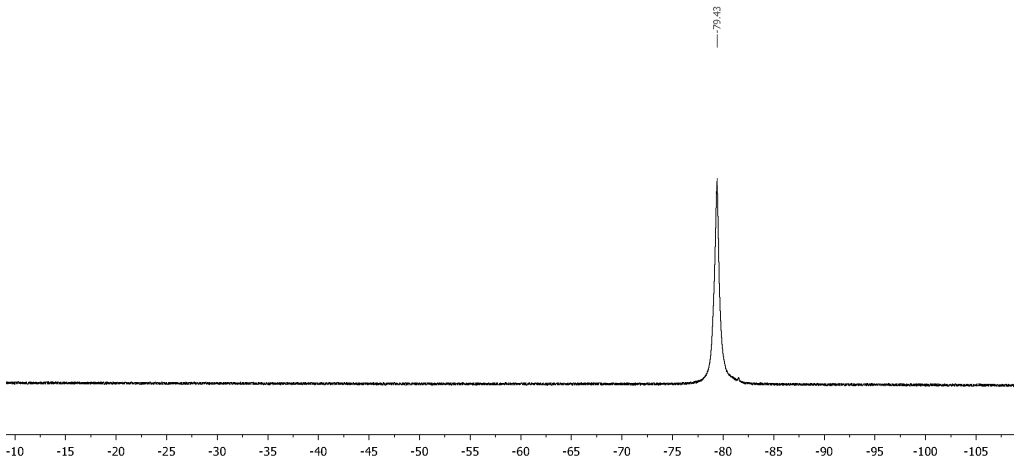


Figure 4.12 – RMN ^{19}F de **4.7** dans le THF

peuvent être discriminés ainsi.

Réactivité

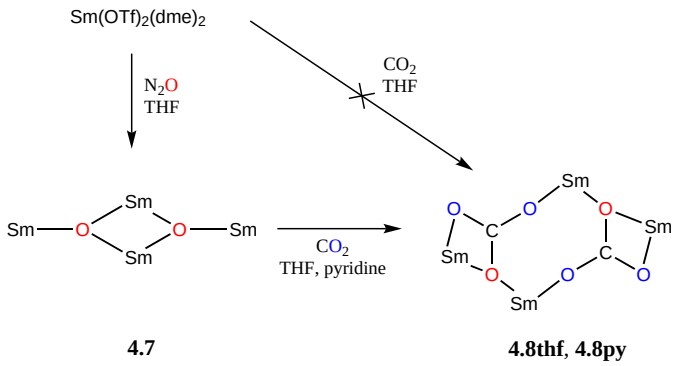


Figure 4.13 – Réactivité de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.4dme**) sur CO_2 dans le THF

Cet assemblage, bien que constitué entièrement de Sm^{III}, s'est avéré encore réactif. Une suspension de **4.7** ou une solution de **4.7** dans un mélange thf/pyridine a ainsi été mise en présence d'une atmosphère de CO_2 (Figure 4.13) ; après filtration et diffusion de pentane, de gros cristaux respectivement de $[Sm_4(\mu_3-CO_3-\varkappa^4O,O',O'')_2(\mu_2-OTf)_6(OTf)_2(thf)_{10}]$ **4.8thf** et $[Sm_4(\mu_3-CO_3-\varkappa^4O,O',O'')_2(\mu_2-OTf)_6(OTf)_2(py)_{10}]$ **4.8py** ont été isolés.[27,28] **4.8thf** peut également être préparé avec de bon rendements (80 %) directement à partir de la suspension obtenue par la réaction de **1.4dme** avec N_2O sans isoler l'intermédiaire **4.7**.

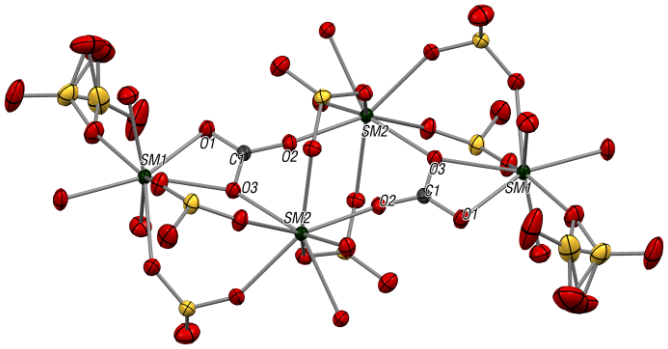
4.2.1.2 Étude des assemblages $[Sm_2(\mu - CO_3)]_2$

Analyse structurale

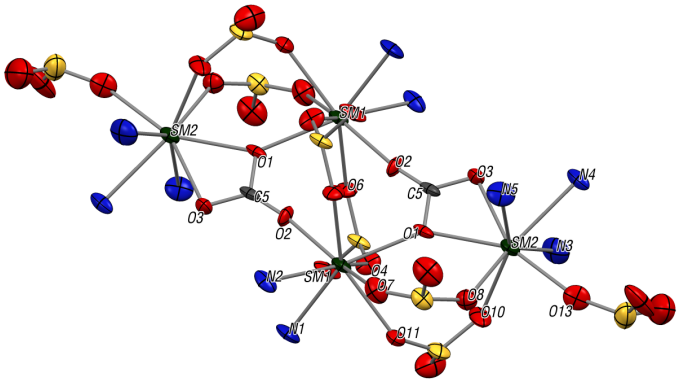
Les études DRX montrent que **4.8thf** cristallise dans un groupe d'espace P-1 triclinique alors que **4.8py** cristallise en $P21/n$. Pour les deux assemblages, la moitié de la molécule est obtenue par symétrie autour d'un centre d'inversion de l'autre moitié. Le cœur du cluster est proche de la planéité et peut être décrite comme $[Sm_2(\mu_3 - \eta^2(O,O'):\eta^1(O):\eta^1(O') - CO_3)]_2$ avec quatre centres Sm^{III}, tous octacoordinés, qui sont pontés par deux carbonates (Figure 4.14). Le mode de coordination est assez peu courant mais a déjà été observé avec de rares assemblages de lanthanides trivalents, principalement du dysprosium, obtenus par fixation de CO_2 dans un milieu aqueux. Ces méthodes de préparation de cluster carbonates sont souvent associées à une faible sélectivité et de longs temps de réaction.[29-32]

Les distances C-O des ponts CO_3^{2-} sont comprises entre 1,264(2) Å et 1,316(2) Å pour **4.8thf** et de 1,22(2) Å à 1,34(2) Å pour **4.8py**. Celles-ci sont proches de celles observées dans $NaCO_3$ (1,29 Å)[22] mais la coordination asymétrique cause ici une forte variation entre la distance C-O la plus longue, correspondant à l'oxygène pontant entre deux centres de Sm, et la distance la plus courte. Cette forte variété dans les liaisons C-O avait été observée également par M. Gardiner sur son complexe porphyrinique carbonate de samarium (1,317(7) Å et 1,276(4) Å)[9] ou également sur le complexe **4.4** (entre 1,15(1) Å et 1,18(1) Å).

Les distances Sm-O autour des carbonates sont similaires pour **4.8thf** et **4.8py** avec une distance plus courte sur l'oxygène terminal (2,295(1) Å pour **4.8thf** et 2,28(1) Å pour **4.8py**) et des distances plus longues sur les deux autres oxygènes (entre 2,362(1) Å et 2,392(1) Å sur **4.8thf** et entre 2,39(1) Å et 2,41(1) Å pour **4.8py**). Deux types de triflates sont présents, comme cela est déjà le cas sur **4.7** ; il s'agit cette fois d'un triflate terminal et de triflates pontants μ^2. Les distances Sm-OTf sur les anions $\mu^2 - TfO^-$ sont dans le même ordre que dans **4.7** (de 2,410(2) Å à 2,473(1) Å avec une moyenne de 2,452 Å pour **4.8thf** et de 2,41(1) Å à 2,50(2) Å avec une moyenne de 2,45 Å pour **4.8py**). Le nombre de molécules de solvants coordinés est identique entre **4.8thf** et **4.8py** avec deux molécules sur un centre de samarium et trois sur l'autre centre.



(a) ORTEP de **4.8thf**, les atomes d'hydrogène, de carbone (sauf C1) et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : SM1-SM2 4,580 ; SM1-SM1#2 10,102 ; SM2-SM2#2 4,522 ; SM1-O1 2,379(1) ; SM1-O3 2,392(1) ; SM2-O2#2 2,295(1) ; SM2-O3 2,362(1) ; O1-C1-O2 125,2(2) ; O1-C1-O3 115,8(2)



(b) ORTEP de **4.8py**, les atomes d'hydrogène, de carbone (sauf C1) et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : SM1-SM2 6,31 ; SM1-SM1#3 4,54 ; SM2-SM2#3 10.05 ; SM1-O1 2,41(1) ; SM1-O2 2,28(1) ; SM2-O1 2,40(1) ; SM2-O3 2,39(1), C5-O1 1,34(2) ; C5-O2#3 1,22(2) ; C5-O3 1,30(2) ; O1-C5-O2#3 120(2) ; O1-C5-O3 113(2)

Figure 4.14 – Structures des complexes **4.8thf** et **4.8py**

Propriétés dynamiques

Cette très forte similarité entre **4.8thf** et **4.8py** laisse penser que la structure globale de l'assemblage est conservée en solution et que seules des molécules de solvant coordinées sont échangées en solution. Pour vérifier cela, **4.8thf** a été recristallisé dans la pyridine en **4.8py** et les triflates ont été suivis par RMN

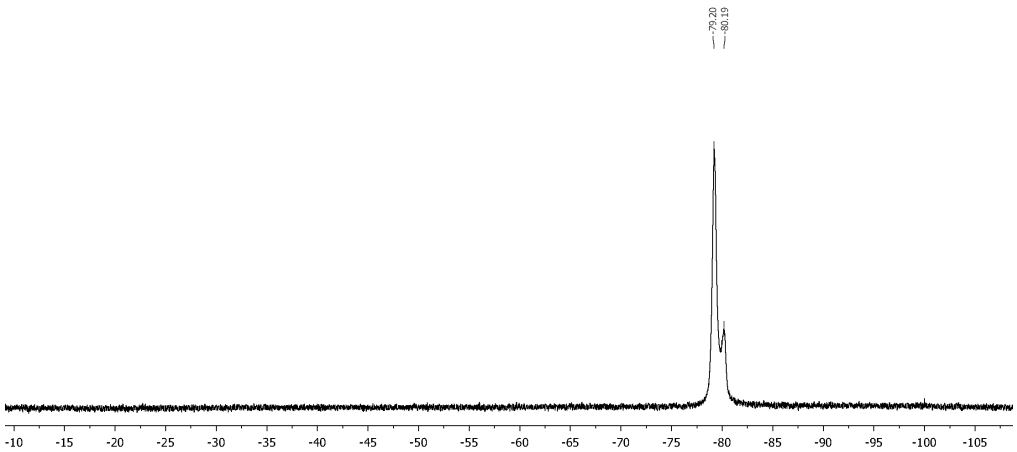


Figure 4.15 – RMN ^{19}F de **4.8thf** dans le THF

du ^{19}F. Deux signaux à -79,20 ppm et -80,19 ppm sont présents sur le spectre (Figure 4.15) ; ils peuvent être attribués aux deux types d'anions triflates, de coordination différente, de **4.8thf**. Ces valeurs de déplacements chimiques sont proches de celles observées pour $Sm(OTf)_3$ dans le THF (79,30 ppm et -80,10 ppm) et assez éloignées de celle de $Sm(OTf)_2(dme)_2$, $\delta = -70{,}33$ ppm, ce qui est en accord avec des centres de samarium (III).

Relargage du dioxyde de carbone

Des tentatives pour déterminer si la fixation de CO_2 sous forme de carbonate par **4.7** est réversible ont été réalisées : des cristaux de **4.8thf** ont ainsi été chauffés à 80 °C sous vide statique pendant 72 h pour tenter de forcer le relargage de CO_2. La poudre blanche obtenue a ensuite été extraite dans le THF. Malheureusement seuls des cristaux de $Sm(OTf)_3(thf)_x$ (le nombre de molécules de thf coordinées n'a pu être déterminé en raison de la mauvaise qualité des cristaux) ont pu être obtenus à partir de la solution incolore obtenue. Une grande proportion du solide obtenu lors de ces tentatives est extrêmement insoluble dans les solvants utilisés habituellement pour cette chimie, laissant penser qu'il s'agit soit de carbonate de samarium (III), soit d'oxyde de samarium (III). Des études sont en cours pour déterminer s'il est possible de mesurer le relargage du CO_2 par d'autres moyens.

4.2.2 Mécanismes de formation des assemblages

L'obtention des assemblages **4.8** à partir de la réaction de **4.7** avec CO_2 est cohérente avec ce qui est attendu pour des complexes oxo de samarium (III) où le ligand oxo est réputé être réactif.[27,28]

4.2.2.1 Modèle théorique

Comme cela a été présenté au Chapitre 1, les effets dynamiques sont importants dans la chimie du triflate de samarium (II). Ainsi il avait été possible d'isoler un assemblage tétramétallique (**1.4thf'**) de Sm^{II}. L'existence potentielle de telles espèces en solution permet de s'interroger sur le mécanisme à l'origine de la topologie de l'assemblage **4.7**. En effet, la formation de l'assemblage peut préexister à la réaction avec N_2O et/ou pourrait ainsi promouvoir un mécanisme concerté d'obtention de **4.7**.

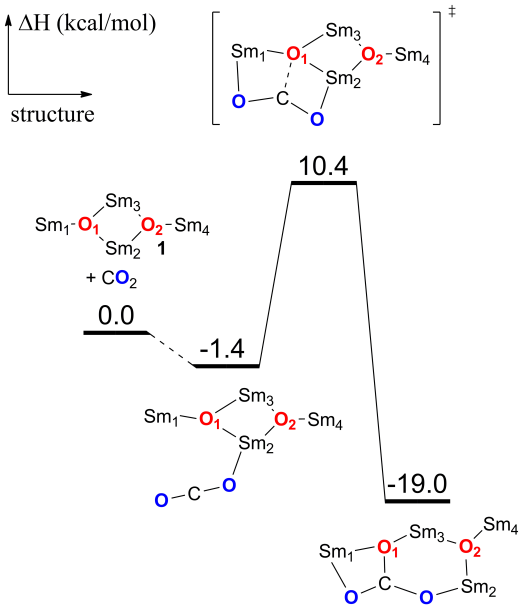


Figure 4.16 – Enthalpie modélisée par DFT pour la réaction de **4.7** avec CO_2

La réaction de **4.7** avec CO_2 a été modélisée par l'équipe de L. Maron montrant que l'énergie d'activation de l'addition du CO_2 sur l'oxo est de seulement 11,9 kcal.mol^{-1} alors que la réaction totale est exergonique de 19,0 kcal.mol^{-1} (Figure 4.16). De façon intéressante, l'état de transition montre la molécule de CO_2 fortement activée par deux centre de samarium ; l'angle O-C-O est ainsi de 157 ° et les distances $Sm_1 - O_1$ et $Sm_2 - O_2$ (respectivement 2,60 Å et 2,55 Å) montrent une double assistance nucléophile. Le motif oxo O_1 adopte une configuration pyramidale et se situe 0,58 Å au-dessus du plan constitué par les atomes de samarium. Ainsi la paire libre p de l'oxygène est renforcée et l'attaque en dehors du plan sur le CO_2 est favorisée.

4.2.2.2 Activation du dioxygène

Lors de la réaction d'un CO_2 de mauvaise qualité avec **1.4dme**, l'assemblage **4.8thf** avait été obtenu avec une décoloration complète du milieu réactionnel en

environ une heure. Nous nous sommes attachés à comprendre l'origine de cette réactivité qui n'est pas observée avec du CO_2 pur. **1.4dme** dissout dans le THF a ainsi été mis en présence d'une atmosphère de CO_2 pur avant que le tube RMN soit ouvert rapidement puis refermé. Après quelques minutes, la décoloration caractéristique observée lors de la formation de **4.8thf** a été observée. Après une nuit, le mélange réactionnel a été dégazé, filtré et après diffusion lente de pentane des cristaux de **4.8thf** ont pu être isolés indiquant que des traces d'air étaient capables de déclencher la formation d'un intermédiaire actif sur CO_2.

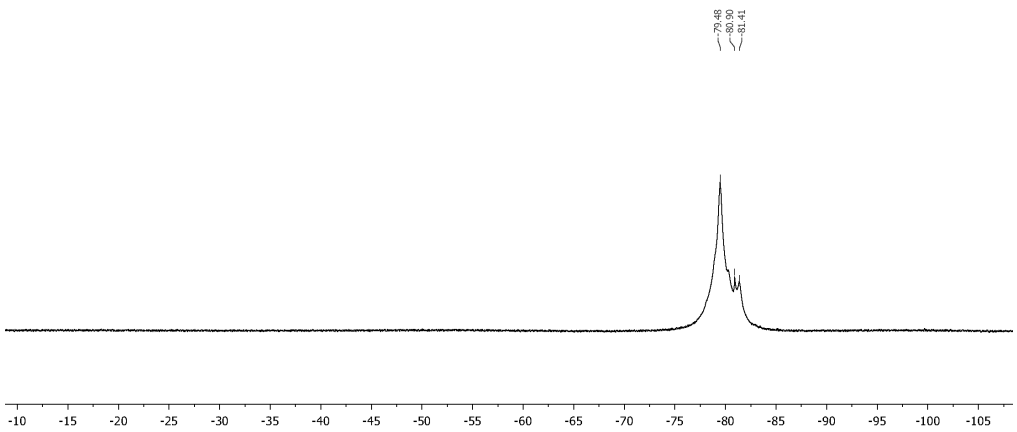


Figure 4.17 – RMN ^{19}F du brut de la réaction de **1.4dme** avec O_2 obtenu lorsque le milieu réactionnel est dégazé rapidement

Une première hypothèse consiste en la présence de traces d'eau dans le milieu réactionnel permettent la formation d'un intermédiaire hydroxo ou oxo actif sur CO_2. Ajouter un excès d'eau (1 équivalent et 3 équivalents par rapport au précurseur **1.4dme**) au milieu réactionnel avant de faire l'addition de l'atmosphère de CO_2 ne semble pas faciliter la formation de **4.8thf** en un temps comparable avec ce qui était observé avec le CO_2 pollué et seul $Sm(OTf)_2(thf)_{1,5}$ (**1.4thf**) est finalement recristallisé. Cette hypothèse qui semblait cohérente avec des exemples de complexes hydroxo de lanthanides (III) capables de fixer sélectivement CO_2 dans l'air[33] a donc dû être écartée.

La seconde hypothèse est que la présence de traces d'O_2 dans le milieu forme l'intermédiaire recherché. **1.4dme** dissous dans le THF a ainsi été mis en présence d'une atmosphère de O_2 séché sur KOH. Très rapidement une décoloration de la solution est observée mais la RMN du ^{19}F montre de nombreux signaux et, après une nuit, un solide insoluble a précipité. Les tentatives de recristallisation du surnageant n'ont permis d'obtenir que des cristaux de $Sm(OTf)_3(thf)_x$ de piètre

qualité, laissant penser qu'en présence d'un excès d'oxygène les intermédiaires se dégradaient en oxyde de samarium (III) et en triflate de samarium (III).

Par conséquent, la quantité d'O_2 présent dans le milieu a été diminuée en dégazant le milieu réactionnel rapidement après l'addition de l'atmosphère d'O_2. Le suivi par RMN du ^{19}F montre la présence d'une espèce majoritaire caractérisée par un signal à -79,81 ppm qui peut correspondre à **4.7** (Figure 4.17). Le dioxygène semble ainsi être activé à quatre électrons, fournis chacun par un des centres de samarium de l'assemblage, pour former une espèce bis-oxo. Les tentatives pour recristalliser **4.7** du brut de réaction ont systématiquement mené à la formation de poudres, sans doute en raison de la présence de mélanges complexes obtenus lors de l'addition d'excès d'O_2. En revanche, lors de la présence d'un excès de CO_2 dans le milieu, l'intermédiaire bis-oxo formé est piégée instantanément pour donner **4.8thf** évitant la dégradation progressive en oxydes.

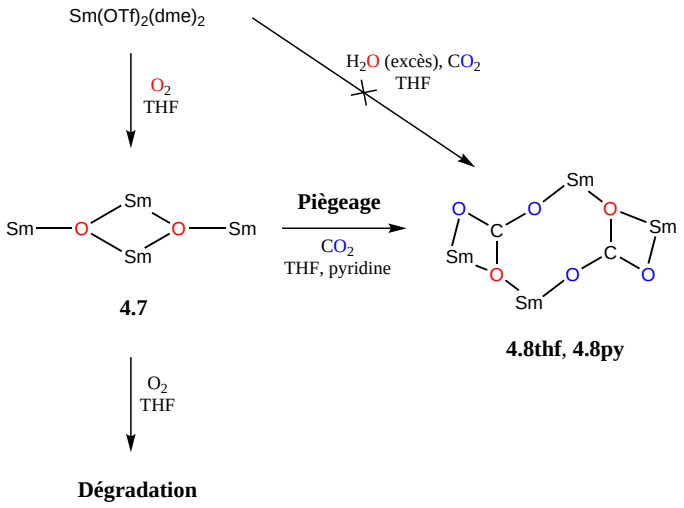


Figure 4.18 – Réactivité en activation du dioxygène de **1.4dme**

La réactivité de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ avec O_2 a également été modélisée (Figure 4.19) montrant que le dioxygène est d'abord activé par deux équivalents de triflate de samarium (II) pour donner un premier intermédiaire peroxo pontant peu encombré sur lequel peuvent intervenir deux nouveaux équivalents de triflate de samarium (II) fournissant ainsi les deux électrons supplémentaires nécessaires au clivage complet d'O_2^{2-} en deux oxo pontants et permettant ainsi la formation de **4.7**.

Le faible encombrement et les effets dynamiques montrent ici leur intérêt dans la mesure où ils favorisent la synergie entre plusieurs centre métalliques pour donner lieu à des chimies inusuelles avec les lanthanides. En effet, il n'existe pas d'autre exemple d'activation à quatre centres du dioxygène par des lanthanides dans la littérature dans la mesure où les stratégies habituelles fondées sur un fort encombrement stérique

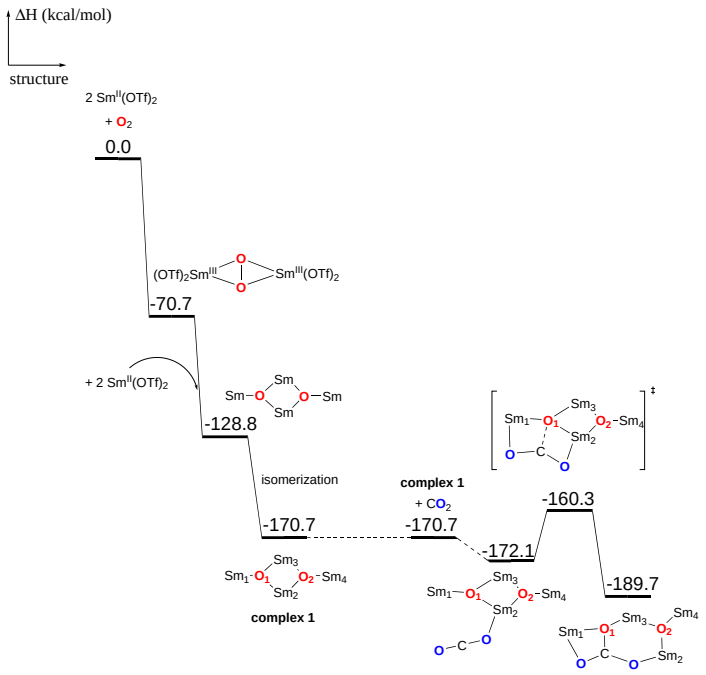


Figure 4.19 – Enthalpie modélisée par DFT pour la réaction de **4.7** avec O_2 puis CO_2

donnent lieu habituellement à la formation de complexes peroxo. La stratégie de réduction de l'encombrement ne s'est pas associée à une plus faible sélectivité mais a permis d'isoler de nouveaux assemblages multimétalliques de lanthanides trivalents. Dans le cadre de cette étude, seuls des clusters tétramétalliques ont pu être isolés mais en changeant le type de petites molécules utilisé en activation, il devrait être possible de préparer des assemblages de tailles différentes. Des études sont également en cours pour déterminer s'il est possible de changer la nucléarité des clusters obtenus en changeant la taille du lanthanide utilisé, par exemple en utilisant le triflate de thulium (II) au lieu du triflate de samarium (II).

Bestiaire du chapitre

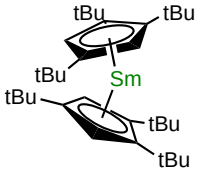
Les ions triflates ont été omis pour des raisons de clarté sur les assemblages **4.7**, **4.8thf** et **4.8py**.

$[Sm(OTf)_2(dme)_2]_n$

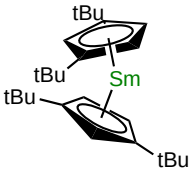
1.4dme

$[Sm_2(\mu\text{-}OTf)_2(\mu^3\text{-}OTf)(OTf)(thf)_6]_2$

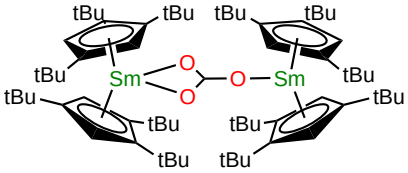
1.4thf'



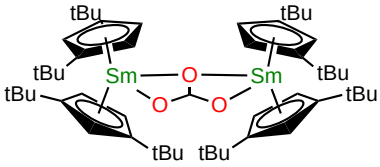
4.1



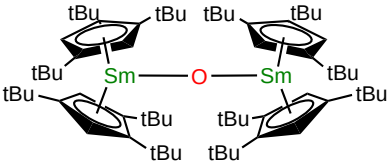
4.2



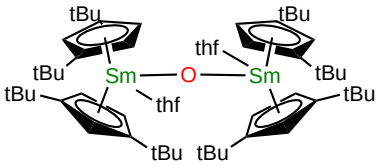
4.3



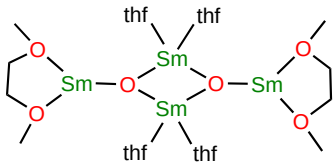
4.4



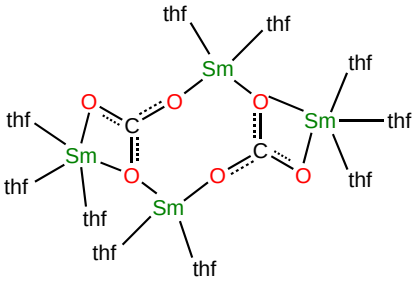
4.5



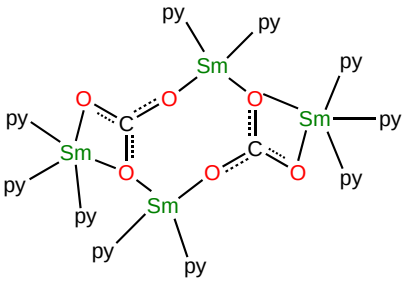
4.6



4.7



4.8thf



4.8py

Références

[1] M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2014**, *334*, 780-783.

[2] A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer, C. C. Cummins, *Nature* **2008**, *455*, 341-349.

[3] M. Falcone, L. Chatelain, R. Scopelliti, I. Živković, M. Mazzanti, *Nature* **2017**, *547*, 332-335.

[4] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861-863.

[5] D. J. Knobloch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 30-35.

[6] W. J. Evans, *J. Alloys Comp.* **2009**, *488*, 493-510.

[7] G. Nocton, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3578-81.

[8] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 770-776.

[9] N. W. Davies, A. S. P. Frey, M. G. Gardiner, J. Wang, *Chem. Commun.* **2006**, 4853-4855.

[10] J. Andrez, J. Pécaut, P.-A. Bayle, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10448-10452.

[11] V. Mougel, C. Camp, J. PÃ©caut, C. CopÃ©ret, L. Maron, C. E. Kefalidis, M. Mazzanti, *Angewandte Chemie*, *124*, 12446-12450.

[12] O. Cooper, C. Camp, J. PÃ©caut, C. E. Kefalidis, L. Maron, S. Gambarelli, M. Mazzanti, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6716-6723.

[13] A. Formanuik, F. Ortu, C. J. Inman, A. Kerridge, L. Castro, L. Maron, D. P. Mills, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17976-17979.

[14] N. Tsoureas, L. Castro, A. F. R. Kilpatrick, F. G. N. Cloke, L. Maron, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3777-3788.

[15] C. J. Inman, A. S. Frey, A. F. Kilpatrick, F. G. N. Cloke, S. M. Roe, *Organometallics* **2017**, *36*, 4539-4545.

[16] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242-11243.

[17] I. Castro-rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757 LP -1759.

[18] W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 405-409.

[19] L. Castro, S. Labouille, D. R. Kindra, J. W. Ziller, F. Nief, W. J. Evans, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7886-7895.

[20] S. Labouille, thèse de doct., École polytechnique, **2012**.

[21] G. Nocton, L. Ricard, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4380-4387.

[22] M. Dusek, G. Chapuis, M. Meyer, V. Petricek, *Act. Cryst. Sect. B* **2003**, *59*, 337-352.

[23] W. D. Luke, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3241-3243.

[24] G. Nocton, thèse de doct., Université de Grenoble, **2010**.

[25] G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7574-7578.

[26] N. S. Hosmane, Y. Wang, A. R. Oki, H. Zhang, J. A. Maguire, *Organometallics* **1996**, *15*, 626-638.

[27] C. Schoo, S. V. Klementyeva, M. T. Gamer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6654-6657.

[28] E. Louyriac, P. W. Roesky, L. Maron, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7660-7663.

[29] A. S. R. Chesman, D. R. Turner, B. Moubaraki, K. S. Murray, G. B. Deacon, S. R. Batten, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10903.

[30] I. A. Gass, B. Moubaraki, S. K. Langley, S. R. Batten, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2089.

[31] L.-L. Li, R. Pan, J.-W. Zhao, B.-F. Yang, G.-Y. Yang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11958-11967.

[32] S. Xue, L. Zhao, Y.-N. Guo, P. Zhang, J. Tang, *Chem.Commun.* **2012**, *48*, 8946.

[33] L. Natrajan, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Dalton Trans.* **2006**, *1*, 1002-1005.

Il y a plusieurs manifestations de l'architecture. Toute architecture est une construction, mais toute construction n'est pas de l'architecture. Pour qu'une construction, une construction mentale, matérielle, visuelle ou acoustique soit une architecture, il faut qu'elle remplisse certaines conditions.

Juan Gris, Les Possibilités de la peinture

5 Assemblages sulfurés de lanthanides trivalents

Les sulfures de lanthanides divalents sont connus pour présenter des propriétés électroniques particulières : ainsi la plupart des Ln_xE_y se comportent comme des semi-conducteurs ou présentent des propriétés de luminescence recherchées.[1-3] L'accès à ces matériaux nécessite souvent une préparation à haute température et le contrôle de la nucléarité et de la cristallinité est complexe.

Passer par la chimie moléculaire est une solution pour accéder à de tels matériaux. Ainsi l'intérêt pour la réduction du soufre élémentaire s'est accru récemment.[4,5]

5.1 Activation du soufre élémentaire

Relativement peu d'exemples d'activation du soufre élémentaire par les éléments f existent dans la littérature. Il sont toujours fondés sur un complexe à bas degré d'oxydation ou possédant un ligand réducteur qui transfère un ou plusieurs électrons sur le cycle S_8 provoquant sa rupture en fragments de différentes tailles : le soufre S_8 est ainsi réduit en S_8^{2-} qui peut ensuite être réduit en S_8^{4-} qui se dégrade en S_4^{2-} qui peut être lui-même à nouveau réduit pour donner de nouveaux fragments de plus petite taille.

5.1.1 Assemblages polysulfures de lanthanide

Les fragments obtenus, dont la taille varie entre un nombre de soufres n(S) = 1 jusqu'à de gros fragments où n(S) = 5, peuvent ensuite ponter entre plusieurs métaux.

Pour les actinides, les sulfures ont été recherchés avec plus d'attention permettant d'accéder à un petit nombre d'exemples de sulfures terminaux d'uranium,[6-8] la difficulté résidant principalement dans la tendance des chalcogènes à former des systèmes pontants. Pour les lanthanides, les polysulfures pontants sont les principaux produits de l'activation du soufre reportés dans la littérature.

5.1.1.1 Assemblages polysulfures à plus de deux soufres

Le premier exemple de complexe polysulfure de lanthanide obtenu par activation de S_8 est le complexe $\{Cp_2^\star Sm\}_2(S_3)(thf)$ préparé par réaction de $Cp_2^\star Sm(thf)2$ sur 3/2 équivalents de soufre.[9] Cette chimie est restée relativement peu étudiée avant que d'autres exemples où n(S) > 2 ne soient rapportés en 2016 par les groupes de J. Takats et F. Edelmann : il s'agit d'un complexe $Sm(Tp^{iPr_2})(\varkappa-3{,}5-iPr_2Hpz)(S_5)$ et d'un complexe $[Yb(Tp^{iPr_2})(\varkappa-3{,}5-iPr_2Hpz)(\varkappa^2-3{,}5-iPr_2pz)(\mu-S_4)]_2$ (Tp^{iPr_2} = hydro-tris(3,5-diisopropylpyrazolyl)borate, $3{,}5-iPr_2pz$ = 3,5-diiso-propylpyrazolate et $3{,}5-iPr_2Hpz$ = 3,5-diisopropyl-pyrazole) obtenus par la réaction des complexes $Ln(Tp^{iPr_2})_2$ avec un excès de soufre élémentaire. La réaction manque cependant de sélectivité, sans doute en raison de la recombinaison des ligands, et seuls quelques cristaux des produits ont pu être isolés.[10]

Le complexe benzyl d'yttrium (III) $Tp^{Me_2}Y(CH_2Ph)_2(thf)$ peut lui-aussi réagir sur un équivalent de S_8 permettant ensuite d'accéder au complexe $Tp^{Me_2}Y(S_5)(thf)$ avec de bons rendements (93 %) après élimination de $(PhCH_2)S$ et $(PhCH_2S)_2$ (Tp^{Me_2} = tri(3,5 dimethylpyrazolyl)borate). Le mécanisme procède vraisemblablement par des intermédiaires thiolates, sulfures et disulfures qui ont pu être isolés.[11] De la même façon, des complexes nitrures de dysprosium (III) peuvent activer le soufre dans le THF pour former le complexe $[DyI_2(S_5)(thf)_2]^-$.[12]

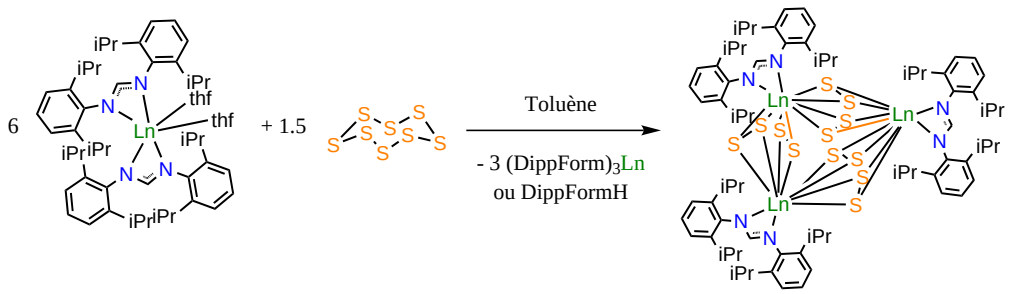


Figure 5.1 – Préparation de l'assemblage $\{(DippForm)LnS_4\}_3$ (Ln = Yb ou Sm) par activation du soufre élémentaire

Les faibles sélectivités observées avec les complexes trispyrazolylborates de lanthanide divalents ont été attribuées aux recombinaisons de ligands.[10] Avec des

ligands plus encombrés, ces-dernières sont plus difficiles ; la sélectivité devrait être ainsi améliorée. Cela s'illustre avec le système $Ln(DippForm)_2(thf)_2$ (DippForm = N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)formamidinate, Ln = Yb et Sm) qui permet, lors de la réaction avec un excès de soufre élémentaire dans le toluène, la formation du cluster $\{(DippForm)LnS_4\}_3$ (Figure 5.1). Le mécanisme proposé passe par la réduction du soufre en S_4^{2-} puis par une recombinaison des ligands sur le contre-cation produit $\{(DippForm)_2Ln(thf)\}^+$ pour former $\{(DippForm)Ln(thf)_n\}^{2+}$ mais assez peu de données semblent disponibles pour valider ce schéma de réaction.[5]

5.1.1.2 Assemblages disulfure

Les anions disulfures sont les anions les plus souvent décrits dans la littérature comme produits de l'activation du soufre élémentaire S_8 par les lanthanides. Les exemples impliquent souvent des complexes trivalents actifs sur les chalcogènes par élimination de molécules organiques de type R-EE-R ou R-E-R (E = S ou Se) ou par insertion du chalcogène dans une liaison carbone-métal ou azote-métal.[11-17] Ainsi, la réaction d'un complexe nitrure de dysprosium (III) avec le soufre élémentaire a permis d'isoler un complexe $[(iPrNH_2)_4Dy(\mu{-}\eta^2{:}\eta^2-S_2)]_2^{2+}$.[12]

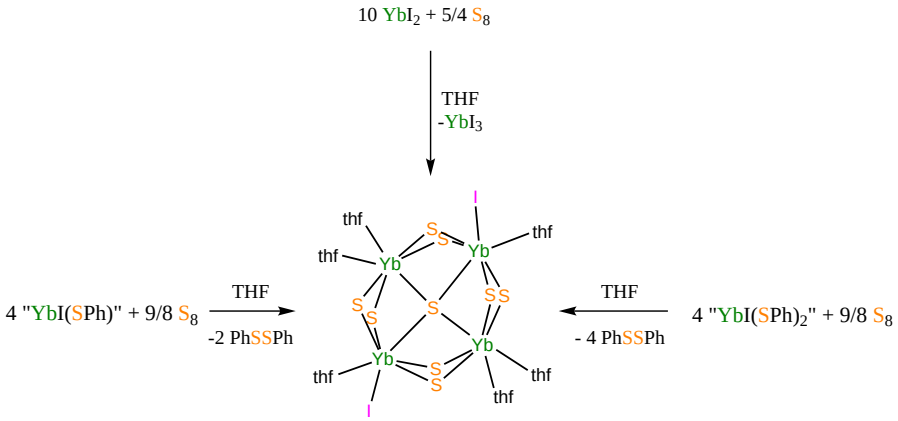


Figure 5.2 – Préparation de l'assemblage $(thf)_6Yb_4I_2(\mu{-}\eta^2{:}\eta^2-S_2)_4(\mu^4-S)$

Les exemples impliquant des lanthanides à bas degré d'oxydation sont cependant moins nombreux avec principalement des clusters présentant des valences mixtes en soufre (ponts sulfures et disulfures). Les premiers exemples ont été les clusters chalcogènes-lanthanides développés par le groupe de J. Brennan : sur le lanthanide métallique est additionné un composé de type PhEEPh, l'intermédiaire "$Ln(EPh)_2$" ainsi obtenu, et qui n'a jamais été isolé, réagit lui-même sur le chalcogène élémentaire pour donner des assemblages de lanthanides trivalents riches en chalcogènes (soufre, sélénium et tellure) présentant des propriétés optiques intéressantes.[16,18-23] De

la même façon, à partir des iodures de lanthanide (II) différents exemples ont été développés : l'activation directe du soufre par YbI_2 permet ainsi d'obtenir le complexe $(thf)_6Yb_4I_2(\mu-\eta^2{:}\eta^2-S_2)_4(\mu^4-S)$ (Figure 5.2).[19]

Activation du soufre par le $Sm(OTf)_2$

Pour préparer des assemblages disulfures, le rapport S/Sm doit être égal à un pour obtenir l'oxydation de tout le samarium au degré +III et la réduction du soufre au degré d'oxydation -I. Lorsqu'une solution noire de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.4dme**) dans la pyridine est additionnée sur le soufre élémentaire solide (S/Sm = 1), une coloration jaune d'or apparaît progressivement avec la dissolution des cristaux de soufre. La diffusion de toluène dans la solution obtenue permet d'isoler un nouvel assemblage $[Sm(OTf)(\mu-\eta^2{:}\eta^2-S_2)(py)_3]_2$ (**5.1**) sous forme de plaques jaunes avec un rendement de 87%.

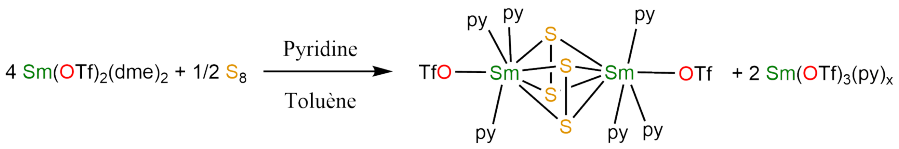


Figure 5.3 – Synthèse du complexe **5.1**

De façon intéressante, la stœchiométrie de l'assemblage ne correspond pas à celle du mélange réactionnel. La très faible solubilité de **5.1** dans les solvants usuels (pyridine, THF, toluène) a limité l'étude par RMN au brut de réaction où seul un signal large en RMN ^{19}F est présent à -80,57 ppm indiquant un échange des triflates en solution. Pour former les ponts disulfures à partir du soufre élémentaire, il est nécessaire de transférer un électron par équivalent de soufre. Lors de la formation de **5.1**, il doit donc se former deux équivalents de Sm^{III} supplémentaires. La redistribution des anions triflates laisse penser que du triflate de samarium (III) a pu se former au cours de la réaction (Figure 5.3) mais n'a pas pu être cristallisé en raison d'une plus grande solubilité que **5.1**.

Analyse structurale

Le complexe **5.1** cristallise dans le groupe d'espace P-1. Il présente un centre de symétrie, de telle sorte que la moitié du cœur $[Sm(\mu{-}\eta^2{:}\eta^2{-}S_2]_2$ est l'image de l'autre par ce centre d'inversion (Figure 5.4). Le mode de coordination des disulfures est semblable à celui observé dans les complexes de lanthanide présentant de tels ponts et la distance S-S de 2,092(1) Å similaire aux distances rapportées dans la

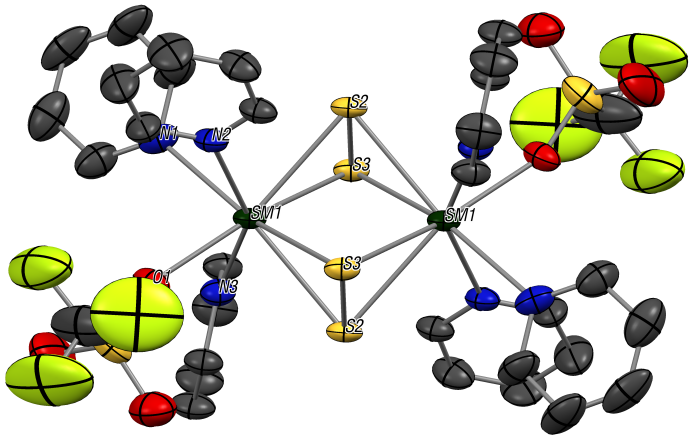


Figure 5.4 – ORTEP du complexe **5.1**, les atomes d'hydrogène sont omis pour des questions de clarté. Distances (Å) et angles (°) choisis : Sm(1)-O(1) 2,364(3) ; Sm(1)-S(3) 2,802(1) ; Sm(1)-S(2) 2,809(1) ; Sm(1)-S(3)#2 2,819(1) ; Sm(1)-S(2)#2 2,822(1) ; Sm(1)-Sm(1)#2 3,6786(4) ; S(2)-S(3) 2,092(1) ; S(2)-Sm(1)#2 2,822(1) ; S(3)-Sm(1)#2 2,819(1) ; S(3)-S(2)-Sm(1) 67,92(4) ; S(2)-S(3)-Sm(1) 68,29(4)

littérature (de 2,014(5) à 2,23(1) Å). Par ailleurs, la structure globale de l'assemblage est très similaire à celle de l'un des seuls complexes disulfures de lanthanide ne présentant pas de ligands organiques encombrés ($((iPrNH_2)_4Dy(\mu\text{–}\eta^2\text{:}\eta^2\text{–}S_2)]^{2+})$[12] et s'approche de structures obtenues par l'activation du soufre élémentaire par des complexes d'uranium (III) utilisant des ligands podants.[24] Les distances Sm-S de **5.1** varient entre 2,802(1) Å et 2,822(1) Å avec une moyenne de 2,813 Å. La légère dissymétrie de la coordination du Sm sur l'anion S_2^{2-} s'observe avec une légère différence entre les angles S-S-Sm (67,92(4) ° et 68,29(4) °). L'absence de cluster disulfure de samarium dans la littérature limite cependant les comparaisons possibles sur les distances Sm-S mais, pour le néodyme, la distance Ln-S moyenne est de 2,801 Å, similaire à celle observée sur **5.1**, alors que pour le cluster de dysprosium évoqué plus haut cette distance est légèrement plus courte (2,786 Å) en accord avec la contraction lanthanidique.

Les triflates ne sont pas pontants et la distance Sm-OTf (2,364(3) Å) est plus courte que sur l'adduit pyridine du triflate de samarium (II) (**1.4py** a une distance moyenne Sm-OTf de 2,64 Å, Chapitre 1) mais, comme attendu, plus longue que pour les triflates pontants des assemblages **4.7** et **4.8** décrits au Chapitre 4.

5.1.2 Vers les sulfures de samarium

Les sulfures de lanthanides sont moins rares que les polysulfures de lanthanides mais le nombre de références dans la CCDC reste réduit et seuls quelques exemples d'assemblages de sulfures de lanthanides ont été reportés, principalement par le groupe de J. Brennan. Si certains d'entre eux présentent des valences mixtes en chalcogène, comme $(thf)_{14}Ln_{10}S_6(Se_2)_6I_6$ (Ln = Dy, Ho),[18] trois autres types d'assemblages de lanthanides ont été préparés et ne présentent que des sulfures S^{2-}. $Ln_8S_6(SPh)_{12}(thf)_8$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd) est ainsi obtenu par réaction de $Ln(SPh)_3$ sur le soufre élémentaire qui est réduit par les ligands thiolates (le sous-produit de réaction est PhSSPh) ou par échange avec les sélénures d'un cluster $Ln_8Se_6(SPh)_{12}(thf)_8$.[25,26]
Avec le samarium, un assemblage cationique $[Sm_7S_7(SePh)_6(dme)_7]^+$ a également été observé lors de la réaction de $Sm(SePh)_3$ sur le soufre élémentaire avec participation du mercure utilisé pour la préparation de $Sm(SePh)_3$.[27]
Pour l'ytterbium et l'erbium, des assemblages de type double-cubane sont observés : $(py)_{10}Yb_6S_6(SPh)_6$ est obtenu par la réaction sur le soufre de $Yb(SPh)_3$, lui-même préparé par réduction de PhSSPh par un amalgame Yb/Hg.[28] $(thf)_{10}Er_6S_6I_6$, dont le cœur est très similaire à celui du cluster précédent, est obtenu par réaction sur le soufre d'un précurseur $ErI(SePh)_2$ préparé *in situ* par réduction d'un mélange de PhSeSePh et de diiode par un amalgame Er/Hg.[22]

Ces exemples montrent bien la variabilité des produits obtenus selon la stœchiométrie utilisée et le type de réducteur utilisé, ici toujours les ligands PhE^- (où E = S ou Se) ou les ponts Se^{2-}. Avec le précurseur divalent, $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.4dme**), il devrait ainsi être également possible d'obtenir des assemblages sulfures de samarium. Ainsi, lors de la réactivité dans le THF de **1.4dme** avec le soufre élémentaire S_8, très rapidement la couleur change du rouge violacé vers le vert émeraude, avant que le mélange n'évolue vers le jaune pâle. Le contrôle de la stœchiométrie est important dans la mesure où, lorsque plus d'un huitième d'équivalent de S_8 est utilisé, du soufre élémentaire recristallise du mélange réactionnel sous forme de blocs jaunes.

