

Ions lanthanide et ligands à cœur tétrathiofulvalène pour l'élaboration de molécules magnétiques et luminescentes

Olivier Cador, Boris Le Guennic et Fabrice Pointillart

Résumé Les ions lanthanide sont des éléments remarquables de par leurs propriétés magnétiques et de luminescence qui peuvent leur conférer de nombreuses applications allant des aimants permanents à la biomédecine en passant par les technologies high-tech telles que smartphones et écrans plats. Pour leur part, les molécules organiques dérivées du cœur tétrathiofulvalène (TTF) ont été principalement étudiées pour leur propriété de conductivité électronique avec pour objectif l'élaboration de supraconducteurs. Cet article montre comment l'association ions lanthanide/ligands TTF mène à des molécules originales à propriétés multiples.

Mots-clés Lanthanides, tétrathiofulvalène, complexes de coordination, caractérisation structurale, molécule aimant, luminescence, corrélation magnéto-structurale, chimie quantique.

Abstract Lanthanide ions and tetrathiafulvalene-based ligands for the elaboration of magnetic and luminescent molecules

Lanthanide ions are remarkable elements due to their magnetic and luminescence properties leading to a plethora of applications ranging from permanent magnets, biomedicine, to high-tech technologies such as smartphones and LCD. Organic molecules derived from the tetrathiafulvalene fragment have been mainly used to study the electronic conductivity for the elaboration of superconductors. This article shows how the association of the lanthanide ions and tetrathiafulvalene-based ligands leads to original molecules with multiple properties.

Keywords Lanthanides, tetrathiafulvalene, coordination complexes, structural characterisation, single molecule magnet, luminescence, magneto-structural correlation, quantum chemistry.

Les terres rares : ne serait-ce que leur nom est énigmatique ! Étymologiquement, le mot « terres » fait référence aux minerais desquels elles sont extraites. Ce sont des oxydes réfractaires au feu. La rareté de ces « terres » en Europe au XIX^e siècle transpire dans leur nom. Ce principe a été généralisé par erreur à l'ensemble du globe. En effet, le cérium est aussi abondant que le cuivre dans la croûte terrestre (66 ppm) et le thulium, la plus rare de toutes ces terres (0,5 ppm) si l'on fait abstraction du prométhium qui est radioactif [1], est néanmoins moins rare que l'argent. L'abondance des autres terres rares varie de 0,5 à 24 ppm [2].

Historiquement, cette famille regroupe le scandium, l'yttrium, ainsi que les quinze éléments de numéro atomique allant de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Ces derniers, les lanthanides, occupent une place particulière dans le tableau périodique et une place de plus en plus importante dans notre vie quotidienne. Le grand public a découvert leur existence lors de la crise d'hystérie collective qui a entouré la flambée de leurs cours boursiers au début de la décennie et fait craindre la pénurie aux industries de pointe [3]. En effet, les terres rares, et plus particulièrement les lanthanides tels que dysprosium, europium, terbium ou holmium, interviennent dans la fabrication de batteries, écrans LCD, ampoules basse consommation ou encore éoliennes. Elles sont considérées à tort ou à raison comme l'or noir du XXI^e siècle.

Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les lanthanides occupent la 6^e période et sont en principe tous concentrés sur la 3^e colonne (3^e groupe). C'est la configuration électronique particulière de ces éléments qui leur confère leurs propriétés extraordinaires. Le degré d'oxydation stable des ions lanthanide est +III et par conséquent leur configuration électronique varie de [Xe] 4f⁰ pour La^{III} à [Xe] 4f¹⁴ pour Lu^{III}. Les électrons *f* se répartissent alors dans les sept orbitales atomiques 4*f*. Une des spécificités de ces orbitales est leur extension spatiale : ce sont des orbitales internes protégées par les orbitales 5*s* et 5*p*. Elles ne sont donc pas impliquées directement dans la création de liaisons covalentes avec d'éventuels ligands et sont peu perturbées par l'environnement. C'est une différence fondamentale par rapport aux métaux de transition *d* qui sont fortement perturbés par leur environnement. Les électrons *f* sont par contre soumis au couplage spin-orbite de façon plus importante que les électrons *d*. Les termes spectroscopiques ^{2S+1}L provenant des répulsions entre les électrons voient leur dégénérescence levée par le couplage spin-orbite en termes ^{2S+1}L_J [4]. Les transitions électroniques intraconfigurationnelles *f-f* qui ont lieu entre ces niveaux sont quasi monochromatiques. Seul le champ cristallin qui agit en dernier ressort vient éclater les niveaux ^{2S+1}L_J en sous-niveaux séparés de quelques centaines de cm⁻¹.

