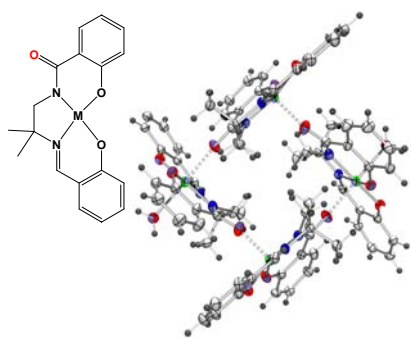


# Matériaux Moléculaires, Supramoléculaires et Biomimétiques

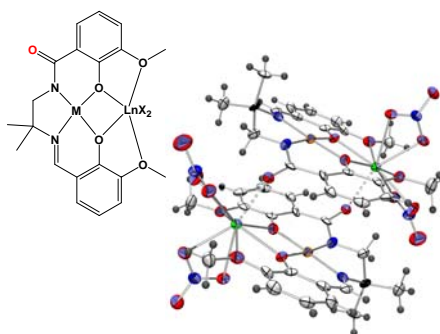
**Matériaux Magnétiques:** Deux thèmes en relation avec les propriétés magnétiques collectives sont explorés: L'un concerne les aimants supramoléculaires, l'autre les architectures de basse dimensionnalité dont nous étudions les interactions magnétiques isotropes et anisotropes (antiferro-, ferri-, et ferromagnétisme, blocage de la relaxation magnétique (SMM, SCM)).

## Composés {3d-4f} polynucléaires

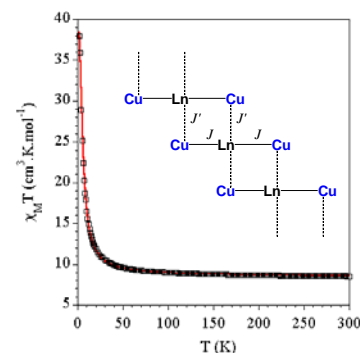
Notre équipe possède une expertise en chimie de coordination des ions de métaux de transition et de terres rares et leurs propriétés magnétiques. Nous avons montré que des interactions ferromagnétiques s'établissent pour des complexes dinucléaires {3d-Gd} (3d = VO<sup>IV</sup>, Ni<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>,...). Notre objectif maintenant est la réalisation de complexes de plus haute nucléarité présentant un état fondamental de spin élevé. Pour cela, des ligands spécifiques sont mis en oeuvre.



Structure d'un agrégat [MnL]<sub>4</sub>



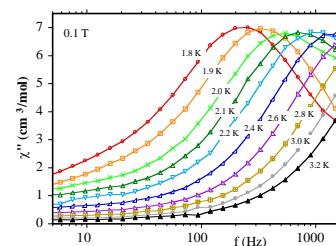
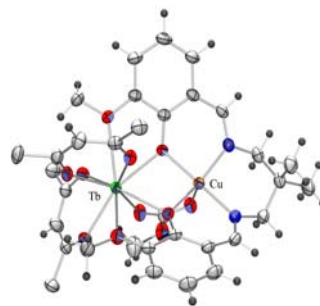
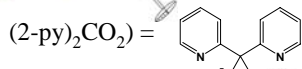
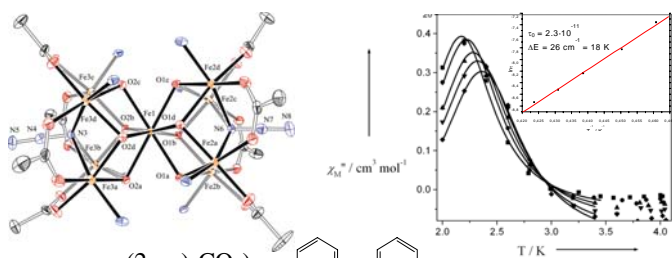
Complexe tétranucléaire [CuL{Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>



Comportement magnétique de la chaîne [CuL'<sub>2</sub>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> : J = 2.5 cm<sup>-1</sup>, J' = 1.75 cm<sup>-1</sup>.

## Nano-aimants: SMM, SCM

Pour observer cette propriété, l'anisotropie magnétique des ions mis en jeu est essentielle. Des métaux de transition tels que Mn<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>... répondent à ce critère mais aussi des ions de terres rares. Notre approche se fonde sur des ligands polydentés permettant un assemblage intermoléculaire de dimensionnalité contrôlée.