5.1.2.1 Assemblage à valence mixte en soufre

Le rapport S/Sm a par conséquent d'abord été fixé à 1, la réaction devrait ainsi plutôt favoriser la formation d'assemblages présentant des ponts disulfure S_2^{2-}. La diffusion lente de pentane dans le brut de réaction filtré a permis de cristalliser les plaques jaune pâle d'un assemblage $[Sm_4(\mu_4-S)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-S_2)(\mu_3-OTf)_2(\mu-OTf)_6(thf)_5]_2$ (**5.2**).

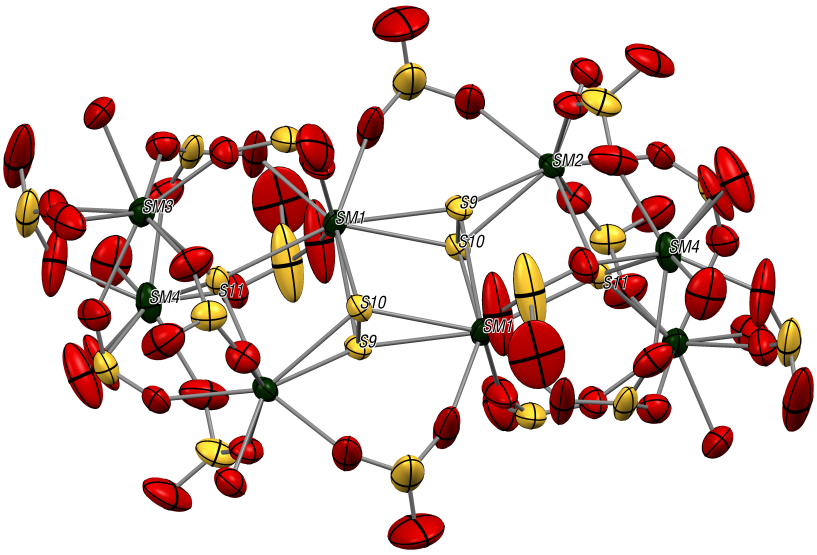
En raison de l'absence d'épaisseur des cristaux obtenus, la complétion des données est médiocre (96,7 %) mais la résolution de la structure dans le groupe d'espace $P21/n$ permet d'accéder à la nature de l'assemblage cristallisé. Son cœur peut être décrit comme un dimère $[Sm_4(\mu_4 - S)(\mu_3 - \eta^2{:}\eta^2{:}\eta^2 - S_2)]_2$ où les ions disulfures pontent entre les deux moitiés de l'assemblage qui sont images l'une de l'autre par un centre d'inversion. Les sulfures ont une géométrie tétraédrique déformée et les distances Sm-S sur le sulfure sont comprises entre 2,846(3) Å et 2,974(3) Å pour une distance moyenne de 2,904 Å. Cette distance est plus longue que celle observée pour l'assemblage $Sm_8S_6(SPh)_{12}(thf)_8$ (2,82 Å) où les sulfures sont pontants μ_4 dans une géométrie pyramide à base carrée. La distance S-S du pont disulfure est identique à celle observée pour **5.1** (2,093(4) Å pour **5.2** et 2,092(1) Å pour **5.1**) et sur ces mêmes ponts disulfures, les distances Sm-S varient entre 2,793(3) Å et 2,980(3) Å avec une distance moyenne de 2,869 Å légèrement plus longue que celle observée sur **5.1** (2,813 Å). Les distances Sm-O sur les triflates pontants μ_2 varient entre 2,33(1) Å et 2,43(1) Å, pour une distance moyenne de 2,38 Å, alors que les distances sur les triflates pontants μ_3 sont plus longues (entre 2,42(1) Å et 2,53(1) Å, pour une moyenne de 2,47 Å). Ces distances sont du même ordre que celles observées sur les assemblages du Chapitre 4 et sont en accord avec des samarium oxydés au degré +III.

La stœchiométrie de l'assemblage ne correspond pas à celle de la réaction posant la question de la nature des sous-produits de la réaction. Par conséquent, la réaction a été renouvelée avec un ratio S/Sm = 3/4. A nouveau, après filtration, **5.2** a été cristallisé par diffusion de toluène. Le relativement bon rendement de la réaction (57 %) laisse entendre qu'il s'agit vraisemblablement du produit majoritaire de cette réaction.

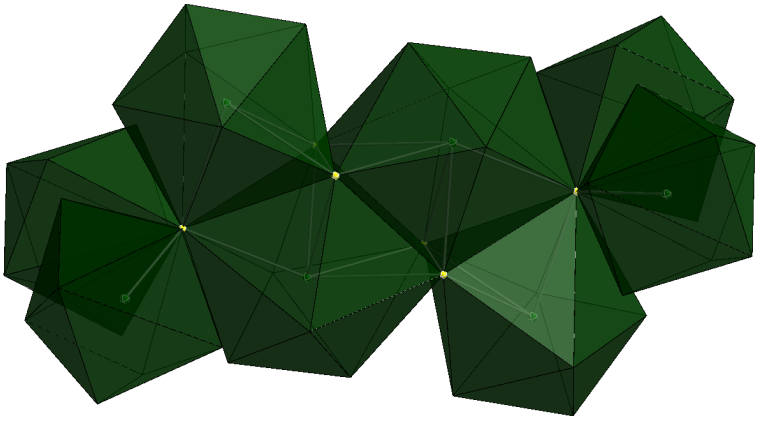
5.1.2.2 Vers des assemblages de grande taille

En travaillant dans la pyridine, il a été possible de préparer sélectivement un assemblage présentant des ponts disulfures, l'assemblage **5.1**. Dans le THF, $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (**1.4dme**) peut réduire le soufre élémentaire au sulfure (S^{-II}). D'autre part, la coloration transitoire verte du mélange réactionnel nous invite à envisager que certains intermédiaires puissent être isolés en modulant le rapport S/Sm.

En réduisant progressivement ce rapport à S/Sm = 1/2, après réaction de **1.4dme** avec S_8 dans le THF, une suspension jaune est obtenue. Après filtration, une cristallisation à froid du filtrat a permis d'isoler l'assemblage $[Sm_{10}(\mu_4 - S)_5(\mu^3 - S)_2(\mu_3 - OTf)_x(\mu - OTf)_{16-x}(thf)_{10}]$ (**5.3**) (où x = 8 ou 9) avec des rendements corrects (54 %). Dans la maille cristallographique, sont présents deux assemblages



(a) ORTEP de **5.2**, les atomes d'hydrogène, de carbone et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Sm(1)-S(9) 2,825(3) ; Sm(1)-S(10) 2,841(3) ; Sm(1)-S(9)#3 2,948(3) ; Sm(1)-S(11) 2,974(3) ; Sm(1)-S(10)#3 2,980(3) ; Sm(2)-S(10) 2,793(3) ; Sm(2)-S(9) 2,829(3) ; Sm(2)-S(11) 2,934(3) ; Sm(3)-S(11) 2,846(3) ; Sm(4)-S(11) 2,862(3) ; S(9)-S(10) 2,093(4)

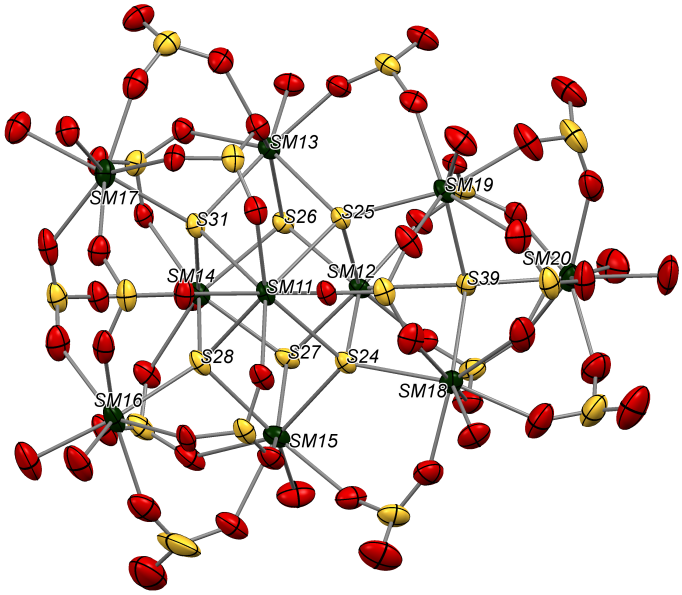


(b) Représentation polyèdre de **5.2**, tous les atomes sont masqués sauf le cœur $[Sm_4(\mu_4-S)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-S_2)]_2$

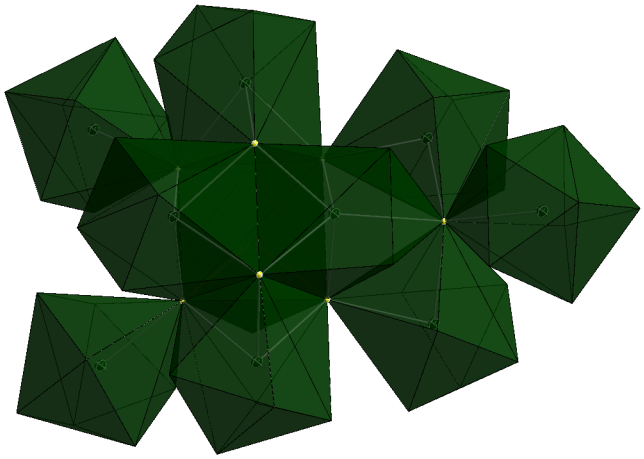
Figure 5.5 – Structure de l'assemblage **5.2**

légèrement différents : l'un des triflates est inversé et change par conséquent de mode de coordination (μ^3 sur l'un des assemblages μ sur l'autre).

La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P21/n$ (Figure 5.6). Les désordres sur la périphérie de l'assemblage (carbones des thf et fluors des triflates) n'ont pas pu être résolus complètement donnant lieu à des ellipsoïdes thermiques allongées. Pour les deux assemblages, le cœur est très similaire de



(a) ORTEP de l'un des assemblages de la maille de **5.3**, les atomes d'hydrogène, de carbone et de fluor sont omis pour des questions de clarté. Distances (Å) choisies : Sm(11)-S(28) 2,842(3) ; Sm(11)-S(25) 2,862(3) ; Sm(11)-S(31) 2,886(3) ; Sm(11)-S(24) 2,892(3) ; Sm(12)-S(26) 2,747(3) ; Sm(12)-S(27) 2,751(3) ; Sm(12)-S(24) 2,786(3) ; Sm(12)-S(25) 2,789(3) ; Sm(12)-S(39) 3,102(3) ; Sm(13)-S(26) 2,681(3) ; Sm(13)-S(31) 2,803(3) ; Sm(13)-S(25) 2,825(3) ; Sm(14)-S(27) 2,762(3) ; Sm(14)-S(26) 2,779(3) ; Sm(14)-S(31) 2,895(3) ; Sm(14)-S(28) 2,920(3) ; Sm(15)-S(27) 2,689(3) ; Sm(15)-S(28) 2,817(3) ; Sm(15)-S(24) 2,846(3) ; Sm(16)-S(28) 2,747(3) ; Sm(17)-S(31) 2,763(3) ; Sm(18)-S(39) 2,758(3) ; Sm(18)-S(24) 2,790(3) ; Sm(19)-S(39) 2,781(3) ; Sm(19)-S(25) 2,818(3) ; Sm(20)-S(39) 2,787(3)



(b) Représentation polyèdre de **5.3**, tous les atomes sont masqués sauf le cœur $[Sm_{10}(\mu_4 - S)_5(\mu_3 - S)_2]$

Figure 5.6 – Structure de l'assemblage **5.3**

type $[Sm_{10}(\mu_4 - S)_5(\mu_3 - S)_2]$; il s'agit, à notre connaissance, du plus gros cluster de sulfure de lanthanide jamais décrit.

Table 5.1 – Degrés d'oxydation (d.o.) des différents éléments du cœur des deux assemblages présents dans la maille de **5.3** obtenus par analyse de somme de liaisons de valence

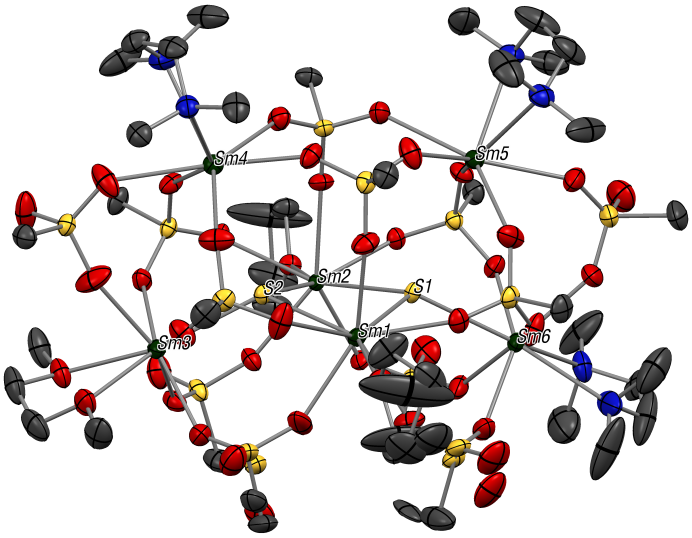
Cluster 1				**Cluster 2**			
Atome	d.o.	Atome	d.o.	Atome	d.o.	Atome	d.o.
Sm1	3,108	S1	- 1,879	Sm11	3,057	S24	- 1,896
Sm2	3,195	S2	- 1,973	Sm12	3,168	S25	- 1,915
Sm3	3,244	S3	- 1,84	Sm13	3,19	S26	- 1,828
Sm4	3,169	S4	- 1,879	Sm14	3,103	S27	- 1,832
Sm5	3,117	S5	- 1,882	Sm15	3,112	S28	- 1,895
Sm6	3,137	S8	- 1,912	Sm16	3,124	S31	- 1,861
Sm7	3,117	S16	- 1,805	Sm17	3,093	S39	- 1,859
Sm8	3,238			Sm18	3,172		
Sm9	3,248			Sm19	3,257		
Sm10	3,273			Sm20	3,247		

Les distances Sm-S varient entre 3,102(3) Å et 2,758(3) Å avec une moyenne de 2.81 Å pour les sulfures μ_4 et entre 2,681(3) Å et 2,779(3) Å avec une moyenne de 2,74 Å pour les sulfures μ_3. Une étude détaillée des distances au sein du cluster par la méthode de l'analyse de somme de liaisons de valence (*valence bond sum analysis*)[29,30] a été menée (Table 5.1). Elle reflète ce qui était attendu à la vue de la stœchiométrie de l'assemblage : tous les ions samarium sont au degré d'oxydation +III et tous les soufres sont au degré d'oxydation -II.

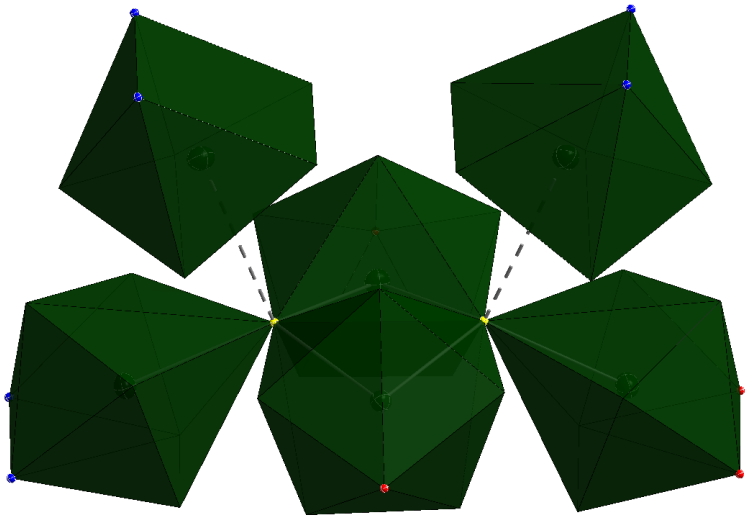
L'analyse par RMN du ^{19}F du cluster **5.3** dans le THF-d_8 montre à nouveau un échange des ions triflates avec seulement un signal à -79,50 ppm. Cet échange était prévisible dans la mesure où dans la maille deux molécules présentaient un triflate dans des modes de coordination différents. Les expériences RMN DOSY du ^{19}F, par conséquent, ne peuvent être efficaces pour caractériser les espèces en solution. De même, l'absence d'autres protons que ceux des molécules de solvants coordinés empêche d'utiliser ces protons pour des expériences RMN DOSY du proton, dans la mesure où ces molécules échangent en présence de solvants coordinants (et **5.3** n'est pas soluble dans les solvants non-coordinant, comme le toluène).

5.1.3 Assemblages de valence mixte en samarium

L'origine de la coloration verte, observée en cours de réaction, ne semblant pas à rechercher du côté du degré d'oxydation -II du soufre, le rapport S/Sm a



(a) ORTEP de **5.4**, les atomes d'hydrogène et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Sm(1)-S(2) 2,8023(8) ; Sm(1)-S(1) 2,826(1) ; Sm(2)-S(1) 2,8009(8) ; Sm(2)-S(2) 2,8211(8) ; Sm(3)-S(2) 2,8124(8) ; Sm(6)-S(1) 2,8646(8)



(b) Représentation polyèdre de **5.4**, tous les atomes sont masqués sauf le cœur $[Sm_6(\mu_3 - S)_2]$ et les atomes coordinants potentiellement échangeables

Figure 5.7 – Structure de l'assemblage **5.4**

ensuite été à nouveau réduit à S/Sm = 1/3 pour essayer d'obtenir des assemblages présentant désormais une valence mixte du samarium. Ici, selon les conditions de réaction, c'est à dire principalement de l'agitation, des résultats différents ont été obtenus : sous agitation, la solution se décolore rapidement et un solide blanc cassé précipite. Ce solide n'a pas pu être caractérisé en raison de son insolubilité. Sans

agitation, la couleur du mélange réactionnel évolue lentement de rouge violacé à vert émeraude. Les tentatives de cristallisation à la fois à basse température ou par diffusion de pentane à partir de cette solution verte n'ont mené qu'à la cristallisation de blocs jaunes de **5.3**. Réduire le rapport S/Sm à 1/4 n'a pas permis d'améliorer la cristallisation du composé à l'origine de la couleur verte. En effet, lorsque S/Sm = 1/4, de petits blocs violets de **1.4thf** cristallisent conjointement à des blocs de **5.3** semblant indiquer que l'espèce à l'origine de la coloration verte serait de type $[Sm_{3n}S_n]$ et possèderait donc une valence mixte.

L'ajout d'une solution de TMEDA dans le toluène au milieu réactionnel a permis la formation d'un cristal vert émeraude d'un complexe $Sm_6(\mu_3-S)_2(\mu_3-OTf)_6(\mu-OTf)_6(TMEDA)_3(dme)(thf)_2$ (**5.4**). L'analyse de ce cristal par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de l'assemblage. Les distances Sm-S varient entre 2,8009(8) Å et 2,8646(8) Å avec une moyenne de 2,821 Å. La nature μ_3 ou μ_4 des ponts sulfures est difficile à déterminer dans la mesure où une géométrie pseudo-tétrahédrique est adoptée autour du sulfure mais la quatrième distance Sm-S est beaucoup plus longue que les trois autres (3,505(3) Å et 3,514(3) Å).

Table 5.2 – Degrés d'oxydation (d.o.) des différents éléments du cœur des deux assemblages présents dans la maille de **5.4** obtenus par analyse de somme de liaisons de valence

Atome	d.o.	Atome	d.o.
Sm1	2,873	Sm5	1,819
Sm2	3,142	Sm6	3,23
Sm3	3,223	S1	1,408
Sm4	1,787	S2	1,483

Le nombre de ligands triflates dans l'assemblage indiquant une valence mixte en samarium, l'assemblage **5.4** a été étudié par la méthode de l'analyse de somme de liaisons de valence (Table 5.2).[29,30] Il apparaît ainsi que les charges sont plutôt localisés sur deux ions samarium qui seraient au degré d'oxydation +II (Sm4 et Sm5 sur la Figure 5.7) alors que les autres samarium sont trivalents. Il s'agirait donc d'un composé de type I dans la classification de Robin-Day.[31]

Malheureusement si l'obtention de la solution-mère vert émeraude est relativement simple, il s'est malheureusement avéré impossible de reproduire la cristallisation de l'assemblage **5.4** en raison d'une solubilité surprenante des mélanges de valence mixte. Des travaux sont en cours pour essayer d'isoler à nouveau ce type de composés.

5.2 Chimie supramoléculaire des assemblages Sm/S

L'objectif de construire des matériaux de manière séquentielle semble ainsi accessible : la réactivité de $Sm(OTf)_2(dme)_2$ avec le soufre permet d'accéder à un certain nombre d'assemblages où des molécules de solvant sont coordinées. En remplaçant ces molécules par des ligands pontants, il devrait ainsi être possible d'obtenir des matériaux de type MOF. Or les tentatives d'ajout de bipyrimidine ou de 4,4'-bipyridine dans des solutions de **5.3** dans le THF se sont avérées peu concluantes avec la formation rapide de précipités insolubles et donc difficiles à caractériser.

Il est ainsi paru nécessaire de changer de type d'assemblage de départ : en réduisant la taille de l'assemblage pour obtenir un cluster plus compact et ne présentant des solvants échangeables que dans des directions contrôlées. Pour ce faire, des effets *templates* ont été utilisés pour réduire de façon contrôlée la taille de l'assemblage **5.3** lors de la cristallisation.

5.2.1 Effet template

La dégradation contrôlée d'assemblages d'éléments f a déjà été décrite dans la littérature sur le cas de clusters uranium oxo. Un ligand chargé dibenzoylmethanate (dbm) avait été ainsi ajouté à une solution d'un assemblage $U_{12}O_{20}$ provoquant sa fragmentation d'abord en un assemblage $[U_6O_4(OH)_4(\eta-dbm)_{12}]$ qui se dissocie lui-même progressivement en $U(dbm)_4$.[32] Comme cela s'illustre bien sur le cas de l'uranium (IV), utiliser des ligands chargés pour réduire la taille des assemblages peut être problématique dans la mesure où ils remplacent progressivement les anions triflates pontants qui contrôlent la cohérence de l'assemblage.

5.2.1.1 Préparation de la brique élémentaire

Pour notre part, nous nous sommes donc intéressés au ligand TMEDA qui présente l'avantage d'être relativement labile et flexible tout en possédant un effet chélate qui devrait favoriser sa coordination sur celle des molécules de solvants comme le THF.

Synthèse

De la sorte, lors de la réaction de **1.4dme** sur le soufre élémentaire dans un rapport S/Sm = 1/2 dans le THF, une suspension jaune pâle est obtenue. Après élimination par filtration du solide blanc obtenu, le THF a été remplacé par une solution à 0,1 M de TMEDA dans le THF. Des blocs jaunes d'un nouvel assemblage

$[Sm_3(\mu_4-S)(\mu_3-S)(\mu_3-OTf)_2(\mu_2-OTf)_3(TMEDA)(THF)_3]_2$ (**5.5**) sont obtenus par stockage à -35 ° du filtrat jaune ainsi obtenu (Figure 5.8).

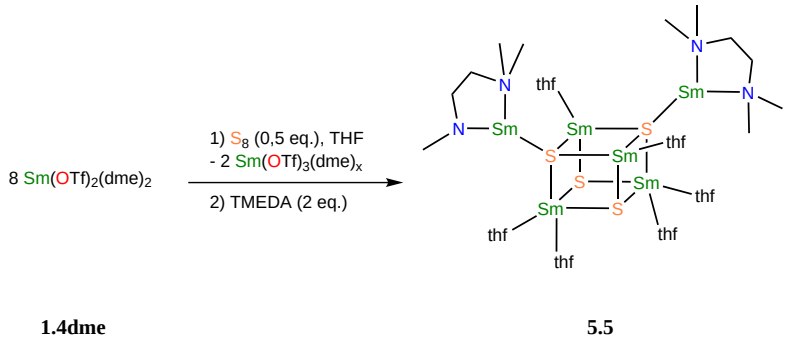
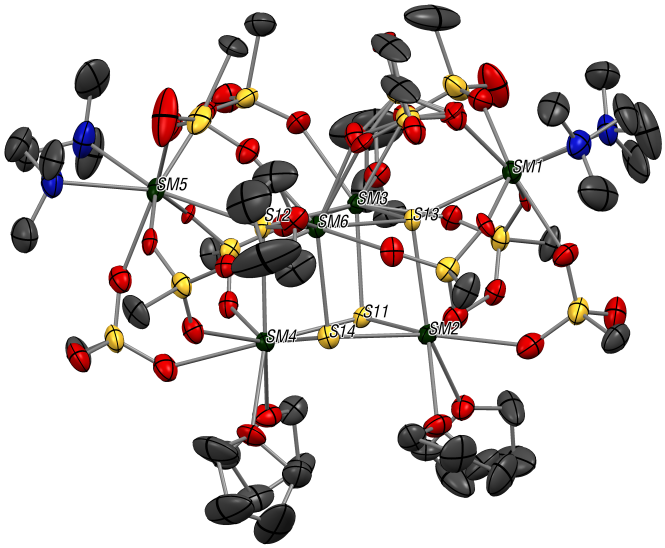


Figure 5.8 – Synthèse de l'assemblage **5.5**

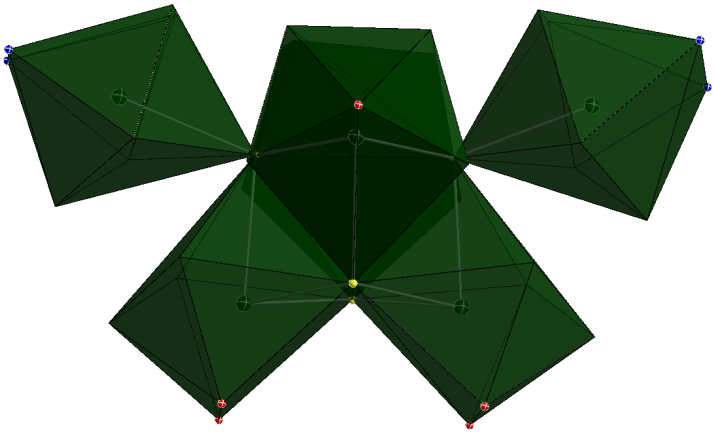
Par ailleurs, si l'huile obtenue lors de l'évaporation du filtrat de synthèse est laissée plusieurs jours à température ambiante, des cristaux de **5.3** se forment. Leur dissolution dans une solution à 0,1 M de TMEDA dans le THF est difficile mais permet de recristalliser après filtration l'assemblage **5.5**, montrant ainsi comment le TMEDA favorise la dégradation en solution de **5.3** en **5.5**. Un excès de TMEDA cependant est ici nécessaire pour ressolubiliser l'assemblage **5.3**. Le solide éliminé par filtration est insoluble dans la plupart des solvants mais se solubilise lentement dans l'acétonitrile, laissant penser qu'il s'agit d'un dérivé du triflate de samarium (III).

Analyse structurale

La maille cristalline possède 5 molécules de THF libre rendant complexe l'analyse des cristaux par diffraction des rayons X pour des raisons de désolvatation. La structure a pu cependant être résolue dans le groupe d'espace P-1. Elle montre un cœur de type $[Sm_3(\mu_4-S)(\mu_3-S)]_2$: il s'agit d'un cœur de type cubane déformé Sm_4S_4 sur lequel deux sommets sulfures sont coordinés par deux ions samarium supplémentaires (Figure 5.9). Les distances Sm-S varient entre 2,794(2) Å et 2,862(2) Å avec une distance moyenne de 2,833 Å pour les deux sulfures pontant quatre fois et entre 2,713(2) Å et 2,779(3) Å avec une distance moyenne de 2,749 Å pour les deux sulfures pontant trois ions samarium. Deux types d'anions triflates sont présents dans l'assemblage, des triflates pontants μ_3 et des triflates pontants μ_2. Les distances Sm-OTf sur les μ_2-OTf sont du même ordre que celles observées précédemment sur les clusters de samarium décrits précédemment (ces distances varient entre 2,36(4) Å et 2,592(8) Å avec une moyenne de 2,46 Å). De même, comme attendu, des distances légèrement plus longues sont observées pour les μ_3-OTf : elles sont situées entre 2,436(8) Å et 2,601(7) Å pour une moyenne de 2,504 Å.



(a) ORTEP de **5.5**, les atomes d'hydrogène et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Sm(1)-S(13) 2,804(2) ; Sm(2)-S(14) 2,726(3) ; Sm(2)-S(11) 2,756(2) ; Sm(2)-S(13) 2,828(2) ; Sm(3)-S(11) 2,764(3) ; Sm(3)-S(12) 2,860(2) ; Sm(3)-S(13) 2,862(2) ; Sm(4)-S(11) 2,713(2) ; Sm(4)-S(14) 2,756(3) ; Sm(4)-S(12) 2,841(3) ; Sm(5)-S(12) 2,794(2) ; Sm(6)-S(14) 2,779(3) ; Sm(6)-S(12) 2,826(2) ; Sm(6)-S(13) 2,847(2)



(b) Représentation polyèdre de **5.5**, tous les atomes sont masqués sauf le cœur $[Sm_3(\mu_4 - S)(\mu_3 - S)]_2$ et les atomes coordinants potentiellement échangeables

Figure 5.9 – Structure de l'assemblage **5.5**

5.2.1.2 Comportement dynamique de l'assemblage 5.5

La présence de protons sur le TMEDA de l'assemblage **5.5** permet cette fois d'étudier les propriétés en solution de l'assemblage par RMN. Le spectre RMN du proton de **5.5** est assez simple avec deux pics correspondant au TMEDA à 2,20 ppm et 2,39 ppm, les pics résiduels du THF sont dédoublés (1,72 ppm et 1,76 ppm ainsi que 3,57 ppm et 3,61 ppm) montrant que l'échange en solution des thf coordinés est

suffisamment lent pour être observable à l'échelle de temps de la RMN (Figure 5.10).

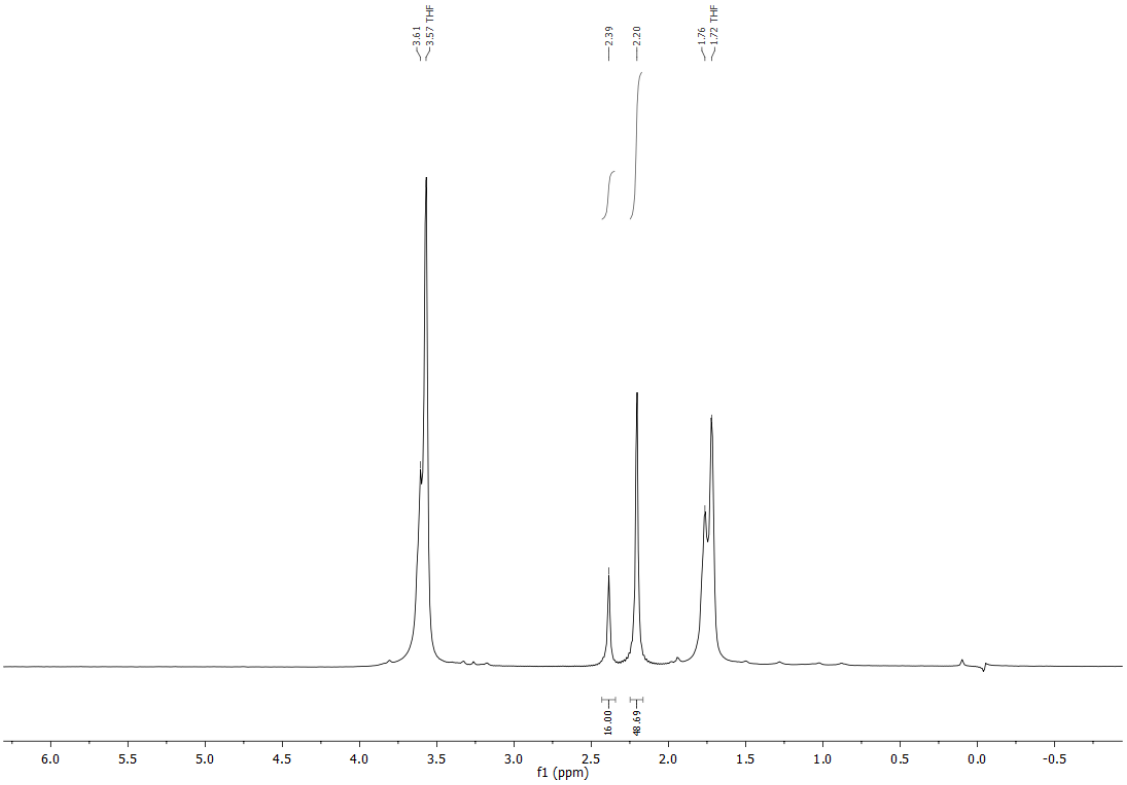


Figure 5.10 – Spectre RMN ^{1}H à 298 K de l'assemblage **5.5** dans le THF-d8

5.2.2 Vers des assemblages d'assemblages

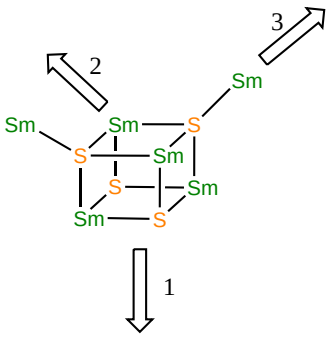


Figure 5.11 – Connectivité possible sur l'assemblage **5.5**, par échange de deux thf par un ligand bidente ou deux ligands monodentes (1), par échange d'un thf par un ligand pontant monodente (2), par échange d'un TMEDA par un ligand bidente (3)

L'assemblage **5.5** présente des molécules potentiellement échangeables dans différentes directions (Figure 5.11) : il s'agit de molécules de thf coordinées et

de TMEDA. La présence de ces molécules peut permettre à **5.5** de servir de brique élémentaire pour construire des matériaux poreux par échange de ligands dans une stratégie *bottom-up*.

5.2.2.1 Dimère d'assemblages

Lorsque l'assemblage **5.5** est suspendu dans le toluène en présence d'un équivalent de bipyrimidine, la couleur du milieu réactionnel évolue lentement de jaune pâle à orange, un solide orange se forme lentement puis de gros blocs orange se forment à température ambiante lorsque le mélange réactionnel est laissé sans agitation pendant plusieurs semaines. Ces blocs ont pu être analysés par DRX : il s'agit d'un dimère de l'assemblage **5.5** de formule $\{[Sm_3(\mu_4-S)(\mu_3-S)(\mu_3-OTf)_2(\mu_2-OTf)_3(tmeda)(thf)]_2(bipym)\}_2$ (**5.6**).

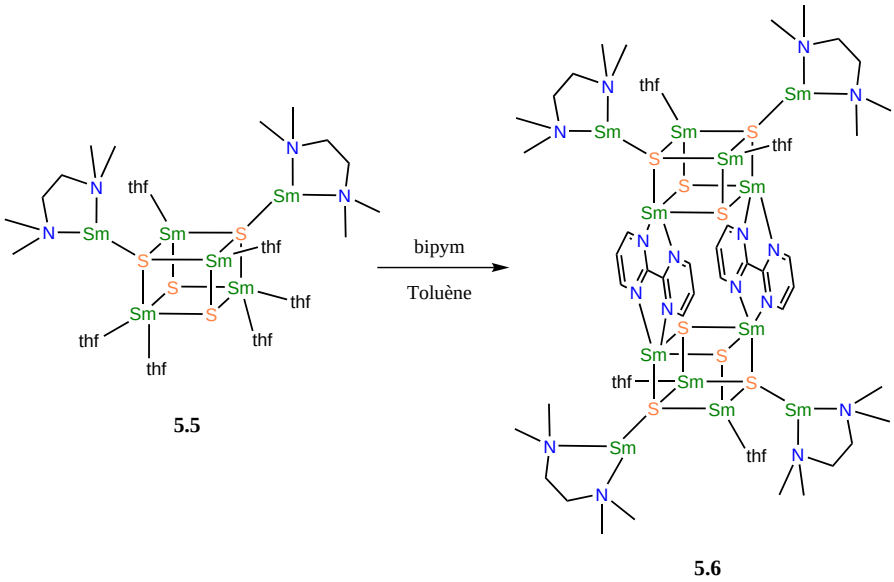


Figure 5.12 – Synthèse du dimère **5.6** par assemblage de deux clusters **5.5**

Analyse structurale

La structure a été résolue dans le groupe d'espace P-1. Deux groupements CF_3 d'ions triflates sont incomplets et deux ligands TMEDA sur quatre n'ont pu être résolus qu'en isotrope en raison de la mauvaise qualité des données expliquée par une absence de diffraction à hauts angles (Figure 5.13), sans doute liée à une perte d'ordre à grande échelle au sein du cristal. Deux assemblages **5.6** sont présents dans la maille avec de légères variations sur les distances. Sur chacun de ces assemblages, la moitié de l'assemblage est obtenue par symétrie de l'autre autour d'un centre d'inversion. Deux bipyrimidines ont substitué les thf coordinés par paire sur deux samarium de l'assemblage **5.5** permettant la formation d'un dimère de

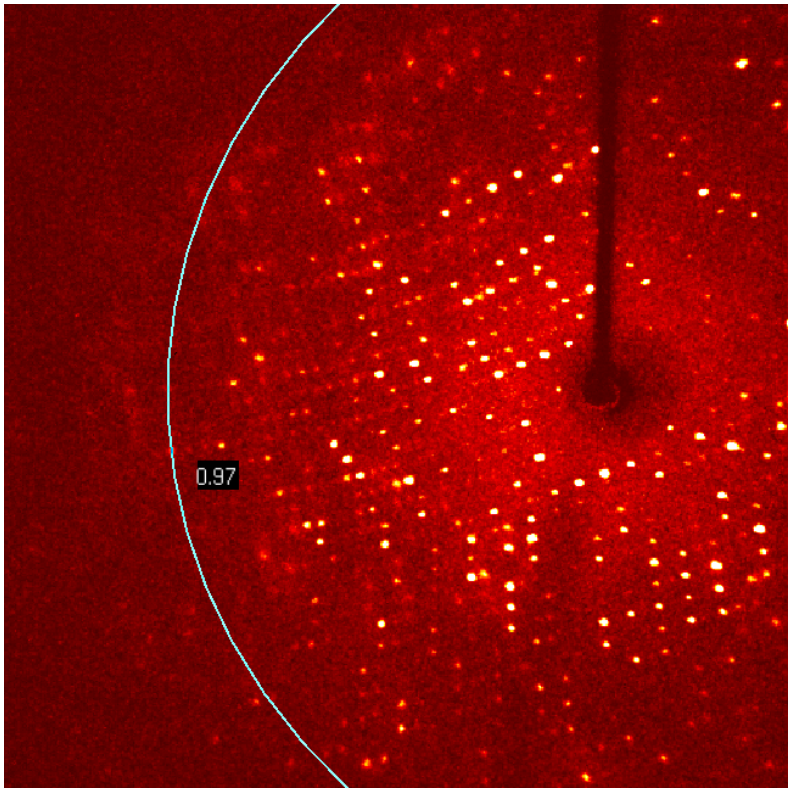
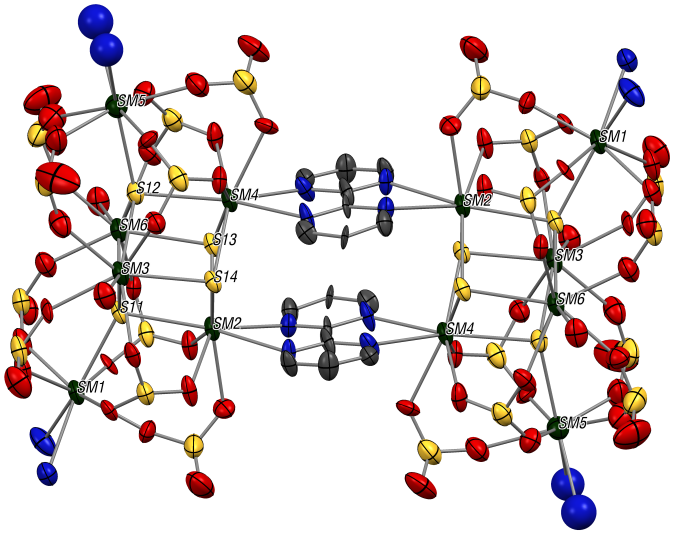


Figure 5.13 – Cliché de DRX d'un cristal de **5.6**. La frontière observée à 0.97 Å est matérialisée par le cercle blanc sur le cliché

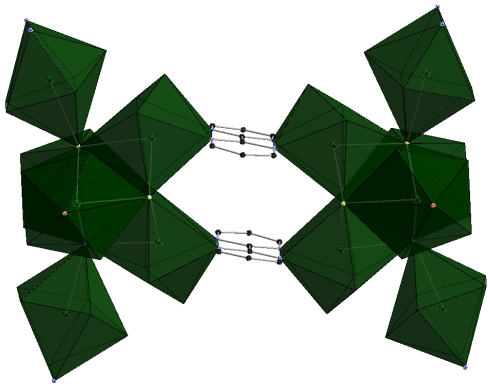
cœurs $[Sm_3(\mu_4-S)(\mu_3-S)]_2$ identiques à celui de **5.5**. Ces cœurs sont pontés par deux bipyrimidines formant une cage parallélépipédique de taille 6,90 4,25 3,68 Å (6,90 4,15 3,66 Å pour le second assemblage de la maille).

Les distances Sm-S varient entre 2,713(5) Å et 2,876(5) Å pour une distance moyenne de 2,795 Å très similaire à celle observée sur **5.5** (2,791 Å). Les distances Sm-O des triflates sont similaires à celles observées sur **5.5** avec une moyenne de 2,45 Å pour les μ_2-OTf (2,46 Å pour **5.5**) et de 2,51 Å pour les μ_3-OTf (2,504 Å pour **5.5**). Ces distances très proches semblent valider l'idée d'une conservation du cœur $[Sm_3(\mu_4-S)(\mu_3-S)]_2$ lors de la substitution des thf par les bipyrimidines et que les légères variations de distances sont dues à des effets de relaxation géométrique liées à des interactions stériques entre les deux moitiés de l'assemblage et non à une recombinaison complète du cluster.

Comme attendu, l'obtention sélective de **5.6** est ainsi guidée par des effets stériques : sur **5.5** seuls les atomes de samarium possédant deux molécules de thf peuvent être coordinés par un ligand bidente, les autres sites sont trop encombrés pour la substitution des molécules de thf coordinées.



(a) ORTEP de **5.5**, les atomes d'hydrogène, de carbone et de fluor ont été masqués pour des raisons de clarté. Distances (Å) sélectionnées : Sm(1)-N(5) 2,70(2) ; Sm(1)-N(6) 2,71(2) ; Sm(1)-S(11) 2,799(5) ; Sm(2)-N(1) 2,63(1) ; Sm(2)-N(2) 2,67(1) ; Sm(2)-S(14) 2,724(5) ; Sm(2)-S(13) 2,739(5) Sm(2)-S(11) 2,797(4) ; Sm(3)-S(14) 2,784(4) ; Sm(3)-S(12) 2,847(5) ; Sm(3)-S(11) 2,869(5) ; Sm(4)-N(4)#2 2,64(2) ; Sm(4)-N(3)#2 2,66(1) ; Sm(4)-S(13) 2,713(5) ; Sm(4)-S(14) 2,742(5) ; Sm(4)-S(12) 2,797(5) ; Sm(5)-N(8) 2,69(3) ; Sm(5)-N(7) 2,73(3) ; Sm(5)-S(12) 2,782(5) ; Sm(6)-S(13) 2,800(5) ; Sm(6)-S(11) 2,854(5) ; Sm(6)-S(12) 2,876(5)



(b) Représentation polyèdre de **5.6**, tous les atomes sont masqués sauf les cœurs $[Sm_3(\mu_4-S)(\mu_3-S)]_2$ et les atomes coordinants potentiellement échangeables ou participant à la structure de l'assemblage

Figure 5.14 – Structure de l'un des deux assemblages **5.6** présent dans la maille cristallographique

Contrôle du maintien des structures en solution

La mesure du spectre RMN dans le THF-d_8 du proton de l'assemblage **5.6** est complexe en raison de la faible solubilité de l'assemblage : en sus des deux signaux résiduels du THF et d'un pic à 2,30 ppm correspondant à une trace du toluène où a été cristallisé le complexe, sept signaux sont présents sur le spectre. Afin de

déterminer si la structure de l'assemblage **5.6** était conservée en solution et d'aider à l'attribution des signaux RMN, des mesures du coefficient de diffusion (D) ont été réalisée en utilisant l'expérience RMN STEGP1s (STimulated Echo Gradient Pulse). Si l'on suppose que l'espèce peut être modélisée par une sphère en solution, on peut ensuite accéder au rayon hydrodynamique par la formule de Stokes-Einstein.

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \tag{5.1}$$

La comparaison des cœfficients de diffusion entre deux espèces de volume spécifique similaire (en comparant **5.5** et **5.6** par exemple) permet de déterminer leur masse molaire approximative par la formule 5.2 où D_{ref} et M_{ref} désignent respectivement les coefficient de diffusion et masse molaire de la référence et D_x et M_x les coefficient de diffusion et masse molaire de l'espèce inconnue.

$$\frac{D_x}{D_{ref}} = \left(\frac{M_{ref}}{M_x}\right)^{1/3} \tag{5.2}$$

Pour des complexes paramagnétiques, les différents temps de délais entre les impulsions (Figure 5.15) doivent être adaptés afin d'éviter une relaxation du signal RMN avant la fin de la séquence.[33] Les temps utilisés pour mesurer les spectres DOSY des assemblages décrits ici sont résumés à la Figure 5.15 mais n'ont pas pu être optimisés en raison de la faiblesse des signaux mesurés.