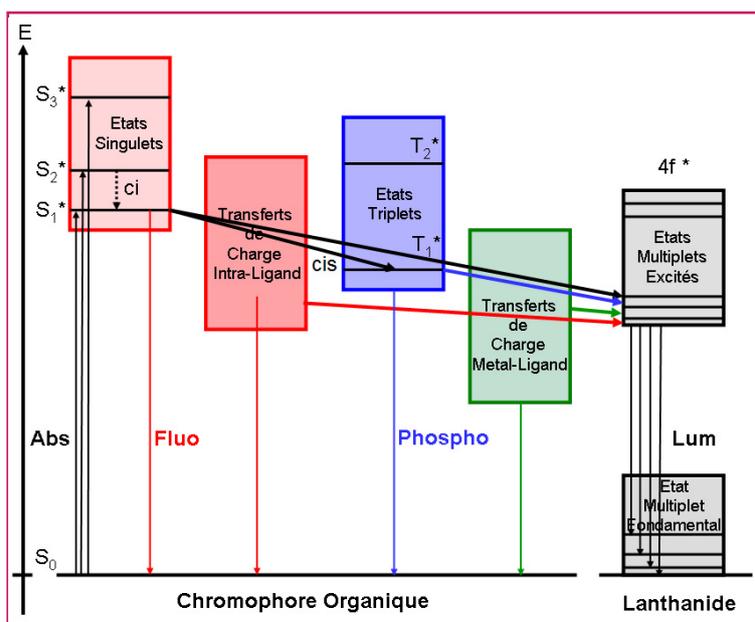


Figure 1 - Illustration des processus photophysiques qui peuvent avoir lieu dans la sensibilisation par effet antenne de la luminescence des ions lanthanide.

ci : conversion interne ; cis : croisement inter-système ; Abs : absorption ; Fluo : fluorescence ; Phospho : phosphorescence ; Lum : luminescence.

Les lanthanides sont massivement utilisés comme luminophores dans les écrans plats (TV, smartphones, tablettes...), les ampoules basse consommation ou les lasers... Sous l'effet d'une excitation extérieure, ils émettent de la lumière (phénomène de luminescence) à des longueurs d'onde spécifiques qui s'étendent du proche infrarouge à l'ultraviolet. La luminescence est sensibilisée par une excitation à une longueur d'onde plus courte que celle de l'émission au travers de processus explicités ci-après.

La plupart des terres rares possèdent un état fondamental avec $J \neq 0$ et sont par conséquent paramagnétiques avec des moments magnétiques beaucoup plus forts que pour les métaux de transition. Par exemple, la valeur du moment magnétique effectif de l'ion Dy^{III} est égale à $10,65 \mu_B$ alors que celle de l'ion Mn^{II} haut spin est de $5,92 \mu_B$. De ce fait, les terres rares sont aussi massivement utilisées dans des dispositifs magnétiques à haute performance tels que les générateurs dans les éoliennes ou les têtes de lecture des disques durs.

La sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide dans des complexes à ligands dérivés du tétrathiofulvalène

Comme mentionné en introduction, les ions lanthanide possèdent des propriétés de luminescence très spécifiques. Cependant, la principale problématique dans l'observation de l'émission de ces ions provient des très faibles coefficients d'absorption molaire des transitions $f-f$ prédits par la règle de Laporte (de l'ordre de $100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Du fait de cette limitation, l'efficacité de sensibilisation est très faible en solution. S.I. Weissman annonce au début des années 1940 qu'un ligand organique en interaction avec un ion lanthanide peut absorber la lumière ultra-visible plus efficacement puis transférer son énergie au centre lanthanide tout en le protégeant du milieu extérieur [5]. Le transfert d'énergie intramoléculaire du chromophore organique à l'ion lanthanide est appelé « effet antenne ». Par la suite, ces travaux ont été étendus aux ions lanthanide émettant dans le proche infrarouge comme