Dépendant en température et en fréquence de  $\chi''$  (Coll. avec W. Wernsdorfer)

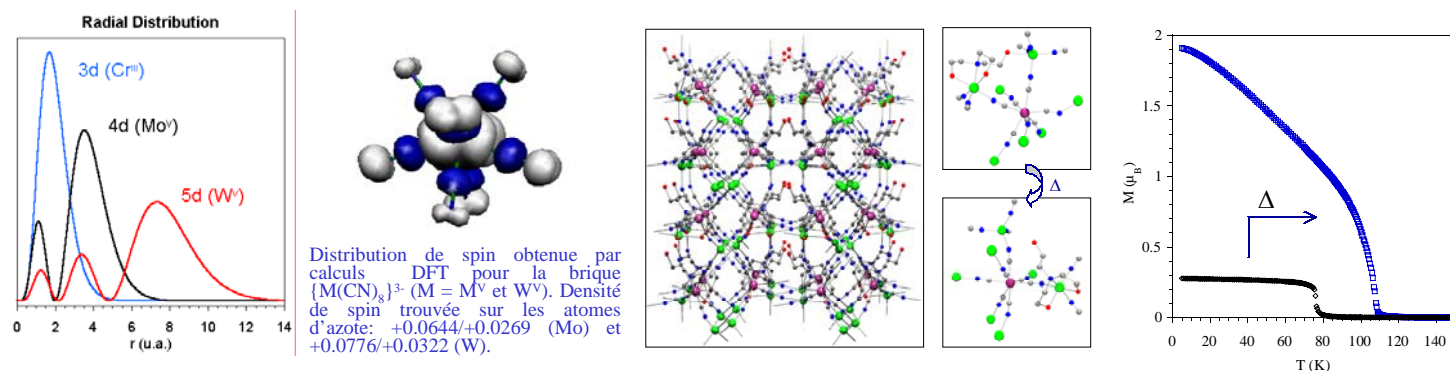
Premier exemple de SMM dinucléaire {Cu-Tb}:

$$\Delta E/k_B = 13.8 \text{ K}, \tau_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

[Fe<sub>9</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[OAc]<sub>8</sub>(2-py)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]<sub>4</sub>: un nano-aimant nonnucléaire

L'accès à des aimants supramoléculaires aux  $T_c$  élevées reste un problème d'actualité. L'utilisation d'ions 4d et 5d peut répondre à ce défi. Ces ions sont caractérisés par des orbitales de valence plus étendues, suivant la séquence  $3d < 4d < 5d$ . Une orbitale magnétique plus diffuse va conduire à une interaction d'échange plus forte et par conséquent à une augmentation de la température d'ordre pour un édifice 3D.

Un résultat très encourageant a été obtenu avec la brique  $\{\text{Mo}(\text{CN})_7\}^{4-}$  qui associée au  $\text{Mn}^{\text{II}}$  a conduit à un aimant de  $T_c = 106$  K. Par ailleurs, nous avons mis en évidence la possibilité de commuter la température d'ordre de  $T_{c1}$  à  $T_{c2}$  par simple chauffage à l'état solide.



L'acquisition de connaissances fondamentales et la compréhension des phénomènes observés tiennent une place importante dans notre démarche. Par exemple, ceci nous a conduit à mener une étude approfondie des interactions d'échanges impliquant des terres rares, ou encore de la distribution de spin sur des dérivés aminoxyl et nitronyl nitroxyde phosphorés par RMN et RPE.

## Sélection de Publications

### Complexes polynucléaires, SMM, SCM:

- ♦ *Co<sup>II</sup> Chemistry of 2,6-di-(2-pyridylcarbonyl)-pyridine (pyCOpyCOpy): an Icosanuclear Co Cluster Exhibiting Superparamagnetic Relaxation.* A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chhadlaoui, J.-P. Tuchagues, A. Terzis, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2006**, *45*, 432-435.
- ♦ *Heterodinuclear Cu-Tb Single-Molecule Magnet* J.-P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5-7.
- ♦ *An octanuclear complex containing the  $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$  metal core: structural, magnetic, Mössbauer and EPR studies.* A. K. Boudalis, Y. Sanakis, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 443-453.
- ♦ *Synthesis, Structures and magnetic properties of novel mononuclear, tetranuclear and 1D chain Mn<sup>III</sup> complexes involving three related unsymmetrical trianionic ligands.* J.-P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, M.-J. Rodriguez Douton, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2736-2744.
- ♦ *A Nonanuclear Iron(II) Single-Molecule Magnet.* A. K. Boudalis, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2004**, *43*, 2266-2270.
- ♦ *New Poly-Iron(II) Complexes of  $\text{N}_4\text{O}$  Dinucleating Schiff Bases and Pseudohalides: Syntheses, Structures and Magnetic and Mössbauer properties.* A. K. Boudalis, J.-M. Clemente-Juan, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1574-1586.
- ♦ *Unprecedented  $(\text{Cu}_2\text{Ln})_n$  Complexes ( $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ): A New "Single Chain Magnet".* J.-P. Costes, J.-M. Clemente-Juan, F. Dahan, J. Milon, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 8200-8202.