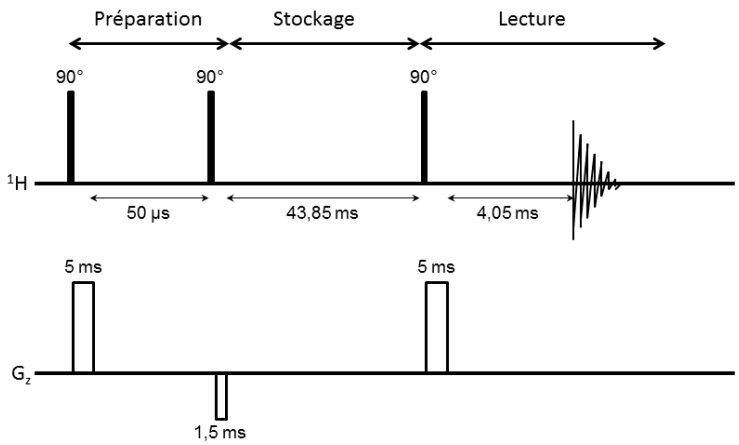


Figure 5.15 – Séquence STEGP1s utilisée pour les assemblages **5.5** et **5.6**

L'absence d'optimisation de la séquence ne permet donc pas d'avoir des données quantitatives sur les cœfficients de diffusion mais deux groupes de signaux semblent émerger dans le spectre. D'une part, des signaux à 0,95 ppm, 1,20 ppm, 2,49 ppm et 2,78 ppm qui sont associés à un cœfficient de diffusion d'environ $10^{-8,8}$ $m^2.s^{-1}$, soit

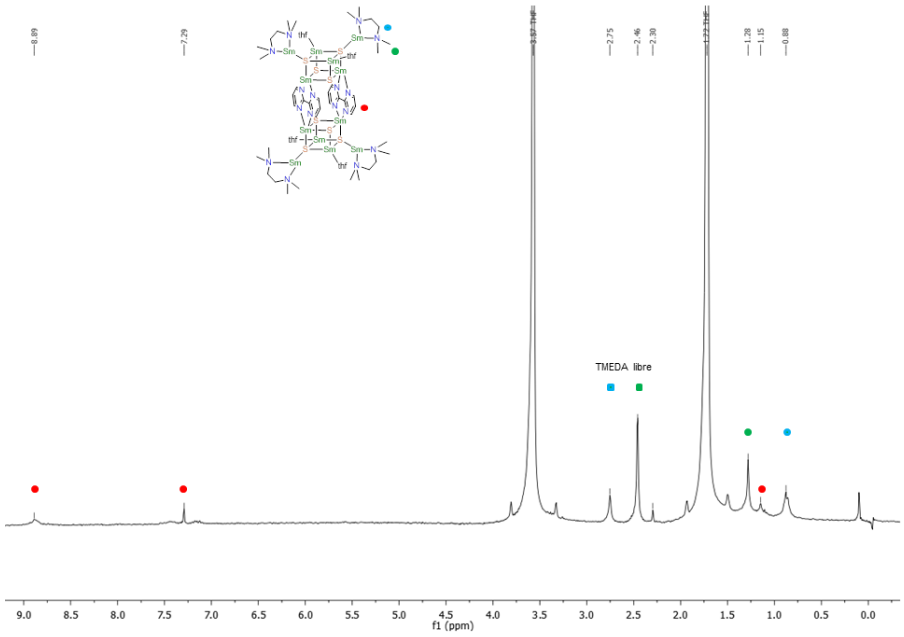


Figure 5.16 – Spectre RMN du proton de l'assemblage **5.6** dans le THF-d8

un rayon hydrodynamique de l'ordre de 2,9 Å, et d'autre part les signaux à 1,20 ppm, 7,36 ppm et 8,97 ppm pour lesquels D $\approx 10^{-9,9}$ $m^2.s^{-1}$ associé à un rayon de l'ordre de 37 Å. Les signaux à 2,49 ppm et 2,78 ppm pouvant être associés à du TMEDA libre dans le THF, les signaux à 0,95 ppm et 1,20 ppm sont sans doute associés au tmeda coordiné en échange avec le solvant ce qui pourrait expliquer un ordre de grandeur de D similaire à celui du TMEDA libre. Les trois signaux restants peuvent être attribués aux protons de la bipyrimidine qui n'échange pas en solution. Même si, faute d'optimisation de la séquence, seuls des ordres de grandeurs peuvent être déterminés, le rayon hydrodynamique de **5.6** extrait de l'expérience est du même ordre que la taille approximative de la molécule dans la structure cristalline (plus de 22 Å entre les fluors les plus éloignés).

Pour l'assemblage **5.5**, l'expérience de DOSY ^{1}H s'est avérée peu efficace dans la mesure où seuls des signaux diffusant rapidement ont été observés : le tmeda coordiné échange avec le THF en solution. Par conséquent, la comparaison avec les spectres obtenus avec **5.6** n'est pas possible et donc l'accès à une masse molaire approximative pour **5.5** non-plus.

5.2.2.2 Vers des polymères d'assemblages

Il a été montré qu'il était possible d'assembler de façon sélective deux assemblages en **5.5** en **5.6** par ajout de bipyrimidine. A partir de **5.6**, il devrait être possible

de remplacer les dernières molécules de thf coordinées par un ligand pontant tel la pyrazine ou la 4,4'-bipyridine. Malheureusement, la très faible solubilité de **5.6** dans le THF ou le toluène limite ces réactions à l'obtention de poudres amorphes et extrêmement insolubles. Changer les solvants pour travailler dans la pyridine où **5.6** est plus soluble n'a permis d'isoler que des huiles par diffusion de contre-solvants comme le toluène ou le pentane.

Il est donc paru pertinent de tenter de procéder à l'échange de tous les thf coordinés en même temps, soit par addition de plusieurs équivalents de pyrazine ou de 4,4'-bipyridine, soit par addition simultanée de la pyrazine et de la bipyrimidine. Les tentatives avec la pyrazine dans le THF ou dans des solutions à 0,1 M de TMEDA dans le THF ont permis seulement de recristalliser l'assemblage **5.5** de départ. Les ligands monodentes ont donc tendance à échanger en solution dans les solvants coordinants comme le THF ; ces échanges pourraient également expliquer les problèmes de cristallisation observés dans les solutions de pyridine.

Assemblages à ligands mixtes

La réaction de **5.5** avec une solution d'un équivalent de pyrazine et de bipyrimidine dans le THF a conduit à un changement de couleur du même type que lorsque **5.5** est assemblé en **5.6**. Une poudre jaune or précipite rapidement et doit être éliminée ; une grande quantité de pentane est ensuite laissée diffuser lentement dans le filtrat obtenu. Après trois semaines, une poudre jaune d'or a continué à précipiter alors que sur les parois se sont formés de petits cristaux jaunes. Leur petite taille est cependant problématique pour l'analyse par diffraction de RX et des études sont en cours pour améliorer la cristallinité.

Assemblages à ligand unique

À des cristaux de **5.5** a également été ajouté une solution de trois équivalents de pyrazine dans le toluène. Aucune variation de couleur n'est observée mais une dissolution partielle des cristaux est observée, alors que **5.5** est insoluble dans le toluène. Cette dissolution partielle semble indiquer la libération des thf coordinés sur l'assemblage **5.5** et leur remplacement par la pirazine.

Après une semaine sans agitation, de gros cristaux jaune pâle se sont déposés sur les parois du pilulier. L'analyse de ces cristaux par DRX montrent une maille de très grande taille (~ 44000 Å^3) et laisse augurer un assemblage d'assemblages plus complexes que celui décrit plus haut (**5.6**) où vraisemblablement toutes les molécules de thf coordinées ont été remplacées par des pyrazines pontantes. La structure est en cours de résolution.

5.2.3 Conclusion et perspectives

Il a ainsi été montré qu'il était possible de construire des assemblages d'assemblages complexes de façon séquentielle. Tout d'abord, l'activation du soufre élémentaire permet la production de clusters variés dont la taille et la valence dépendent des conditions expérimentales. Ces assemblages peuvent ensuite être réduits à des assemblages plus simples, comme **5.5**, où seules quelques directions présentent des ligands échangeables par jeu d'effets *templates*. Ces assemblages plus simples peuvent ensuite être utilisés comme briques élémentaires pour construire des systèmes poreux plus complexes. Il s'agit d'une nouvelle méthodologie de préparation de matériaux poreux qui n'avait jamais été explorée pour les lanthanides.

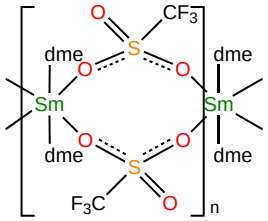
La chimie supra-moléculaire développée sur **5.5** a été développée plus haut. La possibilité de stabiliser des assemblages de valence mixte, comme **5.4**, laisse penser que **5.5** pourrait également être utilisé comme réservoir à électrons : chaque samarium possédant deux degrés d'oxydation potentiellement accessibles, il devrait être possible en théorie de stocker jusqu'à six électrons dans l'assemblage. Des études électrochimiques sont en cours pour déterminer la possibilité de telles réductions. La réduction par des méthodes chimiques est plus complexe en raison de la solubilité réduite de **5.5** dans les solvants non-coordinants ce qui nuit à la réactivité vis-à-vis de réducteurs eux-même souvent assez peu solubles (KC_8, Cs). S'il est possible de réduire **5.5**, il devrait ensuite être possible de construire des matériaux poreux rédox-actifs à partir de cet assemblage.

D'autres propriétés physiques des assemblages construits autour du cluster **5.5** n'ont pas encore été étudiées : la faible coloration des assemblages leur permet de potentiellement émettre en luminescence. Le samarium (III) même s'il n'est pas couramment utilisé en luminescence est en effet un émetteur dans le visible.[34] Ils pourraient ainsi servir de sondes pour détecter la présence d'une molécule dans leur cavité, la spécificité pourrait être guidée à la fois par la taille de la cavité (celle de **5.6** pourrait accommoder des métaux lourds par exemple) et par l'affinité de la molécule avec les sulfures de la cavité. En rentrant dans cette cavité, la molécule à détecter devait favoriser des modes de relaxation non-émissif et donc réduire, ou tout au moins modifier, la luminescence de l'assemblage.

De façon similaire à ce qui est observé sur **5.5**, l'assemblage **5.4** présente lui aussi des ligands échangeables dans seulement trois directions. La cristallisation d'assemblage **5.4** est difficile mais la structure est peut-être maintenue en solution. L'ajout de ligands pontants au mélange réactionnel pourrait ainsi réduire la solubilité du produit obtenu et favoriser la cristallisation d'assemblages de l'assemblage **5.4**. Des études sont en cours dans cette direction.

Bestiaire du chapitre

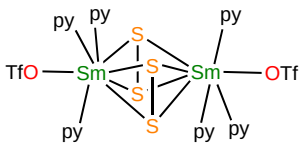
Les ions triflates ont été omis sur les assemblages pour des raisons de clarté.



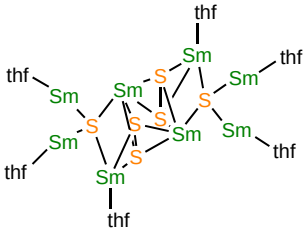
1.4dme

$[Sm_2(\mu^3\text{-}OTf)_4(thf)_3]_n$

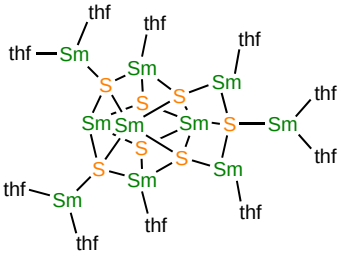
1.4thf



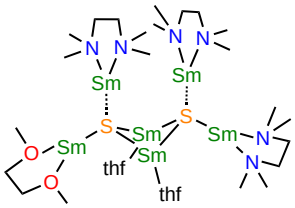
5.1



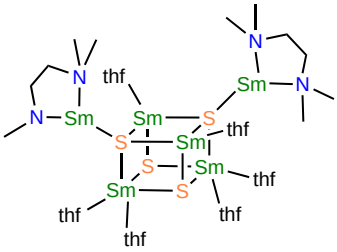
5.2



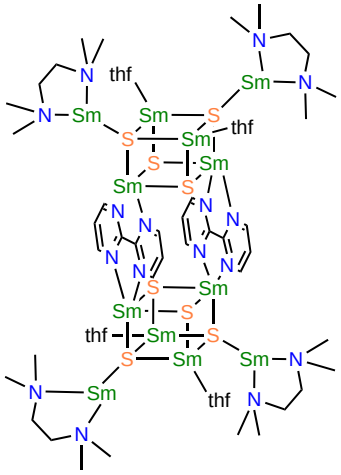
5.3



5.4



5.5



5.6

Références

[1] C. Marin, thèse de doct., University of Nebraska - Lincoln, **2016**.

[2] O. Schevciw, W. B. White, *Mat. Res. Bull.* **1983**, *18*, 1059-1068.

[3] B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schlegel, P. Wachter, *Physical Review B* **1976**, *14*, 5503-5514.

[4] *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*, (éd. : R. Steudel), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2003**.

[5] Y. Z. Ma, S. Bestgen, M. T. Gamer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13249-13252.

[6] D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12683-12685.

[7] J. Andrez, J. Pécaut, R. Scopelliti, C. E. Kefalidis, L. Maron, M. W. Rosenzweig, K. Meyer, M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5846-5856.

[8] M. W. Rosenzweig, A. Scheurer, C. A. Lamsfus, F. W. Heinemann, L. Maron, J. Andrez, M. Mazzanti, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5857-5866.

[9] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2719-2726.

[10] M. Kühling, R. McDonald, P. Liebing, L. Hilfert, M. J. Ferguson, J. Takats, F. T. Edelmann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10118-10121.

[11] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Hong, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5715-5722.

[12] A. A. Fagin, O. V. Kuznetsova, T. V. Balashova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, *Inorg. Chim. Act.* **2018**, *469*, 227-230.

[13] J. F. Corbey, M. Fang, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2014**, *54*, 801-807.

[14] A. A. Fagin, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. F. Shestakov, A. P. Pushkarev, T. V. Balashova, A. A. Maleev, M. N. Bochkarev, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4558-4562.

[15] Y. Li, C. Pi, J. Zhang, X. Zhou, Z. Chen, L. Weng, *Organometallics* **2005**, *24*, 1982-1988.

[16] M. Fitzgerald, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3528-3532.

[17] J. Li, J. Hao, C. Cui, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 767-772.

[18] L. Huebner, A. Kornienko, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5118-5122.

[19] J. H. Melman, M. Fitzgerald, D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, T. Road, R. V. June, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10247-10248.

[20] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 492-500.

[21] A. Y. Kornienko, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11933-11939.

[22] A. Kornienko, T. J. Emge, G. A. Kumar, R. E. Riman, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3501-3505.

[23] G. A. Kumar, R. E. Riman, L. A. D. Torres, O. Barbosa Garcia, S. Banerjee, A. Kornienko, J. G. Brennan, *Chem. of Mater.* **2005**, *17*, 5130-5135.

[24] S. M. Franke, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 942-950.

[25] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4400-4404.

[26] J. H. Melman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Chem. Commun.* **1997**, *6*, 2269-2270.

[27] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11112-11113.

[28] D. Freedman, J. H. Melman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4162-4163.

[29] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858-6919.

[30] D. Altermatt, I. D. Brown, *Act. Cryst. Sect. B* **1985**, *41*, 240-244.

[31] M. B. Robin, P. Day in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, *t. 10*, (éd. : H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1968**, p. 247-422.

[32] G. Nocton, J. Pécaut, Y. Filinchuk, M. Mazzanti, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2757.

[33] S. Denis-Quanquin, F. Riobé, M. A. Delsuc, O. Maury, N. Giraud, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18123-18131.

[34] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, **2014**, p. 1-370.

L'homme est un animal qui toujours recommence. Mais que recommence-t-il sans cesse ? Ses erreurs, ou la construction de ses fragiles échafaudages qui parviennent parfois à le hisser à deux doigts du ciel ?

Paul Claudel, Le Rapport de Brodeck

Conclusion

Longtemps restée un champ confidentiel de la chimie des lanthanides, la chimie des lanthanides divalents est en pleine expansion. Le nombre de précurseurs disponibles longtemps faible et limité aux lanthanide divalents *classiques* (Eu, Yb et Sm) a fortement augmenté. Dans le cadre de cette étude, un nouveau précurseur soluble de samarium (II), $Sm_2(HMDS)_4$, a été isolé et caractérisé ainsi qu'un nouveau précurseur de thulium divalent, le triflate de thulium (II).

Une autre classe de précurseurs de lanthanides divalents sont les précurseurs organométalliques de type sandwich. Ces précurseurs se sont longtemps limités aux ligands analogues du cyclopentadiényl ou du cyclooctatétraényl mais la taille, ou la charge inadaptée, ont empêché d'obtenir des molécules neutres possédant la symétrie axiale attendue pour un vrai lanthanocène.

Le choix porté sur le ligand cyclononatétraényl a permis d'obtenir le complexe attendu. La forte flexibilité du ligand CNT lui permet d'être associé à un grand nombre d'effets dynamiques. La stabilité inattendue des complexes $Yb(CNT)_2$ et $Sm(CNT)_2$ doit être encore être expliquée : s'agit-il vraiment de complexes divalents ou de complexes où l'électron supplémentaire est partiellement transféré sur le ligand ? Des études pour mieux caractériser la nature de ces complexes sont en cours. Afin de continuer l'étude de ces complexes, des substitutions sur le ligand CNT seront sans-doute à envisager ; elles pourraient notamment permettre d'accroître la solubilité des complexes et favoriser leur utilisation en chimie.

De même, des tentatives sont en cours pour permettre d'obtenir les complexes $Tm(CNT)_2$ et $Dy(CNT)_2$. Ce-dernier serait le premier complexe neutre de dysprosium (II) et devrait présenter une anisotropie magnétique exceptionnelle. En oxydant ce dernier en complexe cationique $Dy(CNT)_2^+$, on doit de surcroît pouvoir obtenir un complexe organométallique de géométrie parfaitement axiale qui devrait vraisemblablement avoir un comportement magnétique très similaire à celui de $Cp_2^{ttt}Dy^+$, qui possède actuellement le record de température pour une SMM.

L'accès à ces nouveaux précurseurs de lanthanides divalents a permis d'ouvrir un nouveau champ d'étude pour la spectroscopie des lanthanides. Alors que ces études étaient principalement concentrées sur le degré d'oxydation +III, nous

nous sommes ainsi intéressés à comprendre les mécanismes impliqués dans les propriétés électroniques du thulium (II). L'alliance de différentes méthodes d'étude de spectroscopie, spectres d'émission, RPE, magnétisme et chimie quantique, s'est révélée être une bonne approche pour comprendre les propriétés électroniques des complexes étudiés. De cette façon, les premières SMM de lanthanides divalents ont pu être ainsi isolées par un choix rationnel de champ cristallin autour du centre métallique puis étudiées de façon approfondie.

Par ailleurs, il a été montré que les méthodes de modélisation actuellement disponibles sont efficaces, si la symétrie de la molécule étudiée est haute. En revanche, ces méthodes ont des difficultés à appréhender les effets de mélanges multi-configurationnels qui ont lieu dans les états excités ou lorsque la symétrie est plus basse.

Si notre étude s'est portée principalement sur le thulium (II), l'étude des propriétés spectroscopiques de complexes de dysprosium (II) devrait être plus intéressante dans le point de vue de l'obtention de barrières énergétiques plus élevées. La préparation du complexe $Dy(CNT)_2$ pourrait être là-encore une première étape pour commencer cette étude. La haute symétrie du complexe devrait notamment permettre de réduire les effets de mélange entre les différents niveaux m_j pour l'état fondamental.

Les lanthanides divalents sont connus pour leur extrême réactivité vis-à-vis d'un grand nombre de petites molécules. Alors que l'encombrement a longtemps été le *credo* des études de réactivité pour le contrôle de la réactivité du samarium (II), nous avons choisi de réduire l'encombrement des molécules pour favoriser la formation d'assemblages.

L'étude de l'obtention de ces assemblages a commencé par l'étude de l'activation de CO_2 par $Sm(OTf)_2(dme)_2$. Alors que des carbonates ou des oxalates sont souvent attendus, l'assemblage tétramétallique comportant des carbonates n'est obtenu ici que lorsqu'un CO_2 de mauvaise qualité ou que des traces de dioxygène sont présentes. Ainsi, une activation du dioxygène permet dans un premier temps d'obtenir un assemblage bis(oxo) capable de réagir sur CO_2. La réduction de l'encombrement du complexe de samarium (II) a permis ainsi la promotion d'un mécanisme synergique entre quatre centres métalliques et ainsi une réduction à quatre électrons du dioxygène, phénomène qui n'avait pas encore été documenté pour des lanthanides.

Dans la prolongation de ces travaux sur le dioxyde de carbone, des études sont en cours pour déterminer si la fixation de CO_2 sur l'assemblage bis(oxo) serait réversible permettant la libération de CO_2 tout en maintenant la topologie de

l'assemblage.

En outre, le même complexe de samarium divalent est capable d'activer le soufre élémentaire pour donner une vaste variété d'assemblages de taille et de composition variées selon les conditions de réaction. L'un de ces assemblages possédant des molécules de solvants potentiellement échangeables dans trois directions a pu servir de base pour de la chimie supramoléculaire qui a permis la préparation d'assemblages d'assemblages. Cette étape de chimie supramoléculaire se heurte cependant à la difficulté d'obtenir un produit de qualité cristalline suffisante pour résoudre complètement la structure.

De plus, il a été observé que des intermédiaires de valence mixte en samarium semblent accessibles. Ces intermédiaires se sont cependant révélés problématiques à isoler et cristalliser. L'accessibilité de tels intermédiaires est prometteuse dans la mesure où il devrait être possible de stocker des électrons dans des assemblages Sm-S et construire ainsi des matériaux poreux conducteur ou porteurs de charges.

Les clusters ou assemblages poreux de clusters obtenus n'ont également pas encore été testés dans l'optique d'une application potentielle comme détecteur ou catalyseur vis à vis de toxiques. En raison de la plus grande stabilité des assemblages d'assemblages, notamment vis à vis de l'air, de tels tests sont désormais envisageables.

Annexes

A

Partie expérimentale

Synthesis

Only the synthesis of unpublished molecules will be presented in this part. The preparation of the new molecules already published during this work are presented in the articles of the Annexes C and D.

General considerations

All reactions were performed using standard Schlenk-line techniques or in a dry-box ($O_2 < 0.5$ ppm, $H_2O < 0.5$ ppm). All glassware was dried at 130 °C for at least 12 h prior to use. Toluene, pentane, diethylether, DME, THF, pyridine and their deuterated analogues were dried over sodium benzophenone. Acetonitrile and DCM were dried over CaH_2. All the solvents were then distilled and degassed prior to use.

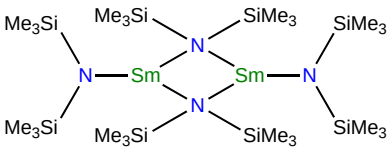
^{1}H, ^{13}C and ^{19}F NMR spectra were recorded on Bruker Advance III-300 MHz. ^{1}H chemical shifts are in δ units relative to TMS.

UV-visible spectra were recorded in 300-1000 nm range at room temperature on an Agilent Cary 60 Spectrometer in 2 or 10 mm quartz cuvettes with solvent background correction.

Chapitre 1

KHMDS was bought from Sigma and dried in vacuo for several days before being used. SmI_2 was prepared following a published procedure from Kagan.[1]

$[Sm_2\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ (1.3)



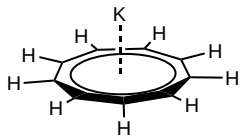
To a mixture of 523.0 mg (2.62 mmol, 2 eq.) of solid KHMDS and solid SmI_2 (530.0 mg, 1.31 mmol, 1 eq.) was vacuum transfered 50 mL of dry ether. The mixture was let under stirring at -80 °C for 3 h before being let to heat up to 0 °C for two more hours. The white KI was then removed by filtration and the obtained deep purple solution was then evaporated *in vacuo* at 0 °C, taken back in back in pentane and evaporated again two times yielding the title product (384.7 mg, 0.817 mmol, 62 %) as a deep brown powder which can be recrystallised in pentane at -40 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, toluene – d8, 293 K) δ / ppm : -1.60 (s, 24 H, HMDS)

Chapitre 2

2,2-bipyridine was sublimed under vacuum before use. 9-methoxybicyclo[6.1.0]nonatriene was prepared following a procedure from Katz, distilled (1.0 mBar, 40-45 °C) and degazed before use. Potassium was washed with petroleum ether before use. YbI_2 and SmI_2 were prepared following published procedure.[1,2] EuI_2, TmI_2 and DyI_2 were bought from Aldrich and used without further purification.

Potassium cyclononatetraenyl (2.1)

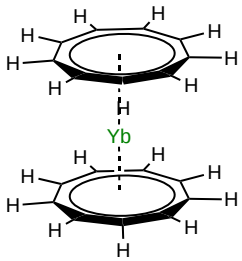


Potassium cyclononatetraenyl (KCNT) was prepared following a procedure published by Katz modified to obtain pure **2.1***t*.[3,4]
To a degassed suspension of chunks of potassium (3.46 g, 88.4 mmol, 2.1 eq.) in 150 mL of THF was added 6.55 g (44.2 mmol, 1 eq.) of freshly distilled and degassed 9-methoxybicyclo[6.1.0]nonatriene. The obtained mixture was stirred at -35 °C for 8h before THF was removed *in vacuo*. The obtained solid was then extracted with ether and crystallised two times form ether at -40 °C yielding the title product as a

light yellow crystalline solid (3.45 g, 22.1 mmol, 50%).

^{1}H NMR (300 MHz, CD_3CN, 293 K) δ / ppm : 7,19-7,12 (dd, J_1 = 14.8 Hz, J_2 = 5.7 Hz, **2.1***t*), 6.94 (s, **2.1***c*), 6.68-6.59 (m, **2.1***t*), 6.55-6.45 (m, **2.1***t*), -3.54 (t, J = 17.9 Hz, **2.1***t*).

Bis(cyclononatetraenyl)ytterbium (II) (2.2)

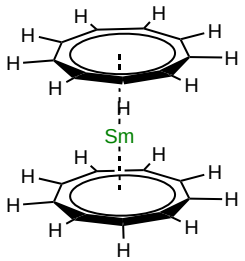


Solid YbI_2 (48.4 mg, 113 µmol, 1 eq.) and solid KCNT (35.3 mg, 226 µmol, 2 eq.) were combined in a Schlenck tube before being covered with approx. 6 mL of toluene. 5 drops of THF were then added, the tube was then closed and let under stirring for 2 h. It was then put under static vacuum and let under stirring overnight. The potassium iodide was then removed from the obtained deep green mixture by filtration and washed with 6 mL of toluene. The fractions were then collected and concentered to approx. 8 mL before being cooled to -35 ° C. The title was then obtained as small deep green crystals in several crystallisation batches of increasing concentration (14.3 mg, 35.0 µmol, 31%).

Dissolving the obtained crystals in acetonitrile and drying the obtained orange solution for one night at 10^{-3} mBar afforded the **2.2***cc* isomer as a yellow powder which can be recristallised from hot toluene.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, 293 K) δ / ppm : 7,16-7,03 (m), 7.16 (s, **2.2***cc*), 6,69-6,64 (t), 6,56-6,31 (m), -3,97 (t, J = 14.8), -4,13 (t, J = 14.8).
^{13}C NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, 293 K) δ / ppm : 127.00 (d, J_{CH} = 126 Hz), 121.83 (d, J_{CH} = 162 Hz), 116.39 (d, J_{CH} = 157 Hz), 111.12 (d, J_{CH} =154 Hz), 108.97 (d, J_{CH} = 156 Hz), 108.40 (d, J_{CH} = 157 Hz).
Anal. Calcd for $C_{18}H_{18}Yb$: C, 53.09 ; H, 52.34. **Found :** C, 52.34 ; H, 4.44.

Bis(cyclononatetraenyl)samarium (II) (2.3)



Solid SmI_2 (54.3 mg, 134 µmol, 1 eq.) and solid KCNT (41.9 mg, 268 µmol, 2 eq.) were combined in a Schlenck tube before being covered with approx. 6 mL of toluene. 5 drops of THF were then added, the tube was then closed and let under stirring for 2 h. It was then put under static vacuum and let under stirring overnight. The potassium iodide was then removed from the obtained black mixture by filtration and washed with 6 mL of toluene. The fractions were then collected and concentered to approx. 8 mL before being cooled to -35 °C. The title was then obtained as small black crystals in several crystallisation batches of increasing concentration (24.8 mg, 64.3 µmol, 48%). The NMR determined composition is 51% of **2.3***cc*, 34% of **2.3***tc* and 15% of **2.3***tt*.

Dissolving the obtained crystals in acetonitrile and drying the obtained orange solution for one night at 10^{-3} mBar afforded the **2.3***cc* isomer as an orange powder which can be recristallised from hot toluene.

^{1}H NMR (300 MHz, D_6D_6, 293 K) δ / ppm : 50.30 (s, **2.3***tt*), 50.28 (s, **2.3***tc*), 26.27 (s, **2.3***tt*), 23,03-23,00 (m), 22.89 (s, **2.3***cc*), 21.1 (m, **2.3***tt*), 20.67 (s, **2.3***tc*), 20.01 (s, **2.3***tc*), 15.27 (s, **2.3***tt*), 6,00 (s, **2.3***tc*), -1.12 (t, **2.3***tt*), -2.30 (t, **2.3***tc*). **Anal. Calcd for $C_{18}H_{18}Sm$:** C, 56.22 ; H, 4.68. **Found :** C, 55.86 ; H, 4.87.

Reactivity of 2.2 with 1 equivalent of bipy

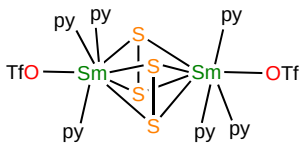
To a solution of 5.0 mg (0.99 µmol, 1 eq.) of **2.2** in 0.5 mL of benzene-d6 was added a solution of 1.5 mg (0.99 µmol, 1 eq) of 2,2'-bipyridine in benzene-d6. Green crystals started to grow almost imediately and were identified as $(\eta^9 - CNT)(\eta^3 - CNT)Yb(bipy)$

^{1}H NMR (300 MHz, benzene-d6, 293 K) δ / ppm : 9.36 - 7.44 (m), 6.86 (s).

Chapitre 5

Elemental sulfur, bipyrimidine and pyrazine were sublimed under vacum before use. TMEDA was dried over CaH_2, vacuum transfered into a cold flask before being degazed. $Sm(OTf)_2(dme)_2$ was prepared following a procedure from Nief.[5]

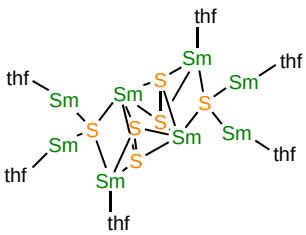
$[(TfO)(py)_3(\mu_2\text{–}\eta^2\text{:}\eta^2\text{–}S_2)]_2$ (5.1)



To 3.0 mg (93.7 µmol, 4 eq.) of solid sulfur was added a black solution of 55.9 mg (93.7 µmol, 4 eq.) of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ in 2 mL of pyridine. A slow decolouration of the mixture to gold yellow was observed overnight. Storage of the obtained solution at room temperature for 2 weeks afforded gold yellow crystals of **5.1** (13.8 mg, 20.3 µmol , 87 %, in several batches of crystallisation).

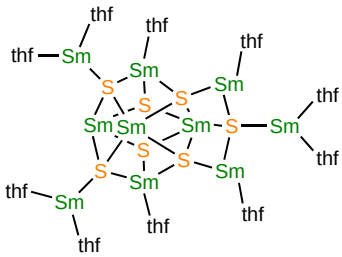
^{19}F NMR (300 MHz, pyridine-d5, 293 K) δ / ppm : -80.57 (s).

$[Sm_4(\mu_4\text{–}S)(\mu_3\text{–}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{–}S_2)(\mu_3\text{–}OTf)_2(\mu\text{–}OTf)_6(thf)_5]_2$ (5.2)



A purple solution of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (277.6 mg, 0.47 mmol, 8 eq.) in 1 mL of THF. The obtained mixture was then layered with a solution of sulfur (11.2 mg, 0.35 mmol, 6 eq.) in toluene. After the completion of the diffusion yellow crystals of the title product have grown on the walls of the vial (149.2 mg, 57%).

$[Sm_10(\mu_4\text{–}S)_5(\mu_3\text{–}S)_2(\mu_3\text{–}OTf)_x(\mu\text{–}OTf)_{16-x}(thf)_{10}]$ (x = 8 ou 9) (5.3)

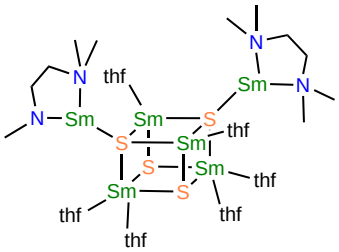


To 2.2 mg (68.6 µmol, 7 eq.) of solid sulfur was added a purple solution of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (81.7 mg, 137 µmol, 14 eq.) in 3 mL of THF. The obtained mixture was stirred overnight to yield a yellow suspension. The solid was removed by filtration before the obtained pale yellow filtrate was concentered *in vacuo* to approx. 1 mL and storred at -35 °C to yield **5.3** as yellow crystals suitable for X-Ray diffraction (30.7 mg, 62.5 µmol, 64%).

To solid sulfur (0.9 mg, 28.1 µmol, 7 eq.) was added a purple solution of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (50.2 mg, 84.1 µmol, 28 eq.) in 1 mL of THF. The obtained mixture was let to react without stirring overnight yielding a green solution. Slow diffusion of pentane in this solution yielded **5.3** as yellow crystals suitable for X-Ray diffraction (11 mg, 2.28 µmol, 57%).

^{19}F NMR (300 MHz, THF-d8, 293 K) δ / ppm : -79.50 (s).

$[Sm_3(\mu_4\text{–}S)(\mu_3\text{–}S)(\mu_3\text{–}OTf)_2(\mu_2\text{–}OTf)_3(TMEDA)(THF)_3]_2$ (5.5)

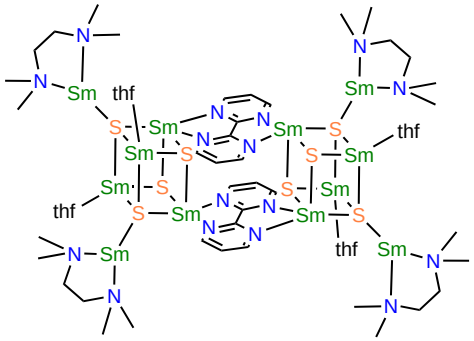


To solid sulfur (25.0 mg, 0.780 mmol, 4 eq.) was added a solution of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ (931.5 mg, 1.56 mmol, 8 eq.) in 10 mL of THF. The obtained mixture was stirred overnight to yield a yellow suspension. The solid was removed by filtration before the obtained pale yellow filtrate was evaporated *in vacuo* to yield a yellow oil which was taken in 3.5 mL (0.391 mmol, 2 eq.) of a 0.1 M solution of TMEDA in THF. Storage of the obtained yellow solution at -35 °C, afforded the title product (**5.4**)

as yellow blocs suitable for X-ray diffraction in several crystallisation batches of progressive concentrations (429.2 mg, 0.135 mmol, 69%).

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8, 293 K) δ / ppm : 1.76 (s) (thf), 2.21 (s, 24H, TMEDA –C$\underline{H}_3$), 2.40 (s, 8H, TMEDA –C$\underline{H}_2$–), 3.60 (s, thf).
^{19}F NMR (300 MHz, THF-d8, 293 K) δ / ppm : -78.65 (s, -OTf).
Anal. Calcd for $C_{46}H_{80}F_{30}N_4O_{36}S_{14}Sm_6 - 2C_4H_8O + C_6H_{16}N_2$: C, 16.74 ; H, 2.53 ; N, 2.66. **Found :** C, 17.00 ; H, 2.64 ; N, 2.88.

{[$Sm_3(\mu_4$–S)(μ_3–S)(μ^3–OTf)$_2$(μ_2–OTf)$_3$(TMEDA)(THF)]$_2$(bipym)}$_2$ (5.6)



To a suspension of 40.0 mg (12.6 µmol, 1 eq.) of **5.4** in 1 mL of toluene was added a solution of bipym (2.0 mg, 12.6 µmol, 1 eq.) in 3 mL of toluene. In approximately 1 h, a light orange coloration of the solution was observed and the mixture was let without stirring for 4 weeks. During this time, the yellow powder of **5.4** was progressively replaced by big orange blocs of the title product (**5.5**) (17.9 mg, 2.9 µmol, 46 %).

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8, 293 K) δ / ppm : 0.95 (s, tmeda), 1.15 (s, bipym), 1.20 (s, tmeda), 2.49 (s, TMEDA), 2.78 (s, TMEDA), 7.36 (s, bipym), 8.97 (s, bipym).

Reactivity of 5.4 with pyrazine

To a suspension of 250.1 mg (78.7 µmol, 1 eq.) of **5.4** in 1 mL of toluene was added a solution of 18.9 mg (236 µmol, 3 eq.) of pyrazine in 2 mL of toluene. In approximately 1 h, a light yellow coloration of the solution is observed and the mixture was let without stirring for 2 weeks. In this time, the yellow powder of **5.4** was replaced by big crystals of a very pale yellow solid which can be caracterised by X-Ray diffraction.

Spectroscopy methodology

Luminescence

The luminescence measurements were carried out in collaboration with Olivier Maury, École normale supérieure de Lyon.

Emission and absorption spectra of compounds were measured on crushed crystals (powder) in sealed quartz tube. The luminescence spectra were measured using a Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorimeter, equipped with a three slit double grating excitation and emission monochromator with dispersions of 2.1 nm/mm (1200 grooves/mm). The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of 90 ° by a red-sensitive Hamamatsu R928 photomultiplier tube. Spectra were reference corrected for both the excitation source light intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Near infrared spectra were recorded at an angle of 90 ° using a liquid nitrogen cooled, solid indium/gallium/arsenic detector (850-1600 nm).

EPR spectroscopy

The EPR spectra were measured at the Université de Grenoble by Florian Molton and Carole Duboc helped to the interpretation.

Powder EPR spectra were recorded with a Bruker EMX, equipped with an ER-4192 ST Bruker or ER-5106 QTW Bruker cavity for X- or Q-band, respectively. An Oxford Instruments ESR-900 continuous-flow helium cryostat was used for low temperature experiments. Samples were prepared under inert atmosphere in sealed quartz tubes. The X-band EPR spectra were measured on two independent samples, coming from different synthesis, leading to identical results. The obtained spectra were fitted using the Easyspin toolbox.

The ratio between the two different $S = 1/2$ species were first determined on the Q band spectra along with the hyperfine coupling constants. The X band spectra were then fitted keeping the ratio between the two species fixed and enabling only small variations on the hyperfine coupling constants. Because EPR data on molecular Tm^{II} are still very scarce, we chose to report the hyperfine constants obtained from the fits as an information for the reader but are not discussed : the low resolution of the spectra does not allow to direct observation of this interaction and we can not unambiguously conclude if the observed phenomenon (bandwidth

anisotropy) are mainly arising from hyperfine coupling or from the addition of other different phenomena (gstrain, shape of the lines- lorentzian vs gausian-, dipolar interaction between two Tm centers, etc.).

Magnetic measurements

The dc and ac magnetic susceptibility measurements were performed in collaboration with Olivier Cador, Université de Rennes, on solid polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer. An applied magnetic field of 2 kOe is used in the temperature range 2-20 K, and 10 kOe for temperatures above 20 K, for the χMT vs. T curves. To avoid reorientation and sample degradation the microcrystals are trapped and slightly pressed between quartz wool in a sealed quartz tube. Furthermore, we voluntary degrade the sample after all the measurements have been performed to correct the data from Tm(III) content and to verify that Tm(III) does not produce out-of-phase ac signal.

Modelisation

Chapitre 2

The calculations on **2.1**, **2.2** and **2.3** were carried out by Carine Clavaguéra and Sébastien Zimmer. Geometry optimizations were performed using a ZORA Hamiltonian at the DFT level with Orca program package. The structures were checked to be minima by calculating frequencies at the optimized geometries. Several functionals were used, PBE, PBE0, SSB-D, TPSSH and were associated to dispersion corrections in the framework proposed by Grimme. The electronic structure has been found to be qualitatively non-functional dependent and only the SSB-D/TZ2P analyses are described here based on TPSSH optimized geometries.

Chapitre 3

Wavefunction-based calculations were carried out on the Tm^{II}-based complexes by using the SA-CASSCF/PT2/SI-SO approach, as implemented in the MOLCAS quantum chemistry package (versions 8.0) by Boris Le Guénnic from the Université de Rennes. The active space of the self consistent field (CASSCF) method consisted of the thirteen 4f electrons of the TmII ion spanning the seven 4f orbitals, i.e. CAS(13,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for all the doublet states. The atomic positions were extracted from the X-ray crystal structures. They are described more precisely in the articles from the Annexes C and D.

Chapitre 4

The modelisation work was carried out by the group of Laurent Marron, Université Paul Sabatier, Toulouse. It is described more precisely in the two articles from the Annexe C.

Références

[1] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.

[2] J. Howell, L. Pytlewski, *J. Less Common Met.* **1969**, *18*, 437-439.

[3] G. Boche, D. Martens, W. Danzer, *Angew. Chem.* **1968**, 1003-1004.

[4] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5194-5202.

[5] J. Collin, N. Giuseppone, F. Machrouhi, J. L. Namy, F. Nief, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3161-3164.

B

Structures cristallographiques

Single crystals were mounted on a Kapton loop using a Paratone N oil. An APEX II CCD BRUKER detector and a graphite Mo−Kα monochromator were used for the data acquisition. All measurements were done at 150 K and a refinement method was used for solving the structure. The structure resolution was accomplished using the SHELXT-2014 program and the refinement was done with the SHELXL-2014 program. The structure solution and the refinement were achieved with the PLATON software. Finally, pictures of the compound structure were obtained using the Ortep-III software. During the refinement steps, all atoms - except hydrogens - were refined anisotropically. The position of the hydrogens was determined using residual electronic densities which are calculated by a Fourier difference. Finally, in order to obtain a complete refinement, a weighting step followed by multiples loops of refinement was done.

Compound	**1.3**	**1.4py**
Molecular formula	'C_{24} H_{72} N_4 Si_8 Sm_2'	'C_{17} H_{15} F_6 N_3 O_6 S_2 Sm'
Molecular weight	942.27	685.79
Crystal habit	black block	black block
Crystal dimensions(mm)	0.340x0.180x0.140	0.270x0.240x0.160
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P -1	P 2_1/n
a(Å)	9.687(3)	10.5744(2)
b(Å)	11.966(3)	10.6559(2)
c(Å)	11.856(4)	21.2386(5)
α(°)	103.23(2)	90
β(°)	110.427(19)	94.634(1)
γ(°)	110.177(19)	90
V(Å^3)	1109.5(6)	2385.34(8)
Z	1	4
d(g-cm^{-3})	1.410	1.910
F(000)	480	1336
μ(cm^{-1})	2.855	2.722
Absorption corrections	multi-scan;	multi-scan;
Diffractometer	Kappa APEX II	Kappa APEX II
X-ray source	MoKα	MoKα
λ(Å)	0.71069	0.71069
Monochromator	graphite	graphite
T (K)	150.0(1)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans	phi and omega scans
Maximum θ	26.370	30.030
HKL ranges	-11 11 ; -14 14 ; -14 14	-14 14 ; -14 15 ; -29 29
Reflections measured	2481	26799
Unique data	1908	6950
Rint	0.0343	0.0330
Reflections used	1464	6197
Criterion	I > 2σI)	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd	Fsqd
Hydrogen atoms	constr	constr
Parameters refined	180	347
Reflections / parameter	8	17
wR2	0.2624	0.0835
R1	0.0854	0.0318
Weights a, b	0.1444 ; 21.221	0.0353 ; 4.8868
GoF	1.079	1.056
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.762(0.237) / -1.434(0.237)	1.839(0.106) / -1.514(0.106)

Compound	**1.5MeCN**	**1.6thf**
Molecular formula	'C_6 H_6 F_6 N_2 O_6 S_2 Yb'	'C_{14} H_{24} F_6 O_9 S_2 Tm'
Molecular weight	553.29	683.38
Crystal habit	yellow plate	purple block
Crystal dimensions(mm)	0.160x0.100x0.040	0.060x0.040x0.020
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C 2/m	P 2_1/c
a(Å)	25.1376(11)	11.8267(14)
b(Å)	5.9754(3)	11.8419(18)
c(Å)	10.4154(5)	16.764(2)
α(°)	90	90
β(°)	99.525(2)	100.272(5)
γ(°)	90	90
V(Å^3)	1542.90(13)	2310.2(5)
Z	4	4
d(g-cm^{-3})	2.382	1.965
F(000)	1040	1340
μ(cm^{-1})	6.424	4.111
Absorption corrections	multi-scan;	multi-scan;
Diffractometer	Kappa APEX II	Kappa APEX II
X-ray source	MoKα	MoKα
λ(Å)	0.71069	0.71069
Monochromator	graphite	graphite
T (K)	150.0(1)	100(2)
Scan mode	phi and omega scans	phi and omega scans
Maximum θ	30.223	25.676
HKL ranges	-35 35 ; -8 8 ; -14 12	-14 14 ; -14 14 ; -20 20
Reflections measured	8545	4273
Unique data	2482	4273
Rint	0.0370	?
Reflections used	2335	3462
Criterion	I > 2σI)	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd	Fsqd
Hydrogen atoms	constr	constr
Parameters refined	129	290
Reflections / parameter	18	11
wR2	0.0451	0.0961
R1	0.0198	0.0384
Weights a, b	0.0172 ; 1.7691	0.0493 ; 0.0000
GoF	1.008	1.013
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.724(0.122) / -0.632(0.122)	1.891(0.149) / -0.765(0.149)

Compound	2.1	2.2	2.2thf
Molecular formula	'C_{13} H_{19} K O'	$C_{18}H_{18}Yb$	'C_{25} H_{41} O_4 Yb, C_9 H_9'
Molecular weight	230.38	407.36	695.78
Crystal habit	green brown plate	dark brown block	orange block
Crystal dimensions (mm)	0.240x0.200x0.120	0.200x0.200x0.200	0.220x0.160x0.080
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	P 2_1/n	I 2/m	P m n 2_1
a(Å)	7.6540(4)	7.3832(5)	13.5501(4)
b(Å)	17.3050(9)	8.9146(6)	12.9804(4)
c(Å)	10.5413(6)	11.0651(8)	8.9048(3)
α(°)	90	90	90
β(°)	107.269(2)	99.998(2)	90
γ(°)	90	90	90
V(Å^3)	1333.28(12)	717.23(9)	1566.23(9)
Z	4	2	2
d(g-cm^{-3})	1.148	1.886	1.475
F(000)	496	392	712
μ (cm^{-1})	0.373	6.502	3.020
Absorption corrections	multi-scan;	multi-scan; 0.5157 min, 0.7467 max	multi-scan;
Diffractometer	Kappa APEX II	Kappa APEX II	Kappa APEX II
X-ray source	MoKα	MoKα	MoKα
λ(Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Monochromator	graphite	graphite	graphite
T (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans	phi and omega scans	phi and omega scans
Maximum θ	27.487	33.834	27.534
HKL ranges	-9 9 ; -21 21 ; -13 13	-11 11 ; -13 13 ; -1 17	-13 17 ; -16 16 ; -11 11
Reflections measured	9473	1522	10729
Unique data	3027	1522	3733
Rint	0.0315	?	0.0314
Reflections used	2442	1522	3642
Criterion	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd	Fsqd	Fsqd
Hydrogen atoms	constr	constr	mixed
Parameters refined	147	168	188
Reflections / parameter	16	9	19
wR2	0.1686	0.0568	0.0514
R1	0.0546	0.0213	0.0204
Weights a, b	0.0997 ; 0.4400	0.0391 ; 1.2166	-0.020(15)
GoF	1.065	1.086	0.0245 ; 0.0000
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.589(0.073) / -0.347(0.073)	2.243(0.146) / -1.158(0.146)	1.060

Compound	**2.3**	**2.4**
Molecular formula	$C_{18}H_{18}Sm$	'C_{28} H_{26} N_2 Yb'
Molecular weight	384.67	563.55
Crystal habit	red block	dark green block
Crystal dimensions (mm)	0.200x0.200x0.200	0.300x0.140x0.140
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	I 2/m	P -1
a(Å)	7.3082(7)	9.4589(5)
b(Å)	9.0727(8)	15.5553(7)
c(Å)	11.3296(9)	16.2212(8)
α(°)	90	111.226(2)
β(°)	99.968(2)	90.082(2)
γ(°)	90	98.221(2)
V(Å^3)	739.87(11)	2198.28(19)
Z	2	4
d(g-cm^{-3})	1.727	1.703
F(000)	376	1112
μ(cm^{-1})	3.952	4.272
Absorption corrections	multi-scan; 0.6699 _exptl_absorpt_correction_T_min min, 0.7467 _exptl_absorpt_correction_T_max max	multi-scan; 0.6874 min, 0.9282 max
Diffractometer	Kappa APEX II	Kappa APEX II
X-ray source	MoKα	MoKα
λ(Å)	0.71073	0.71069
Monochromator	graphite	graphite
T (K)	150.0(1)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans	phi and omega scans
Maximum θ	33.940	33.396
HKL ranges	-11 11 ; -14 14 ; -17 17	-14 14 ; -24 24 ; -25 25
Reflections measured	17735	127793
Unique data	1584	16999
Rint	0.0455	0.0478
Reflections used	1584	13251
Criterion	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd	Fsqd
Hydrogen atoms	constr	constr
Parameters refined	167	641
Reflections / parameter	9	20
wR2	0.0527	0.0786
R1	0.0237	0.0293
Weights a, b	0.0121 ; 3.4174	0.0329 ; 4.4736
GoF	1.124	0.986
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.162(0.128) / -0.877(0.128)	3.757(0.118) / -2.637(0.118)