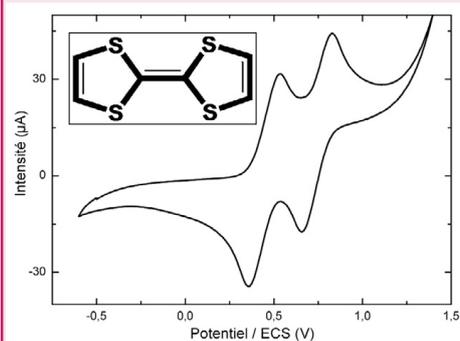
par exemple l'ion Yb^{III} [6]. Jusqu'à la fin des années 1960, il était établi que le mécanisme de sensibilisation de la luminescence de ces ions lanthanide impliquait uniquement l'état triplet excité centré sur le chromophore organique (figure 1). En 1969, M. Kleinerman émet pour la première fois des soupçons sur la possible participation d'autres états dans ce mécanisme de sensibilisation et ce notamment via les états singulets de type transfert de charge (figure 1) [7].

Cependant, jusqu'à ces quinze dernières années, les efforts pour optimiser la sensibilisation et le rendement quantique de luminescence ont concerné quasiment exclusivement le mécanisme via l'état triplet excité. Pour qu'une molécule présente une bande d'absorption de type transfert de charge, celle-ci doit être constituée d'une unité électro-attractrice et d'une unité donneuse d'électron connectées via un pont covalent conjugué. Ce transfert de charge est très souvent situé dans la région du visible. L'intérêt grandissant pour le mécanisme impliquant l'état singulet à transfert de charge prend sa source dans le fait qu'une irradiation dans le visible ou proche infrarouge cause moins de dommage à une cible biologique et autorise l'utilisation du verre plutôt que du quartz pour les études spectroscopiques. Cette recherche est aussi motivée par l'émergence de l'utilisation des complexes d'ions lanthanide dans les applications en optique non linéaire [8]. À noter qu'une troisième voie de sensibilisation est également utilisée : elle fait appel à un métal-chromophore renfermant un ion nd ($n = 3-5$) et le mécanisme de sensibilisation renferme un transfert d'énergie via les transferts de charge métal-ligand (figure 1). Les avantages de cette voie sont l'efficacité des transferts d'énergie due au couplage spin-orbite de l'ion nd impliqué et au long temps de vie de l'état à transfert de charge métal-ligand.

Cet article se focalise sur la sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide via les états singulets à transfert de charge. Pour ce faire, nous élaborons des ligands à cœur tétrathiofulvalène (TTF) (jouant le rôle de l'unité électro-donneuse) (voir encadré 1) fonctionnalisés par un groupement chimique (jouant le rôle de l'unité électro-acceptrice) capable de coordonner les ions lanthanide (figure 2).

Au début de notre travail de recherche en 2007, seuls deux articles faisaient référence à des complexes de coordination d'ions $4f$ à ligands dérivés du cœur TTF, sans toutefois faire part de leur structure cristallographique. Le premier défi était par conséquent d'adapter la chimie des ligands TTF à la réactivité chimique des ions lanthanide qui sont fortement oxophiles. Deux années plus tard, le ligand tétrathiofulvalène-2-amido-pyrimidine-1-oxyde a été synthétisé et son sel cationique radicalaire d'hexafluorophosphate obtenu. Son utilisation a permis d'obtenir la première structure cristallographique d'un complexe de coordination d'ion Ln^{III} à ligand TTF [9]. Le remplacement de l'accepteur précédent par le groupement coordonnant 2-pyridine-*N*-oxyde permet une substitution efficace des deux molécules d'eau du précurseur $Yb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$, donnant lieu à la formation du complexe mononucléaire $[Yb(hfac)_3(L^1)_2]$ (L^1 : tétrathiofulvalène-amido-2-pyridine-*N*-oxyde, $hfac^-$: 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacétylacétonate) (figure 3).