### Aimants et ions 4d-5d:

- ♦ *Octadecanuclear cluster or 1D-polymer with  $[\{\text{ML}\}_2\text{Nb}(\text{CN})_8]_n$  motifs as a function of  $\{\text{ML}\}$ . ( $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ ,  $n = 6$ ;  $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ ,  $n = \infty$ ;  $\text{L} = \text{macrocycle}$ ).* R. Pradhan, C. Desplanches, P. Guionneau, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6607-9.
- ♦ *Substantial Increase of the Ordering Temperature for  $\{\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7\}$  Based Magnets as a function of the 3d ion site geometry: Example of two supramolecular materials with  $T_c = 75$  and 106 K.* S. Tanase, F. Tuna, P. Guionneau, T. Maris, G. Rombaut, C. Mathonière, M. Andruh, O. Kahn, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1625-1631.
- ♦ *Bimetallic magnets: Present and perspectives.* C. Mathonière, J.-P. Sutter, J.V. Yakhmi in "Magnetism: molecules to materials vol. 4" Eds. J.S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH (2002) 1-40.

### Ions Ln:

- ♦ *Lanthanide ions in molecular exchange coupled systems* J.-P. Sutter, M.L. Kahn in "Magnetism: molecules to materials vol. 5" Eds. J.S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH **2005**, 161-188.
- ♦ *Structure-based description of a step-by-step synthesis of homo and heterodinuclear (4f, 4f') lanthanide complexes.* J.P. Costes, F. Dahan, F. Nicodème, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6556-6563.
- ♦ *Ferromagnetic interaction in a polynuclear gadolinium complex: structure and magnetic properties* J.P. Costes, J.M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Nicodème, *Dalton Trans.*, **2003**, 1272-1275
- ♦ *Analytical determination of the {Ln-aminoxyl radical} exchange interaction taking into account both the ligand field effect and the spin-orbit coupling of the lanthanide ion {Ln = Dy(III) and Ho(III)}.* M. L. Kahn, R. Ballou, P. Porcher, O. Kahn, J.-P. Sutter, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 525-531.
- ♦ *Unequivocal synthetic pathway to heterodinuclear (4f/4f') complexes. Magnetic study of relevant (Ln<sup>III</sup>/Gd<sup>III</sup>) and (Gd<sup>III</sup>/Ln<sup>III</sup>) complexes.* J.P. Costes, F. Nicodème, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3442-3447.
- ♦ *Dinuclear (Fe<sup>II</sup>,Gd<sup>III</sup>) Complexes Deriving from Hexadentate Schiff Bases: Synthesis, Structure, and Mössbauer and Magnetic Properties.* J.-P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Dumestre, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2886-2891.
- ♦ *Systematic investigation of the nature of coupling between a Ln(III) ion (Ln = Ce(III) to Dy(III)) and its aminoxyl radical ligands. Structural and magnetic characteristics of a series of {Ln(organic radical)<sub>2</sub>} compounds and the related {Ln(Nitrono)<sub>2</sub>} derivatives.* M. L. Kahn, J.-P. Sutter, S. Golhen, P. Guionneau, L. Ouahab, O. Kahn and D. Chasseau *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3413-3421.

### Radicaux organiques:

- ♦ *Discrepancy Between the Spin Distribution and the Magnetic Ground State for a Tri-Aminoxyl Substituted Triphenylphosphine Oxide Derivative.* O. Benedi Borobia, P. Guionneau, H. Heise, F.H. Köhler, L. Ducasse, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, S. Golhen, L. Ouahab, J.-P. Sutter, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 128-139.
- ♦ *Spin Transfer and Magnetic Interaction via Phosphorus in Nitronyl Nitroxide Radical Substituted Triphenylphosphine Derivatives.* C. Rancurel, H. Heise, F. H. Köhler, U. Schatzschneider, E. Rentschler, J. Vidal, J. Veciana, and J.-P. Sutter, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 5903-5914.