Compound	**5.1**	**5.2**	**5.3**
Molecular formula	'C_{32} H_{30} F_6 N_6 O_6 S_6 Sm_2, $_2(C_5$ H_5 N)'	'C_{56} H_{80} F_{48} O_{58} S_{22} Sm_8, $_2(C_7$ $H_8)$'	'C_{60} H_{88} F_{48} O_{59} S_{23} Sm_{10}'
Molecular weight	679.94	4685.58	4906.18
Crystal habit	yellow block	yellow plate	apple green plate
Crystal dimensions(mm)	0.220x0.220x0.200	0.300x0.040x0.010	0.460x0.280x0.200
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P -1	P 2_1/n	P 2_1/n
a(Å)	10.4951(4)	15.1676(12)	25.8551(10)
b(Å)	10.5747(5)	22.7871(16)	24.4828(9)
c(Å)	13.5719(6)	20.9525(17)	47.8999(18)
α(°)	107.977(2)	90	90
β(°)	98.281(2)	93.844(3)	93.692(1)
γ(°)	105.489(2)	90	90
V(Å^3)	1337.88(10)	7225.4(10)	30258(2)
Z	2	2	8
d(g-cm^{-3})	1.688	2.154	2.154
F(000)	670	4520	18720
μ(cm^{-1})	2.479	3.657	4.267
Absorption corrections	multi-scan;	multi-scan;	multi-scan;
Diffractometer	Kappa APEX II	Kappa APEX II	Kappa APEX II
X-ray source	MoKα	MoKα	MoKα
λ(Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Monochromator	graphite	graphite	graphite
T (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans	phi and omega scans	phi and omega scans
Maximum θ	26.370	23.254	26.371
HKL ranges	-13 13 ; -13 13 ; -16 16	-16 16 ; -25 20 ; -21 23	-31 32 ; -30 26 ; -33 59
Reflections measured	21462	41105	104384
Unique data	5429	10059	60862
Rint	0.0340	0.0529	0.0332
Reflections used	5132	7354	47782
Criterion	I > 2σI)	I > 2σI)	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd	Fsqd	Fsqd
Hydrogen atoms	constr	constr	constr
Parameters refined	316	892	3601
Reflections / parameter	16	8	13
wR2	0.1010	0.2078	0.1794
R1	0.0360	0.0624	0.0670
Weights a, b	0.0615 ; 3.2975	0.1371 ; 35.903	0.0624 ; 715.43
GoF	1.037	1.031	1.042
difference peak / hole (e Å^{-3})	4.170(0.114) / -1.553(0.114)	2.548(0.182) / -2.359(0.182)	5.085(0.233) / -2.636(0.233)

Compound	**5.4**	**5.5**	**5.6**
Molecular formula	'C_{42} H_{74} F_{36} N_6 O_{40} S_{14} $Sm_{6,\ 3}(C_7\ H_8)$'	'C_{46} H_{80} F_{30} N_4 O_{36} S_{14} $Sm_{6,\ 6}(C_4\ H_8\ O)$'	'C_{74} H_{108} F_{54} N_{16} O_{64} S_{28} Sm_{12}, C_{74} H_{108} F_{48} N_{16} O_{64} S_{28} Sm_{12}'
Molecular weight	3614.41	3618.70	11959.29
Crystal habit	green block	pale green block	yellow block
Crystal dimensions(mm)	0.200x0.160x0.060	0.400x0.360x0.200	0.220x0.220x0.100
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group	P 2_1/c	P -1	P -1
a(Å)	19.3245(6)	14.6856(7)	22.6476(12)
b(Å)	22.6723(8)	17.9521(8)	23.3700(12)
c(Å)	28.2768(9)	24.2127(12)	26.9993(14)
α(°)	90	84.217(2)	97.396(2)
β(°)	106.631(1)	76.512(2)	102.841(2)
γ(°)	90	82.458(2)	100.012(2)
V(Å^3)	11870.7(7)	6137.3(5)	13510.4(12)
Z	4	2	1
d(g-cm^{-3})	2.022	1.958	1.470
F(000)	7032	3556	5714
μ(cm^{-1})	3.299	3.185	2.869
Absorption corrections	multi-scan;	multi-scan;	multi-scan;
Diffractometer	Kappa APEX II	Kappa APEX II	Kappa APEX II
X-ray source	MoKα	MoKα	MoKα
λ(Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Monochromator	graphite	graphite	graphite
T (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans	phi and omega scans	phi and omega scans
Maximum θ	30.114	26.371	25.680
HKL ranges	-27 27 ; -23 32 ; -38 39	-18 18 ; -22 22 ; -30 30	-27 27 ; -28 20 ; -32 32
Reflections measured	128801	71965	79958
Unique data	34911	24678	49109
Rint	0.0487	0.0315	0.0502
Reflections used	27717	20016	25559
Criterion	I > 2σI)	I > 2σI)	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd	Fsqd	Fsqd
Hydrogen atoms	constr	constr	constr
Parameters refined	1660	1522	2125
Reflections / parameter	16	13	12
wR2	0.0874	0.2197	0.3670
R1	0.0342	0.0715	0.1031
Weights a, b	0.0374 ; 24.951	0.1247 ; 232.71	0.1923 ; 232.38
GoF	0.982	0.886	1.068
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.211(0.133) / -1.464(0.133)	3.177(0.255) / -1.473(0.255)	5.628(0.440) / -2.537(0.440)

C

Articles publiés dans le cadre de ce travail

A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker

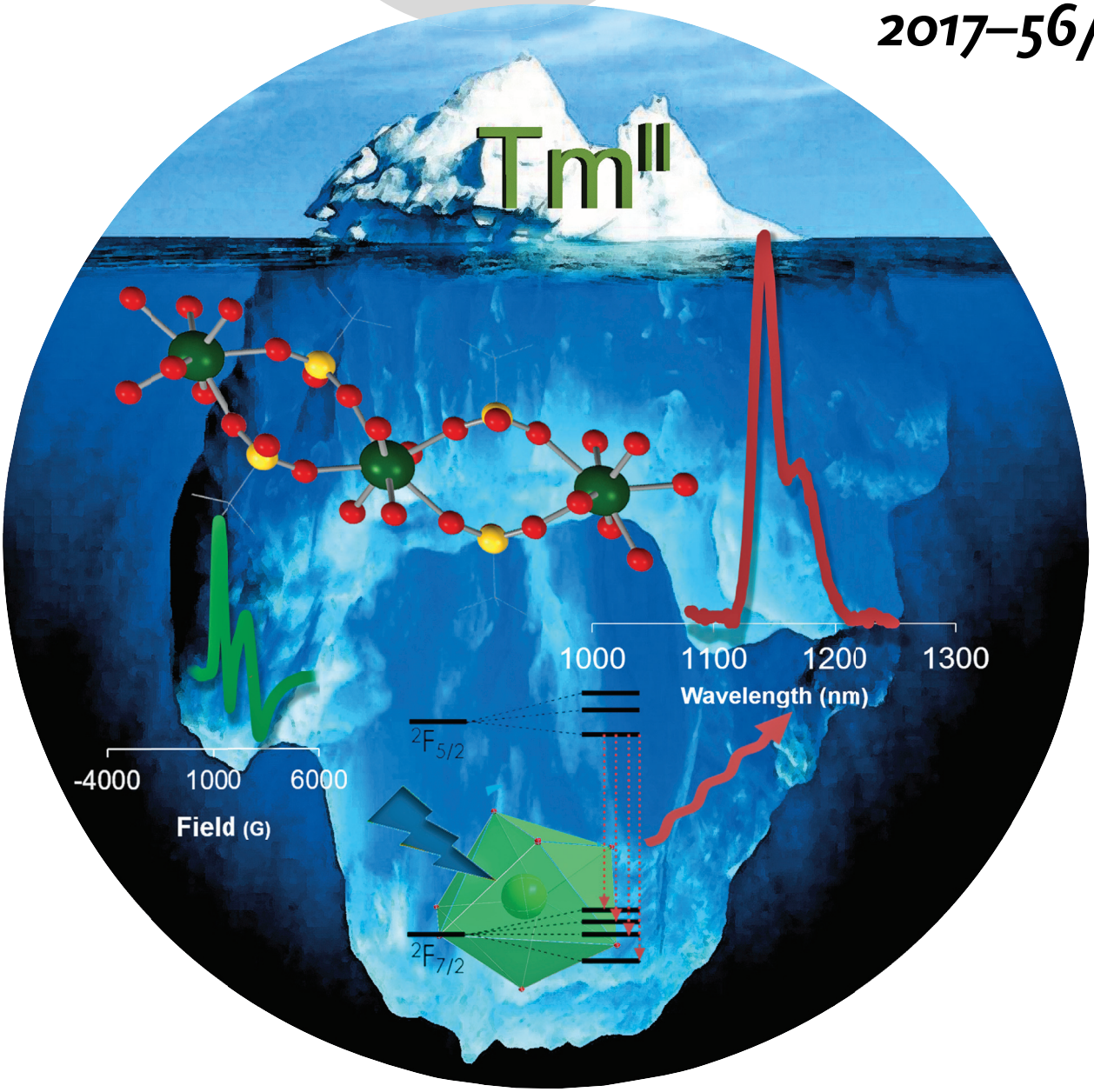
Angewandte Chemie

GDCh

International Edition

www.angewandte.org

2017–56/15



Divalent thulium complexes ...

... have great potential in reductive organic chemistry and for small-molecule transformations. Nonetheless, they are rare and hard to synthesize, thus their electronic structure is almost unexplored. In their Communication on page 4266 ff., G. Nocton et al. present a first step to the discovery of the submerged part of the iceberg, through unravelling the ground-state nature of divalent thulium triflate by means of luminescence, magnetism, and EPR spectroscopy.

150 Years GDCh

WILEY-VCH

Lanthanide Compounds

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201700576
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201700576

Divalent Thulium Triflate: A Structural and Spectroscopic Study

*Mathieu Xémard, Arnaud Jaoul, Marie Cordier, Florian Molton, Olivier Cador, Boris Le Guennic, Carole Duboc, Olivier Maury, Carine Clavaguéra, and Grégory Nocton**

Abstract: *The first molecular Tm^{II} luminescence measurements are reported along with rare magnetic, X and Q bands EPR studies. Access to simple and soluble molecular divalent lanthanide complexes is highly sought for small-molecule activation studies and organic transformations using single-electron transfer processes. However, owing to their low stability and propensity to disproportionate, these complexes are hard to synthetize and their electronic properties are therefore almost unexplored. Herein we present the synthesis of $[Tm(\mu\text{-}OTf)_2(dme)_2]_n$, a rare and simple coordination compound of divalent thulium that can be seen as a promising starting material for the synthesis of more elaborated complexes. This reactive complex was structurally characterized by X-ray diffraction analysis and its electronic structure has been compared with that of its halide cousin $TmI_2(dme)_3$.*

Molecular chemistry of divalent lanthanides is a topic of high interest since the reports in the 1970s of the easy preparation of SmI_2[1] and YbI_2,[2] precursors for the synthesis of soluble cyclopentadienyl-based complexes.[3] Related single-electron transfer (SET) reactivity studies were reported over three decades and are still vigorously pursued today.[4] Parallel to this, the direct use of SmI_2 in organic transformations mediated by SET also developed rapidly and still constitutes an important research theme,[5] which has now extended to other samarium halides, amides, and alkoxydes, such as, "$Sm(OTf)_2$".[6] At the end of the 1990s, these simple divalent lanthanide halides underwent an important resurgence because of the report of synthetic non-classical divalent lanthanide iodides, such as TmI_2, DyI_2, and NdI_2.[7] Because of their lower redox potentials compared to those of SmI_2 and YbI_2, the scope of the chemical transformations that can be envisaged expends and therefore arouses the current interest of a broad community of molecular chemists.[6,8] The choice of the ligand is crucial in this peculiar chemistry because the redox properties of the lanthanide centers are dramatically affected by the coordination environment.[9] Therefore, access to simple salts of non-classical divalent lanthanides, other than the halides, becomes an important challenge. In this context, Nief and co-workers reported the synthesis of $Tm(BH_4)_2(thf)_2$, a useful starting material for polymerization studies.[10]

More generally, the way the coordination environment affects the overall electronic structure of a divalent lanthanide center also constitutes an intriguing question.[11] As witness to this, the recent access to almost all divalent Cp'_3Ln^- complexes[12] reinforces the idea that the calculated redox potential of the Ln^{III}/Ln^{II} couples[13] (too low to allow a stabilization, except for Eu, Yb, and Sm) must be far from the actual potentials in anhydrous hydrocarbon solvents: the ligand plays a large role in the stabilization of the divalent state. Although this questioning is important from a fundamental perspective, it becomes essential in a view of potential applications because of the exceptional optical[14] and magnetic properties of the lanthanides,[15] including magnetic records with divalent lanthanide compounds[16] and with compounds featuring intramolecular electron transfers.[17] If comprehensive spectroscopic studies have been performed with most trivalent lanthanides, the spectroscopy of divalent lanthanide coordination compounds remains largely unexplored for two main reasons: 1) their synthesis is highly challenging and 2) the ligands used to stabilize them often intervene in their electronic structure and drastically complicate the analyses.[4a,18] Consequently, the access to simple divalent lanthanide coordination compounds constitutes an important milestone for a deep understanding of their electronic structure and would advantageously parallel the study of their reactive nature for further optimization. In this context, thulium complexes are particularly interesting since the element lies next to ytterbium in the periodic table and its divalent electronic structure conveniently compares to that of Yb^{III} (formally f^{13}, only one hole in the f manifold), if no d- or ligand orbitals are involved.[19] To our knowledge, no molecular luminescence data on divalent thulium verifies this assumption.

Herein, we present the synthesis and the structure of divalent thulium triflate, a reactive but yet simple coordination complex of divalent thulium, as well as the study of its electronic structure by means of several spectroscopic tools (optical, magnetic, and EPR properties). The report of the

[*] M. Xémard, A. Jaoul, M. Cordier, Dr. C. Clavaguéra, Dr. G. Nocton
LCM, Ecole polytechnique, CNRS
Université Paris-Saclay
Route de Saclay, 91128 Palaiseau cedex (France)
E-mail: greg.nocton@polytechnique.edu

F. Molton, Dr. C. Duboc
Département de Chimie Moléculaire, Grenoble Université, CNRS
Avenue de la Chimie, Saint Martin d'Hères (France)

Dr. O. Cador, Dr. B. Le Guennic
Institut des Sciences Chimique de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1
263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex (France)

Dr. O. Maury
Univ Lyon, ENS Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR 5182, Laboratoire de Chimie, 69342 Lyon (France)

Dr. C. Clavaguéra
Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Université Paris Sud, Université Paris-Saclay, 15 avenue Jean Perrin, 91405 Orsay cedex (France)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under: http://dx.doi.org/10.1002/anie.201700576.

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

first molecular thulium(II) luminescence study demonstrates the large potential for divalent lanthanides to become attractive in many additional areas than their extreme reactivity.

A clear solution of $Tm(OTf)_3$ in dme was combined with potassium graphite (3 equiv.) and stirred for 3 h at −35 °C yielding a dark red slurry which was centrifuged to allow separation of the solids and of a deep red solution. Deep colorations are typical for divalent thulium.[8] After evaporation, the dark red residue was solubilized in dme and crystallized at −40 °C to yield large deep red blocks that were found to be suitable for X-ray diffraction and were analyzed as $[Tm(\mu\text{-}OTf)_2(dme)_2]_n$ (**1**) that was obtained in 37 % yield. The re-crystallization step is essential to eliminate the potassium triflate byproduct but decreases the yield.

The new complex crystalizes in monoclinic *I*2/a space group (Table S10). The crystal structure was recorded at 150 K and shows a coordination polymer of $[Tm(\mu\text{-}OTf)_2(dme)_2]_n$ (**1**) in which the thulium metal center is octacoordinated by oxygen atoms, four from the dme solvent molecules and four from different triflate anions (Figure 1 and Figure S22 in the Supporting Information). The thulium oxygen distances range from 2.379(8) Å and 2.45(1) Å for the triflate oxygen atoms (O1 and O3) to 2.54(1) Å for the dme oxygen atoms (O4 and O5, average; Table S11). The coordination polyhedron was studied according to Muetterties and Guggenberger shape analysis (Table S12) and its geometry is comprised between C_{2v} bicapped trigonal prism and D_{4d} square antiprism[20] so that it is difficult to tell which symmetry dominates. The two sets of Tm–O distances separated by about 0.1 Å are likely to be the reason for such a result. The triflate anions are bridging two different thulium atoms so that a 1D polymeric chain forms in the solid-state in which the thulium–thulium distance is 6.137(1) Å (Figure 1).

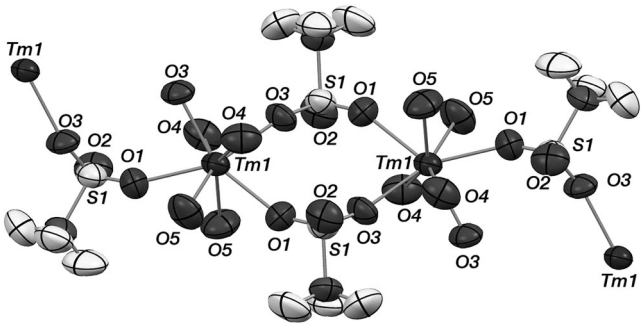


Figure 1. ORTEP of **1**. Thermal ellipsoids set at 50% probability. Hydrogen atoms and carbon atoms of the dme ligands have been removed for clarity. Only the carbon atoms and fluoride atoms of the triflate ligand are not labelled. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Tm1–O1 2.45(1), Tm1–O3 2.379(8), Tm1–O(dme) (average) 2.54(1), Tm1–Tm1 6.137(1); Tm1-S1-Tm1 110.

The crystals appear to be stable when stored at low temperature (−35 °C) and slowly degrade at room temperature. Solutions in thf and dme are stable at low temperature but decompose at room temperature (45 min in thf and 2 h in dme). ^{19}F NMR spectroscopy was recorded in thf solutions at room temperature and the decomposition was followed over 0.5 h (Figure S1). Complex **1** shows a broad resonance at $\delta = -66.7$ ppm ($\nu_{1/2} = 1010$ Hz), significantly shifted from the peak at $\delta = -76.8$ ppm observed for a thf solution of $Tm(OTf)_3$. When the solution decomposes, the color fades from deep red to pink until it gets colorless while the ^{19}F resonance moves to $\delta = -74.3$ ppm, relatively close to that of $Tm(OTf)_3$. During the decomposition process in dme, a black powder is formed in the NMR tube, suggesting that **1** disproportionates in solution to yield $Tm(OTf)_3(dme)_x$ and Tm. Disproportionation of divalent thulium was already observed with donating ligands, such as the Cp* (Cp* = C_5Me_5) ligand.[8]

The relative solubility at low temperature of **1** in thf and dme may allow conducting reactivity studies and therefore **1** constitutes a nice alternative to the known $TmI_2(dme)_3$ (**2**) complex. This complex was prepared in the seminal work of Bochkarev and Evans in the late 1990s but only a partially anisotropic crystal structure of **2** was reported.[7d] Therefore, we have produced X-ray suitable green crystals of **2** by crystallization at −35 °C of a solution of TmI_2 in dme. Complex **2** crystallizes in $P\bar{1}$ space group with two different molecules of $TmI_2(dme)_3$ per unit cell (Figure S23) and presents very similar metric parameters as those reported in 1997 (Table S13).[7d] The structures of **1** and **2** have been computed by DFT calculations (Figure S19) and show that the highest occupied orbitals of the doublet ground state (doubly or singly occupied) are pure f-orbitals without interaction with the ligands and/or the d orbitals (Figure S20). This would agree with an f^{13} electronic structure, such as Yb^{III}, a popular NIR emitter.[21] Accordingly, recent calculations have noted that thulium would be the last lanthanide in the decreasing redox potential series to adopt a f-filled shell electronic structure when it is reduced,[19] the next ones on the series (Dy and Nd) are filling the d-shell.

Complexes **1** and **2** are then ideal candidates to verify these theoretical assumptions by recording the first NIR-luminescence spectra of molecular divalent thulium complexes. The deep red and green Tm^{II} complexes **1** and **2**, respectively, exhibit complicated absorption spectra composed by an overlay of charge transfer (CT) and interconfigurational 4f-5d transitions (Figure S2/3).[22] The solid-state emission spectra recorded at 77 K (Figure 2) revealed in both cases an emission in the NIR around 1140 nm.

As for Yb^{III}, the $4f^{13}$ electronic configuration gives two spin-orbit multiplet states $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ and the observed emission can be assigned to the intraconfigurational $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition. This transition is found at lower energy for Tm^{II} (8770 cm^{-1}, 1140 nm) compared to Yb^{III} (10200 cm^{-1}, 980 nm,); this 1430 cm^{-1} red shift is explained by a smaller spin-orbit coupling in the case of Tm^{II}.[23] The emission observed in the molecular complexes **1** and **2** is similar to that already described in doped inorganic-matrix-like alkaline-earth halides (CaF_2:Tm^{2+}, $CaCl_2$:Tm^{2+}, $SrCl_2$:Tm^{2+}) firstly described by Kiss in 1962,[23] strontium tetraborate (SrB_4O_7:Tm^{2+}),[24] or perovskites.[25] Such inorganic compounds found recently applications in up-converting nanoparticles or solar concentrators.[26] In these various inorganic matrices, the intraconfigurational $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition is accompanied by an interconfigurational 5d–4f emission

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

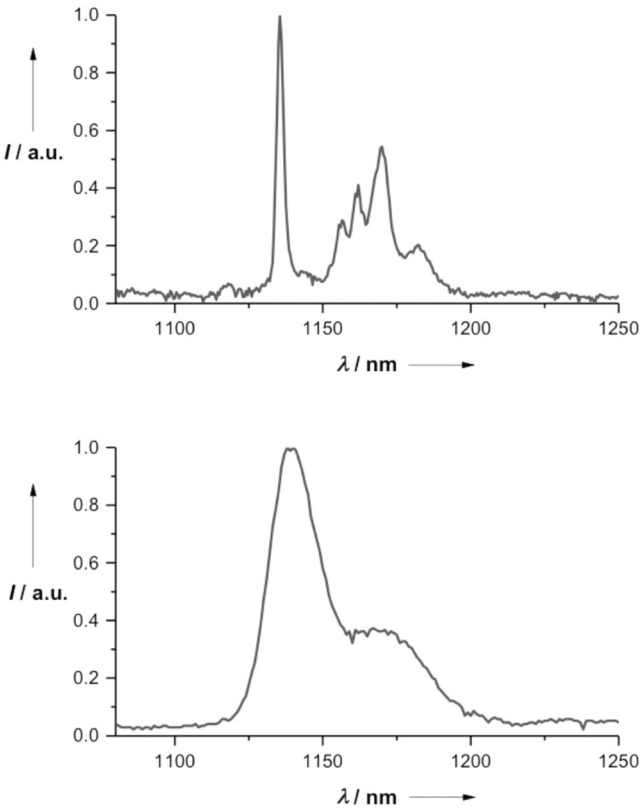


Figure 2. Solid-state emission spectra of **2** (top, $\lambda_{ex}=550$ nm) and **1** (bottom, $\lambda_{ex}=560$ nm) recorded at 77 K ($\lambda_{ex}=560$ nm).

localized at higher energy in the vis-NIR range. In our experimental conditions, this temperature dependent 5d–4f emission is not observed neither for **1** nor **2**. This can be rationalized by a faster non-radiative deexcitation from the 5d-excited state to the $^2F_{5/2}$ emissive state.

It is worth noting that the emission properties of **1** and **2** display some differences. In the case of **1**, the spectrum exhibits two bands, an intense one at 8777 cm^{-1} (1139 nm) and a broader one at 8567 cm^{-1} (1167 nm; Figure 2 and Figure S4). The fine crystal-field splitting resolution cannot be observed and only a global envelope is present. In marked contrast, the emission of **2** is much more intense and a better resolution has been obtained. Five main transitions can be observed at 8806 (1136), 8648 (1156), 8607 (1162), 8551 (1169) and 8462 (1181) cm^{-1} (nm) (Energies of 158, 199, 255 and 344 cm^{-1} above the ground state, Figure S9) and two weaker ones at 8944 (1118) and 8769 (1140) cm^{-1} (nm) (Figure 2 and Figure S7). In **2**, the approximate geometry is D_{5h}, with two iodide ligands in axial position consequently the crystal-field splitting of the $^2F_{7/2}$ state will give four crystal-field sublevels whose values are between $\pm 1/2$ and $\pm 7/2$ and that can be multiconfigurational.[15] The weaker transitions at 8944 (1118) and 8769 (1140) cm^{-1} (nm) can be assigned to hot bands, contributions from the first crystal-field sublevel of the $^2F_{5/2}$ excited state ($\Delta E = 140\ cm^{-1}$).[27] Regarding the intense transitions only four were expected instead of five. The presence of additional bands can be tentatively explained by vibronic contributions particularly apparent for NIR emitters (Yb^{3+} and Tm^{2+}).[25] Of particular interest, the emission spectra of **1** and **2** unambiguously evidence that the presence of intraconfigurational bands highlights a $4f^{13}$ electronic structure for molecular Tm^{II} complexes (in opposition to a possible $f^{12}d^1$ configuration) and that the overall splitting is similar in both complexes.

The determination of the nature of the ground- and excited crystal-field states is required to better appreciate the magnetic anisotropy of the system and envisage a subtle analysis of intensity ratio of the emission spectra. The theory predicts that a strong equatorial coordination with low axial coordination, which is the case for **2**, should favor an isolated $m_J = 7/2$ state, while an axial sandwich-like complex should favor a $m_J = 5/2$ ground state.[15] In **1**, the geometry around the thulium center is intermediate between C_{2v} bicapped trigonal prism and D_{4d} square antiprism so that it is hard to predict the nature of its ground state, especially since the symmetry allows states admixtures in between these two limit forms. In order to get more insights in the ground state nature of **1** and **2**, magnetic and EPR data were recorded.

The obtained values of χT at 300 K (2.7(1) $cm^3 K mol^{-1}$; 4.6(2) μ_B) fit well with the expected value for a $^2F_{7/2}$ state (2.57 $cm^3 K mol^{-1}$; 4.54 μ_B) for both complexes.[4b] The χT monotonically decreases when the temperature decreases to reach values of 0.8(1) $cm^3 K mol^{-1}$ and 1.1(1) $cm^3 K mol^{-1}$ at 4.2 K, for **1** and **2**, respectively (Figure 3). This decrease is due

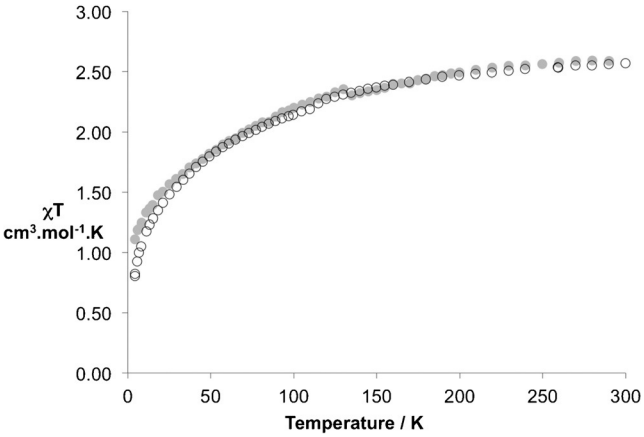


Figure 3. Temperature-dependent magnetic data for **1** (open circles) and **2** (filled gray circles). The χT values were corrected accounting for 4.5% (**1**) and 8.0% (**2**) of a Curie impurity (7.16 $cm^3 mol^{-1} K$).

to the depopulation of the crystal-field states. The low-temperature χT values indicate that **1** and **2** possess slightly different ground-state nature but do not allow a definitive statement and a quantitative description. Indeed, the extreme sensitive nature of **1** and **2** complicates the analysis of the data because of thermal impurities that are formed at room temperature and that were corrected using a $J = 6$ (Tm^{III}) Curie impurity (7.16 $cm^3 mol^{-1} K$). Although not reliable within less than 10% (Figure S15), this allows a nice evaluation of the shape of the χT vs. T spectrum—the essential fingerprint to analyze depopulation of crystal-field states. Thus, a clear conclusion from the magnetic data is that **2** does not have a pure $m_J = 7/2$ ground state as envisaged based on the geometrical empirical predictions.[15] The similarity of the

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

crystal-field splitting in **1** and **2** that is highlighted in optical studies results in similar magnetic curves, albeit slightly different ground state nature. To augment these findings we turned to EPR to further study the ground state nature of both complexes.

EPR data of molecular lanthanide complexes are scarce since the fast spin-lattice relaxation requires low-temperature measurements and considerably affects the EPR signal. However, it is the method of choice to measure and resolve the magnetic anisotropy in these systems.[28] To our knowledge, only one recent article reported an EPR spectrum of a divalent thulium complex as far as molecular complexes are concerned.[29] Tm has a nuclear spin $I = 1/2$ with 100 % natural abundance that should lead to the splitting into two lines of each EPR transition. Depending on the ground state and on the mixing extent within the low-lying m_J states, the values of the g tensor, the g-anisotropy ($\Delta g_1 - g_3$), as well as the effective isotropic g value (g_{eff}) can vary significantly.[30] Low-temperature powder EPR spectra of **1** and **2**, recorded at X- and Q-band frequencies, are reported in Figure 4, and Figures S17, S18 and g tensor data are given and in Tables S3,S4. Even if **1** and **2** have different spectra, both display an apparent signature of an $S = 1/2$ EPR system.

At X-band, **2** displays a slightly rhombic EPR signal consistent with the symmetry of the complex, with g_1 and g_2 located in the low field region, while g_3 is at higher field. The observation of a weak splitting of the two low-field bands (Figure 4, components I and II) can be interpreted to either different species/orientations or hyperfine coupling of thulium (A_{Tm}). To unambiguously interpret the X-band data, measurements at a different EPR frequency were carried out (Q band; Figure S18).

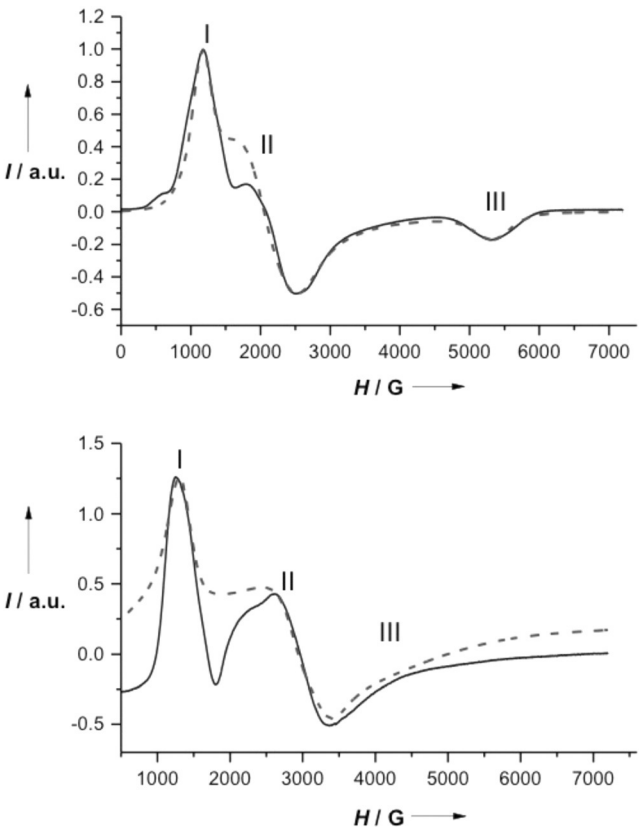


Figure 4. EPR data recorded at 10 K (solid line) and simulated spectra (dashed line) of **2** (top) and **1** (bottom) at X-band ($g_1 = 5.06$, $g_2 = 2.22$, $g_3 = 1.05$ (60 %); $g_1 = 5.0$, $g_2 = 2.52$, $g_3 = 1.85$ (40 %) for **1** and $g_1 = 6.05$, $g_2 = 3.35$, $g_3 = 1.29$ (52 %); $g_1 = 5.85$, $g_2 = 3.10$, $g_3 = 1.29$ (48 %) for **2**).

The low-field region of the Q-band EPR spectrum is better resolved with a splitting of both components I and II in two lines, while the high field transition present at X-band (Figure 4, component III) cannot be observed in the available field range of the spectrometer. Because the splitting of the low-field features varies as a function of the EPR frequency, the EPR spectra arise from the signature of two $S = 1/2$ species with different g-anisotropy (the hyperfine coupling constants of a system are independent from the magnetic field and frequency at which spectra are recorded). This is consistent with the crystal structure of **2** that indicates the presence of two different thulium centers with very similar coordination environments that can lead to species with different g-values because of the sensitivity in g-values for f-elements.[28] The Q-band spectrum is satisfactory well fitted with two different thulium centers having similar g matrices (Table S3/4, Figure S18). The large g-anisotropy ($\Delta g_1 - g_3(\text{ave}) = 4.4(4)$) indicates that the ground state is admixed with low-lying excited states with a relative important contribution of the $m_J = 5/2$ and/or $m_J = 7/2$ states.[28] For **1**, the absence of a high field feature at both frequencies can be rationalized either by rhombic species displaying a too low g_3-value or by quasi-axial species. However, the EPR spectra can only be simulated with two quasi-axial species and the three components of the g matrix are close enough so that the Q-band EPR spectrum was crucial to allow the resolution of the signals for the precise determination of the g-values (see Figure S17). The effective isotropic g value (g_{eff}) of **1** is lower than that of **2** (1.03 $cm^3 K mol^{-1}$; 2.9 μ_B, for **1** and 1.54 $cm^3 K mol^{-1}$, 3.5 μ_B for **2**). This is in fair agreement with the low-temperature magnetism data, in which the magnetic susceptibility value of **1** is lower than that of **2** at 4.2 K (Figure 3). Consequently, the g values of **1** are in better agreement with major contributions of $m_J = 5/2$ and/or $m_J = 3/2$ states ($\Delta g_1 - g_3$-(ave) = 3.0(4)). Importantly, the overall EPR data clearly reveal the multiconfigurational nature of the ground state for both **1** and **2**. Related isoelectronic Yb^{III} complexes often display such behavior.[4a,b, 18b,d]

Wavefunction-based calculations have been performed on both **1** and **2** (see details in Supporting Information). For **2**, the SA-CASSCF/SI-SO ground-state energy splitting is in qualitative good agreement with the optical measurements with notable differences between the two crystallographic Tm centers (Table S5). However, it does not impact strongly the nature of the different states with a ground state that consists of pure $m_J = \pm 7/2$ in both cases and strong states admixtures in all excited states. This is consistent with the empirical prediction for a strong equatorial coordination but neither in full agreement with the magnetic nor with the EPR data, which both indicate states admixtures. Playing with the computational protocol (optimization of hydrogen positions, basis sets), the overall picture is not drastically modified

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

(Tables S6 and S7). As already observed in the literature for numerous Yb^{III} complexes,[27,31] adding dynamical correlation through a PT2 treatment does not improve the qualitative description (Table S8). Nevertheless, for comparison, SA-CASSCF/SI-SO calculations were realized also on **1** by mimicking the chain using point charges.[32] In this case, important contributions of $m_J = \pm 5/2$ and $m_J = \pm 3/2$ states are present in the ground and excited states in agreement with the EPR data. Complementary calculations are currently being conducted to better understand the mechanism at the origin of the states admixtures observed in such relatively high symmetry species.

In conclusion, we describe herein the synthesis of a new triflate salt of divalent thulium. In addition to the challenge in its synthesis, its simple coordination environment makes it very attractive for unique spectroscopic studies: the first emission spectra of molecular divalent thulium are reported confirming the f^{13} nature of the ground state (in opposition to a $f^{12}d^1$ situation). Additionally, EPR and magnetic measurements were carried out and pose now the question as to how the coordination environment affects the crystal-field states of the metal center, a central question for the better understanding of the origin of the exceptional magnetic properties of the lanthanide-based single-molecular magnets (SMMs).[15,17,33] This work highlights the intricacy to unambiguously define the nature of the electronic ground state based on a single technique. As demonstrated herein, EPR spectroscopy is a powerful tool, complementary to magnetic measurements, especially for the description of crystal-field states admixtures. Finally, our results demonstrate that the scope of the comprehensive magneto- and opto-structural studies that are routine with trivalent lanthanide complexes, may now be open to reductive divalent lanthanides, such as divalent thulium. Further efforts are currently in progress in this direction.

Acknowledgements

We thank CNRS and Ecole polytechnique and the IR-RPE CNRS FR3443 network for financial support. This project was financed by the French National Research Agency, ANR, (grant # ANR-15-CE29-0019). Dr. Christian Herrero is thanked for preliminary EPR measurements. M.X. is grateful to the Direction Générale de l'Armement (DGA) and A.J. to the Ecole polytechnique for PhD funding. This work was granted access to the HPC resources of [CCRT/CINES/IDRIS] under the allocation x2016086830 made by GENCI.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: EPR spectroscopy · lanthanides · magnetism · NIR emission spectroscopy · thulium

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4266–4271
Angew. Chem. **2017**, *129*, 4330–4335

[1] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
[2] J. K. Howell, L. L. Pytlewski, *J. Less-Common Met.* **1969**, *18*, 437–439.
[3] a) T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999–3003; b) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507–6508.
[4] a) G. Nocton, W. L. Lukens, C. H. Booth, S. S. Rozenel, S. A. Melding, L. Maron, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8626–8641; b) G. Nocton, C. H. Booth, L. Maron, R. A. Andersen, *Organometallics* **2013**, *32*, 1150–1158; c) G. Nocton, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3578–3581; d) L. Jacquot, M. Xémard, C. Clavaguéra, G. Nocton, *Organometallics* **2014**, *33*, 4100–4106.
[5] H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351–10372.
[6] M. Szostak, D. J. Procter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9238–9256; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9372–9390.
[7] a) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2990–2992; b) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1187–1188; c) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176–3178; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3268–3270; d) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 133–135; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 123–124.
[8] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6589–6598.
[9] E. Prasad, B. W. Knettle, R. A. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14663–14667.
[10] A. Momin, F. Bonnet, M. Visseaux, L. Maron, J. Takats, M. J. Ferguson, X.-F. Le Goff, F. Nief, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12203–12205.
[11] a) S. Labouille, C. Clavaguera, F. Nief, *Organometallics* **2013**, *32*, 1265–1271; b) G. Nocton, L. Ricard, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4380–4387.
[12] a) W. J. Evans, *Organometallics* **2016**, *35*, 3088–3100; b) M. E. Fieser, M. R. MacDonald, B. T. Krull, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 369–382.
[13] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841.
[14] G.-L. Law, T. A. Pham, J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2371–2374; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2421–2424.
[15] a) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085; b) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148; c) H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1–43; d) P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728–1763; e) F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.017.
[16] K. R. Meihaus, M. E. Fieser, J. F. Corbey, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9855–9860.
[17] a) J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538–542; b) J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
[18] a) C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 267202; b) C. H. Booth, M. D. Walter, D. Kazhdan, Y.-J. Hu, W. W. Lukens, E. D. Bauer, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6480–6491; c) M. D. Walter, C. H. Booth, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 698–707; d) C. H. Booth, D. Kazhdan, E. L. Werkema, M. D. Walter, W. W. Lukens, E. D. Bauer, Y.-J. Hu, L. Maron, O. Eisenstein, M. Head-Gordon, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17537–17549.
[19] M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420–8423.

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[20] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748 – 1756.
[21] a) J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824 – 842; b) J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2623 – 2633.
[22] J. Grimm, E. Beurer, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10905 – 10908.
[23] a) Z. J. Kiss, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 718 – 724; b) J. Grimm, O. S. Wenger, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 590 – 596.
[24] W. J. Schipper, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Lumin.* **1994**, *62*, 55 – 59.
[25] J. Grimm, J. F. Suyver, E. Beurer, G. Carver, H. U. Güdel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2093 – 2101.
[26] a) E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3110 – 3111; b) O. M. ten Kate, K. W. Krämer, E. van der Kolk, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *140*, 115 – 120.
[27] X. Yi, K. Bernot, V. Le Corre, G. Calvez, F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, J. Jung, O. Maury, V. Placide, Y. Guyot, T. Roisnel, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1569 – 1576.
[28] C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
[29] C. A. P. Goodwin, N. F. Chilton, G. F. Vettese, E. Moreno Pineda, I. F. Crowe, J. W. Ziller, R. E. P. Winpenny, W. J. Evans, D. P. Mills, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10057 – 10067.
[30] R. G. Denning, J. Harmer, J. C. Green, M. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20644 – 20660.
[31] A. Belio Castro, J. Jung, S. Golhen, B. Le Guennic, L. Ouahab, O. Cador, F. Pointillart, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 26.
[32] J. Jung, F. Le Natur, O. Cador, F. Pointillart, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, T. Guizouarn, B. Le Guennic, K. Bernot, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13346.
[33] a) K. S. Pedersen, A.-M. Aricius, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, S. Piligkos, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5801 – 5804; b) J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441 – 5450.

Manuscript received: January 17, 2017
Final Article published: March 1, 2017

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ORGANOMETALLICS

Article

pubs.acs.org/Organometallics

Reductive Disproportionation of CO_2 with Bulky Divalent Samarium Complexes

Mathieu Xémard,[†] Violaine Goudy,[†] Augustin Braun,[†] Maxime Tricoire,[†] Marie Cordier,[†] Louis Ricard,[†] Ludovic Castro,[‡] Elisa Louyriac,[‡] Christos E. Kefalidis,[‡] Carine Clavaguéra,[§] Laurent Maron,[‡] and Grégory Nocton*,[†]

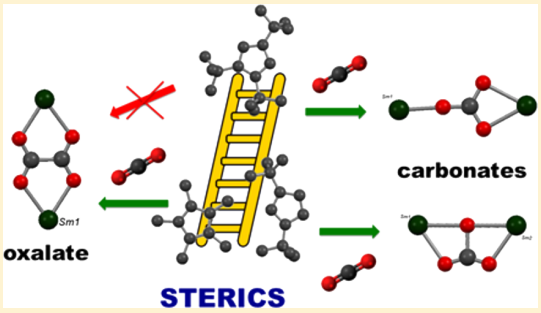
[†]LCM, CNRS, Ecole polytechnique, Université Paris-Saclay, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France

[‡]LPCNO, UMR 5215, Université de Toulouse-CNRS, INSA, UPS, Toulouse, France

[§]Laboratoire de Chimie Physique, CNRS-Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 15 avenue Jean Perrin, 91405 Orsay Cedex, France

Supporting Information

ABSTRACT: The base-free divalent samarium complex Cp^{tt}_2Sm (**1**; Cp^{tt} = 1,3-(^{t}Bu)$_2$(C_5H_3)) has been synthesized in diethyl ether by salt metathesis of SmI_2. Crystals of **1** suitable for X-ray study have been obtained by sublimation at 116 °C under reduced pressure. The dissolution of **1** in thf and pyridine solution leads to the solvent adducts $Cp^{tt}_2Sm(thf)_2$ (**3**) and $Cp^{tt}_2Sm(py)$ (**4**), respectively, while drying **3** under reduced pressure yields $Cp^{tt}Sm(thf)$ (**5**). The reaction of CO_2 with the base-free divalent samarium complexes Cp^{tt}_2Sm (**1**) and Cp^{ttt}_2Sm (**2**; Cp^{ttt} =1,2,4-(^{t}Bu)$_3$(C_5H_2)) leads to the clean formation of bridged carbonate samarium dimers $[Cp^{ttt}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (**7**) and $[Cp^{tt}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (**8**). This is indicative of the reductive disproportionation of CO_2 in both cases with release of CO. This contrasts with the formation of the oxalate-bridged samarium dimer reported from the reaction of CO_2 with the $Cp^*_2Sm(thf)_2$ complex. Otherwise, the reaction with CO does not proceed with the bulky complexes, while traces of O_2 have led to the formation of the original bridged peroxo samarium dimer $[Cp^{ttt}_2Sm]_2(\mu\text{-}O_2)$ (**6**). The mechanism for these reactions is studied herein by experiments and also by theoretical computations. The key result is that the different pathways are rather close in energy, which also explains why the nature of the final product, if only one is present, is difficult to *predict* a priori in this chemistry.



INTRODUCTION

The activation of small molecules by low-valent metal complexes under mild conditions is an important topic from both societal and academic perspectives.[1,2] The direct use of greenhouse gases, such as nitrous oxide,[3] methane,[4,5] carbon monoxide,[6,7] and carbon dioxide,[8] in the synthesis of fine chemicals is very appealing in the context of overall global warming and of depletion of carbon-based feedstocks. However, such reactions are difficult and, when they occur, the selectivity is a great concern.[9] In this matter, the problem becomes challenging and interesting for academics, among them organometallic chemists, since the fine design and synthesis of adapted metal complexes is crucial in the development and the understanding of these reactions.

In the specific case of CO_2, the problem arises from the formation of multiple products whose relevance in the chemical industry is variable. The CO_2 chemistry with low-valent f elements, such as divalent lanthanides and trivalent uranium complexes, is symptomatic of this selectivity problem. In 1998, Evans reported the reaction of the well-studied $Cp^*_2Sm(thf)_2$ complex with CO_2 to yield a very original bridged oxalate dimer complex.[10] At the opposite of this reaction, Gardiner reported in 2006 a reductive disproportionation of CO_2 with a macrocyclic organosamarium(II) complex, yielding a carbonate complex and CO.[11] The clean direct radical−radical coupling of CO_2 to form oxalate is rare with divalent lanthanides.[12] However, Mazzanti recently demonstrated that both oxalate and carbonate products can be formed from CO_2 with a divalent ytterbium complex featuring the electron-rich tris(*tert*-butoxy)siloxide ligand.[13] Cloke made a similar report with the low-valent $(COT^R)(Cp)^*U(thf)_x$ complex[14] (COT^R = C_8H_6(1,4-$SiMe_3$)$_2$), as did Mills with a Th^{III} complex.[15] In addition to oxalate and carbonate reaction products, Cloke also noted the formation of a bridged oxo dimer when the steric bulk and the reaction conditions (such as the temperature) are modulated.[14] This also enabled envisaging the formation of the oxalate complex as the kinetic product and of the carbonate as the thermodynamic product.[16]

Special Issue: Organometallic Actinide and Lanthanide Chemistry

Received: August 18, 2017
Published: October 20, 2017

ACS Publications © 2017 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

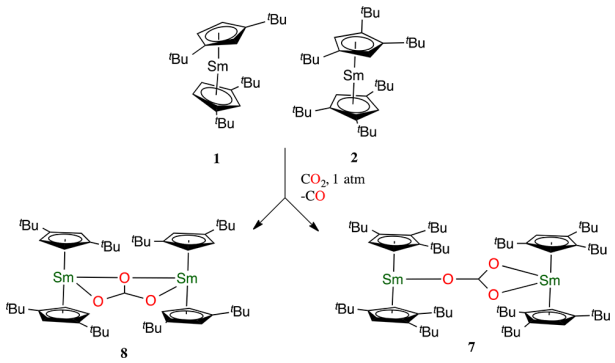
The formation of oxo complexes from CO_2 was reported by several groups with uranium complexes. Mazzanti reported the remarkable formation of a mononuclear uranium(V) oxo complex in a two-electron oxidation assisted by potassium.[17] In 2005, Meyer described the reaction of a trivalent uranium tripodal (tris)aryloxide complex with CO_2, yielding cleanly the bridged oxo complex and CO while CO reacts further with the parent complex to yield a bridge end-on CO dimer.[18] In this appealing chemistry, the role of the bulkiness of the ligand in the reactivity of CO_2 was highlighted by the formation of a mononuclear CO_2 radical complex using the adamantyl rather than the *tert*-butyl substituent on the aryloxide group.[19]

To our knowledge, the formation of such bridged oxo complexes from CO_2 has not been reported with divalent lanthanides. However, these can be synthesized from N_2O.[20] After the report of Meyer taking advantage of the functionalization of the uranium oxo complexes to form various novel adducts,[21] a recent contribution from Roesky intends the same type of reactivity on the oxo-bridged samarium dimer of Cp^*_2Sm[22,23] following the reaction described by Castro et al. from $[Cp^*_2Sm]_2(\mu\text{-O})$ and CO_2.[24]

The reason why such reactivity is relevant to the CO_2 chemistry with divalent lanthanides lies in the mechanistic studies: either oxo is the intermediate in the formation of carbonate species or the mechanism involves a bridged bent CO_2^{2-} intermediate that further reacts with an additional molecule of CO_2.[24] Since from preceding reports it seems that the bulkiness of the ligand can modify the relative energy of these three possible pathways, (i) oxalate formation via a direct radical−radical coupling, (ii) carbonate formation through the intermediate oxo species, and (iii) carbonate formation through the bent CO_2^{2-} intermediate, we thought it would be useful to test the CO_2 reaction with various samarium complexes featuring steric hindrance different from that of the $Cp^*_2Sm(thf)_2$ complex.