L'irradiation ($19\,600 \text{ cm}^{-1}$) à l'état solide de ce composé dans les bandes à transfert de charge intra-ligand HOMO \rightarrow LUMO +1/+2 conduit à deux émissions distinctes. La nature de la bande irradiée est déterminée par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin d'optimiser la structure cristallographique, puis des calculs en DFT dépendante du temps (TD-DFT) [10] afin de rationaliser le spectre d'absorption. La première émission à $13\,150 \text{ cm}^{-1}$



Voltammogramme cyclique de la molécule de TTF (TBAPF₆ 0,1 M, dans CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹).

Encadré 1

La molécule de tétrathiofulvalène (TTF)

Le 2,2'-bis(1,3-dithiolyldène), ou tétrathiofulvalène (TTF), est une molécule organique, symétrique et plane, composée de quatre atomes de soufre, quatre atomes d'hydrogène et six atomes de carbone. Les quatre atomes de soufre et les deux atomes de carbone centraux forment « le cœur TT ». La planéité de la molécule de TTF favorise les interactions de type van der Waals entre les atomes de soufre et un empilement colonnaire des molécules lors de la cristallisation qui entraîne de fait une forte anisotropie du cristal. Grâce à ses quatre atomes de soufre, la molécule de TTF est également riche en électrons, ce qui permet l'oxydation de la molécule en radical cation ainsi qu'en dication. Ces deux oxydations sont mono-électroniques, réversibles, et ont lieu à des potentiels accessibles par voies chimique et électrochimique (0,44 V et 0,74 V par rapport à l'électrode au calomel saturée).

Cette molécule revêt un grand intérêt dans le domaine de l'électronique moléculaire depuis 1972 et la découverte de son caractère semi-conducteur de type p sous forme de sel avec le chlore [30]. Cela est dû au fait que dans cette structure, les molécules de TTF s'empilent pour former des colonnes, permettant le recouvrement des orbitales moléculaires entre molécules voisines et favorisant ainsi la conduction électronique. Sous une forme partiellement oxydée, telle que dans les sels de Bechgaard [31], le TTF présente une bande de valence partiellement vide et donc un état conducteur électrique. Pour améliorer ses propriétés de conduction, toute une famille de composés a été développée. Un axe de recherche a porté sur la substitution des atomes de soufre par d'autres chalcogènes pour faciliter la délocalisation des électrons dans les colonnes de molécules. Une autre stratégie consiste à substituer les atomes d'hydrogène, de façon totale ou partielle, par différents groupements afin de modifier la structure électronique de la molécule. Cette substitution peut consister en l'ajout de cycle soufré ou oxygéné permettant d'accroître les interactions de type van der Waals et obtenir ainsi un conducteur suivant deux directions de l'espace, et ce de façon symétrique ou dissymétrique. Une troisième méthode porte sur l'extension du système π de la molécule par la substitution de la double liaison centrale par un ou plusieurs cycles aromatiques.

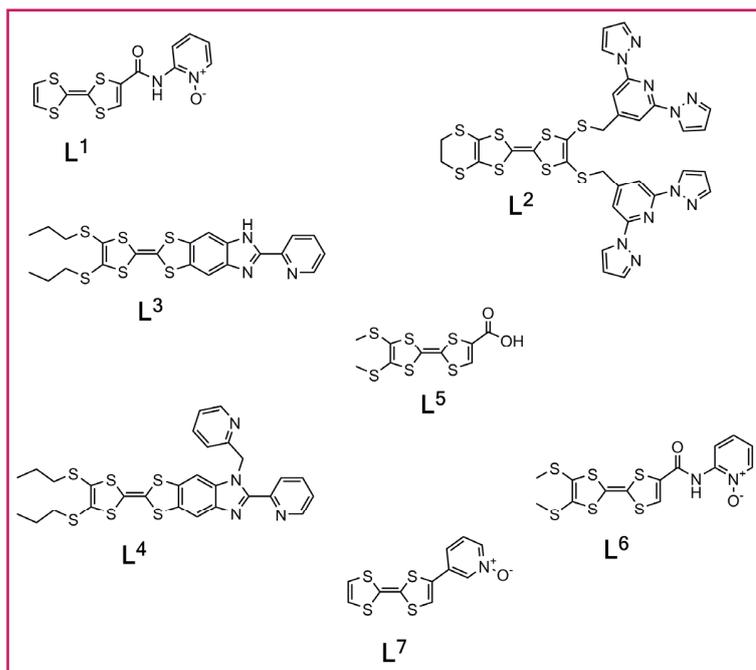


Figure 2 - Structures moléculaires des ligands à cœur TTF présentés dans l'article.