Thus, in this paper, we report the reaction of CO_2 with divalent samarium complexes containing cyclopentadienyl groups substituted with bulky *tert*-butyl groups: i.e., Cp^{tt} = 1,3-(^{t}Bu)$_2$Cp and Cp^{ttt} = 1,2,4-(^{t}Bu)$_3$Cp (Scheme 1). In order to avoid side reactions and additional steric contribution of eventual solvents, the reactions with CO and CO_2 have been performed from the base-free samarium complexes. Both complexes allow the formation of two carbonate complexes resulting from reductive disproportionation of CO_2, as verified by experimental and theoretical mechanistic studies. The results herein insist on the subtlety in the design of lanthanide complexes for selective small-molecule activation.

Scheme 1. Reaction of CO_2 with Base-Free Samarocene Complexes



RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Solid-State and Solution Structures of the Divalent Complexes. The synthesis of the Cp^{ttt}_2Sm complex was described in an earlier work.[25] The latter was synthesized in diethyl ether and sublimed. Although N-aromatic heterocycles are reduced by the $Cp^*_2Sm(thf)_2$ complex, the bulkiness of the Cp^{ttt} ligands allowed simple coordination interactions with solvents or simple ligands. No electron transfer has been observed, although the redox potential was measured to be almost identical with that of $Cp^*_2Sm(thf)_2$ in thf.[25] Therefore, we became interested in the modulation of the bulkiness of the ligand and went back to the Cp^{tt} ligand. The ligand was first synthesized in the late 1950s[26−29] and has been used intensely since then with several different applications.[30−32] In organometallic f-element chemistry, this ligand has been successfully used with various elements, such as Ce,[33−35] Yb,[36−41] Tm,[42,43] Sm,[31,33,44,45] Th,[32,46−49] and U,[50] among others.[51]

Schumann[41] and Andersen[38,40] reported the ytterbium ether adduct and the base-free complex[38] of the bis(*tert*-butylcyclopentadienyl) ligand, while the $Cp^{tt}_2Sm(thf)$ complex was reported in 1990.[45] However, since we are interested in small-molecule interactions, we thought that a solvent-free Cp^{tt}_2Sm molecule would be very useful and would avoid the coordination competition between the solvent and the ligand. Therefore, KCp^{tt} was dissolved in ether in the presence of SmI_2 at room temperature. The reaction mixture was stirred for several hours and yielded a green solution. After filtration and evaporation of the solvent, a green solid of the $Cp^{tt}_2Sm(OEt_2)$ complex was obtained. No crystal structure has been obtained. The base-free complex Cp^{tt}_2Sm (**1**) can be obtained as crystals suitable for X-ray study by sublimation under reduced pressure between 114 and 116 °C. However, the sublimation leads to a very poor yield, since decomposition occurs at about the same temperature. An alternative way of producing the base-free complex is to progressively remove the Et_2O by repeated dissolution of $Cp^{tt}_2Sm(OEt_2)$ in toluene followed by evaporation of the brown solution under reduced pressure at 70 °C. The yield is then increased, but the material is not crystalline.

The crystal structure of **1** was determined from the small green crystals at 150 K (Figure 1). Unlike the Cp^{tt}_2Yb complex, which only exhibits intramolecular short-contact bonds, **1** features intermolecular short-contact interactions of 3.154 Å between a carbon atom of one Cp ring pointing toward the Sm center of another molecule. These interactions are longer than those reported in Cp^{tt}_2Yb of 3.078(4) Å,[38] in good agreement with the lanthanide contraction. Similar interactions were reported with other base-free Sm and Yb complexes.[38] This has two main effects on the metric parameters of **1**. The first is a dissymmetry between the two Sm−Cp distances. The one Cp in interaction with two samarium centers causes a larger Sm−Cp distance of 2.63 Å, while the other is 2.56 Å. These are significantly longer than those in the reported trivalent samarocene, ranging from 2.46 to 2.51 Å.[31,33,44] The shortest distance compares well with that reported in the $Cp^{tt}_2Sm(thf)$ complex of 2.55 Å, in agreement with Sm^{II} formulation. The second effect is the increased bending of the metallocene with a Cp−Sm−Cp angle of 132.7° in comparison to that of the Cp^{tt}_2Yb complex of 147°[38] or to the Cp^{ttt}_2Sm complex with an

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

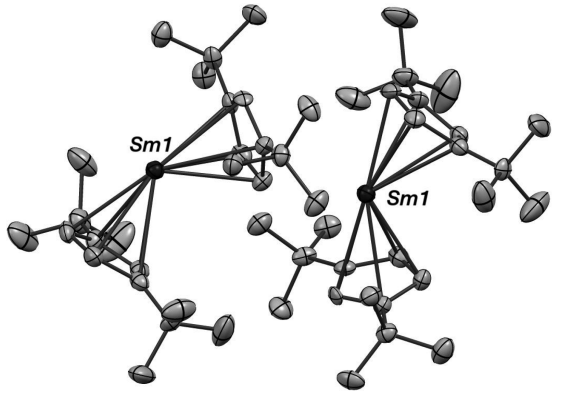


Figure 1. ORTEP drawing of **1**. Thermal ellipsoids are at the 50% probability level; hydrogen atoms have been removed for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Sm−Cp(ctr1), 2.56; Sm−Cp(ctr2), 2.63; Sm−C(3), 3.154; Cp−Sm−Cp, 132.7.

average angle of 163°.[25] Similar angles were reported in other samarocene complexes with equatorial coordination.[31,33,44]

The ^{1}H NMR spectrum of **1** exhibits three resonances at 8.82, 26.0, and −12.7 ppm in a 36:4:2 ratio in agreement with C_{2v} symmetry in solution. This indicates that the intermolecular interaction is not retained in solution at room temperature. The slight paramagnetic shift is in good agreement with the $J = 0$ ground state of Sm^{II} complexes with thermally populated spin−orbit excited states.[25,52]

Variable-temperature NMR indicates that the complex follows the Curie law over the +20 to −70 °C temperature range since the chemical shift varies linearly versus $1/T$ (Figure S2 in the Supporting Information).

The dissolution of the solvent-free complex **1** in thf followed by crystallization at −35 °C led to the formation of purple crystals of a bis-thf adduct of **1**, $Cp^{tt}{}_2Sm(thf)_2$ (**3**) (Figure 2).

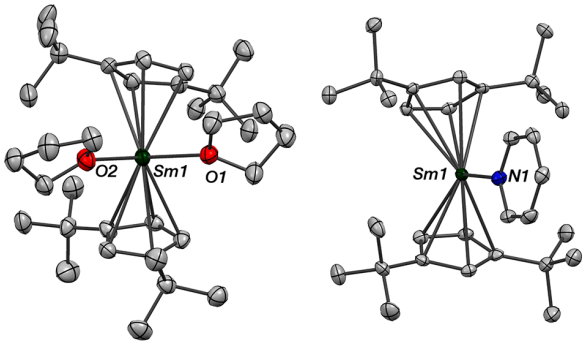


Figure 2. ORTEP drawings of **3** and **4**. Thermal ellipsoids are at the 50% probability level; hydrogen atoms have been removed for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg) for **3**: Sm−Cp(ctr, av), 2.632(5); Sm−O(av), 2.63(1); Cp−Sm−Cp, 137.9. Selected bond distances (Å) and angles (deg) for **4**: Sm−Cp(ctr, av), 2.544(1); Sm−N, 2.691(2); Cp−Sm−Cp, 130.3.

This contrasts with the mono-thf adduct that was reported by Bel'sky in the early 1990s.[45] The main metric parameters are gathered in Table 1 and in the Supporting Information. The average Cp−Sm distance is 2.632(5) Å, in good agreement with a Sm^{II}−Cp-ring distance. The average Sm−O distance is 2.63(1) Å, which is longer than that reported for the mono-thf adduct of 2.57(1) Å but in agreement with an increased coordination number. The Cp−Sm−Cp angle is 137.9°, again in agreement with increased coordination distances that favor better linearity.

In pyridine, the solution of **1** turns black and cooling this solution leads to the crystallization of the mono-pyridine adduct $Cp^{tt}{}_2Sm(py)$ (**4**). This structure is remarkable in the sense that the pyridine ring is not perpendicular to the Cp(ctr)−Sm−Cp(ctr) plane but parallel. This is relatively surprising but is reminiscent of the coordination compounds reported with $Cp^{ttt}{}_2Sm$.[25] The average Cp−Sm distance is shorter than that of the bis-thf adduct but is close to that of the mono-thf adduct. The Sm−N distance is longer to that of the Sm−O distance. This may be due to a larger steric bulk due to the unusual coordination.

We were intrigued by the different stoichiometries obtained for the different solvent adducts. In thf, it is clear that two molecules fit around the samarium center, while in pyridine, only one is present. A titration with substoichiometric and stoichiometric amounts of pyridine was effected in toluene. The chemical shifts of the coordinated pyridine were monitored by ^{1}H NMR and lead to the diagram shown in Figure S3 in the Supporting Information. Since the free pyridine molecules and the coordinated pyridine exchange rapidly, only one set of signals can be followed. The observation of the slopes on the diagram indicates two different regimes that cross at about 1 equiv of pyridine, explaining why the molecule crystallizes this way. The reasons for these differences between pyridine and thf are not clear but indicate an important role of the dynamics in solution for samarium complexes with the Cp^{tt} ligand.

Witness to this dynamic solution behavior is the easy desolvation of **3** at room temperature to yield $Cp^{tt}{}_2Sm(thf)$ (**5**), already reported in the literature,[45] as is a similar complex of Eu, $Cp^{tt}Eu(thf)$.[53] Crystals suitable for X-ray study were analyzed by X-ray crystallography, and the unit cell was different from that already reported (Figure 3). Therefore, the data were recorded at 150 K for **5**. The structure is essentially similar (within the esds) to that reported except that the cell contains two slightly different molecules in the unit cell.

The important message gathered by the synthesis of the pyridine and thf adduct is that the solid-state structure may be misleading in comparison to the solution structure: viz., the coordinating solvent may intervene in the chemical reactivity of the divalent lanthanide fragment from both kinetic and thermodynamic considerations. The base-free material is therefore crucial for small-molecule activation studies in this area.

Reaction of the Bulky Divalent Complexes with CO and CO_2. The reaction with CO and $Cp^{tt}{}_2Sm$ (**1**) $Cp^{ttt}{}_2Sm$ (**2**) was investigated in deuterated toluene. The purple solutions do not change color with 1 atm of CO, and no change in ^{1}H NMR has been observed.

When a lower quality of CO was used, the purple solution of **1** faded over several hours. The ^{1}H NMR data were recorded and were indicative of the appearance of a new compound. After one night at room temperature, the solution turned yellow. Yellow crystals were obtained at −35 °C from this solution. The structure shows a dimer of two $Cp^{ttt}{}_2Sm$ fragments bridged by a rare side-on peroxo (O_2^{2-}) ligand, $[Cp^{ttt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}O_2)$ (**6**) (Figure 4). The ^{1}H NMR indicates three different ^{t}Bu groups, in agreement with a C_i symmetry.

The average Cp−Sm distance is 2.55(1) Å, which is longer than the distances reported in the base-free $Cp^{ttt}{}_2Sm$ (2.52(1) Å) but smaller than that of the divalent samarium adducts

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

Table 1. Comparison of the Main Structural Parameters of 2−8 (Distances in Å and Angles in deg)

	Cp^{tt}_2Yb[a]	1	3	$Cp^{tt}_2Sm(thf)$[b]	4	5	6	7	8
Sm−Cp(ctr)	2.37	2.56	2.632(5)	2.55	2.544(1)	2.539(8)	2.56(2)	2.481(8)	2.46(1)
		2.63				2.537(4)	2.55(1)		2.44(2)
Sm−L			2.63(1)	2.57(1)	2.692(2)	2.585(7)	2.358(1)	2.44(1)	2.48(2)
						2.558(8)		2.43(1)	2.35(1)
								2.07(1)	2.26(1)
Cp−Sm−Cp	147	132.7	137.9	132.5	130.3	131.9	126.6	146.3	123.4
						130.8			124.8
Sm−Sm							4.47	6.18	4.97

[a]From ref 38. [b]From ref 45.

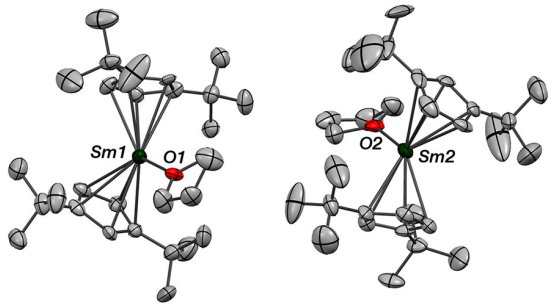


Figure 3. ORTEP drawing of **5**. Thermal ellipsoids are at the 50% probability level; hydrogen atoms have been removed for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg). Sm(1)−Cp(ctr, av), 2.539(8); Sm(2)−Cp(ctr, av), 2.537(4); Sm(1)−O(1), 2.585(7); Sm(2)−O(2), 2.558(8); Cp−Sm(1)−Cp, 131.9; Cp−Sm(2)−Cp, 130.8.

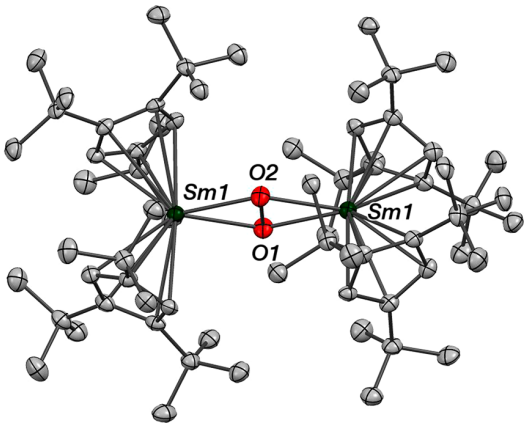


Figure 4. ORTEP drawing of **6**. Thermal ellipsoids are at the 50% probability level; hydrogen atoms have been removed for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Sm(1)−Cp(ctr, av), 2.56(2); Sm(2)−Cp(ctr, av), 2.55(1); O(1)−O(2), 1.519(6); Sm(1)−O, 2.358(1); Cp−Sm(1)−Cp, 126.6.

reported with this ligand (2.60(2) Å).[25] This is in agreement with oxidized samarium metal centers and therefore a peroxo (O_2^{2-})-bridged ligand. The O−O distance of 1.519(6) Å is in good agreement with the only other example of this nature reported with samarium (1.538 Å),.[54] Moreover, the O−O distance found in the superoxo adduct of Tp'_2Sm reported by Takats of 1.319 Å also validates the peroxo proposition.[55] Finally, the IR spectrum showed a band at 801 cm^{-1}, in agreement with an O_2^{2-} group.[54,56]

The reaction of both Cp^{tt}_2Sm (**1**) and Cp^{ttt}_2Sm (**2**) with CO_2 (1 atm) has been conducted at low temperature in deuterated toluene. Both reactions are immediate and lead to a discoloration of the solutions with rapid crystallization of pale yellow crystals for the reaction with **1** and pale orange crystals in the case of the reaction with **2**. These crystals were suitable for X-ray diffraction and were analyzed at 150 K. They show, in both cases, a bridging carbonate (CO_3^{2-}) between the two samarocene fragments, $[Cp^{ttt}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (**7**) (Figure 5) and $[Cp^{tt}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (**8**) (Figure 6).

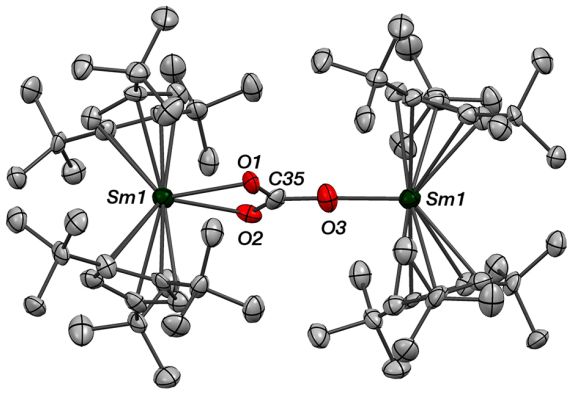


Figure 5. ORTEP drawing of **7**. Thermal ellipsoids are at the 50% probability level; hydrogen atoms have been removed for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Sm(1)−Cp(ctr, av), 2.481(8); C(35)−O(1), 1.28(4); C(35)−O(2), 1.27(3); C(35)−O(3), 1.29(3); Sm(1)−O(1), 2.44(1); Sm(1)−O(2), 2.43(1); Sm(1)−O(3), 2.07(1); Cp−Sm(1)−Cp, 146.3.

In both **7** and **8** and in agreement with the oxidation of the samarium metal center, the Sm−Cp distances are shorter than these found in divalent samarocene complexes. In **7**, the angle is 146.3° and is also longer than those in other compounds and that in **8** (124°). A greater Sm−Sm distance is found (6.18 Å in **7** and 4.97 Å in **8**); the lower steric bulk is likely to be the reason for this.

The C−O distances in **7** are found within the same range (1.27(3)−1.29(3) Å) and compare well with the carbonate distances (in sodium carbonate; 1.29 Å)[57] as well as the three OCO angles of 116, 119, and 124°. The carbonate is disordered over two different positions since there is an inversion center in the molecule and only one crystallographic samarium center. Overall the carbonate binds one samarium in an η^2 mode and the other in an η^1 mode.

The ^1H NMR of the crystals of **7** in toluene-d_8 showed three signals for the ^{t}Bu groups at 60 °C, in agreement with an average C_{2v} symmetry in solution. The signals present at 20.0,

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

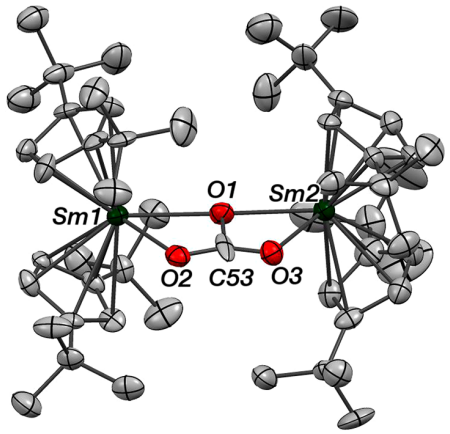


Figure 6. ORTEP drawing of **8**. Thermal ellipsoids are at the 50% probability level; hydrogen atoms have been removed for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg). Sm(1)−Cp(ctr, av), 2.47(1); Sm(2)−Cp(ctr, av), 2.44(2); Sm(1)−O(1), 2.49(1); Sm(2)−O(3), 2.35(1); Sm(1)−O(2), 2.36(1); Sm(2)−O(1), 2.48(1); Cp−Sm(1)−Cp, 123.7; Cp−Sm(2)−Cp, 125.0.

1.06, and −4.13 ppm at 60 °C with a 8:72:36 ratio broaden when the temperature decreases. The variable-temperature (VT) plots of the chemical shift vs $1/T$ are shown in the Supporting Information. A decoalescence is observed between 280 and 288 K with a free rotation barrier estimated at 12.0(5) kcal mol^{-1} by the Streiwieser method.[25,58] The equivalent ^{t}Bu and Cp protons split. This is high in comparison to the barrier reported earlier[25] and agrees with the dimeric form of **7** that causes larger steric bulk. At lower temperature, other splittings of the ^{t}Bu group are observed in agreement with the blocking of their free rotation due to steric bulk.

In **8**, the structural motif is somewhat different. The coordination of the CO_3^{2-} group is μ-η^2-η^2 to each samarium atom so that there is a nearly linear coordination between the two samarium atoms and one oxygen atom of the carbonate (O1). The carbon of the carbonate is not well-defined in the structure since the thermal ellipsoid is rather flat, and therefore the C−O carbonate distances are not similar, with two short distances of 1.15(1) and 1.18(1) Å and a longer distance of 1.57(2) Å. Despite our efforts, we were not able to get a better crystallographic model. This structure is very similar to that reported by Gardiner of a carbonate complex with a porphirinogen samarium,[11] although the Sm−O1 distances are significantly longer in **8** (Sm(1)−O(1), 2.49(1) Å; Sm(2)−O(1), 2.48(1) Å). The C−O distances in the carbonate reported by Gardiner were also slightly different (1.317(7) and 1.276(4) Å).

The ^{1}H NMR of **8** shows three signals at 18.7, 14.4, and −1.83 ppm in a 4:8:72 ratio and agrees with a C_{2v} symmetry, with the C_2 axis along the C53−O1 bond. The variable-temperature spectra show a decoalescence temperature located around 210 K (−63 °C). The analysis of the VT NMR allows calculating a free rotation barrier of 8.4(5) kcal mol^{-1}. The lowest steric hindrance in comparison to that for **7** is clearly evidenced by the 3.6 kcal mol^{-1} energy difference in the rotational barrier.

The nature of the coordination situation found in **7** and **8** and the obvious difference in the steric hindrance beget the question of the mechanism for the formation of the carbonate. Formally, the transformation of CO_2 into a carbonate is a two-electron reductive disproportionation. Several mechanisms may be proposed, and they have been compared using quantum computations.[24] For example, one way considers the formation of an intermediate bridging oxo species and another is concerted. Since **8** does look like a CO_2 adduct on an oxo dimer, a mechanistic study is useful. Moreover, at this stage, the solid-state structures do not allow us to quantify the other possible reaction products such as oxalate or polycarbonates formed during the reaction. These considerations will be discussed in the next section.

Experimental Mechanistic Studies. Both reactions of CO_2 with **1** and **2** were followed by ^{13}C NMR spectroscopy using enriched $^{13}CO_2$. With **2**, the reaction is fast and the appearance of ^{13}CO is immediate at 184.5 ppm, while two broad peaks appear in the carbon spectrum. The signal at 199.1 ppm was attributed to the carbonate species, which indicates a rapid formation of **7** from **2**. The other species at 213.3 ppm evolves with time and was not assigned (Figure S11 in the Supporting Information).

The reaction of **2** with N_2O leads to the clean formation of a new product that crystallized to yield pale yellow crystals that were too small for X-ray diffraction. The ^{1}H NMR is shown is Figure S16 in the Supporting Information and agrees with a symmetrical C_{2v} structure that is in agreement with the formation of the complex $[Cp^{ttt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}O)$ (**9**). The exposure of **9** to 1 atm of CO_2 at room temperature does not allow the formation of **7**, which indicates that the mechanism does not likely proceed with the oxo intermediate in this case.

The reaction with $^{13}CO_2$ and **1** is less straightforward. The ^{13}C NMR (as well as the ^{1}H NMR) shows several compounds formed upon the discoloration of the toluene-d_8 solution. The formation of ^{13}CO is small in comparison to that observed with **2**. In particular the observed broad peak at 123.7 ppm, close to the free $^{13}CO_2$ chemical shift, might be attributed to the coordinated CO_2 or to the bridging CO_2^{2-} intermediate (see Theoretical Studies and Discussion). The formation of ^{13}CO was also monitored by the appearance of a peak at 184.5 ppm. The NMR data of the crystalline material indicated the presence of a broad peak at 204.3 ppm, which agrees with the presence of the carbonate species.

The reaction of **1** with N_2O leads also to the clean formation of a pale microcrystalline solid. At first, we were surprized to observe several different products in the ^{1}H NMR (Figure S18 in the Supporting Information). Doing the same reaction starting with **5** instead of **1** showed the same reactivity and the same formation of a pale microcrystalline powder, but the ^{1}H NMR is clean with only one product present (Figure S17 in the Supporting Information), which is in agreement with the formation of $[Cp^{ttt}{}_2Sm(thf)]_2(\mu\text{-}O)$ (**10**). From this ^{1}H NMR it was possible to identify the other product present in the initial NMR; the base-free adduct is extremely sensitive and may pick up any trace of solvents present in the glovebox, leading to the formation of several solvent adducts $[Cp^{ttt}{}_2Sm(S)]_2(\mu\text{-}O)$ (S = solvent) having different chemical shifts. This is possible with the Cp^{tt} ligand because of the low steric hindrance, allowing coordination of solvent molecules.

The addition of CO_2 on **10** in toluene-d_8 leads to the formation of the carbonate complex **8** (Figure S19 in the Supporting Information). This is in contrast with the absence of a reaction between CO_2 and **9**. This means that the oxo pathway may be possible for this complex.

In order to discriminate between the different pathways for the formation of the carbonate species and in order to

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

understand why the oxalate species is not observed, although it is the sole product with $Cp^*_2Sm(thf)_2$,[10] we turned to DFT calculations, the object of the next section.

Theoretical Studies and Discussion. The first question that was intriguing to us regarded the formation of the peroxo species. Although the nature of the peroxo was rather clear from the structural data, the NMR spectra of both the CO-bridged complex and the O_2-bridged complex would have the same symmetry and both structures were therefore optimized in order to calculate their relative energies. As anticipated, the peroxo-bridged complex is more stable than the CO-bridged adduct by −92.3 kcal mol^{-1} (Figure 7).

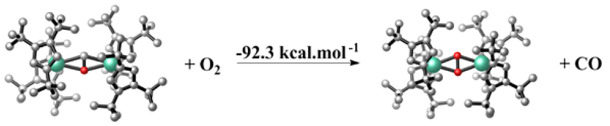


Figure 7. Relative energy of $[Cp^{ttt}_2Sm]_2(\mu\text{-CO})$ vs **6**.

The experimental results showed the formation of the carbonate complexes **7** and **8**, and no oxalate-bridged product has been isolated. Moreover, the observed formation of CO is in agreement with the reductive disproportionation of CO_2 to yield CO. However, whereas the steric hindrances between Cp* and Cp^{tt} are not very different, it is much larger with Cp^{ttt}. Therefore, in order to quantify its role on the relative energies, the two different reaction pathways—leading to either the carbonate or the oxalate product—have been calculated for the reaction of CO_2 with **1** and **2** (Figures 8 and 9).

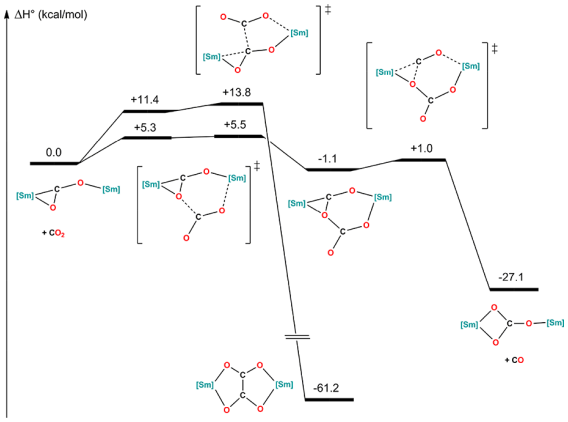


Figure 8. Energy profile of oxalate and the carbonate pathways for the complex Cp^{ttt}_2Sm (**2**).

As discussed in earlier work,[24] the first step is the formation of a bent CO_2^{2-} bridging between two samarium fragments, often named the "key intermediate". The rest of the calculations are based on this intermediate. After this, an electrophilic attack of a second CO_2 molecule is involved. This addition involves either the negatively charged oxygen of the CO_2 or the carbon atom, leading to the differentiation between the oxalate and the carbonate species. The latter is obtained after several rearrangements and elimination of CO. In both cases the thermodynamically most stable product is the oxalate dimer by 34.1 and 29.7 kcal mol^{-1} for **2** and **1**, respectively, in comparison to the carbonate species. However, the key to the mechanism lies in the transition state (TS) of the

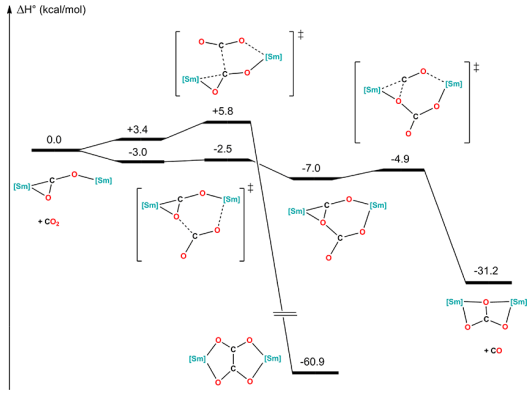


Figure 9. Energy profile of the oxalate and carbonate pathways for the complex Cp^{tt}_2Sm (**1**).

electrophilic attack and the discrimination is done at this step. In the case of the bulkier ligand Cp^{ttt}, the transition states are 13.8 and 5.5 kcal mol^{-1} for the C−C attack and the C−O attack, respectively. The difference of 8.3 kcal mol^{-1} rationalizes the selective formation of the carbonate species with this ligand versus that of the oxalate. In the $Cp^*_2Sm(thf)_2$ complex, these two TSs were closer in energy (2.5 kcal mol^{-1}).[24] The thermodynamic stability of the oxalate therefore rationalizes its formation in 90% yield. Both TSs are kinetically accessible at room temperature, but the formation of the oxalate is easier.

Surprisingly, with the less bulky ligand Cp^{tt}, the difference in the TSs between the two pathways is identical with that for the Cp^{ttt} ligand (8.3 kcal mol^{-1}), which explains the similar outcomes with both ligands. However, with this ligand the TSs are lower in energy. The calculation reproduced well the different geometries of the carbonate species, showing that they do not come from a different mechanism but rather from the hindrance of the ligand. This steric difference is also seen by the possible coordination of a solvent molecule in the oxo-bridged dimer.

Finally, the oxo pathway has been calculated with the Cp^{tt} ligand, since the experiments determined that the addition of CO_2 on the oxo dimer was possible at room temperature. In this case, the TS for the oxo formation is at 21.4 kcal mol^{-1}, greatly higher that the TS for electrophilic attack and its formation is endothermic by 12.7 kcal mol^{-1}, implying that it is the preferred pathway. However, if formed, the oxo readily reacts with CO_2 with a very low barrier of 6.2 kcal mol^{-1}, in line with the experiments (see the Supporting Information).

The key in the differentiation between the two products (carbonate and oxalate) is therefore related to the two different TSs, the C−C coupling and the C−O coupling. As clearly expressed in this work, the steric hindrance is not the only possible rationalization, since Cp^{tt} and Cp^{ttt} ligands have different steric bulks; rather, for the oxalate formation, there is a need to localize a negative charge at the carbon in the key intermediate.

■ CONCLUSION

In conclusion, we have successfully synthesized a series of novel complexes containing samarium. The reaction of CO_2 with the base-free complexes Cp^{tt}_2Sm (**1**) and Cp^{ttt}_2Sm (**2**) leads to the clean formation of dimeric carbonate complexes having different geometrical arrangements in the solid state. The reaction with CO does not lead to any reaction. The extreme

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

care that is needed in these studies is highlighted by the serendipitous reaction of traces of O_2 and $Cp^{ttt}{}_2Sm$ leading to the clean formation of an original bridged side-on peroxo complex: $[Cp^{ttt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}O_2)$ (**6**). The mechanism for the formation of the carbonate species in place of the possible oxalate species (that was reported with $Cp^*{}_2Sm$) was investigated from experimental and theoretical perspectives and led to the conclusion that all reaction pathways are rather close in energy. Therefore, the design of both the sterics and the electronics of divalent lanthanide complexes for selective small-molecule activation is very important, since a subtle change can result in different possible mechanisms leading to different products.

■ EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All reactions were performed using standard Schlenk-line techniques or in an argon-filled glovebox (MBraun). All glassware was dried at 120 °C for at least 12 h prior to use. KCp^{tt}, $Cp^{tt}{}_2Sm(thf)$ (**5**), and $Cp^{ttt}{}_2Sm$ were prepared according to published procedures. thf, Et_2O, pyridine, toluene-d_8, thf-d_8, and pentane were dried over sodium and transferred under reduced pressure in a cold flask. All solvents were degassed prior to use. CO_2, CO, and N_2O were purchased from Air Liquide as Alphagaz N48. Labeled CO_2 was purchased from Eurisotop.

NMR spectra were recorded in 5 mm tubes adapted with a J. Young valve on Bruker 300 MHz Avance III spectrometers. Chemical shifts are expressed relative to TMS in ppm. Elemental analyses were obtained from Mikroanalytisches Labor Pascher.

$Cp^{ttt}{}_2Sm$ was synthesized as reported earlier.[25]

Syntheses. *Synthesis of $Cp^{tt}{}_2Sm$ (1).* A 50 mL portion of Et_2O was added to a mixture of SmI_2 (2.01 g, 4.97 mmol, 1 equiv) and KCp^{tt} (2.15 g, 9.94 mmol, 2 equiv). The obtained brownish green slurry was stirred overnight before solids were removed by filtration, and the solvent was removed in vacuo, yielding 2.42 g (84%) of $Cp^{tt}{}_2Sm(OEt_2)$ as a brownish green powder.

This complex was then dissolved in a minimum of toluene (10 mL), and the brown solution was transferred to a tube equipped with a greaseless J. Young tap and containing a magnetic stir bar. The flask was opened to dynamic vacuum briefly, closed, and then heated to 70 °C. The solvent was removed under dynamic vacuum over a period of 2 h, and the black residue was redissolved in toluene (10 mL); this procedure was repeated two times. Finally the black residue was extracted with pentane and dried under reduced pressure to yield the title product as a black powder (1.78 g, 71%), which can be recrystallized, if necessary, in pentane or in toluene.

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 294 K): 8.82 (s, 36 H, ^{t}Bu), 25.99 (s, 4 H, H Cp^{tt}), −12.73 (s, 2H, H Cp^{tt}). Anal. Calcd for $C_{26}H_{42}Sm$: C, 61.84; H, 8.38. Found: C, 55.82; H, 8.21. The elemental analysis is low for carbon despite our efforts.

Synthesis of $Cp^{tt}{}_2Sm(thf)_2$ (3). A 71.0 mg portion (0.141 mmol) of $Cp^{tt}{}_2Sm$ (**1**) was dissolved in 0.5 mL of thf. Storage at −35 °C of the obtained purple solution yielded the product as large purple crystals (34.7 mg, 38%).

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 294 K): 14.28 (s, 36 H, ^{t}Bu), 14.28 (s, 4 H, H Cp^{tt}), −13.6 (s, 2 H, H Cp^{tt}), −4.02 (s, 4H, thf), −4.55 (s, 4H, thf). Due to easy desolvation, the elemental analysis was not satisfactory.

Synthesis of $Cp^{tt}{}_2Sm(py)$ (4). A 58.9 mg portion (0.117 mmol) of $Cp^{tt}{}_2Sm$ (**1**) was dissolved in 1 mL of thf. Storage at −35 °C of the obtained black solution yielded the product as large black crystals (30.0 mg, 44%).

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 294 K): 15.03 (s, 36H, ^{t}Bu), 13.15 (s, 4H), −9.97 (s, 2H), 3.13 (2H, py), 2.82 (1H, py), −0.93 (2H, py). Anal. Calcd for $C_{31}H_{47}NSm$: C, 63.75; H, 8.11; N, 2.40. Found: C, 62.66; H, 8.00; N, 2.98.

Isolation of $[Cp^{ttt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}O_2)$ (6). $Cp^{ttt}{}_2Sm$ was dissolved in 2 mL of toluene-d_8. The obtained black solution was transferred into a J. Young tapered NMR tube that was degassed by three freeze−pump−thaw cycles, before being reacted with an atmosphere of CO. Immediately a discoloration of the solution to light yellow was observed. After one night at 17 °C, the reaction was complete and the main product crashed out as orange blocks.

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 294 K): 21.6 (s, 4 H), 21.0 (s, 4 H), 3.33 (s, 36 H), −1.40 (36 H, ^{t}Bu), 2,82 (s, 36H, ^{t}Bu), −6.66 (s, 36H, ^{t}Bu).

Synthesis of $[Cp^{ttt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (7). A 54 mg portion (87.5 μmol) of $Cp^{ttt}{}_2Sm$ was dissolved in 2 mL of toluene-d_8. The obtained black solution was transferred into a J. Young tapered NMR tube and degassed by three freeze−pump−thaw cycles, before being reacted with an atmosphere of CO_2. Immediately a discoloration of the solution to a deep orange color was observed. After one night at 17 °C, the reaction was complete and the main product crashed out as orange blocks (30.4 mg, 54%).

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 333 K) −4.14 (s, 36H, ^{t}Bu), 1.05 (s, 72H, ^{t}Bu) 19.95 (bs, 8H, H Cp^{ttt}). ^{13}C NMR (75.43 MHz, tol-d_8, 298 K) 25.14 (s, ^{t}Bu), 199.14 (s, CO_3). Anal. Calcd for $C_{69}H_{116}O_3Sm_2$: C, 64.03; H, 9.03. Found: C, 63.92; H, 9.00.

Synthesis of $[Cp^{tt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (8). A 45.5 mg portion (90.1 μmol) of $Cp^{tt}{}_2Sm$ (**1**) was dissolved in 2 mL of toluene-d_8. The obtained black solution was transferred into a J. Young tapered NMR tube and degassed by three freeze−pump−thaw cycles, before being reacted with an atmosphere of CO_2. Immediately a discoloration of the solution to light yellow was observed. After one night at 17 °C, the reaction was complete and the main product crashed out as a pale yellow microcrystalline solid (13.4 mg, 27.8%). Recrystallization of this solid from pentane at −35 °C afforded crystals suitable for X-ray study.

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 293 K): −1.83 (s, 72H, ^{t}Bu), 14.43 (s, 8H, H eq Cp^{tt}), 18.66 (s, 4H, H Cp^{tt}). ^{13}C NMR (75.43 MHz, tol-d_8, 293 K): 204.31 (s, CO_3). Anal. Calcd for $C_{53}H_{84}O_3Sm_2$: C, 59.49; H, 7.91. Found: C, 57.91; H, 7.34.

Synthesis of $[Cp^{ttt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}O)$ (9). A 52 mg portion (84.3 μmol) of $Cp^{ttt}{}_2Sm$ was dissolved in 2 mL of toluene-d_8. The obtained black solution was transferred into a J. Young tapered NMR tube and degassed by three freeze−pump−thaw cycles, before being reacted with an atmosphere of N_2O. Immediately a discoloration of the solution to light yellow was observed. After one night at 17 °C, the reaction was complete and the title product crashed out as a pale yellow microcrystalline solid (4.7 mg, 5%).

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 293 K): −5.94 (s, 36 H, ^{t}Bu), −2.41 (s, 36H, ^{t}Bu), 2.89 (s, 36H, ^{t}Bu), 20.33 (s, 4H, H Cp^{tt}), 22.80 (s, 4H, H Cp^{tt}).

Synthesis of $[Cp^{tt}{}_2Sm(thf)]_2(\mu\text{-}O)$ (10). A 73.4 mg portion (0.126 mmol) of $Cp^{tt}{}_2Sm$ (**1**) was dissolved in 2 mL of toluene-d_8. The obtained black solution was transferred into a J. Young tapered NMR tube and degassed by three freeze−pump−thaw cycles, before being reacted with an atmosphere of N_2O. Immediately a discoloration of the solution to yellow was observed. After one night at 17 °C, the reaction was complete and the title product crashed out as a yellow microcrystalline solid (13.2 mg, 9%).

^{1}H NMR (300 MHz, tol-d_8, 293 K): −2.85 (s, 72 H, tBu), −1.41 (s, 18 H, thf), 16.83 (s, 8H, H Cp^{tt}), 19.74 (s, 4 H, H Cp^{tt}).

Reactivity of $[Cp^{tt}{}_2Sm(thf)]_2(\mu\text{-}O)$ with CO_2. A 13.2 mg portion (11.2 μmol) of $[Cp^{tt}{}_2Sm(thf)]_2(\mu\text{-}O)$ was dissolved in 2 mL of toluene-d_8. The obtained yellow solution was transferred into a J. Young tapered NMR tube and degassed by three freeze−pump−thaw cycles, before being reacted with an atmosphere of CO_2. Monitoring of the reaction by ^{1}H NMR showed that the starting material had completely reacted in less than 30 min to yield $[Cp^{tt}{}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ (**8**).

X-ray Diffraction. Single crystals of the compounds **1** and **3**−**8** were mounted on a Kapton loop using Paratone oil and cooled to 150 K (or 260 K for **8**) under a nitrogen stream for X-ray structure determination. The loop was transferred to a Nonius Kappa diffractometer using a Mo Kα (λ = 0.71073 Å) X-ray source, a graphite monochromator, and a Bruker APEX-II detector. Data were integrated and corrected for Lorentz and polarization effects. The crystal structures were solved in SHELXS[59] and SHELXT[60] and refined in SHELXL[61] by full-matrix least squares using anisotropic

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

thermal displacement parameters for all non-hydrogen atoms. The positions of the hydrogen atoms were determined using residual electronic densities, which were calculated by a difference Fourier procedure. Finally, in order to obtain a complete refinement, a weighting step followed by multiple loops of refinement was done. Details on crystal data and structure refinements are summarized in Tables S3 and S4 in the Supporting Information. ORTEP drawings were produced using Mercury.

CIF files are deposited at the Cambridge Data Base Centre under the reference CCDC numbers 1567712−1567718 for **1** and **3**−**8**, respectively.

Theoretical Computations. Calculations were performed with the Gaussian 09 program[62] at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.[63,64] Samarium was treated with a large-core Stuttgart−Dresden relativistic effective core potential (RECP), adapted to the +3 oxidation state, used in combination with its optimized basis set augmented by a set of f polarization functions (α = 1.000).[65] Hydrogen, oxygen, carbon, and sulfur atoms were described with a 6-31G+(d,p) double-ζ-quality basis set. Electronic energies and enthalpies were computed at T = 298 K in the gas phase. Geometry optimizations were performed without any symmetry constraints, and analytical frequency calculations allowed verification of the nature of the extrema. Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations were carried out to verify the connections of the optimized transition states. Natural bond orbital (NBO) analysis[66] was used to analyze electron density.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630.

NMR data, IR data, and details of X-ray crystallography and NMR studies (PDF)

Cartesian coordinates of the calculated structures (XYZ)

Accession Codes

CCDC 1567712−1567718 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail for G.N.: greg.nocton@polytechnique.edu.

ORCID

Carine Clavaguéra: 0000-0001-5531-2333

Laurent Maron: 0000-0003-2653-8557

Grégory Nocton: 0000-0003-0599-1176

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This project was financed by the French National Agency with grant number ANR-15-CE29-0019. We thank the CNRS and Ecole polytechnique for funding. M.X. is grateful to the DGA for funding. L.M. is a member of the Institut Universitaire de France.

■ REFERENCES

(1) Crutchley, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 1.

(2) Milani, B.; Licini, G.; Clot, E.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14419.

(3) Tolman, W. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1018.

(4) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507.

(5) Gunsalus, N. J.; Koppaka, A.; Park, S. H.; Bischof, S. M.; Hashiguchi, B. G.; Periana, R. A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8521.

(6) Summerscales, O. T.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Green, J. C.; Hazari, N. *Science* **2006**, *311*, 829.

(7) Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675.

(8) Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933.

(9) Engel, E. R.; Jouaiti, A.; Bezuidenhout, C. X.; Hosseini, M. W.; Barbour, L. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8874.

(10) Evans, W. J.; Seibel, C. A.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 770.

(11) Davies, N. W.; Frey, A. S. P.; Gardiner, M. G.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2006**, 4853.

(12) Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Brady, J. C.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5204.

(13) Andrez, J.; Pécaut, J.; Bayle, P.-A.; Mazzanti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10448.

(14) Tsoureas, N.; Castro, L.; Kilpatrick, A. F. R.; Cloke, F. G. N.; Maron, L. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3777.

(15) Formanuik, A.; Ortu, F.; Inman, C. J.; Kerridge, A.; Castro, L.; Maron, L.; Mills, D. P. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 17976.

(16) Inman, C. J.; Frey, A. S. P.; Kilpatrick, A. F. R.; Cloke, F. G. N.; Roe, S. M. *Organometallics* **2017**, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00263.

(17) Cooper, O.; Camp, C.; Pécaut, J.; Kefalidis, C. E.; Maron, L.; Gambarelli, S.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6716.

(18) Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242.

(19) Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Science* **2004**, *305*, 1757.

(20) Evans, W. J.; Grate, J. W.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 405.

(21) Lam, O. P.; Franke, S. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16877.

(22) Schoo, C.; Bestgen, S.; Schmidt, M.; Konchenko, S. N.; Scheer, M.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13217.

(23) Louyriac, E.; Roesky, P. W.; Maron, L. *Dalton Trans* **2017**, *46*, 7660.

(24) Castro, L.; Labouille, S.; Kindra, D. R.; Ziller, J. W.; Nief, F.; Evans, W. J.; Maron, L. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 7886.

(25) Nocton, G.; Ricard, L. *Dalton Trans* **2014**, *43*, 4380.

(26) Riemschneider, R.; Nehring, R. *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 568.

(27) Leigh, T. *J. Chem. Soc.* **1964**, *0*, 3294.

(28) Dehmlow, E. V.; Bollmann, C. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1993**, *48*, 457.

(29) Venier, C. G.; Casserly, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2808.

(30) Fleischmann, M.; Jones, J. S.; Gabbai, F. P.; Scheer, M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 132.

(31) Arleth, N.; Gamer, M. T.; Köppe, R.; Konchenko, S. N.; Fleischmann, M.; Scheer, M.; Roesky, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1557.

(32) Scherer, O. J.; Werner, B.; Heckmann, G.; Wolmershäuser, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 553.

(33) Gun'ko, Y. K.; Bulychev, B. M.; Soloveichik, G. L.; Belsky, V. K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 289.

(34) Sofield, C. D.; Andersen, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 271.

(35) Ortu, F.; Fowler, J. M.; Burton, M.; Formanuik, A.; Mills, D. P. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7633.

(36) Schultz, M.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 460.

(37) Schultz, M.; Burns, C. J.; Schwartz, D. J.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 5690.

(38) Schultz, M.; Burns, C. J.; Schwartz, D. J.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 781.

(39) Yu, X.-Y.; Jin, G.-X.; Hu, N.-H.; Weng, L.-H. *Organometallics* **2002**, *21*, 5540.

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

(40) Schultz, M.; Sofield, C. D.; Walter, M. D.; Andersen, R. A. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 919.
(41) Schumann, H.; Glanz, M.; Winterfeld, J.; Hemling, H.; Kuhn, N.; Kratz, T. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2369.
(42) Jaroschik, F.; Nief, F.; Le Goff, X. F.; Ricard, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 3552.
(43) Nief, F.; de Borms, B. T.; Ricard, L.; Carmichael, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 637.
(44) Gun'ko, Y. K.; Bulychev, B. M.; Belsky, V. K.; Soloveichik, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 47.
(45) Bel'sky, V. K.; Gunko, Y. K.; Bulychev, B. M.; Sizov, A. I.; Soloveichik, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 35.
(46) Ren, W.; Song, H.; Zi, G.; Walter, M. D. *Dalton Trans.s* **2012**, *41*, 5965.
(47) Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 12669.
(48) Ren, W.; Lukens, W. W.; Zi, G.; Maron, L.; Walter, M. D. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1168.
(49) Ren, W.; Zhao, N.; Chen, L.; Zi, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *30*, 26.
(50) Lukens, W. W.; Beshouri, S. M.; Blosch, L. L.; Stuart, A. L.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 1235.
(51) Schumann, H.; Winterfeld, J.; Köhn, R. D.; Esser, L.; Dietrich, A.; Sun, J. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 907.
(52) Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press: London, 1932.
(53) Khvostov, A. V.; Bulychev, B. M.; Belsky, V. K.; Sizov, A. I. *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 2162.
(54) Neumüller, B.; Weller, F.; Gröb, T.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2365.
(55) Zhang, X.; Loppnow, G. R.; McDonald, R.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7828.
(56) Holland, P. L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5415.
(57) Dusek, M.; Chapuis, G.; Meyer, M.; Petricek, V. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2003**, *59*, 337.
(58) Luke, W. D.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3241.
(59) Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
(60) Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
(61) Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
(62) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., et al. *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
(63) Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*; Plenum: New York, 1998.
(64) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
(65) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
(66) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00630
Organometallics 2017, 36, 4660−4668

Dalton Transactions

COMMUNICATION

View Article Online
View Journal

Published on 18 June 2018. Downloaded by ECOLE POLYTECHNIQUE on 6/29/2018 3:32:59 PM.

Check for updates

Cite this: DOI: 10.1039/c8dt02196a

Received 29th May 2018,
Accepted 16th June 2018

DOI: 10.1039/c8dt02196a

rsc.li/dalton

Small molecule activation with divalent samarium triflate: a synergistic effort to cleave O_2†

Mathieu Xémard,[a] Marie Cordier,[a] Elisa Louyriac,[b] Laurent Maron,[b] Carine Clavaguéra *[c] and Grégory Nocton *[a]

The divalent samarium triflate salt does not react with CO_2 or water, but does react with traces of O_2 or N_2O to form a tetrameric bis-oxo samarium motif. The reaction with O_2 is a 4e$^-$ reductive cleavage where the electrons are coming from four different samarium centers. This highlights a rare synergistic effect for cleaving O_2, which has no precedent in divalent lanthanide complexes. Additionally, the addition of CO_2 to the tetrameric bis-oxo intermediate leads to the formation of a tetrameric bis-carbonate samarium triflate. Thus, the concomitant reaction of CO_2 with traces of O_2 leads to the same bis-carbonate tetrameric assembly.

The chemistry of low-valent coordination compounds has multiple advantages, of which small molecule activation is prominent because of the growing importance of transforming abundant molecules, such as N_2, H_2O and O_2,[1–6] and/or pollutant molecules, such as N_2O,[7] NO_x,[8] CO[9,10] and CO_2,[11] at low economical and environmental cost. In this context, electron rich transition metal complexes or low-valent uranium are often used since they allow multiple electron-transfer steps, leading to the complete reductive cleavage of the considered small molecule.[12–17]

On the other hand divalent lanthanides do not allow multiple electron transfers[4,6,18,19] as the trivalent form is the most stable one, except in the case of Ce^{III}, which is easily oxidized to formal Ce^{IV}.[5,6,20–24] However, once the single electron transfer step has occurred, the development of a radical on the small molecule often leads to further reactivity in terms of either radical-coupling reactions[25,26] or the formation of a dianionic species *via* the combination of the radical intermediate with a second coordination metal compound.[27] The synergy between two metallic fragments provides two electrons for the reduction of the substrate, and the reaction with N_2O forms oxo dimers,[7] while the reaction with CO_2 leads to oxalate or carbonate species depending on various factors.[11,28–30]

The mechanism of the carbonate formation is particularly interesting since it involves a bent CO_2^{2-} fragment formed in between two lanthanide metal centers, which further reacts with another CO_2 to yield CO and CO_3^{2-}.[31] The overall reaction is a two-electron disproportionation of CO_2 and has the important drawback of releasing CO, which is also a pollutant. In a recent report, we detailed the reaction of bulky samarium complexes with CO_2 to form carbonate species.[30] In this previous work, the use of low quality CO allowed for the serendipitous formation of a rare peroxo samarium dimer from the reaction with traces of oxygen.[30] In an opposite strategy to the typical one, in which the bulk increase allows for cleaner reactions *via* kinetic control, we reasoned that the decrease in the bulk of the ligand set on the samarium center would possibly allow for the involvement of more than two samarium centers, *i.e.* more than two electrons. The triflate ligand set is particularly interesting in this matter since it is a multidentate ligand[32] that usually facilitates the formation of large assemblies.[33]

The present work reports the reactivity studies of O_2, CO_2 and N_2O with a $Sm^{II}(OTf)_2(dme)_2$ complex and highlights the formation of two tetrametallic assemblies of Sm^{III}. The reductive cleavage of O_2 and the formation mechanism of a carbonate containing tetramer will be discussed.

The reaction of a deep purple solution of $Sm^{II}(OTf)_2(dme)_2$ in THF with one atmosphere of clean CO_2 does not lead to any discolouration, and there is no change in the ^{19}F NMR spectrum. This contrasts with the many other reports in the literature, including ours, which describe a fast reactivity of CO_2 with divalent samarium complexes at room temperature. However, the redox potential of samarium is known to be extremely dependent on the ligand.[34] Additionally, the addition of several equivalents of water does not modify the outcome of the reactions. However, when CO_2 of lower quality is used or when traces of O_2 are allowed in through the experi-

[a]LCM, CNRS, Ecole polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France. E-mail: greg.nocton@polytechnique.edu
[b]LPCNO, UMR 5215, Université de Toulouse-CNRS, INSA, UPS, Toulouse, France
[c]Laboratoire de Chimie Physique, CNRS-Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 15 avenue Jean Perrin, 91405 Orsay Cedex, France.
E-mail: carine.clavaguera@u-psud.fr

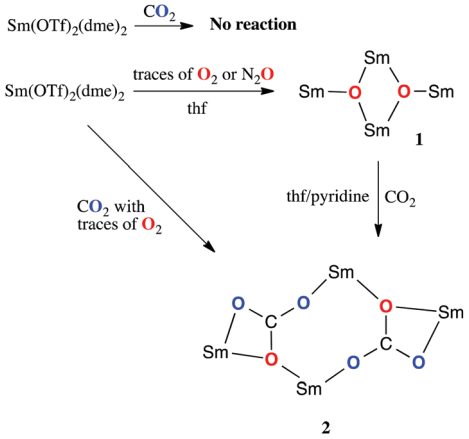
†Electronic supplementary information (ESI) available: Details on synthesis, reactivity studies, ^{19}F NMR studies, theoretical calculations and X-ray studies. CCDC 1833702–1833705. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt02196a

Published on 18 June 2018. Downloaded by ECOLE POLYTECHNIQUE on 6/29/2018 3:32:59 PM.

mental protocol, the purple THF solution of $Sm^{II}(OTf)_2$ slowly fades until it becomes clear. After filtration of the solution, pentane layering allowed for the formation of transparent crystals that were analyzed as a tetrameric assembly of a samarium-containing two carbonate dianion, $[Sm_4(\mu_3\text{-}CO_3\text{-}\kappa_4O,O',O'')_2(\mu_2\text{-}OTf)_6(OTf)_2Sm(THF)_{10}]$, (**2**) (Scheme 1). The formation of a carbonate dianion from CO_2 with samarium complexes has precedent in the literature and several mechanisms are proposed: (i) oxo formation from CO_2 with CO release and subsequent CO_2 insertion, or (ii) reductive disproportionation of two CO_2 molecules with CO release. The key point here is that clean CO_2 in a rigorous experimental setup does not react with $Sm^{II}(OTf)_2(dme)_2$. This means that CO_2 is not the only reactant in this reaction and that the oxo intermediate mechanism should be favoured. Therefore, we started to investigate the formation mechanism of this tetrameric assembly using N_2O but also O_2 as a more challenging way of forming oxo compounds with divalent lanthanide complexes.

Reacting a degassed deep purple THF solution of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ with N_2O leads to the complete discoloration of the solution in approximately 15 hours and an intractable white precipitate crashes out. Filtration and slow evaporation of the solvents allowed for the crystallization of the bis-oxo tetramer $[Sm_4(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}OTf)_6(\mu_3\text{-}OTf)_2(THF)_4(dme)_2]$ (**1**) in good yields (85%) and in a pure analytical form. On the other hand, the reaction of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ with one atmosphere of dry O_2 in THF is not clean and leads to an intractable clear powder and trivalent samarium triflate.

X-Ray suitable crystals of **1** were grown *via* slow diffusion of pentane in a THF solution, giving access to the topology of the oxo complex (Fig. 1A). It crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group (Table S1†). The $[Sm_2(\mu_3\text{-}O)]_2$ core of the tetramer is composed of four samarium centers bridged by two μ^3-oxo anions (Fig. 1A). In the asymmetric unit (half of the molecule) one samarium center is 8-coordinated and bears only one coordinated THF molecule, while the second one is 8-coordinated and bears one coordinated THF molecule and one dme molecule. The Sm–O distances on the O^{2-} centers are



Scheme 1 Synthetic scheme for **1** and **2**.

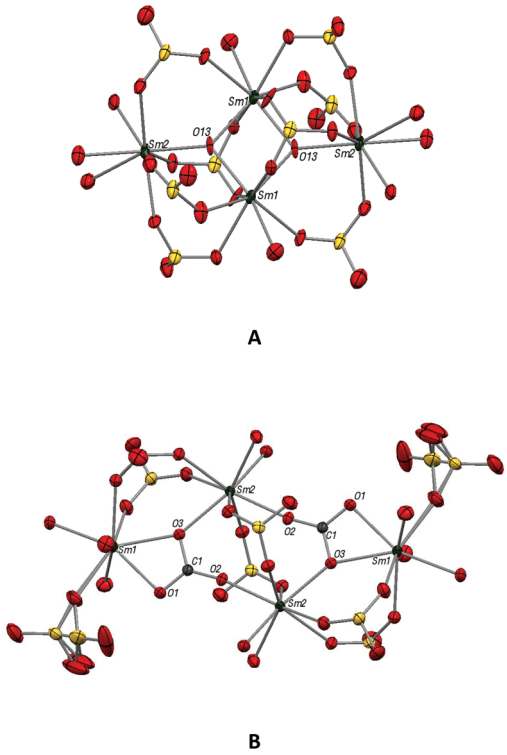


Fig. 1 (A) ORTEP of **1**; hydrogen, carbon and fluorine atoms are removed for clarity; Sm is green, O is red and S is yellow. Selected distances (Å) and angles (°): Sm01–O13 2.271(7), Sm02–O13 2.207(7), Sm01–O13#3 2.250(8), Sm01–SM01#3 3.497(1), Sm01–SM02#3 3.940 (1), Sm01–O13–Sm02 133.2(4), Sm01–O13–Sm01#3 101.3(3) and Sm01#3–O13–Sm01 124.2(3). (B) ORTEP of **2-THF**; hydrogen, carbon (except for C1) and fluorine atoms are removed for clarity; Sm is green, O is red and S is yellow. Selected distances (Å) and angles (°): Sm1–Sm2 4.580, Sm1–Sm1#2 10.102, Sm2–Sm2#2 4.522, Sm1–O1 2.379(2), Sm1–O3 2.392(2), Sm2–O2#2 2.295(2), Sm2–O3 2.362(2), O1–C1–O2 125.1(2) and O1–C1–O3 115.8(2).

2.207(7) Å, 2.258(8) Å and 2.271(7) Å, which are much longer than the Sm–O distances previously reported for μ_2-oxo (2.094 Å for the $(Cp^*_2Sm)_2(\mu\text{-}O)$ complex).[7] However, these are similar to the Sm–O distances observed for the μ_3-oxo samarium cluster (which has an average distance of 2.211 Å) reported by Hosmane.[35] The Sm–O–Sm angles (varying between 101.3(3)° and 133.2(4)°) show an important dissymmetry around the oxo where the Sm–O–Sm angles in Hosmane's cluster are between 118.9(2)° and 119.4(2)°. As expected, the triflate anions favor the tetrametallic assembly by bridging between different lanthanide centres (two of them bridge between two Sm centers whereas the third OTf^- anion of the asymmetric unit bridges between three centres). The Sm–O distances vary between 2.400(8) Å and 2.490(8) Å for μ_2-OTf^- and between 2.484(7) Å and 2.596(7) Å for μ_3-OTf^- with an average of 2.47(5) Å. These distances are shorter than the ones observed for the previously reported divalent $Sm(OTf)_2$ complexes[36] (which showed an average of 2.543 Å for $[Sm(OTf)_2(THF)_{1.5}]_n$), which is in agreement with the oxidation of the samarium center. The mean Sm–O distance is longer for

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2018

Published on 18 June 2018. Downloaded by ECOLE POLYTECHNIQUE on 6/29/2018 3:32:59 PM.

the μ_3- OTf^- anion than it is for the μ_2- OTf^- ones (2.52(7) Å *vs.* 2.45(3) Å).

Reacting a THF suspension or a THF/pyridine solution of **1** with CO_2 leads, after filtration and layering with pentane, to $[Sm_4(\mu_3\text{-}CO_3\text{-}\kappa_4O,O',O'')_2(\mu_2\text{-}OTf)_6(OTf)_2Sm(THF)_{10}]$ (**2-THF**) and $[Sm_4(\mu_3\text{-}CO_3\text{-}\kappa_4O,O',O'')_2(\mu_2\text{-}OTf)_6(OTf)_2Sm(py)_{10}]$ (**2-py**), respectively, as large colorless crystals (Fig. 1B). The **2-THF** cluster can also be obtained in good yield (80%) *via* direct reaction of the raw suspension obtained from the reaction of Sm $(OTf)_2(dme)_2$ with N_2O.

X-Ray diffraction analysis shows that **2-THF** crystallizes in a $P\bar{1}$ triclinic space-group and **2-py** does so in a $P2_1/n$ monoclinic one. For both assemblies, half the molecule is obtained as the image of the other half *via* an inversion centre and the roughly planar core can be described as $[Sm_2(\mu_3\text{-}\eta_2(O,O'):\eta_1(O):\eta_1(O')\text{-}CO_3)]_2$ with four 8-coordinate Sm surrounding two bridging carbonate anions. The carbonate coordination mode is rather unusual but has already been observed with only a few lanthanide clusters, mainly the Dy cluster, and some of them have been obtained *via* atmospheric fixation of CO_2 in aqueous media, often implying poor control of the geometry of the cluster and a long synthetic procedure.[37–40] The C–O distances in the CO_3^{2-} bridges are between 1.263(2) Å and 1.315(2) Å for **2-THF**and 1.264(8) Å and 1.301(8) Å for **2-py**, which are in the same range as the C–O distances in $NaCO_3$ (1.29 Å).[41] Here, the asymmetric coordination mode causes a strong variation between the longest C–O bonds (the oxygen bridging between two of the Sm centers) and the shortest bonds. This leads to the same disparity of bonding as the one observed by Gardiner in his porphyrinogen samarium carbonate complex (1.317(7) and 1.276(4) Å)[28] and the one observed on the $[Cp^{tt}_2Sm]_2(\mu\text{-}CO_3)$ complex (between 1.15(1) and 1.18(1) Å).[30] The carbonate Sm–O distances are similar in both **2-THF** and **2-py** with a relatively short Sm–O distance on the terminally coordinated oxygen (2.295(1) Å in **2-THF** and 2.275(5) Å in **2-py**) while the other distances are longer (between 2.373(4) and 2.399(4) Å for **2-THF** and between 2.39(1) and 2.41(1) Å for **2-py**). As for **1**, two types of triflate anion are observed, a terminal triflate ion and μ^2 bridging ones. The Sm–O distances on μ_2-TfO^- are in the same range as the ones in **1** (2.410(2) Å to 2.472(1) Å with an average of 2.45(3) Å for **2-THF** and 2.425(5) to 2.501(5) with an average of 2.46(3) Å for **2-py**). The number of coordinated solvent molecules is also identical in **2-THF** and **2-py** with two molecules on one samarium and three on the other samarium.

In solution, coordinated solvent molecules and triflate ligands are known to possibly exchange.[33] Therefore, the concentration of the THF solution of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ strongly influences the topology of the re-crystalized species, and possibly that of the reactive species. Indeed, from a strongly concentrated solution, only the reported polymer of $[Sm(OTf)_2(THF)_{1.5}]_n$ can be recrystallized,[36] but from a diluted solution (*ca.* 10 mmol L^{-1}), a tetrametallic assembly can also be isolated (Fig. S16, Table S5†). The assembly, $[Sm_2(\mu_3\text{-}OTf)_2(\mu_3\text{-}OTf)(OTf)(THF)_6]_2$ (**3**), features relatively long Sm–O distances for the OTf^- anions (with an average of 2.63(8) Å) compared to a distance of 2.54 Å for $[Sm(OTf)_2(THF)_{1.5}]_n$.[36] Although the ^{19}F solution NMR of $Sm(OTf)_2(dme)_2$ shows only one broad signal at δ = –70.33 ppm, indicating strong exchange, the isolation of **3** as a tetrameric assembly gives an insight into the mechanism involved in the formation of **1**: the topology of the assembly may be formed prior to the reactivity with N_2O and/or it may lead to the formation of **1** by a concerted mechanism. Moreover the strong similarity between **2-THF** and **2-py** is also good evidence that the core of the cluster, once formed, can be retained in solution and that only solvent molecules exchange in the solution phase. In order to obtain better insight into the dynamics in solution, **2-THF** was recrystallized from a pyridine solution yielding **2-py**, while the fate of the triflate anions in **1** and **2** was monitored using ^{19}F NMR. For **1**, only one broad signal was observed at δ = −79.43 ppm in THF (Fig. S1†), indicating a fast exchange between the two bridging modes of the triflates. On the other hand, for **2-THF**, two broad signals were observed in the ^{19}F NMR spectrum in THF (Fig. S2†) at δ = −79.20 ppm and δ = −80.19 ppm. These two signals should correspond to the two available coordination modes of the triflate anions. The range of chemical shifts observed for both **1** and **2-THF** are close to the chemical shifts observed for $Sm(OTf)_3$ in THF (δ = −79.30 ppm and δ = −80.10 ppm) but are strongly shifted from the values of the $Sm(OTf)_2(dme)_2$ starting material, which is in agreement with the triflate anions being on the Sm^{III} centres.

The formation of **2** from **1** validates the oxo intermediate mechanism and is not surprising considering the recent studies by Roesky[42,43] and the seminal study of Meyer on uranium bridged oxo complexes.[44–46] The reaction of dry air on **1** is not clean but leads to the re-crystallization of **2**, which is indicative of selective CO_2 abstraction from air. However, the presence of humidity in air complicates the reactivity, yielding mostly $Sm(OTf)_3$. Such a selective atmospheric fixation of CO_2 on lanthanide hydroxo complexes has already been described by Mazzanti.[47]

Theoretical calculations have been performed on the formation of **1** and **2**. The addition of O_2 between two samarium centers is very favorable, in good agreement with our previous work. The key point here is that the flexibility and low steric bulk of the triflate anions allow for the addition of two more divalent samarium centers to cleave O_2 and form the bis-oxo tetrameric samarium complex **1**. As shown in Fig. 2, **1** lies −170.7 kcal mol^{-1} below the starting materials, which explains its easy formation. The CO_2 insertion on the bis-oxo complex **1** has been computed and it is indicated that the transition state is at only 11.8 kcal mol^{-1} while the reaction is exergonic by 19 kcal mol^{-1} (Fig. 2). At the transition state, the CO_2 molecule is strongly activated by two samarium atoms (the O–C–O angle is around 157°), *i.e.* a double nucleophilic assistance occurs (Sm_1–O_1: 2.60 Å, Sm_2–O_1: 2.55 Å). The oxo group O_1 adopts a pyramidal shape and lies 0.58 Å above the Sm_1–Sm_2–Sm_3 plane (compared to 0.25 Å above in complex **1**). This situation is due to the μ_3-coordination mode of the oxo O_1 that causes its remaining p lone pair to point out of the plane, inducing an out-of-plane attack of CO_2.

Published on 18 June 2018. Downloaded by ECOLE POLYTECHNIQUE on 6/29/2018 3:32:59 PM.

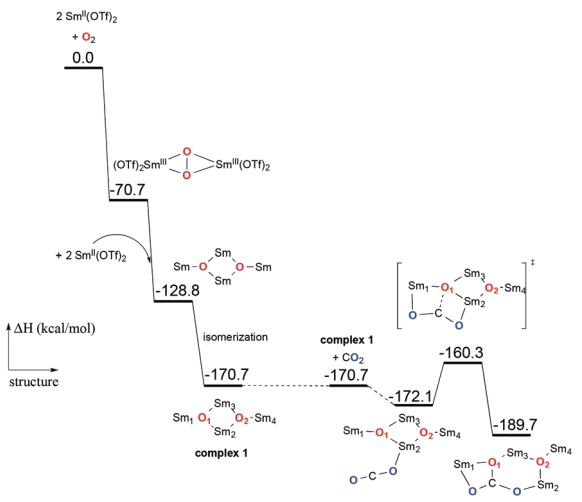


Fig. 2 Computed enthalpy profile for the O_2 reductive cleavage by four $Sm(OTf)_2$ to form **1** and the subsequent reaction with CO_2.

Since the reaction of 1 atmosphere of dry O_2 with the $Sm^{II}(OTf)_2(dme)_2$ complex in THF was not conclusive, a low amount of O_2 was used to mimic what may happen when using a lower quality CO_2 sample (*i.e.* one that contains trace amounts of O_2). The result was that the deep purple THF solution faded slowly and storage of the colorless solution at −35 °C afforded few crystals of **1** (the yield could not be calculated). The ^{19}F NMR spectrum shows the formation of a broad signal at $\delta = -79.81$ ppm, characteristic of **1**. This indicates that the presence of traces of O_2 allows for the formation of the bis-oxo species from the synergistic actions of the four samarium centers, each providing one electron to cleave the O_2. In this example, the low bulk and the dynamics in solution of the triflate anions allow this synergy to occur. This opens new possibilities for small molecule activation with divalent lanthanides, in the opposite way to the typical strategy, which consists of increasing the steric bulk for a better stabilization of the divalent lanthanide center. This example also acts as a warning with regards to the quality of the CO_2 and the rigor of the experimental protocol that should be used for these small activation mechanistic studies.

In conclusion, this article reports the reaction of N_2O and O_2 with the $Sm(OTf)_2(dme)_2$ divalent samarium precursor to yield a rare tetrametallic bis-oxo complex of Sm^{III}. The reaction with O_2 is, to our knowledge, a unique example of the synergistic four electron reductive cleavage of O_2 with divalent lanthanide complexes. The subsequent reaction of CO_2 on this bis-oxo complex yields the tetrameric bis-carbonate samarium complex from CO_2 insertion into the oxo-bridge. This work shows that the use of less bulky divalent lanthanide complexes opens new routes for small molecule activation using the synergistic effort of multiple metal centers to cleave molecules that need more than $2e^-$, such as O_2, CO or N_2. Further studies will be conducted in this direction.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This project was financed by the French National Agency with grant number ANR-15-CE29-0019. We thank CNRS and Ecole polytechnique for their funding. MX is grateful to the DGA for its funding. LM is a member of the Institut Universitaire de France.

Notes and references

1 C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George and I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8623–8638.
2 M. W. Kanan and D. G. Nocera, *Science*, 2008, **321**, 1072–1075.
3 W. Zhang, W. Lai and R. Cao, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3717–3797.
4 F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X. F. Le Goff, G. B. Deacon and P. C. Junk, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 1117–1121.
5 H. B. Kagan, *J. Alloys Compd.*, 2006, **408**, 421–426.
6 M. Szostak and D. J. Procter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 9238–9256.
7 W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter and J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 405–409.
8 C. L. Ford, Y. J. Park, E. M. Matson, Z. Gordon and A. R. Fout, *Science*, 2016, **354**, 741–743.
9 W. J. Evans, J. W. Grate and R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1671–1679.
10 W. J. Evans, M. J. Lipp, C. S. Yoo, H. Cynn, J. L. Herberg, R. S. Maxwell and M. F. Nicol, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2520–2531.
11 W. J. Evans, C. A. Seibel and J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 770–776.
12 A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer and C. C. Cummins, *Nature*, 2008, **455**, 341–349.
13 M. Falcone, L. Chatelain, R. Scopelliti, I. Živković and M. Mazzanti, *Nature*, 2017, **547**, 332.
14 M. Falcone, C. E. Kefalidis, R. Scopelliti, L. Maron and M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 12290–12294.
15 C. E. Laplaza and C. C. Cummins, *Science*, 1995, **268**, 861–863.
16 M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel and P. L. Holland, *Science*, 2011, **334**, 780–783.
17 D. J. Knobloch, E. Lobkovsky and P. J. Chirik, *Nat. Chem.*, 2009, **2**, 30.
18 H. B. Kagan, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 10351–10372.
19 W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14574–14582.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2018

Published on 18 June 2018. Downloaded by ECOLE POLYTECHNIQUE on 6/29/2018 3:32:59 PM.

20 F. Nief, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 6589–6598.
21 J. A. Bogart, C. A. Lippincott, P. J. Carroll, C. H. Booth and E. J. Schelter, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 17850–17859.
22 J. R. Levin, T. Cheisson, P. J. Carroll and E. J. Schelter, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15249–15258.
23 L. A. Solola, A. V. Zabula, W. L. Dorfner, B. C. Manor, P. J. Carroll and E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6928–6931.
24 J. A. Bogart, A. J. Lewis, S. A. Medling, N. A. Piro, P. J. Carroll, C. H. Booth and E. J. Schelter, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11600–11607.
25 G. Nocton, W. L. Lukens, C. H. Booth, S. S. Rozenel, S. A. Melding, L. Maron and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 8626–8641.
26 G. Nocton and L. Ricard, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3578–3581.
27 W. J. Evans, *J. Alloys Compd.*, 2009, **488**, 493–510.
28 N. W. Davies, A. S. P. Frey, M. G. Gardiner and J. Wang, *Chem. Commun.*, 2006, 4853–4855.
29 J. Andrez, J. Pécaut, P.-A. Bayle and M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 10448–10452.
30 M. Xémard, V. Goudy, A. Braun, M. Tricoire, M. Cordier, L. Ricard, L. Castro, E. Louyriac, C. E. Kefalidis, C. Clavaguéra, L. Maron and G. Nocton, *Organometallics*, 2017, **36**, 4660–4668.
31 L. Castro, S. Labouille, D. R. Kindra, J. W. Ziller, F. Nief, W. J. Evans and L. Maron, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 7886–7895.
32 M. Xémard, A. Jaoul, M. Cordier, F. Molton, O. Cador, B. Le Guennic, C. Duboc, O. Maury, C. Clavaguéra and G. Nocton, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 4266–4271.
33 G. Nocton, F. Burdet, J. Pecaut and M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 7574–7578.
34 E. Prasad, B. W. Knettle and R. A. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14663–14667.
35 N. S. Hosmane, Y. Wang, A. R. Oki, H. Zhang and J. A. Maguire, *Organometallics*, 1996, **15**, 626–638.
36 K. Mashima, T. Oshiki and K. Tani, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7114–7116.
37 A. S. R. Chesman, D. R. Turner, B. Moubaraki, K. S. Murray, G. B. Deacon and S. R. Batten, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 10903–10909.
38 I. A. Gass, B. Moubaraki, S. K. Langley, S. R. Batten and K. S. Murray, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2089–2091.
39 L.-L. Li, R. Pan, J.-W. Zhao, B.-F. Yang and G.-Y. Yang, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11958–11967.
40 S. Xue, L. Zhao, Y.-N. Guo, P. Zhang and J. Tang, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8946–8948.
41 M. Dusek, G. Chapuis, M. Meyer and V. Petricek, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2003, **59**, 337–352.
42 C. Schoo, S. V. Klementyeva, M. T. Gamer, S. N. Konchenko and P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 6654–6657.
43 E. Louyriac, P. W. Roesky and L. Maron, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 7660–7663.
44 O. P. Lam, S. M. Franke, F. W. Heinemann and K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16877–16881.
45 A. C. Schmidt, F. W. Heinemann, C. E. Kefalidis, L. Maron, P. W. Roesky and K. Meyer, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 13501–13506.
46 O. P. Lam, S. C. Bart, H. Kameo, F. W. Heinemann and K. Meyer, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3137–3139.
47 L. Natrajan, J. Pecaut and M. Mazzanti, *Dalton Trans.*, 2006, 1002–1005.

D

Article soumis

Divalent thulium crown-ether complexes with slow magnetic relaxation

Mathieu Xémard,[1] Marie Cordier,[1] Florian Molton,[2] Carole Duboc,[2] Boris Le Guennic,[3] Olivier Maury,[4] Olivier Cador[3] and Grégory Nocton.[1]*

[1] *LCM, CNRS, Ecole polytechnique, Université Paris-Saclay, Route de Saclay, Palaiseau, France*

[2] *Univ Grenoble Alpes, CNRS UMR 5250, DCM, F-38000 Grenoble, France.*

[3] *Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimique de Rennes) - UMR 6226, 35000 Rennes, France*

[4] *Univ Lyon, ENS Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR 5182, Laboratoire de Chimie, 69342 Lyon (France)*

Abstract.

The tailoring of the coordination chemistry around *f*-element centers is a crucial step for the development of single molecule magnets (SMMs) that have great potential in spintronics and for future quantum computing devices. In this matter, lanthanide ions are particularly interesting since the predominant electrostatic model of their bonding allows rationalizing their coordination symmetry. However, to the best of our knowledge, the redox properties of the lanthanides are not taken into account for the design of SMMs and therefore all SMMs reported to date contain lanthanide ions in their trivalent oxidation state. In this article, the first divalent lanthanide-based SMMs are reported. The rational design and the synthesis of two Tm^{II} complexes with the classic 18-crown-ether ligand are presented along with their emission and EPR spectroscopy, which help probing the desired nature of the ground state, *i.e.* maximizing the anisotropy. The observed magnetic properties demonstrate their SMM behavior under a small applied magnetic field, opening a new scope for lanthanide-based SMMs: SMM properties enhancement and the development of SMM redox switches.

Introduction

Rare earths metal ions possess important intrinsic spectroscopic properties because of the filling of the *f*-shell orbitals, which are associated with a large orbital moment and relativistic effects.[1,2] As a consequence, the spin orbit coupling constant is high, *J* becomes the 'good' quantum number and the crystal field splitting is usually small,[3-5] *viz.* the ligand influences only modestly the free-ion spectroscopic states. This property has been particularly used in the development of optical devices,[6] in which the emission wavelength is influenced mostly by the metal ion which dictates the fingerprint of the spectrum and not by the ligand set.[3] Another advantage of this unquenched orbital moment is found in the large magnetization reported for several lanthanide ions such as Dy, Tb or Gd.[7,8] This explains the great motivation for the use of lanthanide ions in the preparation of magnetic materials, in particular for Single Molecules Magnets (SMMs). In less than a decade, the data concerning *4f*[9-11] – and also *5f*,[12-14] SMMs have dramatically increased.

In 2011, Rinehart and Long published a qualitative electrostatic model that highlights how the anisotropy of each element is influenced by the filling of *f*-orbitals.[15] In this work, the authors rationalized which crystal field state (m_j state) would be lowest – or highest in energy, depending upon the geometry around the lanthanide ion. An oblate metal-ion was predicted to need a strong axial coordination, while a prolate one would need a strong equatorial coordination to maximize the m_J microstate.[15] This important step enabled a more rational approach for the design of potential lanthanide SMMs,[9,11] and a new record has been recently broken with a molecule behaving as a magnet approaching 60 K,[16,17] not very far from the liquid nitrogen temperature, convincing the chemistry community that solid applications are feasible.[18]

However, if uranium compounds may behave as SMM in several oxidation states,[19,20] +III and +V, lanthanide ions in SMMs are only represented by their most common trivalent

state[9,11,14] and to the best of our knowledge no divalent lanthanide has been ever reported to behave as an SMM. This is unfortunate since divalent lanthanide magnetic moment can beat records,[21] implying that such complexes are promising candidates. Additionally, if divalent and trivalent can co(exist) in the same environment, a possible redox switch based on their SMM properties can be anticipated and thus provides for novel routes of research scopes.

One reason that can explain why no divalent lanthanide complexes have been reported yet as SMMs can be found in their intricate syntheses[22] that usually necessitate bulky ligands to stabilize them: the symmetry and the coordination sphere around the metal center are barely rationalized since the primary aim is the stability. If the coordination chemistry of Eu^{2+}, Yb^{2+} and Sm^{2+} complexes is currently most known,[23] these compounds are not good candidates for the design of SMMs: Eu^{2+} with half-filled *f* orbitals is isotropic, Yb^{2+} with closed-shell f^{14} orbitals is diamagnetic and Sm^{2+} has a $J = 0$ ground state.[24,25] Consequently, we focused our attention on Tm^{2+} complexes that exhibit a $4f^{13}$ electronic configuration and remain relatively accessible from a synthetic point of view.[26-29] Only several groups, including ours, have tried to rationalize their synthetic approaches in combination with their spectroscopic properties. For example, Mills and co-workers described a bulky linear silylamide derivative of divalent thulium having a m_J=1/2 ground state,[30] while we have reported the luminescence and EPR properties on two simple precursors of divalent thulium, $TmI_2(dme)_3$ and $Tm(OTf)_2(dme)_2$.[27] Our conclusion was that the symmetry imposes the multiconfigurational nature of the spin-orbit states (linear combination of m_J states), preventing any SMM behavior for these complexes.[15] In addition, the presence of bonded solvent molecules to the Tm^{II} center prevents the fine-control of their coordination sphere and complicates their spectroscopic analyses. In this context, we have focused on specific oxygen-based macrocycle ligand to impose the geometry and crystal field to the targeted complexes, specifically by using crown-ether ligands.

The strategy used in this work is based on a rational ligand design approach to target divalent thulium complexes with large anisotropy by maximizing their ground crystal-field state. After the successful synthesis and characterization of such unprecedented compounds, we describe here the first divalent lanthanide SMMs. Such a report will open a large scope of studies devoted to manipulating the coordination and/or organometallic chemistry around divalent lanthanides, which offer additional coordination opportunities with respect to their trivalent congeners.

Results and discussion

Synthesis and solid-state structure

The most successful strategy to stabilize a divalent thulium center consists in the use of bulky ligands including substituted trispyrazolylborate (Tp'),[31] cyclopentadienyl (Cp') ligands[22] and bulky silylamide ligands.[29,30] However, these ligands are usually inducing strong axial ligand field, which is the opposite effect of what a prolate metal center requires to maximize the m_J configuration as confirmed by the m_J = 1/2 ground state[30] found in the linear $Tm\{N(Si^iPr_3)_2\}_2$ reported by Mills and coworkers. This is why the same authors reported a trigonal-planar $Tm\{N(Si^tBuMe_2)_2\}_3$ cationic complex, for which calculations predicted a m_J = 7/2 ground state.[29] However, this complex is EPR silent and displays no out-of-phase ac signal, tentatively rationalized by quantum tunneling of the magnetization due to the hyperfine coupling with ^{169}Tm.[29]

On the other hand, the synthesis of halide precursors of divalent thulium is known since the end of the 1990's[26] and their symmetry, in which two iodide anions are *trans* to each other, seems perfectly adapted to induce both small axial and strong equatorial ligand field. However, their extreme sensitivity toward water and oxygen prevented spectroscopic analysis until recently.[27]

The main issue comes from the solvent molecules used to stabilize the Tm^{2+} coordination sphere in the equatorial plane: if a $TmI_2(thf)_x$ can be prepared in thf solution at room temperature,[22] the dark green powders obtained from crystallization at -35 °C are very sensitive to de-solvation processes. In dme, the story is different since stable crystals of $TmI_2(dme)_3$ can be obtained[26,27] and characterized by multiple solid-state spectroscopies. However, the presence of two different hapticities for the dme ligand breaks the equatorial symmetry and the spin-orbit ground state is multi-configurational with a m_J = 5/2 and m_J = 3/2 dominant admixture.[27]

In order to avoid these issues, we thought that pseudo-planar chelate ligands with oxygen donor such as crown-ether ligands would be good candidates. Their chemistry with trivalent lanthanides is relatively well-known with examples of crown-ether ligands of different sizes.[32] The 12-c-4 is too small to chelate even the smallest lanthanides in their equatorial plan,[33] whereas ytterbium fits well in 15-c-5 and 18-c-6 with examples of linear complexes showing a strong coordination in the equatorial plane.[34-36] Interestingly, to the best of our knowledge, there is no example of crown-ether complexes of thulium.

The first synthetic attempts, made with the 18-c-6 ligand consisted in mixing it into thf and dme solutions of $TmI_2(S)_x$ (S = thf or dme) at room temperature. This leads immediately to intractable dark powders, insoluble in any of the common organic solvents used in this particular chemistry. Then a cold (-35°C) toluene solution of 18-c-6 was diffused into a cold (-35 °C) thf solution of $TmI_2(thf)_x$ (Figure 1) leading to large dark crystals of TmI_2(18-c-6) (**1**) in good yield (69 %). These crystals were suitable for X-ray diffraction and Figure 2 shows an ORTEP of **1**.

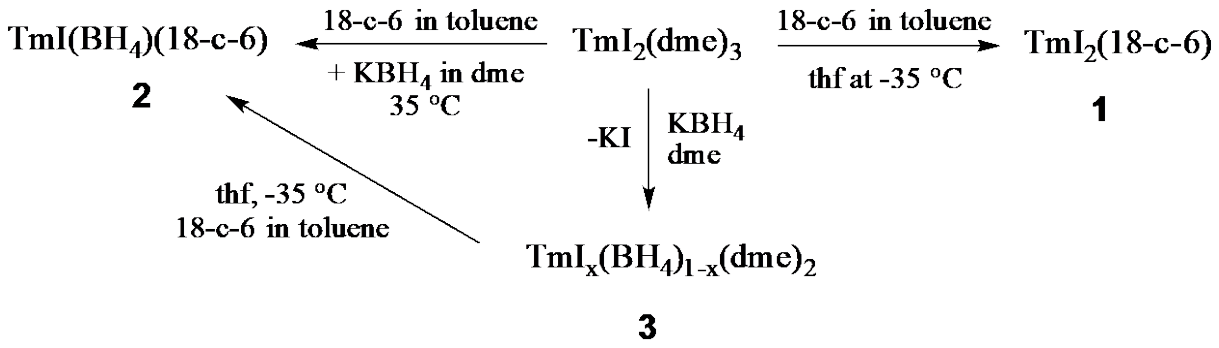


Figure 1. Synthetic procedure for the formation of **1-3**.

Crystals of **1** are insoluble in non-polar solvents (benzene, toluene, thf, dme, diethyether, methylcyclohexane). In pyridine, their color fades to pale brown when dissolving at low temperature, indicating that **1** is slowly oxidized into Tm^{III} species.[37,38] All attempts to crystallize this oxidized species failed. In solid-state, crystals of **1** are stable in the dark at -35 °C but their color fades slowly when they are exposed either to room temperature or to light. Therefore, special care must be taken to conserve them and to investigate their spectroscopic properties. The light sensitivity of **1** was further studied at low temperature by emission spectroscopy (*vide infra*).

Because the iodide ligands could be at the origin of such reactivity, they were removed and replaced with borohydride ligands, BH_4^-, as they were already used successfully with divalent thulium complexes.[38,39] Borohydrides possess several advantages, such as a small ligand field and an usual tridentate coordination mode via the hydrogen atoms that is fully compatible with an axial coordination mode. The $Tm(BH_4)_2(dme)_2$ complex was synthesized following the procedure of Nief.[39] A toluene solution of 18-c-6 was then used for the diffusion process as for the synthesis of **1**; this synthesis only led to intractable materials due to the fast decomposition of the product. Therefore, in the aim of replacing only one iodide ligand, a single equivalent of potassium borohydride was added to a dme solution of $TmI_2(dme)_3$. After few hours at rom temperature, the resulting brown solution was evaporated, extracted in thf,

filtered off and was allowed to cool at -35°C while a 18-c-6 cold toluene solution was layered on the top. This procedure yielded X-ray suitable deep red highly sensitive crystals of $TmI(BH_4)$(18-c-6) (**2**) in moderate yield (47 %) in three days. The *in situ* addition of 1 equivalent of KBH_4 in cold dme before layering a 18-c-6 cold toluene solution also yielded to the title complex but in lower yield (Figure 1).

Crystallization attempts of the intermediate $TmI_x(BH_4)_{1-x}(dme)_x$ ($1 \leq x \leq 2$) compound in dme at low temperature results to the formation of dark brown-green crystals that were identified as $TmI_x(BH_4)_{1-x}(dme)_2$ (**3**) with x = 1.18 based on crystallographic data. Elemental analyses were not obtained for these compounds due to their high thermal and/or light sensitivity. Figure 2 and Figures S9-S11 show ORTEPs of **1-3**, while main metric parameters and crystals information are gathered in the supporting information.

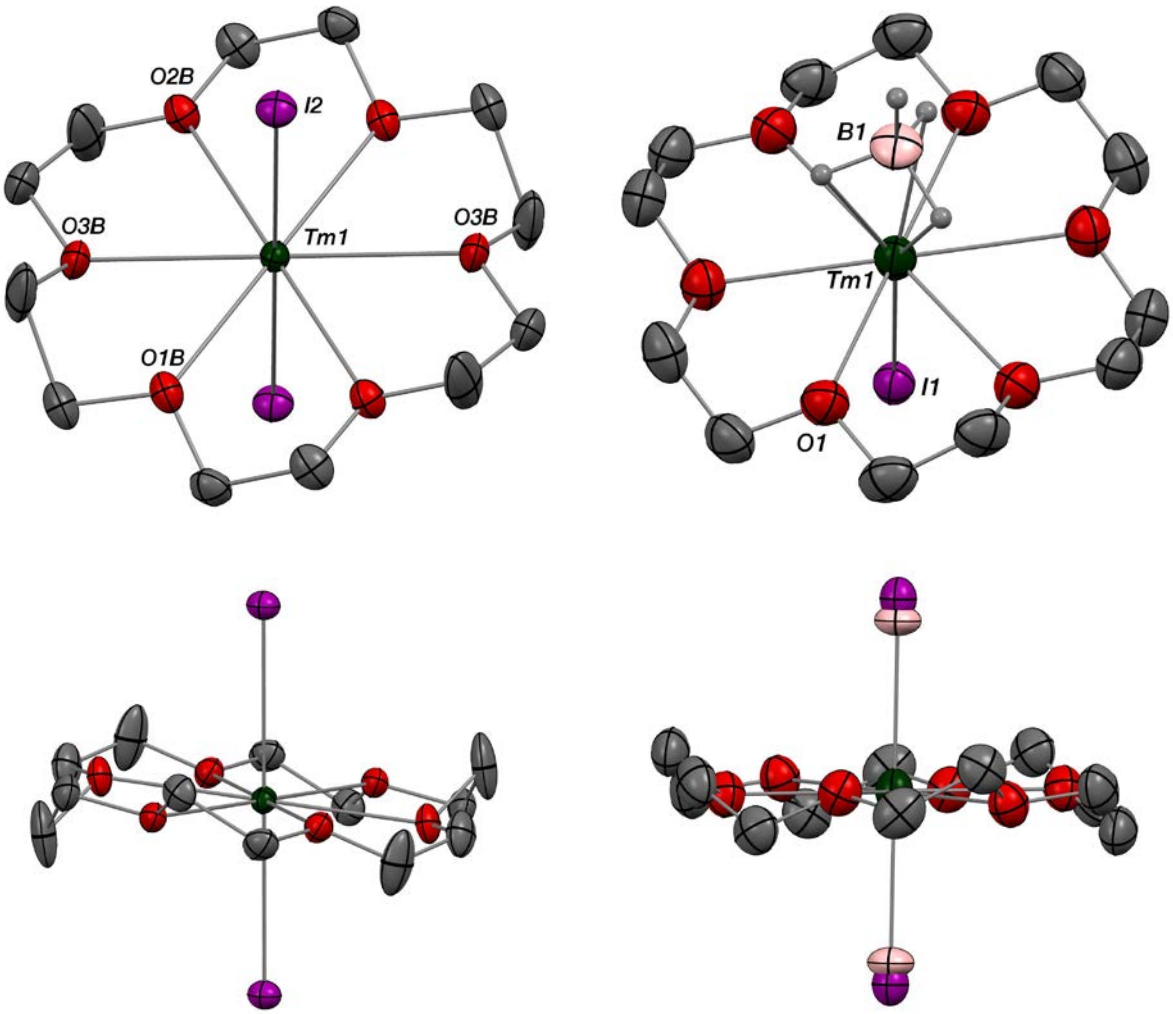


Figure 2. Solid-state structures of **1** (left) and **2** (right). Thermal ellipsoids plot are at 50 % level. Disordered atoms and hydrogen atoms have been removed for clarity. Carbon atoms are in grey, oxygen atoms in red, thulium atoms in green, iodine atoms in purple and boron atom in pink.

Complex **1** crystallizes in the triclinic P-1 space group while **2** does in the trigonal R-3 space group. As a consequence of these space group symmetries, the iodide atom and the BH_4^- anion in **2** are crystallographically disordered while in **1**, both iodide atoms are crystallographically identical featuring a I-Tm-I angle of 180° imposed by the special position of the Tm atom. A position disorder is also present on the 18-c-6 ligand in **1**. In **1**, the Tm-O distances range between 2.639(5) Å and 2.661(5) Å for an average distance of 2.65(1) Å,

while in **2**, the Tm-O distance is 2.669(4) Å. These distances are dictated by the crown-ether chelate, since in $TmI_2(dme)_3$ the Tm-O distances are much shorter (between 2.46(1) Å and 2.55(1) Å).[26] Since there is no available data on thulium crown-ether complexes in the literature, the only possible comparison is with ytterbium derivatives featuring similar ionic radius: in $Yb(NPh_2)_2$(18-c-6),[35] the Yb^{II}-O bond lengths range between 2.507(3) Å and 2.658(3) Å (with a short average value of 2.594 Å), whereas in $Yb(SCN)_3$(18-c-6)[36] the Yb^{III}-O lengths are much shorter (2.476(5) Å to 2.507(5) Å).

The Tm-I distance is 3.1164(5) Å in **1** and 2.988(3) Å in **2**. This difference between **1** and **2** is attributed to the crystallographic disorder with BH_4 in **2**. The Tm-I distances in **1** and **2** are shorter than those observed in $TmI_2(dme)_3$ (3.13(2) Å and 3.183(2) Å),[26,27] consistently with a weaker bonding in the equatorial plan. The Tm-B distance is 2.650(4) Å, while the Tm-H(BH_4) distance is 2.4(1) Å. These distances fit well with the Tm-B distances observed by Nief in $Tm(BH_4)_2(dme)_2$ that range between 2.632(4) Å and 2.656(5) Å and the Tm-H distances of the coordinated hydrogen atoms of the BH_4 group between 2.37(5) Å and 2.49(5) Å.[39] Moreover, similar Tm-B (2.655 Å) and Tm-H(BH_4) (between 2.459 Å and 2.551 Å) distances are observed on the Tp'Tm(BH_4) complex.[38] In the Tm^{III} complex $Cp^{ttt}_2Tm(BH_4)$, the Tm-H(BH_4) distances are much shorter (2.14 Å) but the Tm-B distance remain similar (2.631 Å).[38] In this particular case, the steric influence of the bulky Cp^{ttt} ligands[40] can explain this long Tm-B distance. Indeed, a homoleptic $Tm(BH_4)^-$ complex was reported with shorter Tm-B distances (2.457 Å).[41]

Another consequence of the symmetry is the small deviation of the oxygen atoms from the equatorial plane: the maximal deviation is 0.073 Å and 0.288 Å in **2** and **1**, respectively. The deviation angle between the I-Tm-I axis and the orthogonal direction to the equatorial plan is low: 1.5° in **1** and 0° in **2**. Therefore **1** and **2** represent promising examples of typically axial symmetry divalent thulium complexes, in which the equatorial ligand field is dominant, a

prerequisite for maximizing the ground state m_J value. More quantitative information can be gathered on this matter based on their spectroscopic properties, as it is evidenced in the next paragraph.