est due à la fluorescence résiduelle du ligand, tandis que la deuxième centrée à 9 860 cm⁻¹ est caractéristique de l'ion Yb^{III} et attribuée à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (figure 3). L'énergie du niveau donneur excité du ligand fut évaluée à 15 750 cm⁻¹, ce qui en fait l'un des plus bas en énergie pour la sensibilisation de la luminescence de l'ion Yb^{III}. Un mécanisme d'effet antenne efficace prenant place par transfert d'énergie de l'état singulet centré sur le ligand vers l'état multiplet excité de l'ion Yb^{III} a été démontré [11]. L'utilisation des ligands à cœur TTF comme chromophore organique a ensuite été étendue à la sensibilisation de la luminescence proche infrarouge de la majorité des ions lanthanide (Nd^{III}, Er^{III} et Yb^{III}) [12], et également récemment à la luminescence dans le

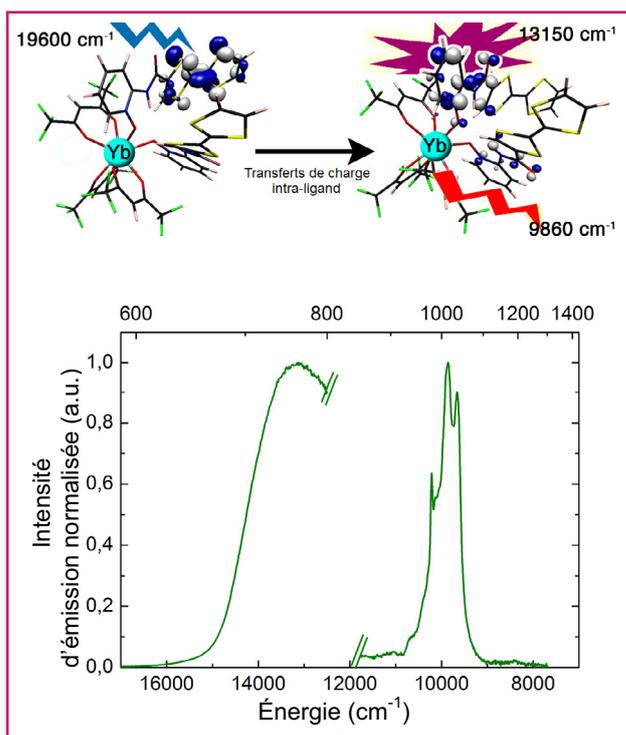


Figure 3 - Émission du composé [Yb(hfac)₃(L¹)₂] après irradiation des bandes d'absorption à transfert de charge intra-ligand HOMO → LUMO +1/+2.

visible de l'ion Eu^{III} [13]. Cette dernière sensibilisation a été possible en diminuant la communication électronique entre les deux unités électro-donatrice (éthylènedithiotétrathiofulvène) et électro-acceptrice (2,6-di(pyrazol-1-yl)-4-méthylthiopyridine), ce qui conduit à une augmentation suffisante de l'énergie de l'état singulet excité pour permettre un transfert d'énergie efficace vers le multiplet excité 5D_0 de l'ion Eu^{III}. Le composé cible [Eu(tta)₃(L²)₂] a été obtenu en associant le ligand bis(2,6-di(pyrazol-1-yl)-4-méthylthiopyridine)-4',5'-