Emission spectroscopy and EPR spectroscopy

Emissive properties of lanthanide ions have led to many applications for bioimaging, sensing, fluoro-immunoassay or lightning devices in material science, but mostly with trivalent emissive lanthanide complexes.[6] In the present work, the observation of an emission spectrum should allows here to quantify the crystal field splitting of the ground state and to establish cross-correlation with magnetic and theoretical studies.[5,42,43] However, the luminescence of divalent lanthanide complexes represents an unexplored area, with the exception of Eu^{II} and in a less extend Yb^{II} derivatives whose emission arising from parity allowed intra-configurational *5d-4f* transitions was extensively studied. We have recently reported the first emission spectra of molecular divalent thulium ions, *viz.* $Tm(OTf)_2(dme)_2$ and $TmI_2(dme)_3$,[27] that exhibit a characteristic *f-f* transition profile thus evidencing an f^{13} electronic structure, similar to that of Yb^{III}. This configuration gives two spin-orbit states: the ground $^2F_{7/2}$ and the excited $^2F_{5/2}$ states, each of them being split by the ligand field to yield multiple m_J states. In non-cubic symmetry, m_J is comprised between ±1/2 and ±7/2 for the ground state (4 crystal-field states) and between ±1/2 and ±5/2 for the excited state (3 crystal-field states).[44,45] The emission spectrum of **1** was recorded at low temperature in solid-state. At 10 K and 77 K, even if the signal is low, a spectrum could be recorded (Figures 3 and S2). The low intensity of the emission spectrum can be explained by a rapid photobleaching under irradiation conditions. The photobleaching kinetics was studied and a linear decrease over time of the emission signal is observed (Figure S1), suggesting a possible light induced electron-transfer. The sample integrity can be easily checked after irradiation and indicates the decomposition of the dark purple crystals to a white powder. Our attempts to identify the final product have

failed and further work is in progress in this direction. In contrast, the emission spectrum of **2** is more easily recorded since no photobleaching impacts the measurements.

Upon excitation between 400-600 nm, **1** and **2** present two different emission responses located respectively in the red and NIR spectral range. The higher energy emission centered at 750 nm for **1** and 740 nm for **2** can be assigned to interconfigurational *5d-4f* transitions. These transitions were previously reported in solid-state thulium compounds[46,47] and recently by Mills and coworkers[29] but not by us in $Tm(OTf)_2(dme)_2$ and $TmI_2(dme)_3$.[27] They are due to the relative proximity between the *5d* and *4f* orbitals in the divalent thulium complexes and their energies are more volatile because of the propensity of the *d*-orbitals energy to vary with the ligand field. Regarding the NIR emission, it is structured and is assigned to intra-configurational $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transitions. The energy of the transition is in good agreement with a divalent thulium center and is shifted compared to Yb^{III} because of the different spin-orbit coupling constant. Detail of the fine structure of these transitions is described in Figure 3. In the case of **1,** three transitions are observed at 8834 cm^{-1} (1132 nm), 8741 cm^{-1} (1144 nm) and 8518 cm^{-1} (1174 nm) instead of the 4 expected in this symmetry but the transition at 1174 nm is clearly broader. For **2** a better resolution is obtained and five transitions with energies of 8909 cm^{-1} (1123 nm), 8824 cm^{-1} (1133 nm), 8739 cm^{-1} (1144 nm), 8649 cm^{-1} (1156 nm) and 8561 cm^{-1} (1168 nm) are observed. In the spectrum recorded at 10 K, the highest energy band is not present (Figure S2), evidencing the hot band character of this feature, *i.e.* a transition from an excited crystal field state of the emissive $^2F_{5/2}$ spin-orbit state.[5] Consequently, the spectrum of **2** displays the expected four transitions consistent with its symmetry. The crystal field splitting of the ground state can thus be unambiguously established in the case of **2** giving the following m_J states (0, 85, 190, 263 cm^{-1}, Figure S3). As important conclusions from the analysis of this spectrum, (i) the overall crystal field splitting is rather small (263 cm^{-1}) and (ii) the ground m_J state is close to the first excited one

(85 cm^{-1}). Overall, the NIR emission spectra of **1** and **2** are similar, indicating an identical coordination environment. The effect of the replacement of a iodide ligand by a borohydride group leads only to a slight decrease of the crystal field splitting (316 cm^{-1} *vs* 263 cm^{-1}).

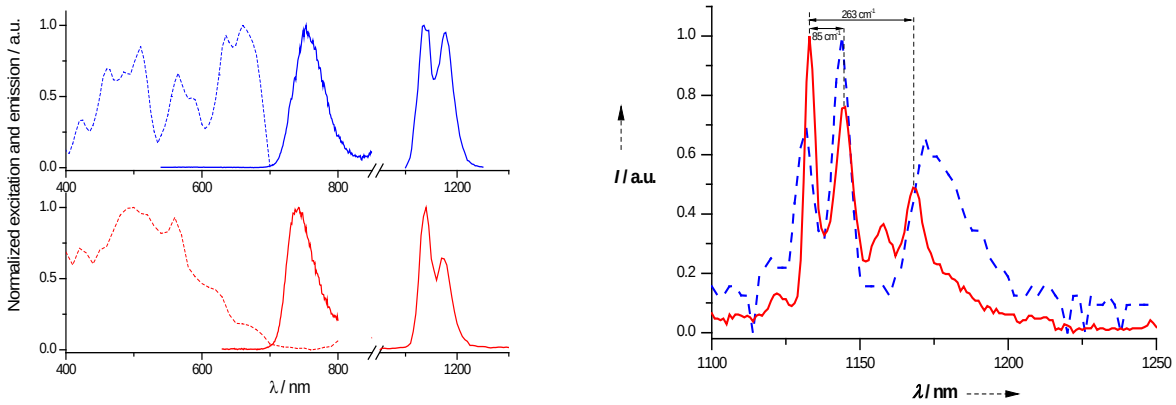


Figure 3: Left) Solid state excitation (dashed lines) and emission (bold lines) spectra of TmI_2(18-c-6) (**1**) (blue, up) and $TmI(BH_4)$(18-c-6) (**2**) (red, bottom) at 77 K. Right) Detail of the solid state emission spectrum recorded in the NIR with a higher resolution for TmI_2(18-c-6) (**1**) (blue line) and $TmI(BH_4)$(18-c-6) (**2**) (red line) at 77 K under a 520 nm excitation wavelength.

Emission spectra of the *4f* manifold are very efficient to quantify the overall crystal field splitting. However, it does not lead to the real nature of the low-lying m_J states. Fortunately, in f^{13} configurations, it is possible to take advantage of low temperature EPR spectroscopy to probe the nature of the ground-state. X-band EPR spectra recorded at 5 K for **1** and **2** are shown in Figure 4. Measurements were recorded on small crystals because of the very reactive nature of the complexes. Therefore alignment of the crystals with the field can be observed during the experiments. This effect has been prevented by manual shaking of the samples (Figure S4). However crystallites signs are still present in the spectra.

The spectrum of **1** indicates the presence of an axial symmetry with $g_{//}$ of 7.6 and $g_{\perp}$ of 1.43. The anisotropy is large, Δg ($g_{//}$ - $g_{\perp}$) = 6.17, and is close to the predicted value for a pure m_J = ±7/2 ground state (Δg = 8).[8] The spectrum of **2** was analyzed with a slight rhombic symmetry that could be induced by the heteroleptic coordination environment of Tm. However, this must be taken cautiously because of the crystallographic disorder of I^- and BH_4^-. The

spectrum was fitted with a g_1 value of 7.00, while g_2 and g_3 are 1.78 and 1.39, respectively. The anisotropy value, Δg ($g_1 - g_3$) is 5.61, *i.e.* within the same range than that of **1** in good agreement with a similar $m_J = \pm 7/2$ contribution in the ground state and comparable coordination environments and crystal-field splitting patterns. The EPR spectra of both **1** and **2** are also markedly different and more isotropic than those recorded on other Tm^{II} molecular compounds.[27,29,30]

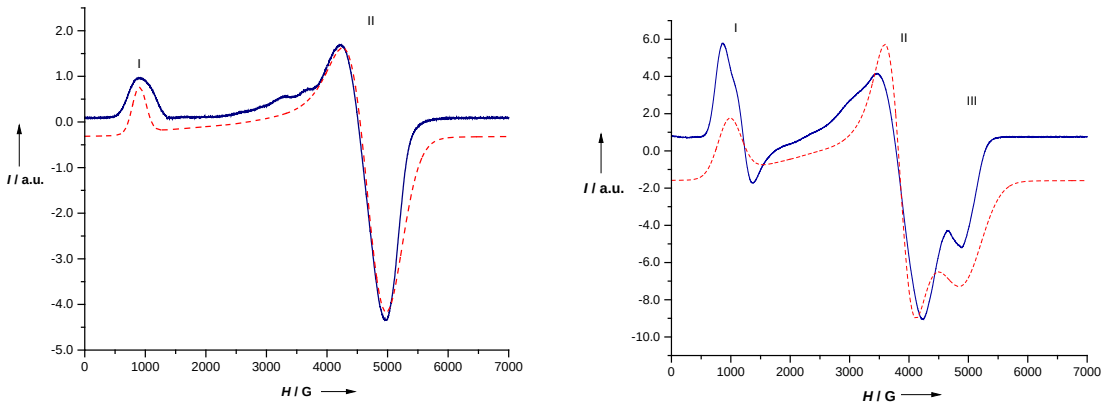


Figure 4: EPR spectra (X-Band) recorded in the solid state (powder) at 5 K for TmI_2(18-c-6) (**1**, left) and for TmI(BH4)(18-c-6) (**2**, right) (experimental, blue and simulated spectrum, red).

These spectroscopic data validate the predictions made on the role of equatorial coordination geometry in f^{13} configurations: playing with the coordination geometry allows obtaining a maximized anisotropy in **1** and **2**. In order to ascertain these predictions, we measured the magnetization behavior of these compounds.

Magnetic characterization

Temperature dependent magnetic data were recorded in the solid-state. For **1** and **2**, the room temperature $\chi_M T$ values are very similar for both **1** and **2** (2.35 vs. 2.34 $cm^3.K.mol^{-1}$ for **1** and **2**, respectively) with lower values than that expected for a $^2F_{7/2}$ ground state (2.57 $cm^3.K.mol^{-1}$)[7] but in the range of the observed $\chi_M T$ values recorded for Yb^{III} complexes. $\chi_M T$ decreases on cooling according to the thermal population of crystal-field states. However very marked difference between both compounds (Figure 5) is observed below 50 K: at 2 K, 1.68

$cm^3.K.mol^{-1}$ is reached for **1** and 1.17 cm^3 K mol^{-1} for **2**. These values are lower than the ones predicted from EPR spectroscopy for **1** (1.93 $cm^3.K.mol^{-1}$) and for **2** (1.69 $cm^3.K.mol^{-1}$). At 2 K, the magnetization saturates at very different values: 2.01 Nβ for **1** and 1.5 Nβ for **2**.

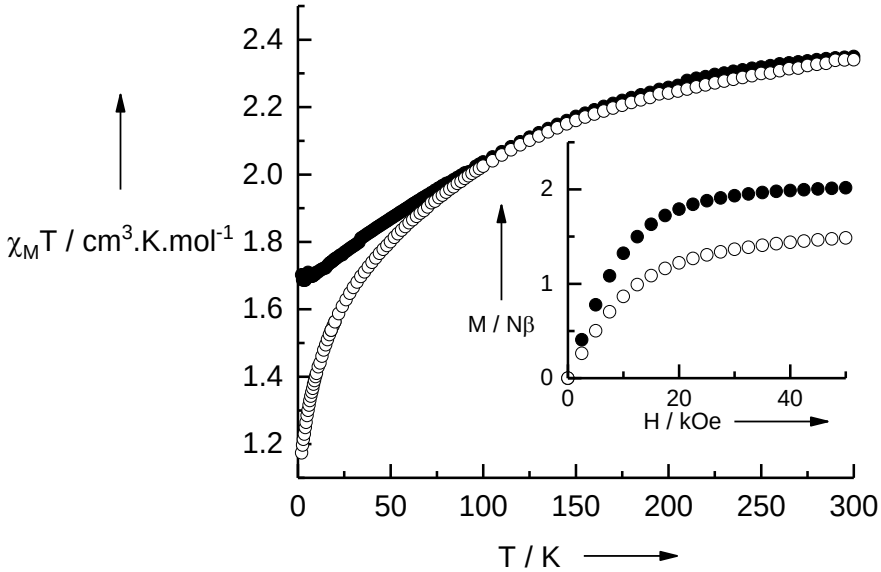


Figure 5: Static $\chi_M T$ and magnetization curves at 2 K (inset) measured on **1** (full symbols) and on **2** (empty symbols).

None of the two compounds show out-of-phase (χ_M'') ac signal whatever the frequency (ν) and the temperature in the absence of an external dc field but a strong clear signal emerges under dc field (Fig. S5 and S6). The optimum field at which the relaxation is the slowest (the maximum on the χ_M'' vs. ν curves is at the lowest frequency) is estimated at 600 and 800 Oe for **1** and **2**, respectively. At these fields the relaxation times can be extracted at various temperature with an extended Debye model (Figure 6 and Tables S2-S3).[48] The thermal variations of the relaxation times for **1** and **2** are plotted on Figure S7. In the high temperature ranges, the thermal behavior can be modeled with an Arrhenius law (Figure S7) with activation energies of 35 and 16 K for **1** and **2**, respectively. These barriers are in the range measured for Yb^{III} complexes and are typical of f^{13} compounds, in good agreement with Tm^{II}

centers.[11] The ac magnetization was measured in the progress - and after, the entire degradation of **1**, leading to a decrease in the signal until its complete disappearance.

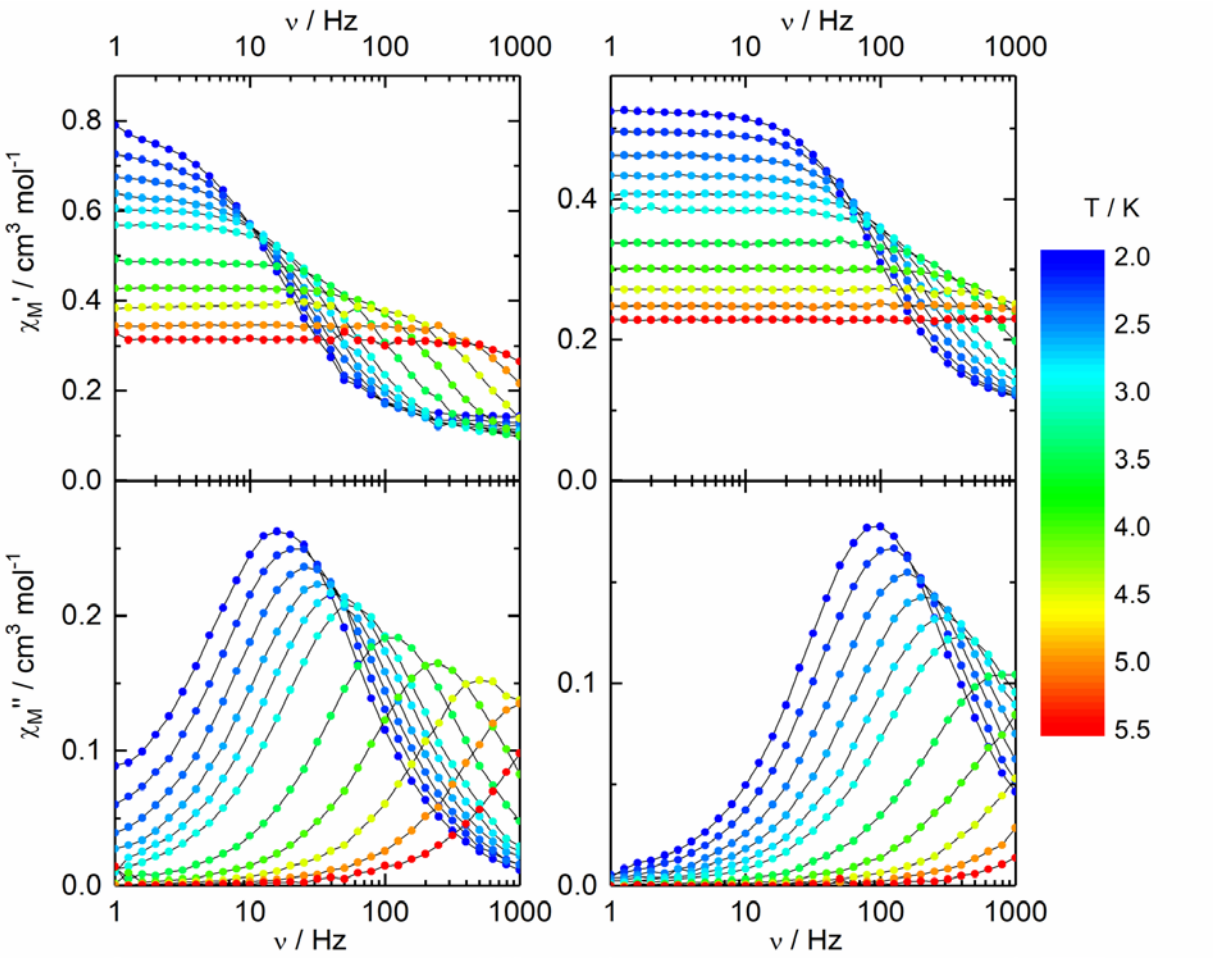


Figure 6: Frequency dependences of the in-phase (top) and out-of-phase (bottom) components of the magnetic susceptibility of **1** (left) and **2** (right) measured under a 600 Oe field for **1** and 800 Oe field for **2**; the temperature is varying from 2 K to 5.5 K.

Computational studies

The nature and splitting energy of the crystal-field states in **1** and **2** as well as the magnetic properties were also investigated by wavefunction-based calculations (see Methods and Supporting Information). Unlike $Tm(OTf)_2(dme)_2$ and $TmI_2(dme)_3$, which ground and first excited spin-orbit states were multiconfigurational,[27] the higher symmetry of **1** and **2** and the equatorial coordination of the strong oxygen donors allows the ground crystal-field state

wavefunction to be closer to a pure configuration with a |±7/2> contribution of 90 % in **1** at the SA-CASSCF level (Table S4). This is well illustrated by the calculated magnetization curve at 2 K and $\chi_M T$ in the low-temperature region (Figure S8). Additionally, the nature of the ground state fits well with the EPR data and the g tensor is well reproduced albeit a slight deviation from the axial symmetry (g_x =1.47; g_y = 1.86; g_z = 6.80). The excited states are then more multiconfigurational in nature and the overall small crystal field splitting is reproduced as well as the small energy gap between the ground state and the first excited state (93 cm^{-1} from emission spectra and 104 cm^{-1} from theory). As stated previously for Tm^{II} complexes,[27] and in some cases for Yb^{III} systems,[49] MS-CASPT2 treatment does not improve the description of the system with worst agreement with the experimental findings. SA-CASSCF approach was thus preferentially used in the case of **2**. The first calculations carried out with the crystallographic atomic positions drastically underestimate the overall splitting (166 cm^{-1} vs. 263 cm^{-1} from luminescence). More importantly, the ground and first excited states are found almost pure with 0.90 |±1/2> and 0.99 |±3/2>, respectively, far from the expected mainly |±7/2> ground state as evidenced by EPR and magnetometry. This strong discrepancy can find an explanation in a short Tm-I distance induced by the crystallographic disorder (vide supra). New calculations were thus carried out by progressively elongating the Tm-I distance (Table S5). While still qualitative, the computational description clearly evidences the modification of the wavefunction low-lying states with for a Tm-I distance of 3.4 Å. This model displays a ground-state mainly composed of |±7/2> components and a g anisotropy in line with the experimental findings. While MS-CASPT2 treatment improves the overall energy splitting (245 cm^{-1}), it is at the expense of the axiality of the ground state. These computational studies demonstrate that the influence of the geometric parameters on the electronic structure and therefore on the magnetic properties can be very subtle in lanthanide

chemistry, reinforcing the need for high symmetry complexes to target the desired properties: the design of an appropriate ligand is the key.

Conclusions

This work reports the unprecedented SMM behavior of divalent lanthanide complexes. The synthesis and x-ray crystal structure of two complexes of divalent thulium halide and borohydride with the popular 18-c-6 ligand are herein reported along with their emission and EPR spectra to probe the electronic nature of the ground state. These studies evidenced that the nature of the ground state is highly anisotropic for both complexes, due to their axial symmetry and the presence of strong donors in the equatorial plane. The magnetism of **1** and **2** shows a slow relaxation under a weak applied magnetic field at low temperature, typical signature of SMM behavior. The barrier values are in good agreement with the reported f^{13} SMM in the literature.

The subtle design of the coordination geometry around the divalent lanthanide ion allowed maximizing the crystal ground state values, *i.e.* the anisotropy, leading to the SMM behavior. Such a strategy is unique for low-valent lanthanide complexes with high reduction properties because of their extreme reactivity that usually hampers the control of their coordination chemistry. This work shows how an adapted experimental protocol allows subtle coordination chemistry and can lead to the desired physical properties. This will open a large scope of possibilities since the divalent oxidation state of lanthanides can now be tuned for slow magnetic relaxation. It brings also the possibility to envisage SMM redox switches: this is exemplified by the reactive nature of **1** that is a SMM in the divalent state but become silent when oxidized by light or thermal energy. We are currently working in this direction.

Methods

All reactions were performed using standard Schlenk-line techniques or in an argon filled glovebox (MBraun). All glassware was dried at 140°C for at least 12 h prior to use. thf, dme and toluene were dried over sodium,

degassed and transferred under reduced pressure in a cold flask. TmI_2 was purchased from Sigma Aldrich and used without further purification. 18-c-6 and KBH_4 were sublimed before use.

1. TmI_2(18-c-6). A deep green solution of TmI_2 (45.3 mg, 107 µmol, 1 eq.) in THF was cooled to -35°C before being layered with clean THF. A solution of 18-c-6 (28.3 mg, 107 µmol, 1 eq.) in toluene was then let to diffuse slowly at -35°C in the Tm solution. The tittle product was obtained as big dark indigo needles (50.4 mg, 73.4 µmol, 69 %).

2. $TmI(BH_4)$(18-c-6). A brown solution of $TmI(BH_4)(dme)_3$ (32.1 mg, 55.2 mmol, 1 eq.) in THF was cooled to -35°C before being layered with clean THF. A solution of 18-c-6 (14.6 mg, 55.2 µmol, 1 eq.) in toluene was then let to diffuse slowly at -35°C in the Tm solution. The tittle was obtained as highly sensitive small red blocks (15.1 mg, 26.1 µmol, 47%).

Single crystals were mounted on a Kapton loop using a Paratone N oil. An APEX II CCD BRUKER detector and a graphite Mo-Kα monochromator were used for the data acquisition. All measurements were done at 150 K and a refinement method was used for solving the structure. Additional data for structure resolution is given in the supporting information.

Emission and absorption spectra of compounds **1** and **2** were measured on crushed crystals (powder) in sealed quartz tube. The luminescence spectra were measured using a Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3® spectrofluorimeter, equipped with a three slit double grating excitation and emission monochromator with dispersions of 2.1 nm/mm (1200 grooves/mm). The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of 90° by a red-sensitive Hamamatsu R928 photomultiplier tube. Spectra were reference corrected for both the excitation source light intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Near infra-red spectra were recorded at an angle of 90° using a liquid nitrogen cooled, solid indium/gallium/arsenic detector (850-1600 nm). Two different samples for both TmI_2(18-c-6) and $TmI(BH_4)$(18-c-6) were measured leading to the same spectra once normalized.

Powder EPR spectra were recorded with a Bruker EMX, equipped with an ER-4192 ST Bruker or ER-5106 QTW Bruker cavity for X- or Q-band, respectively. An Oxford Instruments ESR-900 continuous-flow helium cryostat was used for low temperature experiments. Samples were prepared under inert atmosphere in sealed quartz tubes. The X-band EPR spectra were measured on two independent samples, coming from different synthesis, leading to identical results. The obtained spectra were fitted using the Easyspin toolbox.[50]

The dc and ac magnetic susceptibility measurements were performed on solid polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer. An applied magnetic field of 2 kOe is used in the temperature range 2-20 K, and 10 kOe for temperatures above 20 K, for the $\chi_M T$ *vs.* T curves. To avoid reorientation and sample degradation the microcrystals are trapped and slightly pressed between quartz wool in a sealed quartz tube. Furthermore, we voluntary degrade the sample after all the measurements have been performed to correct the data from Tm(III) content and to verify that Tm(III) does not produce out-of-phase ac signal.

Wavefunction-based calculations were carried out on the Tm^{II}-based complexes TmI_2(18-c-6) (**1**) and $TmI(BH_4)$(18-c-6) (**2**) by using the SA-CASSCF/PT2/SI-SO approach (see SI for details).

Acknowledgements

CNRS, Ecole polytechnique and the IR-RPE CNRS FR3443 network thanks for financial support. This project is part of an ANR (French National Research Agency) granted collaborative project (ANR-15-CE29-0019). M.X. thanks the Direction Générale de l'Armement (DGA) for PhD funding. B.L.G. thanks the French GENCI/IDRIS-CINES center for high-performance computing resources.

Author contributions

M.X. synthesized, characterized the complexes and analyzed the data. M.C. solved the X-ray data. F.M. and C.D. helped with the EPR characterization and interpretation. O.M. performed and interpreted the luminescence data. B.L.G. carried out and interpreted the computations and O.C acquired and interpreted the magnetic data. G.N. managed the project, helped characterizing the compounds, analyzed and interpreted all the data and wrote the structure of the paper. All authors contributed to the manuscript writing and to the discussion of the interpretation.

Additional information

Additional information concerning luminescence properties, EPR, magnetism, theoretical studies and X-ray diffraction are given in the supporting information.

References

1 Dolg, M. & Stoll, H. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 22 607-729 (Elsevier, 1996).
2 Pyykko, P. Relativistic Effects in Structural Chemisry. *Chem. Rev.* **88**, 563-594(1988).
3 Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare - Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **37**, 511-520 (1962).
4 Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **127**, 750-761 (1962).
5 Vleck, J. H. V. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. *J. Phys. Chem.* **41**, 67-80 (1937).
6 Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.* **110**, 2729-2755 (2010).
7 Kahn O. *Molecular Magnetism*. (John Wiley & Sons, 1993).
8 Benelli, C. & Gatteschi, D. *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides.* (Willey-VCH, Weinheim, Germany, 2015).
9 Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P. & Layfield, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **113**, 5110-5148 (2013).
10 Rinehart, J. D., Fang, M., Evans, W. J. & Long, J. R. Strong exchange and magnetic blocking in N(2)(3-)-radical-bridged lanthanide complexes. *Nature Chem.* **3**, 538-542 (2011).
11 Pointillart, F., Cador, O., Le Guennic, B. & Ouahab, L. Uncommon lanthanide ions in purely 4f Single Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **346**, 150-175 (2017).
12 Mills, D. P. *et al.* A delocalized arene-bridged diuranium single-molecule magnet. *Nature Chem.* **3**, 454-460 (2011).
13 Mougel, V. *et al.* Uranium and manganese assembled in a wheel-shaped nanoscale single-molecule magnet with high spin-reversal barrier. *Nature Chem.* **4**, 1011-1017 (2012).
14 Liddle, S. T. & van Slageren, J. Improving f-element single molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6655-6669 (2015).
15 Rinehart, J. D. & Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2**, 2078-2085 (2011).

16 Goodwin, C. A. P., Ortu, F., Reta, D., Chilton, N. F. & Mills, D. P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* **548**, 43 (2017).
17 Guo, F.-S. *et al.* A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11445-11449 (2017).
18 Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Mater.* **7**, 179 (2008).
19 Meihaus, K. R. & Long, J. R. Actinide-based single-molecule magnets. *Dalton Trans.* **44**, 2517-2528 (2015).
20 Liddle, S. T. & Slageren, J. v. in *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism.* 315-340 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
21 Meihaus, K. R., Fieser, M. E., Corbey, J. F., Evans, W. J. & Long, J. R. Record High Single-Ion Magnetic Moments Through 4f(n)5d(1) Electron Configurations in the Divalent Lanthanide Complexes ($C_5H_4SiMe_3$)(3)Ln (-). *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 9855-9860 (2015).
22 Nief, F. Non-classical divalent lanthanide complexes. *Dalton Trans.* **39**, 6589-6598 (2010).
23 Evans, W. J. Tutorial on the Role of Cyclopentadienyl Ligands in the Discovery of Molecular Complexes of the Rare-Earth and Actinide Metals in New Oxidation States. *Organometallics* **35**, 3088-3100 (2016).
24 Van Vleck J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. (Oxford University Press, 1932).
25 Nocton, G. & Ricard, L. N-aromatic heterocycle adducts of bulky [1,2,4-(Me3C)3C5H2]2Sm: synthesis, structure and solution analysis. *Dalton Trans.* **43**, 4380-4387 (2014).
26 Bochkarev, M. N. *et al.* Synthesis and structure of the first molecular thulium(II) complex: [TmI2(MeOCH(2)CH(2)OMe)(3)]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 133-135 (1997).
27 Xémard, M. *et al.* Divalent Thulium Triflate: A Structural and Spectroscopic Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4266-4271 (2017).
28 Szostak, M. & Procter, D. J. Beyond Samarium Diiodide: Vistas in Reductive Chemistry Mediated by Lanthanides(II). *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9238-9256 (2012).
29 Goodwin, C. A. P. *et al.* Investigation into the Effects of a Trigonal-Planar Ligand Field on the Electronic Properties of Lanthanide(II) Tris(silylamide) Complexes (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb). *Inorg. Chem.* **56**, 5959-5970 (2017).
30 Goodwin, C. A. P. *et al.* Physicochemical Properties of Near-Linear Lanthanide(II) Bis(silylamide) Complexes (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb). *Inorg. Chem.* **55**, 10057-10067 (2016).
31 Kuhling, M. *et al.* Stabilization of molecular lanthanide polysulfides by bulky scorpionate ligands. *Dalton Trans.* **45**, 10118-10121 (2016).
32 Arndt, S., Spaniol, T. P. & Okuda, J. The first structurally characterized cationic lanthanide-alkyl complexes. *Chem. Commun.*, 896-897 (2002).
33 Rogers, R. D., Rollins, A. N. & Benning, M. M. f-Element/crown ether complexes. 22. Preparation and structural characterization of lanthanide chloride complexes of 12-crown-4. *Inorg. Chem.* **27**, 3826-3835 (1988).
34 Atwood, D. A., Bott, S. G. & Atwood, J. L. Preparation and Structure of the [$YbCl_2$·15-CROWN-5]+ Cation, an Example of Seven-Coordinate Ytterbium. *J. Coord. Chem.* **16**, 93-96 (1987).
35 Hitchcock, P. B., Khvostov, A. V., Lappert, M. F. & Protchenko, A. V. Ytterbium(II) amides and crown ethers: addition versus amide substitution. *J. Organomet. Chem.* **647**, 198-204 (2002).
36 Bakker, J. M., Deacon, G. B. & Junk, P. C. Rare earth thiocyanate complexes with 18-crown-6 co-ligands. *Polyhedron* **52**, 560-564 (2013).
37 Fedushkin, I. L., Nevodchikov, V. I., Bochkarev, M. N., Dechert, S. & Schumann, H. *Russ. Chem. Bull.* **52**, 154-159 (2003).
38 Jaroschik, F., Nief, F., Le Goff, X. F. & Ricard, L. Synthesis and reactivity of organometallic complexes of divalent thulium with cyclopentadienyl and phospholyl ligands. *Organometallics* **26**, 3552-3558 (2007).
39 Momin, A. *et al.* Synthesis and structure of divalent thulium borohydrides, and their application in epsilon-caprolactone polymerisation. *Chem. Commun.* **47**, 12203-12205 (2011).
40 Nocton, G. & Ricard, L. Reversible C-C coupling in phenanthroline complexes of divalent samarium and thulium. *Chem. Commun.* **51**, 3578-3581 (2015).
41 Antsyshkina, A. S., Sadikov, G. G., Borisov, A. P. & Mashaev, V. D. *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **46**, 1273 (2001).
42 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.* **48**, 2834-2842 (2015).
43 Pedersen, K. S. *et al.* Design of Single-Molecule Magnets: Insufficiency of the Anisotropy Barrier as the Sole Criterion. *Inorg. Chem.* **54**, 7600-7606 (2015).

44 Kiss, Z. J. Energy Levels of Divalent Thulium in CaF_2. *Phys. Rev.* **127**, 718-724 (1962).
45 Eliseeva, S. V. & Bunzli, J.-C. G. Vol. 7 (eds P. Hänninen & H. Härmä) Ch. 2, *Basics of Lanthanides Photophysics.* (Springer Series on Fluorescence, 2010).
46 Grimm, J., Wenger, O. S., Krämer, K. W. & Güdel, H. U. 4f–4f and 4f–5d excited states and luminescence properties of - doped CaF2, CaCl2, SrCl2 and BaCl2. *J. Lumin.* **126**, 590-596 (2007).
47 Grimm, J., Suyver, J. F., Beurer, E., Carver, G. & Güdel, H. U. Light-Emission and Excited-State Dynamics in Tm^{2+} Doped $CsCaCl_3$, $CsCaBr_3$, and $CsCaI_3$. *J. Phys. Chem. B* **110**, 2093-2101 (2006).
48 Cole, K. S. & Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **9**, 341-351(1941).
49 Yi, X. *et al.* Unraveling the Crystal Structure of Lanthanide–Murexide Complexes: Use of an Ancient Complexometry Indicator as a Near-Infrared-Emitting Single-Ion Magnet. *Chem. Eur. J.* **20**, 1569-1576 (2014).
50 Stoll, S. & Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **178**, 42-55 (2006).

Supporting information.

Divalent thulium crown-ether complexes with slow magnetic relaxation

Mathieu Xémard,[1] Marie Cordier,[1] Florian Molton,[2] Carole Duboc,[2] Boris Le Guennic,[3] Olivier Maury,[4] Olivier Cador[3] and Grégory Nocton*[1]

*greg.nocton@polytechnique.edu

[1] *LCM, CNRS, Ecole polytechnique, Université Paris-Saclay, Route de Saclay, Palaiseau, France*

[2] *Univ Grenoble Alpes, CNRS UMR 5250, DCM, F-38000 Grenoble, France.*

[3] *Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimique de Rennes) - UMR 6226, 35000 Rennes, France*

[4] *Univ Lyon, ENS Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR 5182, Laboratoire de Chimie, 69342 Lyon (France)*

Table of Content

I. Luminescence properties	**P3**
II. EPR	**P5**
III. Magnetism	**P6**
IV. Theoretical studies	**P10**
V. X-Ray diffraction	**P13**
References	**P20**

I. Luminescence properties

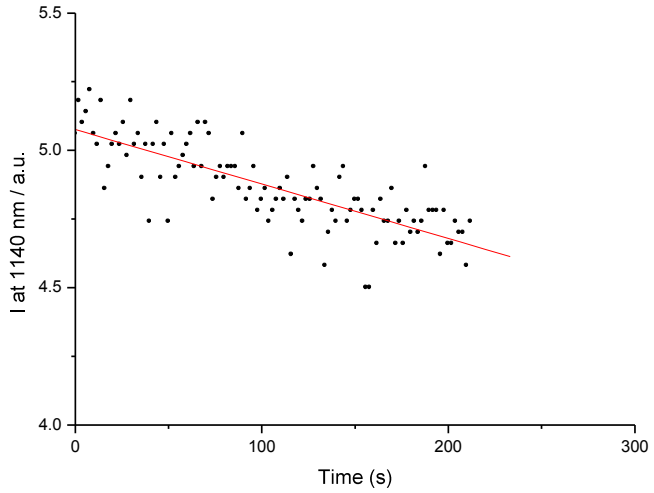


Figure S1. Temporal evolution of the intensity of the NIR emission of **1** in the solid state at 77K under 520 nm excitation.

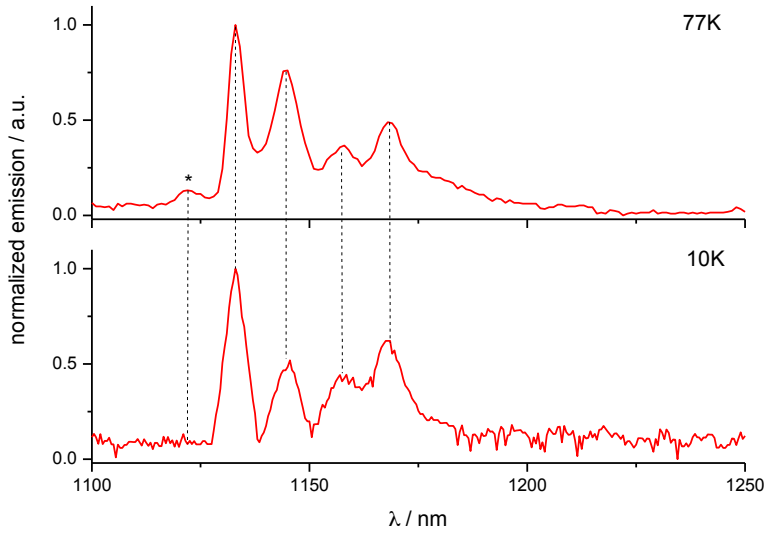


Figure S2. Solid state emission spectra of TmI(BH_4)(18c6) (**2**) under a 520 nm excitation in the NIR spectral range recorded at 77K (up) and 10K (bottom). The * represents the assignment of the transition to a hot band by comparison of the two spectra.

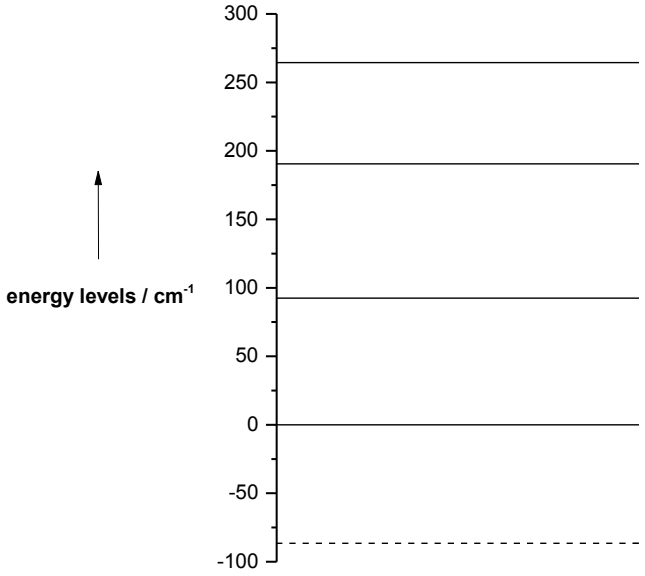


Figure S3. Splitting of the ground state of **2** obtained from the deconvolution of the emission spectra of the complex.

I. EPR

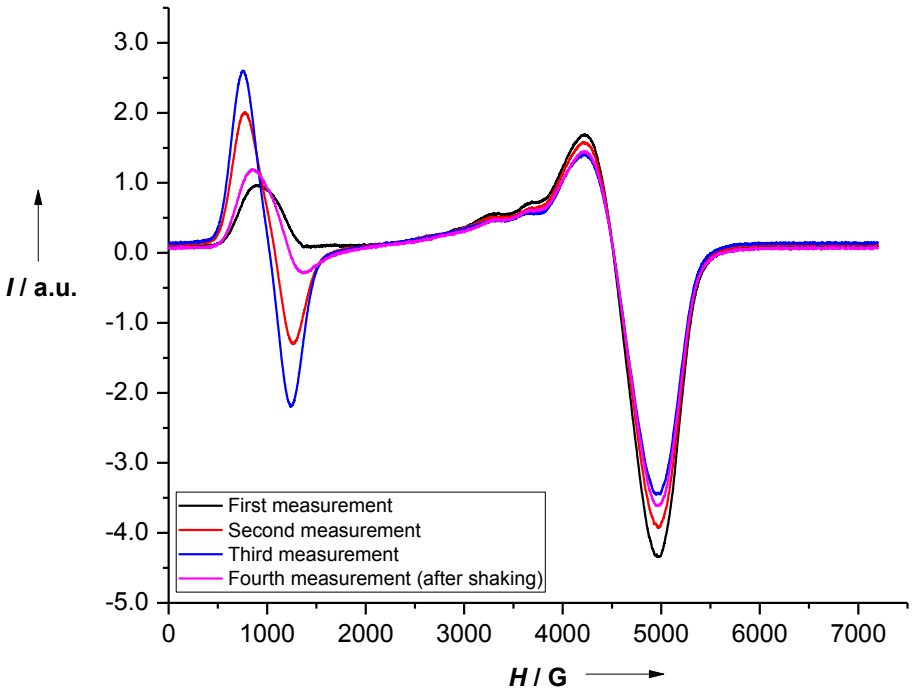


Figure S4. Influence of the orientation on the X-Band EPR spectra of TmI_2(18c6) (**1**)

Table S1. Fitting data X-band EPR spectra of TmI_2(18c6) (**1**) and $TmI(BH_4)$(18c6) (**2**) (Easyspin keywords are used to describe the bandwidth and the g strain) ($g_{eff} = (g_1+g_2+g_3)/3$).

	TmI_2(18c6)		**$TmI(BH_4)$(18c6)**
$g_{//}$ $g_{\perp}$	7.6 1.43	g_1 g_2 g_3	7.0 1.78 1.39
g_{eff}	**3.49**	**g_{eff}**	**3.39**
$A_{//}$/MHz $A_{\perp}$/MHz	1100 35	A_1/MHz A_2/MHz A_3/MHz	1190 200 200
Bandwidth [lpw1; lpw2]	[3; 3]	Bandwidth [lpw1; lpw2]	[5.5; 1.7]
g.Strain	[1.7; 0.21]	g.Strain	[3; 0.2; 0.2]

II. Magnetism

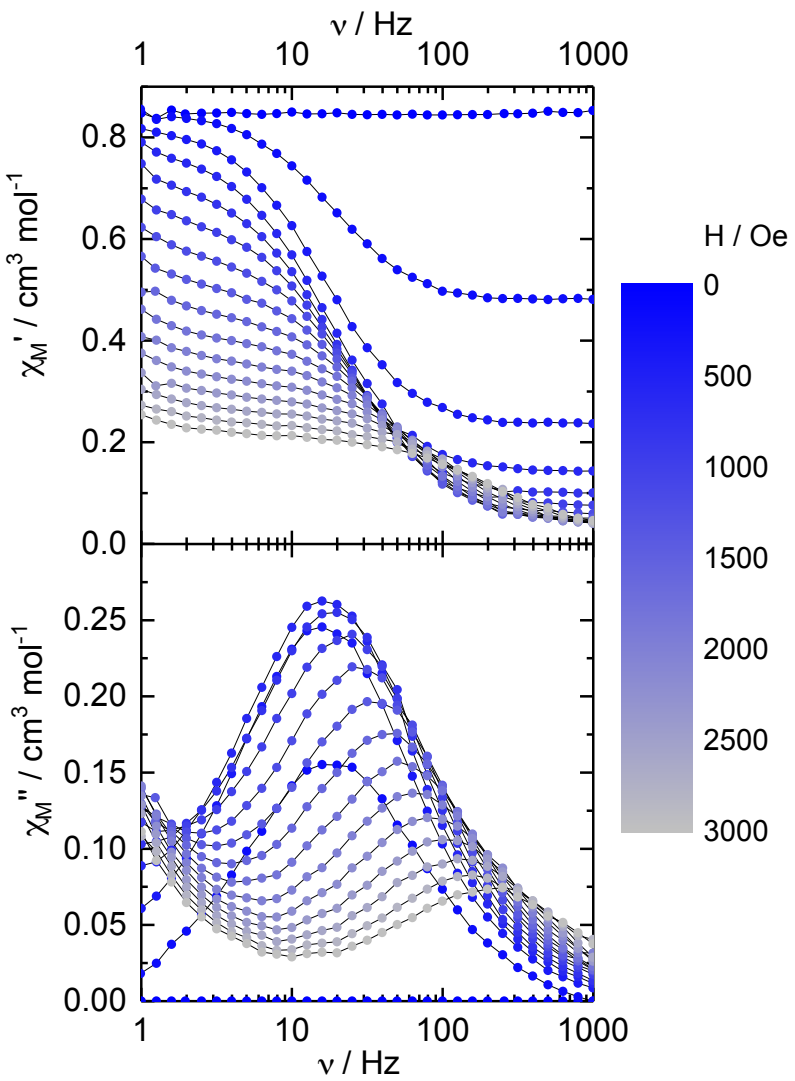


Figure S5. In-phase (top) and out-of-phase (bottom) frequency dependence of the magnetic susceptibility of TmI_2(18c6) (**1**) measured at 2 K at various external dc fields.

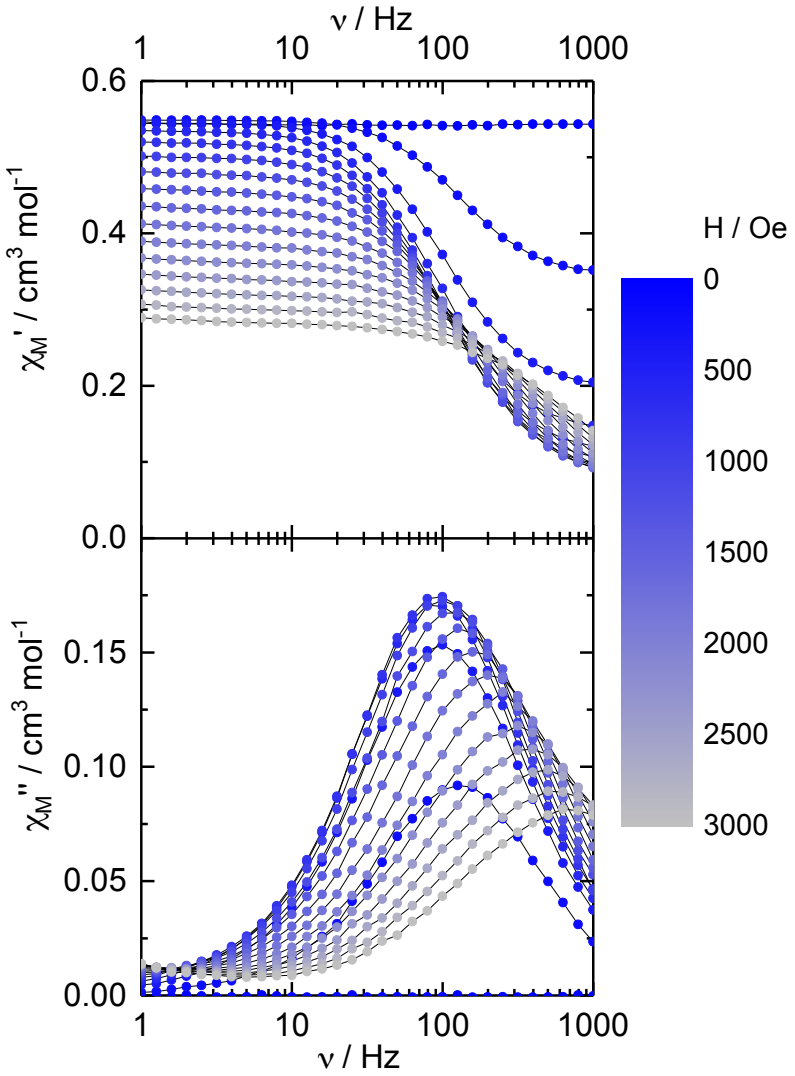


Figure S6. In-phase (top) and out-of-phase (bottom) frequency dependence of the magnetic susceptibility of $TmIBH_4$(18c6) (**2**) measured at 2 K at various external dc fields.

Extended Debye model.

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

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

With χ_T the isothermal susceptibility, χ_S the adiabatic susceptibility, τ the relaxation time and α an empiric parameter which describe the distribution of the relaxation time. For SMM with only one relaxing object α is close to zero. 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 ($\omega = 2\pi\nu$). Typically, only the temperatures for which a maximum on the χ_M'' vs. ν curves, have been considered (see figure here below for an example). The best fitted parameters τ, α, χ_T, χ_S are listed in Table SX to SX with the coefficient of determination R².