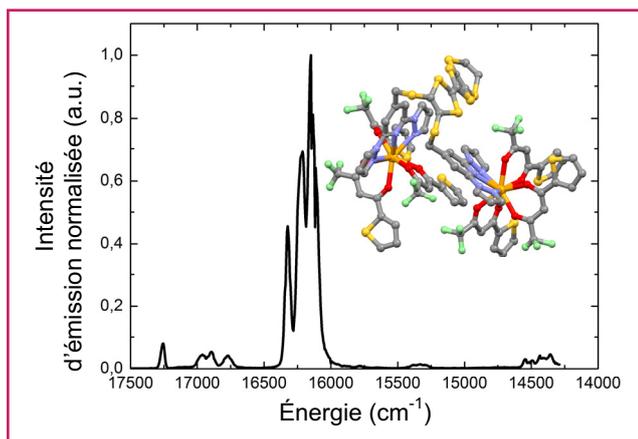


Figure 4 - Émission dans le rouge du composé $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L}^2)_2]$ après irradiation des bandes d'absorption à transfert de charge intra-ligand.

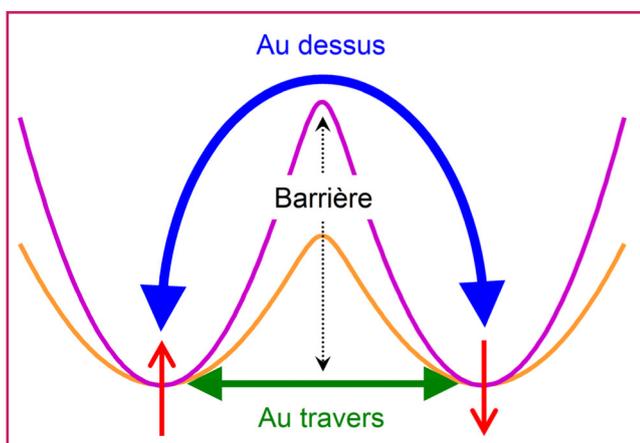


Figure 5 - Représentation schématique de la barrière énergétique séparant les deux orientations possibles (en rouge) du moment magnétique d'une molécule aimant. L'augmentation de la hauteur de la barrière (du orange au violet) rend plus difficile le retournement de l'aimantation par activation thermique.

éthylènedithiotétrathiafulvène (L^2) au précurseur $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (avec tta^- : 2-thenyltrifluoroacétate) (figure 4).

Comportement de molécule aimant dans des complexes d'ions lanthanide à ligands dérivés du tétrathiofulvalène

En parallèle, le magnétisme des complexes d'ions terres rares est utilisé pour décaler les spectres RMN et ainsi contribuer à la détermination des structures de protéines en solution [14]. De même, l'ion magnétiquement isotrope Gd^{III} est utilisé comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique nucléaire [15]. En 1994, le groupe dirigé par D. Gatteschi découvre un comportement particulier à l'échelle de la molécule (molécule aimant) sur une molécule bien connue communément appelée Mn_{12} [16]. Non contente d'être la plus petite unité de stockage magnétique de l'information jamais produite, sa petite taille lui confère également des propriétés quantiques particulières, comme par exemple le changement de son aimantation par effet tunnel [17]. En effet, cette molécule conserve sa mémoire magnétique aux très basses températures. Une décennie plus tard, N. Ishikawa *et coll.* montrent qu'il est possible d'observer un comportement similaire mais cette fois-ci sur une molécule contenant un ion magnétique et un seul : un ion lanthanide