Table S2. Best fitted parameters (χ_T, χ_S, τ and α) with the extended Debye model for compound **1** at 600 Oe in the temperature range 2-5.5 K.

T / K	χ_T / cm^3 mol^{-1}	χ_S / cm^3 mol^{-1}	α	τ / s	R²
2	0.79795	0.13092	0.14674	0.01034	0.99886
2.2	0.73591	0.11907	0.12926	0.00793	0.99939
2.4	0.68203	0.11156	0.11401	0.00613	0.9997
2.6	0.63904	0.10629	0.1065	0.00474	0.99986
2.8	0.60756	0.10189	0.08871	0.00369	0.9997
3	0.57115	0.09855	0.07559	0.00279	0.99984
3.5	0.48907	0.08963	0.05205	0.0014	0.99975
4	0.42878	0.07752	0.03796	6.48E-04	0.99986
4.5	0.38922	0.0654	0.02705	3.03E-04	0.99939
5	0.34469	0.08082	-0.01365	1.57E-04	0.9998
5.5	0.31428	0.05247	0.02002	7.19E-05	0.9992

Table S3. Best fitted parameters (χ_T, χ_S, τ and α) with the extended Debye model for compound **2** at 800 Oe in the temperature range 2-4 K.

T / K	χ_T / cm^3 mol^{-1}	χ_S / cm^3 mol^{-1}	α	τ / s	R²
2	0.52746	0.10916	0.09802	0.00169	0.99992
2.2	0.4979	0.1073	0.09267	0.00134	0.99991
2.4	0.46418	0.10421	0.09187	9.99E-04	0.99991
2.6	0.43496	0.09961	0.09573	7.39E-04	0.99991
2.8	0.40868	0.09922	0.09061	5.47E-04	0.99987
3	0.38651	0.09995	0.09154	4.09E-04	0.99992
3.5	0.33886	0.10678	0.06154	2.13E-04	0.9999
4	0.30154	0.10788	0.0492	1.08E-04	0.99996

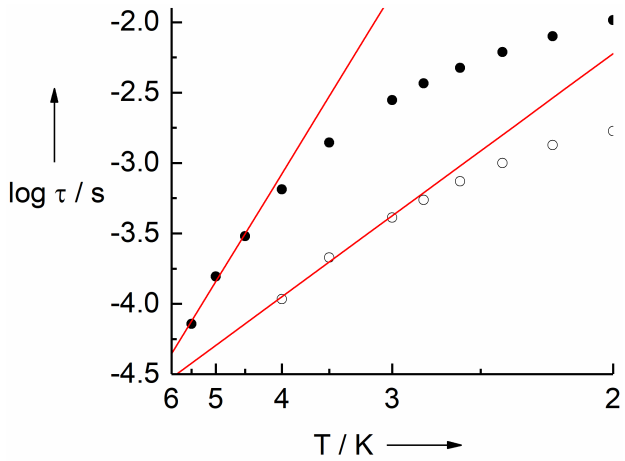


Figure S7: Thermal variations of the relaxations times for **1** (full symbols) and **2** (empty symbols) with the best-fitted curves with an Arrhenius law (see text).

III. Theoretical studies

Wavefunction-based calculations were carried out on the Tm^{II}-based complexes TmI_2(18-c-6) (1) and $TmI(BH_4)$(18-c-6) (2) by using the SA-CASSCF/PT2/SI-SO approach, as implemented in the MOLCAS quantum chemistry package (versions 8.0).[1] In this approach, the relativistic effects are treated in two steps on the basis of the Douglas–Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms were included in the basis-set generation and were used to determine the spin-free wavefunctions and energies in the complete active space self-consistent field (CASSCF) method.[2] Next, spin-orbit coupling was added within the restricted-active-space-state-interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wavefunctions as basis states.[3,4] The resulting wavefunctions and energies were corrected with dynamical correlation using the complete active space second-order perturbation (CASPT2) method and were then used to compute the magnetic properties and g-tensors of the lowest states from the energy spectrum by using the pseudo-spin S = 1/2 formalism in the SINGLE-ANISO routine.[5,6] Cholesky decomposition of the bielectronic integrals was employed to save disk space and speed-up the calculations.[7] The active space of the self consistent field (CASSCF) method consisted of the thirteen 4f electrons of the Tm^{II} ion spanning the seven 4f orbitals, i.e. CAS(13,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for all the doublet states. The atomic positions were extracted from the X-ray crystal structures. All atoms were described by ANO-RCC basis sets.[8-10] The following contractions were used: [8s7p4d3f2g1h] for Tm, [7s6p4d2f] for I, [4s3p2d] for O and B atoms, [3s2p] for C and [2s] for the H atoms.

Table S4. SA-CASSCF/SI-SO and MS-CASPT2 energies levels (cm^{-1}; the ground state is set at zero), component values of the Lande factor *g* and wavefunction composition for each M_J state of the ground-state multiplet for **1**.

	Energy	gx	gy	gz	Wavefunction composition
SA-CASSCF					
1	0.0	1.47	1.86	6.80	0.90 |±7/2> + 0.08 |±5/2>
2	104.4	0.80	3.16	5.56	0.47 |±3/2> + 0.32 |±5/2> + 0.19 |±1/2>
3	156.5	1.27	2.32	3.57	0.60 |±1/2> + 0.30 |±5/2> + 0.07 |±3/2>
4	230.3	0.01	1.30	6.67	0.45 |±3/2> + 0.30 |±5/2> + 0.21 |±1/2>
MS-CASPT2					
1	0.0	1.94	2.27	5.91	0.83 |±7/2> + 0.14 |±5/2>
2	122.4	5.54	3.32	0.95	0.52 |±3/2> + 0.25 |±1/2> + 0.21 |±5/2>
3	196.4	1.03	2.27	3.54	0.64 |±1/2> + 0.23 |±5/2> + 0.10 |±3/2>
4	299.5	0.51	1.80	5.62	0.42 |±5/2> + 0.38 |±3/2> + 0.11 |±7/2> + 0.10 |±1/2>

Table S5. SA-CASSCF/SI-SO and MS-CASPT2 energies levels (cm^{-1}; the ground state is set at zero), component values of the Lande factor *g* and wavefunction composition for each M_J state of the ground-state multiplet for **2** with different Tm-I distances.

	Energy	gx	gy	gz	Wavefunction composition
SA-CASSCF (Tm-I = 2.99 Å; exp. distance)					
1	0.0	4.83	4.03	1.23	0.97 |±1/2>
2	26.0	0.18	0.59	3.45	0.99 |±3/2>
3	53.2	2.25	2.83	4.56	0.74 |±7/2> + 0.24 |±5/2>
4	165.8	2.42	2.44	2.66	0.75 |±5/2> + 0.24 |±7/2>
SA-CASSCF (Tm-I = 3.1 Å)					
1	0.0	4.75	3.97	1.28	0.95 |±1/2>
2	24.8	0.00	0.68	3.47	0.97 |±3/2>
3	42.5	1.95	2.83	4.87	0.75 |±7/2> + 0.21 |±5/2>
4	160.3	2.32	2.54	2.83	0.78 |±5/2> + 0.21 |±7/2>
SA-CASSCF (Tm-I = 3.2 Å)					
1	0.0	3.93	3.84	1.77	0.88 |±1/2> + 0.10 |±7/2>
2	19.6	0.47	0.56	3.51	0.96 |±3/2>
3	22.1	1.36	2.38	4.71	0.69 |±7/2> + 0.18 |±5/2> + 0.10 |±1/2>
4	145.4	2.30	2.36	3.09	0.80 |±5/2> + 0.19 |±7/2>
SA-CASSCF (Tm-I = 3.3 Å)					
1	0.0	0.97	1.17	4.92	0.64 |±7/2> + 0.26 |±1/2>
2	16.1	3.19	2.92	1.82	0.72 |±1/2> + 0.20 |±7/2>
3	25.1	0.04	0.34	3.45	0.98 |±3/2>
4	140.2	2.09	2.22	3.53	0.83 |±5/2> + 0.16 |±7/2>
SA-CASSCF (Tm-I = 3.4 Å)					
1	0.0	1.76	1.86	6.19	0.85 |±7/2> + 0.11 |±5/2>
2	40.2	4.59	3.99	1.11	0.95 |±1/2>
3	46.4	0.17	0.39	3.44	1.00 |±3/2>
4	149.3	1.90	2.05	3.89	0.86 |±5/2> + 0.13 |±7/2>
MS-CASPT2 (Tm-I = 3.4 Å)					
1	0.0	1.77	1.98	5.96	0.83 |±7/2> + 0.13 |±5/2>
2	50.2	1.29	1.68	3.31	0.94 |±3/2>
3	55.6	1.04	2.71	5.53	0.91 |±1/2>
4	245.3	1.97	2.11	3.74	0.84 |±5/2> + 0.14 |±7/2>

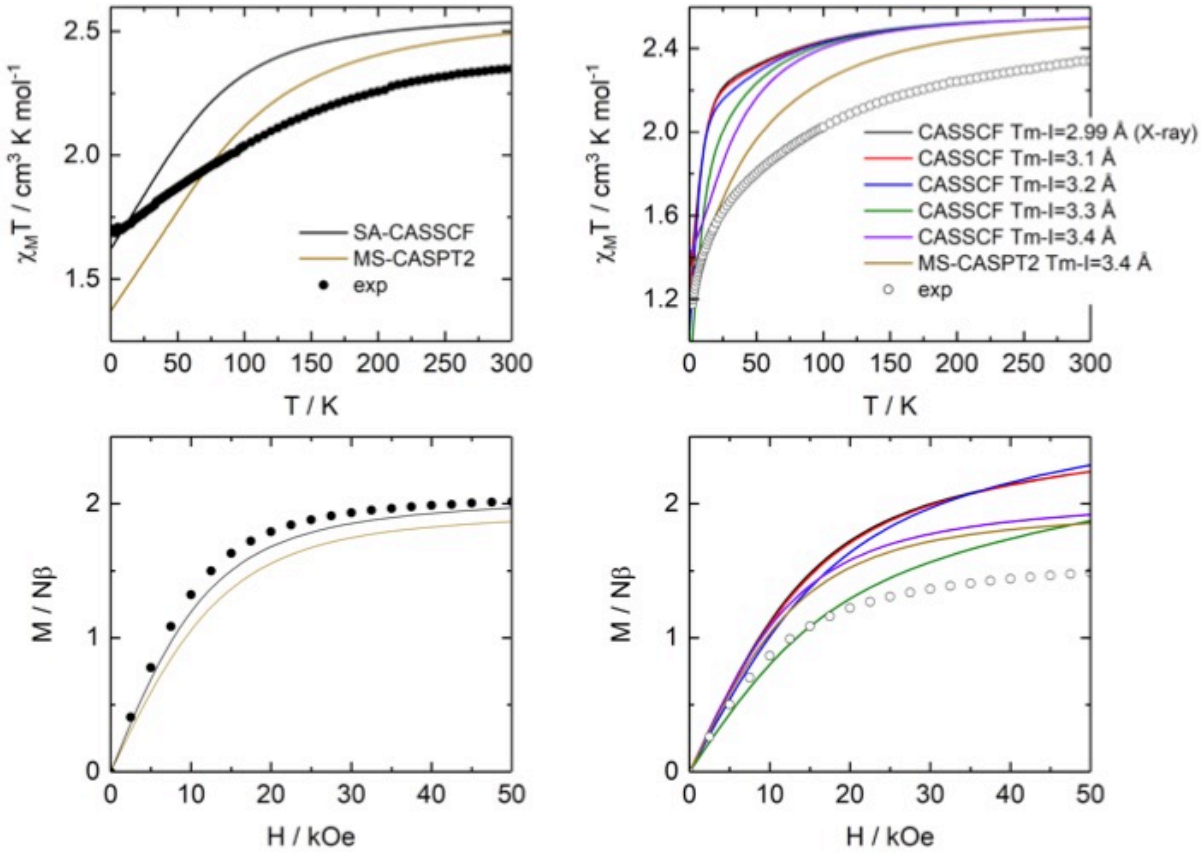


Figure S8. Calculated $\chi_M T$ (top) and magnetization curves at 2 K (bottom) for **1** (left) and **2** (right).

IV. X-Ray diffraction

The structure resolution was accomplished using the SHELXS-97[11] and SHELXT[12] program and the refinement was done with the SHELXL[13] program. The structure solution and the refinement were achieved with the PLATON software.[14] Finally, pictures of the compound structure were obtained using the MERCURY software. During the refinement steps, all atoms- except hydrogens- were refined anisotropically. The position of the hydrogens was determined using residual electronic densities, which are calculated by a Fourier difference. Finally, in order to obtain a complete refinement, a weighting step followed by multiples loops of refinement was done. The crystal structures of **1-3** have been deposited in the CCDC with #1847987-1847989.

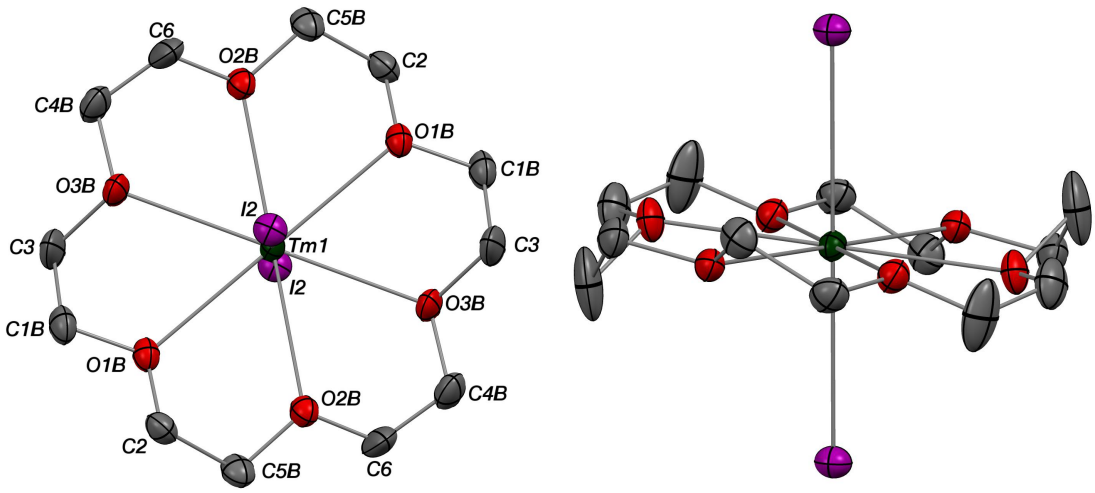


Figure S9. ORTEPs of **1** with 50% probability ellipsoids with different views (hydrogen atoms have been removed for clarity). Thulium atoms are in green, carbons atoms are in grey, oxygen atoms are in red and iodide atoms are in purple.

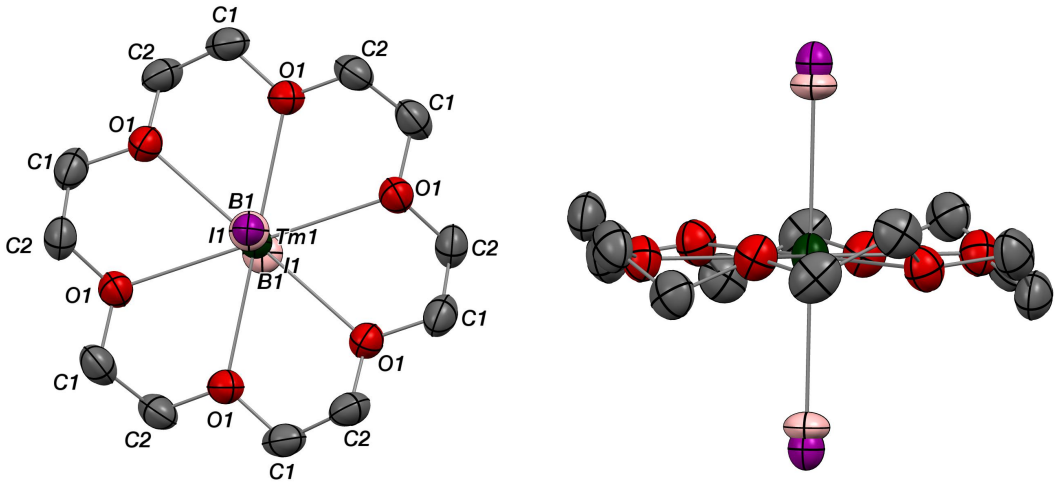


Figure S10. ORTEPs of **2** with 50% probability ellipsoids with different views (hydrogen atoms have been removed for clarity). Thulium atoms are in green, carbons atoms are in grey, oxygen atoms are in red iodide atoms and boron atoms are in purple.

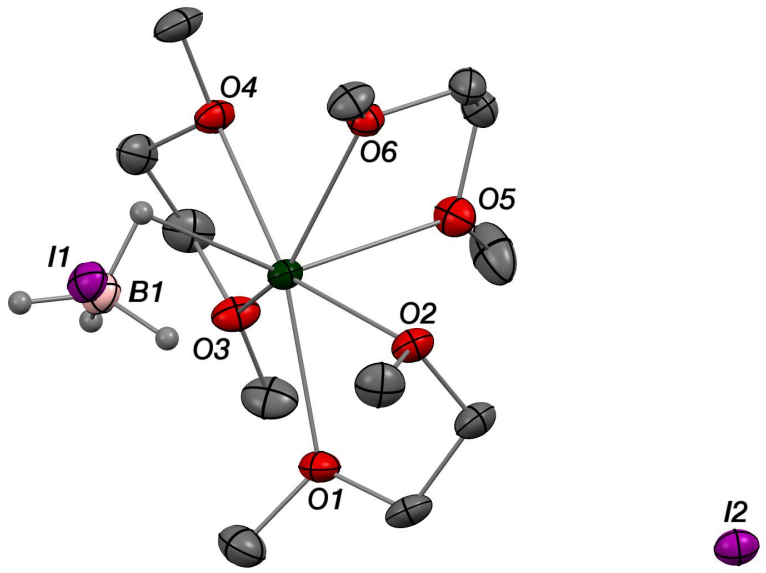


Figure S11. ORTEP of **3** with 50% probability ellipsoids (hydrogen atoms have been removed for clarity). Thulium atoms are in green, carbons atoms are in grey, oxygen atoms are in red, iodide atoms and boron atoms are in purple.

Complex **3** is a mixed iodide/borohydride complex of divalent thulium. The ratio I/BH4 is not whole, *i.e.* 1.22/0.82 indicating that the bonding is of electrostatic nature. The geometry around the Tm center is a distorted pentagonal bipyramid with one disordered borohydride / Iodide part and one oxygen of the dme at the top. The pentagonal plane is made by the 5 resting oxygen atoms of the dme. Another iodide is out of sphere. The mean Tm oxygen distance is 2.51(4) Å for a range of distance of 2.461(3) Å to 2556(3) Å. The Tm-B distance is 2.652(4), similar to the reported divalent borohydride complexes[15] and the Tm-H(BH_4) vary from 2.38(6) Å to 2.53(6) Å, which shows a unsymmetrical coordination. The residual coordinated disordered Iodide atom is located at 2.880(2) Å of Tm.

Table S6. Selected Crystal Data Collection Parameters for TmI_2(18c6) (**1**), $TmI(BH_4)$(18c6) (**2**) and $TmI_{1.18}(BH_4)_{0.82}(dme)_3$ **(3).**

Compound	**TmI_2(18c6) (1)**	**$TmIBH_4$(18c6) (2)**	**$TmI_{1.18}(BH_4)_{0.82}(dme)_3$ (3)**
Formula	$C_{12}H_{24}I_2O_6Tm$	$C_{12}H_{28}BIO_6Tm$	$C_{12}H_{33.29}B_{0.82}I_{0.18}O_6Tm, I$
Crystal size (mm)	0.200x0.120x0.100	0.300x0.300x0.080	0.440x0.400x0.280
Crystal system	Triclinic	Trigonal	monoclinic
Space group	P -1	R -3 :H	P 2_1/c
Volume (Å)	476.95(8)	1468.29(15)	2082.6(2)
a (Å)	7.9885(7)	12.0856(4)	12.1287(7)
b (Å)	8.3702(8)	12.0856(4)	10.8196(7)
c (Å)	8.3678(8)	11.6077(9)	16.046(1)
α (deg)	80.397(2)	90	90
β (deg)	67.444(2)	90	98.497(2)
γ (deg)	67.411(2)	120	90
Z	1	3	4
Formula weight –g/mol)	687.04	574.98	600.92
Density (calcd) (g/cm^{-3})	2.392	1.951	1.917
Absorption coefficient (mm^{-1})	7.906	6.127	6.024
F(000)	319	825	1155
Temp (K)	150	150	150
diffractometer[a]	Kappa APEX II CCD	Kappa APEX II CCD	Kappa APEX II CCD
θ range for data collection (deg)	2.6363 – 30.1206	2.6203 – 27.5066	2.5668 – 27.5711
Transmission range	/	/	/
Absorption correction	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Total no. reflections	5835	2467	34507
Unique reflections [R_{int}]	1859 [0.0277]	722 [0.0384]	4649 [0.0351]
Final R[b] indices [I>2σ(I)]	R = 0.0179, R_w = 0.0471	R = 0.0375, R_w = 0.1013	R = 0.0237, R_w = 0.0577
R indices (all data)	R = 0.0186, R_w = 0.0476	R = 0.0425, R_w = 0.1028	R = 0.0251, R_w = 0.0582
Largest diff. peak and hole ($e.A^{-3}$)	0.865(0.099) / -0.667(0.099)	1.052(0.143) / -1.472(0.143)	1.946(0.141) / -1.586(0.141)
GooF	1.075	1.270	1.266

Table S7. Bond lengths (Å) and angles (°) for TmI_2(18c6) (**1**)

Tm(1)-O(2A)	2.639(5)	Tm(1)-O(1B)	2.639(5)
Tm(1)-O(1B)#2	2.639(5)	Tm(1)-O(3B)	2.652(4)
Tm(1)-O(3B)#2	2.652(4)	Tm(1)-O(1A)	2.652(5)
Tm(1)-O(3A)	2.654(4)	Tm(1)-O(2B)#2	2.661(5)
Tm(1)-O(2B)	2.661(5)	Tm(1)-I(2)	3.1164(3)
Tm(1)-I(2)#2	3.1164(3	O(1B)-C(2)	1.400(6)
O(1B)-C(1B)	1.434(8)	O(2B)-C(6)	1.364(6)
O(2B)-C(5B)	1.413(8)	O(3A)-C(4A)	1.402(4)
O(3A)-C(6)	1.515(6)	O(3B)-C(4B)	1.415(8)
O(3B)-C(3)	1.523(6)	O(1A)-C(1A)	1.427(8)
O(2A)-C(2)	1.401(6)	O(2A)-C(5A)	1.430(8)
C(1B)-C(3)#2	1.59(1)	C(1B)-H(1C)	0.9900
C(1B)-H(1D)	0.9900	C(2)-C(5B)	1.541(8)
C(2)-C(1A)	1.545(8)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4A)	1.416(8)
C(3)-H(3A)	0.9700	C(3)-H(3B)	0.9700
C(4B)-C(6)	1.40(1)	C(4B)-H(4C)	0.9900
C(4B)-H(4D)	0.9900	C(5B)-H(5C)	0.9900
C(5B)-H(5D)	0.9900	C(6)-C(5A)	1.602(8)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900
C(1A)-H(1A)	0.9900	C(1A)-H(1B)	0.9900
C(4A)-H(3A)	1.4894	C(4A)-H(4A)	0.9900
C(4A)-H(4B)	0.9900	C(5A)-H(5A)	0.9699
C(5A)-H(5B)	0.9700		

O(2A)-Tm(1)-O(1B)#2	142.8(2)	O(1B)-Tm(1)-O(3B)	119.7(2)
O(1B)#2-Tm(1)-O(3B)	60.3(2)	O(2A)-Tm(1)-O(3B)#2	97.3(1)
O(2A)-Tm(1)-O(1A)	60.4(2)	O(2A)-Tm(1)-O(3A)	60.4(1)
O(1A)-Tm(1)-O(3A)	120.5(1)	O(2A)-Tm(1)-O(2B)#2	156.9(1)
O(1A)-Tm(1)-O(2B)#2	96.6(2)	O(3A)-Tm(1)-O(2B)#2	142.4(1)
O(1B)-Tm(1)-O(2B)	60.3(2)	O(1B)#2-Tm(1)-O(2B)	119.7(2)
O(3B)-Tm(1)-O(2B)	59.7(1)	O(3B)#2-Tm(1)-O(2B)	120.3(1)
O(2B)#2-Tm(1)-O(2B)	180.0	O(2A)-Tm(1)-I(2)	92.4(1)
O(1B)-Tm(1)-I(2)	92.5(1)	O(1B)#2-Tm(1)-I(2)	87.5(1)
O(3B)-Tm(1)-I(2)	84.0(1)	O(3B)#2-Tm(1)-I(2)	96.0(1)
O(1A)-Tm(1)-I(2)	91.2(1)	O(3A)-Tm(1)-I(2)	95.9(1)
O(2B)#2-Tm(1)-I(2)	88.8(1)	O(2B)-Tm(1)-I(2)	91.2(1)
O(2A)-Tm(1)-I(2)#2	87.6(1)	O(1A)-Tm(1)-I(2)#2	88.8(1)
O(3A)-Tm(1)-I(2)#2	84.1(1)	I(2)-Tm(1)-I(2)#2	180.0
C(2)-O(1B)-C(1B)	109.0(5)	C(2)-O(1B)-Tm(1)	117.0(3)
C(1B)-O(1B)-Tm(1)	120.7(4)	C(6)-O(2B)-C(5B)	114.5(5)
C(6)-O(2B)-Tm(1)	118.3(3)	C(5B)-O(2B)-Tm(1)	120.9(4)
C(4A)-O(3A)-C(6)	111.8(5)	C(4A)-O(3A)-Tm(1)	122.9(4)
C(6)-O(3A)-Tm(1)	112.2(3)	C(4B)-O(3B)-C(3)	111.9(5)
C(4B)-O(3B)-Tm(1)	122.5(4)	C(3)-O(3B)-Tm(1)	112.3(3)
C(1A)-O(1A)-Tm(1)	120.9(4)	C(2)-O(2A)-C(5A)	108.9(5)
C(2)-O(2A)-Tm(1)	117.0(3)	C(5A)-O(2A)-Tm(1)	120.1(4)
O(1B)-C(1B)-C(3)#2	102.2(5)	O(1B)-C(1B)-H(1C)	111.3
C(3)#2-C(1B)-H(1C)	111.3	O(1B)-C(1B)-H(1D)	111.3
C(3)#2-C(1B)-H(1D)	111.3	H(1C)-C(1B)-H(1D)	109.2
O(1B)-C(2)-C(5B)	105.9(4)	O(2A)-C(2)-C(1A)	105.5(4)
O(1B)-C(2)-H(2A)	110.6	C(5B)-C(2)-H(2A)	110.6
O(1B)-C(2)-H(2B)	110.6	C(5B)-C(2)-H(2B)	110.6
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.7	C(4A)-C(3)-C(1B)#2	133.0(6)
C(4A)-C(3)-H(3A)	74.6	O(3B)-C(3)-H(3A)	111.9
C(1B)#2-C(3)-H(3A)	112.0	C(4A)-C(3)-H(3B)	107.3
O(3B)-C(3)-H(3B)	112.7	C(1B)#2-C(3)-H(3B)	112.8
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.9	C(6)-C(4B)-O(3B)	110.3(5)
C(6)-C(4B)-H(4C)	109.6	O(3B)-C(4B)-H(4C)	109.6

C(6)-C(4B)-H(4D)	109.6	O(3B)-C(4B)-H(4D)	109.6
H(4C)-C(4B)-H(4D)	108.1	O(2B)-C(5B)-C(2)	107.2(5)
O(2B)-C(5B)-H(5C)	110.3	C(2)-C(5B)-H(5C)	110.3
O(2B)-C(5B)-H(5D)	110.3	C(2)-C(5B)-H(5D)	110.3
H(5C)-C(5B)-H(5D)	108.5	O(2B)-C(6)-C(4B)	116.3(5)
O(3A)-C(6)-C(5A)	96.5(4)	O(2B)-C(6)-H(6A)	108.2
C(4B)-C(6)-H(6A)	108.2	O(2B)-C(6)-H(6B)	108.2
C(4B)-C(6)-H(6B)	108.2	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.4
O(1A)-C(1A)-C(2)	106.7(5)	O(1A)-C(1A)-H(1A)	110.4
C(2)-C(1A)-H(1A)	110.4	O(1A)-C(1A)-H(1B)	110.4
C(2)-C(1A)-H(1B)	110.4	H(1A)-C(1A)-H(1B)	108.6
O(3A)-C(4A)-C(3)	110.8(5)	O(3A)-C(4A)-H(3A)	149.3
C(3)-C(4A)-H(3A)	38.9	O(3A)-C(4A)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4A)-H(4A)	109.5	H(3A)-C(4A)-H(4A)	84.1
O(3A)-C(4A)-H(4B)	109.5	C(3)-C(4A)-H(4B)	109.5
H(3A)-C(4A)-H(4B)	91.0	H(4A)-C(4A)-H(4B)	108.1
O(2A)-C(5A)-C(6)	102.2(5)	O(2A)-C(5A)-H(5A)	111.3
C(6)-C(5A)-H(5A)	112.0	O(2A)-C(5A)-H(5B)	111.0
C(6)-C(5A)-H(5B)	110.9	H(5A)-C(5A)-H(5B)	109.3

Table S8. Bond lengths (Å) and angles (°) for TmI(BH_4)(18c6) (**2**)

Tm(1)-B(1)#10	2.650(4)	Tm(1)-B(1)	2.650(4)
Tm(1)-O(1)#12	2.669(4)	Tm(1)-O(1)#3	2.669(4)
Tm(1)-O(1)#10	2.669(4)	Tm(1)-O(1)	2.669(4)
Tm(1)-O(1)#11	2.669(4)	Tm(1)-O(1)#2	2.669(4)
Tm(1)-I(1)	2.988(3)	Tm(1)-I(1)#10	2.988(3)
Tm(1)-H(2B1)	2.4(1)	I(1)-B(1)#10	0.338(5)
B(1)-I(1)#10	0.338(5)	B(1)-H(1B1)	1.150(4)
B(1)-H(2B1)	1.150(4)	O(1)-C(1)	1.433(7)
O(1)-C(2)	1.438(8)	C(1)-C(2)#12	1.48(1)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(1)#11	1.48(1)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900		

B(1)#10-Tm(1)-B(1)	180.0	B(1)#10-Tm(1)-O(1)#12	91.6(1)
B(1)-Tm(1)-O(1)#12	88.4(1)	B(1)#10-Tm(1)-O(1)#3	88.4(1)
B(1)-Tm(1)-O(1)#3	91.6(1)	O(1)#12-Tm(1)-O(1)#3	180.0(2)
B(1)#10-Tm(1)-O(1)#10	91.6(1)	B(1)-Tm(1)-O(1)#10	88.4(1)
O(1)#12-Tm(1)-O(1)#10	119.93(1)	O(1)#3-Tm(1)-O(1)#10	60.07(1)
B(1)#10-Tm(1)-O(1)	88.4(1)	B(1)-Tm(1)-O(1)	91.6(1)
O(1)#12-Tm(1)-O(1)	60.07(1)	O(1)#3-Tm(1)-O(1)	119.93(1)
O(1)#10-Tm(1)-O(1)	180.0	B(1)#10-Tm(1)-O(1)#11	91.6(1)
B(1)-Tm(1)-O(1)#11	88.4(1)	O(1)#12-Tm(1)-O(1)#11	119.92(1)
O(1)#3-Tm(1)-O(1)#11	60.08(1)	O(1)#10-Tm(1)-O(1)#11	119.92(1)
O(1)-Tm(1)-O(1)#11	60.08(1)	B(1)#10-Tm(1)-O(1)#2	88.4(1)
B(1)-Tm(1)-O(1)#2	91.6(1)	O(1)#12-Tm(1)-O(1)#2	60.08(1)
O(1)#3-Tm(1)-O(1)#2	119.92(1)	O(1)#10-Tm(1)-O(1)#2	60.08(1)
O(1)-Tm(1)-O(1)#2	119.92(1)	O(1)#11-Tm(1)-O(1)#2	180.0(2)
B(1)#10-Tm(1)-I(1)	0.0	B(1)-Tm(1)-I(1)	180.0
O(1)#12-Tm(1)-I(1)	91.6(1)	O(1)#3-Tm(1)-I(1)	88.4(1)
O(1)#10-Tm(1)-I(1)	91.6(1)	O(1)-Tm(1)-I(1)	88.4(1)
O(1)#11-Tm(1)-I(1)	91.6(1)	O(1)#2-Tm(1)-I(1)	88.4(1)
B(1)#10-Tm(1)-I(1)#10	180.0	B(1)-Tm(1)-I(1)#10	0.0
O(1)#12-Tm(1)-I(1)#10	88.4(1)	O(1)#3-Tm(1)-I(1)#10	91.6(1)
O(1)#10-Tm(1)-I(1)#10	88.4(1)	O(1)-Tm(1)-I(1)#10	91.6(1)

O(1)#11-Tm(1)-I(1)#10	88.4(1)	O(1)#2-Tm(1)-I(1)#10	91.6(1)
I(1)-Tm(1)-I(1)#10	180.0	B(1)#10-Tm(1)-H(2B1)	154.3(1)
B(1)-Tm(1)-H(2B1)	25.7(1)	O(1)#12-Tm(1)-H(2B1)	77(3)
O(1)#3-Tm(1)-H(2B1)	103(3)	O(1)#10-Tm(1)-H(2B1)	114.1(2)
O(1)-Tm(1)-H(2B1)	65.9(2)	O(1)#11-Tm(1)-H(2B1)	75(3)
O(1)#2-Tm(1)-H(2B1)	105(3)	I(1)-Tm(1)-H(2B1)	154.3(1)
I(1)#10-Tm(1)-H(2B1)	25.7(1)	B(1)#10-I(1)-Tm(1)	0.000(1)
I(1)#10-B(1)-Tm(1)	180.0	I(1)#10-B(1)-H(1B1)	0.000(1)
Tm(1)-B(1)-H(1B1)	180.0	I(1)#10-B(1)-H(2B1)	116(7)
Tm(1)-B(1)-H(2B1)	64(7)	H(1B1)-B(1)-H(2B1)	116(7)
C(1)-O(1)-C(2)	112.2(5)	C(1)-O(1)-Tm(1)	119.8(4)
C(2)-O(1)-Tm(1)	115.9(4)	O(1)-C(1)-C(2)#12	106.9(5)
O(1)-C(1)-H(1A)	110.3	C(2)#12-C(1)-H(1A)	110.3
O(1)-C(1)-H(1B)	110.3	C(2)#12-C(1)-H(1B)	110.3
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.6	O(1)-C(2)-C(1)#11	105.7(5)
O(1)-C(2)-H(2A)	110.6	C(1)#11-C(2)-H(2A)	110.6
O(1)-C(2)-H(2B)	110.6	C(1)#11-C(2)-H(2B)	110.6
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.7		

Table S9. Bond lengths (A) and angles (deg) for **3**.

Tm(1)-O(6)	2.461(3)	Tm(1)-O(1)	2.475(3)
Tm(1)-O(5)	2.491(3)	Tm(1)-O(3)	2.512(3)
Tm(1)-O(4)	2.542(3)	Tm(1)-O(2)	2.556(3)
Tm(1)-B(1)	2.652(4)	Tm(1)-I(1)	2.880(2)
Tm(1)-H(100)	2.39(6)	Tm(1)-H(101)	2.46(6)
Tm(1)-H(103)	2.53(6)	O(1)-C(2)	1.431(5)
O(1)-C(1)	1.438(5)	O(2)-C(4)	1.435(5)
O(2)-C(3)	1.437(5)	O(3)-C(6)	1.436(5)
O(3)-C(5)	1.437(5)	O(4)-C(8)	1.436(5)
O(4)-C(7)	1.438(5)	O(5)-C(10)	1.429(5)
O(5)-C(9)	1.430(5)	O(6)-C(11)	1.420(5)
O(6)-C(12)	1.433(5)	C(1)-H(1A)	0.9800
C(1)-H(1B)	0.9800	C(1)-H(1C)	0.9800
C(2)-C(3)	1.507(6)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-H(4A)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9800	C(4)-H(4C)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9800	C(5)-H(5B)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800	C(6)-C(7)	1.482(6)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-C(11)	1.508(6)	C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900	C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
B(1)-H(100)	1.15(3)	B(1)-H(101)	1.15(3)
B(1)-H(102)	1.13(4)	B(1)-H(103)	1.14(3)

O(6)-Tm(1)-O(1)	137.4(1)	O(6)-Tm(1)-O(5)	66.0(1)
O(1)-Tm(1)-O(5)	96.4(1)	O(6)-Tm(1)-O(3)	132.8(1)
O(1)-Tm(1)-O(3)	78.0(1)	O(5)-Tm(1)-O(3)	83.2(1)
O(6)-Tm(1)-O(4)	75.16(8)	O(1)-Tm(1)-O(4)	143.4(1)
O(5)-Tm(1)-O(4)	82.1(1)	O(3)-Tm(1)-O(4)	65.5(1)
O(6)-Tm(1)-O(2)	73.43(8)	O(1)-Tm(1)-O(2)	65.4(1)

O(5)-Tm(1)-O(2)	81.1(1)	O(3)-Tm(1)-O(2)	137.9(1)
O(4)-Tm(1)-O(2)	148.24(8)	O(6)-Tm(1)-B(1)	103.4(4)
O(1)-Tm(1)-B(1)	95.2(5)	O(5)-Tm(1)-B(1)	168.1(4)
O(3)-Tm(1)-B(1)	101.7(5)	O(4)-Tm(1)-B(1)	90.0(5)
O(2)-Tm(1)-B(1)	101.7(5)	O(6)-Tm(1)-I(1)	99.7(1)
O(1)-Tm(1)-I(1)	98.6(1)	O(5)-Tm(1)-I(1)	164.4(1)
O(3)-Tm(1)-I(1)	104.2(1)	O(4)-Tm(1)-I(1)	88.4(1)
O(2)-Tm(1)-I(1)	101.3(1)	O(6)-Tm(1)-H(100)	79(1)
O(1)-Tm(1)-H(100)	119(1)	O(5)-Tm(1)-H(100)	143(1)
O(3)-Tm(1)-H(100)	114(1)	O(4)-Tm(1)-H(100)	76(1)
O(2)-Tm(1)-H(100)	102(2)	B(1)-Tm(1)-H(100)	25.7(8)
O(6)-Tm(1)-H(101)	101(1)	O(1)-Tm(1)-H(101)	80(1)
O(5)-Tm(1)-H(101)	157(1)	O(3)-Tm(1)-H(101)	118(1)
O(4)-Tm(1)-H(101)	115(1)	O(2)-Tm(1)-H(101)	77(1)
B(1)-Tm(1)-H(101)	25.7(8)	H(100)-Tm(1)-H(101)	41(2)
O(6)-Tm(1)-H(103)	124(1)	O(1)-Tm(1)-H(103)	87(1)
O(5)-Tm(1)-H(103)	158(1)	O(3)-Tm(1)-H(103)	77(1)
O(4)-Tm(1)-H(103)	83(1)	O(2)-Tm(1)-H(103)	119(1)
B(1)-Tm(1)-H(103)	25.2(8)	H(100)-Tm(1)-H(103)	46(1)
H(101)-Tm(1)-H(103)	45(1)	C(2)-O(1)-C(1)	111.3(3)
C(2)-O(1)-Tm(1)	119.8(2)	C(1)-O(1)-Tm(1)	125.4(3)
C(4)-O(2)-C(3)	112.5(3)	C(4)-O(2)-Tm(1)	123.8(2)
C(3)-O(2)-Tm(1)	103.1(2)	C(6)-O(3)-C(5)	110.0(3)
C(6)-O(3)-Tm(1)	117.7(2)	C(5)-O(3)-Tm(1)	130.2(3)
C(8)-O(4)-C(7)	111.7(3)	C(8)-O(4)-Tm(1)	119.8(2)
C(7)-O(4)-Tm(1)	108.2(2)	C(10)-O(5)-C(9)	112.4(3)
C(10)-O(5)-Tm(1)	113.9(2)	C(9)-O(5)-Tm(1)	124.1(3)
C(11)-O(6)-C(12)	110.7(3)	C(11)-O(6)-Tm(1)	118.8(2)
C(12)-O(6)-Tm(1)	120.4(2)	O(1)-C(1)-H(1A)	109.5
O(1)-C(1)-H(1B)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
O(1)-C(1)-H(1C)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	O(1)-C(2)-C(3)	107.4(3)
O(1)-C(2)-H(2A)	110.2	C(3)-C(2)-H(2A)	110.2
O(1)-C(2)-H(2B)	110.2	C(3)-C(2)-H(2B)	110.2
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.5	O(2)-C(3)-C(2)	111.5(3)
O(2)-C(3)-H(3A)	109.3	C(2)-C(3)-H(3A)	109.3
O(2)-C(3)-H(3B)	109.3	C(2)-C(3)-H(3B)	109.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.0	O(2)-C(4)-H(4A)	109.5
O(2)-C(4)-H(4B)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
O(2)-C(4)-H(4C)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	O(3)-C(5)-H(5A)	109.5
O(3)-C(5)-H(5B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
O(3)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	O(3)-C(6)-C(7)	109.3(3)
O(3)-C(6)-H(6A)	109.8	C(7)-C(6)-H(6A)	109.8
O(3)-C(6)-H(6B)	109.8	C(7)-C(6)-H(6B)	109.8
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.3	O(4)-C(7)-C(6)	108.6(3)
O(4)-C(7)-H(7A)	110.0	C(6)-C(7)-H(7A)	110.0
O(4)-C(7)-H(7B)	110.0	C(6)-C(7)-H(7B)	110.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.4	O(4)-C(8)-H(8A)	109.5
O(4)-C(8)-H(8B)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
O(4)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	O(5)-C(9)-H(9A)	109.5
O(5)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
O(5)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	O(5)-C(10)-C(11)	107.8(3)
O(5)-C(10)-H(10A)	110.1	C(11)-C(10)-H(10A)	110.1
O(5)-C(10)-H(10B)	110.1	C(11)-C(10)-H(10B)	110.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.5	O(6)-C(11)-C(10)	108.8(3)
O(6)-C(11)-H(11A)	109.9	C(10)-C(11)-H(11A)	109.9
O(6)-C(11)-H(11B)	109.9	C(10)-C(11)-H(11B)	109.9
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.3	O(6)-C(12)-H(12A)	109.5
O(6)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5

O(6)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	Tm(1)-B(1)-H(100)	64(3)
Tm(1)-B(1)-H(101)	68(3)	H(100)-B(1)-H(101)	94(4)
Tm(1)-B(1)-H(102)	177(4)	H(100)-B(1)-H(102)	117(5)
H(101)-B(1)-H(102)	114(5)	Tm(1)-B(1)-H(103)	72(3)
H(100)-B(1)-H(103)	113(5)	H(101)-B(1)-H(103)	113(4)
H(102)-B(1)-H(103)	106(5)		

V. References.

1 Francesco, A. *et al.* Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table. *J. Comput. Chem.* **37**, 506-541 (2016).

2 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.* **48**, 157-173, (1980).

3 Malmqvist, P. Å., Roos, B. O. & Schimmelpfennig, B. The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin–orbit coupling. *Chem. Phys. Lett.* **357**, 230-240 (2002).

4 Malmqvist, P.-Å. & Roos, B. O. The CASSCF state interaction method. *Chem. Phys. Lett.* **155**, 189-194 (1989).

5 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.* **137**, 064112 (2012).

6 F., C. L., Liviu, U. & Alessandro, S. The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4126-4129 (2008).

7 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 CoIII(diiminato)(NPh). *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 694-702 (2008).

8 Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-Å., Veryazov, V. & Widmark, P.-O. Main Group Atoms and Dimers Studied with a New Relativistic ANO Basis Set. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2851-2858 (2004).

9 Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-Å., Veryazov, V. & Widmark, P.-O. New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms. *J. Phys. Chem. A* **109**, 6575-6579 (2005).

10 Roos, B. O. *et al.* New Relativistic Atomic Natural Orbital Basis Sets for Lanthanide Atoms with Applications to the Ce Diatom and LuF_3. *J. Phys. Chem. A* **112**, 11431-11435 (2008).

11 Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* **64**, 112-122 (2008).

12 Sheldrick, G. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A* **71**, 3-8 (2015).

13 Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C* **71**, 3-8 (2015).

14 Spek, A. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 7-13 (2003).

15 Momin, A. *et al.* Synthesis and structure of divalent thulium borohydrides, and their application in epsilon-caprolactone polymerisation. *Chem. Commun.* **47**, 12203-12205 (2011).

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre : Synthèse d'assemblages multimétalliques de lanthanides : des propriétés électroniques des précurseurs divalents au contrôle de leur réactivité

Mots clés : lanthanides, activation de petites molécules, assemblages, lanthanidocène, spectroscopie

Résumé : La chimie des lanthanides divalents a été longtemps limitée par le nombre et l'utilité des précurseurs disponibles. Ce travail s'intéresse donc à la préparation de nouveaux précurseurs et à leur application en activation de petites molécules dans l'optique de préparer de nouveaux matériaux.
Des précurseurs peu encombrés de type triflates ont ainsi été préparés et leur comportement en solution a été étudié. L'anion triflate présentant l'avantage de favoriser les assemblages en raison de ses différents modes de coordination.
Un autre type de précurseur a été synthétisé et étudié : il s'agit des lanthanidocènes. Alors que la chimie organométallique des lanthanides se heurte souvent à un contrôle difficile des symétries, un ligand à neuf chaînons a permis d'isoler les premiers ytterbocènes et samarocènes divalents linéaires et neutres.
La synthèse de ces nouveaux précurseurs pose la question de leurs propriétés électroniques. Ces-dernières ont donc été étudiées sur plusieurs précurseurs de thulium divalents illustrant ainsi l'influence de la symétrie des complexes. Un choix judicieux de chimie de coordination a notamment permis d'isoler les premières molécules-aimants de lanthanides divalents.
Enfin, dans un troisième temps, la réactivité vis-à-vis de petites molécules des précurseurs préparés a été étudiée montrant ainsi qu'il était possible de construire des assemblages variés par réactivité des lanthanides divalents. L'accessibilité d'un assemblage Sm/S présentant des molécules coordinées échangeables a permis de progressivement passer de la molécule au matériau par de la chimie supramoléculaire.

Title: Multimetallic lanthanide assemblies synthesis: from the electronic properties of divalent lanthanides to reactivity control

Keywords: lanthanides, small-molecule activation, assemblies, lanthanidocene, spectroscopy

Abstract: Divalent lanthanide chemistry has long been hampered by the lack of adapted precursors. This work is therefore focussing on the preparation of new divalent lanthanides precursors and their use in small molecule activation for building new materials.
Triflate precursors were prepared and their solution properties were studied. With their multiple coordination modes, triflate anions were shown to favour assemblies growth.
Another type of precursor was also prepared: the lanthanidocene. Although organometallic chemistry of lanthanide is often known for the poor control of the complexes symmetry, a 9-membered ligand allowed the preparation of the "true" divalent ytterbocene and samarocene.
The electronic properties of divalent lanthanides complexes are poorly known. The prepared thulium (II) precursors were therefore extensively studied. The influence of the symmetry on electronic properties was caracterised and a well-chosen set of ligands was proven to enable interesting magnetic properties such as single-molecule-magnet behaviour.
The last part of this work focused on the reactivity of these precursors towards small molecules. Assemblies were grown from the reactivity of divalent samarium with carbon dioxide or yellow sulfur. On one of the obtained assemblies, supramolecular chemistry was carried out, progressively bridging the gap between molecules and materials.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France