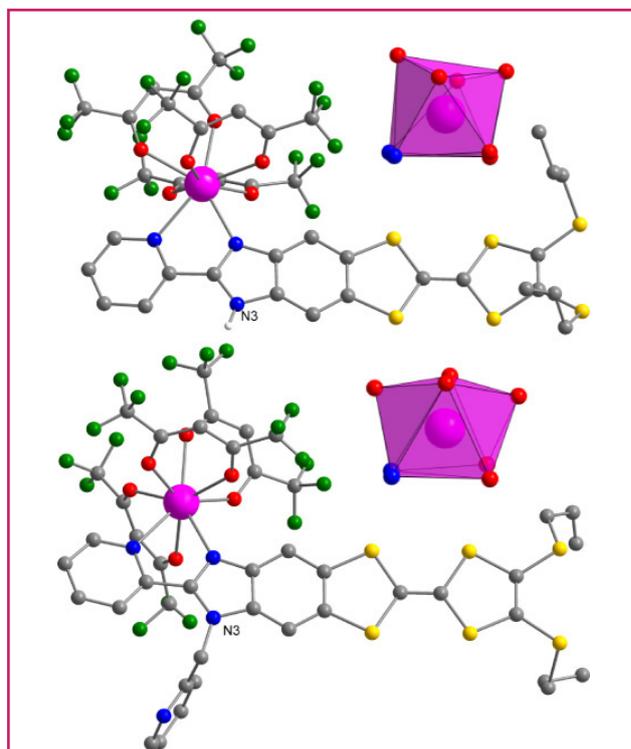


Figure 6 - Représentation des complexes $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$ (haut) et $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ (bas) avec l'atome d'azote (N3) sur lequel a lieu l'alkylation. Les polyèdres de coordination sont également représentés.

[18]. Cette découverte a redonné un véritable coup de fouet à cette thématique qui est certainement devenue l'une des plus attractives du domaine du magnétisme moléculaire [19]. Pour qu'une information magnétique puisse être stockée sur un complexe mononucléaire, son moment magnétique doit être piégé dans deux directions opposées avec la possibilité de sélectionner l'une ou l'autre des deux directions (figure 5).

Cette anisotropie magnétique est le résultat combiné de l'effet du couplage spin-orbite et du champ cristallin créé par les atomes des ligands sur le moment cinétique total J des ions lanthanide. Ainsi un champ cristallin axial (charges négatives disposées le long d'un axe) stabilisera les composantes axiales du moment cinétique ($M_J = \pm 15/2$ du multiplet fondamental $^6\text{H}_{15/2}$) pour l'ion Dy^{III} , alors que ces mêmes composantes seront stabilisées pour une disposition de ces charges dans un plan pour l'ion Yb^{III} ($^2\text{F}_{7/2}$) [20].

Les travaux présentés dans les paragraphes qui précèdent montrent que la molécule de TTF joue le rôle d'antenne pour la sensibilisation de la luminescence des terres rares à différentes longueurs d'onde. Nous allons montrer maintenant que cette molécule peut aussi être utilisée dans la synthèse de molécules aimants au travers de l'étude d'une famille de complexes. Nous en profiterons pour exposer certaines méthodes permettant d'améliorer les performances magnétiques de ces aimants. Nous terminerons par un système binucléaire, plus complexe, qui bien que possédant un état fondamental non magnétique se comporte néanmoins comme une molécule aimant.

Le premier exemple s'appuie sur deux ligands dérivés du TTF qui diffèrent par une alkylation d'une fonction N-H. Les deux complexes de formulation $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$ et $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ (avec L^3 : 2-{4,5-[4,5-bis(propylthio)-tétrathiafulvalényl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine et L^4 : 2-{1-méthylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tétra-thiafulvalényl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine) sont représentés sur la figure 6 [21]. L'étude des

structures cristallographiques met en évidence une différence fondamentale entre les deux complexes. En effet, dans la structure de $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$, il n'existe pas de liaison hydrogène intermoléculaire alors qu'il en existe une impliquant l'atome d'azote N3 dans la structure de $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$. En conséquence, le polyèdre de coordination constitué de six atomes d'oxygène des ligands hfac^- et de deux atomes d'azote des groupements pyridil et imidazole est très distordu dans $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$ par rapport à celui observé dans $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$. Ceci a une conséquence dramatique sur le comportement magnétique des deux molécules en phase solide. En effet, $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ se comporte comme une molécule aimant

contrairement à $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^3]$. La rupture de la liaison hydrogène provoquée par la dissolution du solide dans un solvant non dissociant permet de retrouver un comportement identique pour les deux complexes. Ce comportement a ensuite été rationalisé par une analyse fine basée sur des calculs *ab initio* de type SA-CASSCF/RASSI-SO (voir encadré 2) [22].

La substitution du groupement hfac^- par un groupement tta^- (figure de l'encadré 3) permet d'améliorer significativement les caractéristiques de la molécule aimant $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ [23]. En effet, le groupement thiophène moins électro-attracteur que le groupement CF_3 augmente la charge négative sur les atomes d'oxygène coordonnés à l'ion Dy^{III} , augmentant ainsi le

Encadré 2

Calculs *ab initio* des propriétés magnétiques et spectroscopiques

Pour modéliser les propriétés magnétiques d'un complexe de lanthanide, principalement gouvernées par les électrons de la couche 4f de l'ion Ln^{III} , une bonne description des états électroniques, en termes d'énergie et de fonction d'onde, est primordiale, tout du moins dans la limite des états accessibles aux températures où le complexe est caractérisé (*i.e.* le bas du spectre énergétique). Pour ce faire, l'approche choisie doit prendre en compte efficacement les différentes configurations possibles pour la couche 4f ainsi que les effets liés à la répulsion électronique, au couplage spin-orbite et au champ cristallin. L'ensemble de ces contraintes explique que l'approche calculatoire la plus communément utilisée à ce jour soit du type CASSCF/CASPT2/RASSI-SO [32] (en particulier implémentée dans le code MOLCAS) [33].

À titre d'exemple, pour les complexes de lanthanide mononucléaires, l'espace actif utilisé dans l'approche CASSCF (« complete active space self-consistent field ») est composé des orbitales et électrons 4f de l'ion Ln^{III} en présence (par exemple dans le cas de l'ion Dy^{III} : 9 électrons dans 7 orbitales 4f). Dans la pratique, ce sont plusieurs calculs CASSCF qui sont réalisés, à savoir un calcul par ensemble d'états de même multiplicité de spin. Par exemple, toujours dans le cas de l'ion Dy^{III} , trois calculs sont réalisés : un pour les états sextet, un pour les états quadruplet et un pour les états doublet.

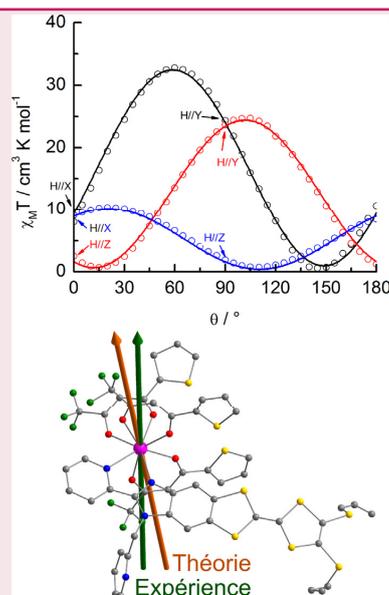
Cependant, un tel espace actif restreint aux orbitales et électrons 4f ne permet pas d'inclure, à ce premier niveau de calcul (*i.e.* CASSCF), les effets de la corrélation électronique dynamique qui peuvent s'avérer primordiaux pour une bonne description de la spectroscopie des systèmes étudiés. Il peut donc s'avérer nécessaire d'ajouter ces effets de corrélation dynamique par une approche perturbative de type CASPT2 (l'approche CASPT2 est une adaptation de l'approche Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) à une fonction d'onde de référence multidéterminante de type CASSCF).

Dans une dernière étape, il est nécessaire de tenir compte explicitement du couplage spin-orbite. Dans le code MOLCAS susmentionné, le traitement relativiste fait intervenir un hamiltonien quasi relativiste de type Douglas-Kroll-Hess (DKH) n'incluant pas l'interaction de couplage spin-orbite. Il est cependant possible de traiter cette interaction *a posteriori*, via un traitement perturbatif en considérant le couplage spin-orbite comme l'interaction d'états électroniques spin-free, entre eux. Ces états spin-free étant obtenus par un calcul de type CASSCF, cette approche est connue sous l'acronyme RASSI-SO.

Encadré 3

Détermination des pôles magnétiques d'une molécule aimant

L'orientation des pôles magnétiques est une donnée fondamentale d'un aimant sans quoi il est impossible de l'utiliser avec justesse. On ne peut déterminer cette orientation sur une seule molécule aimant. Il est néanmoins possible d'utiliser des subterfuges pour remonter jusqu'à cette orientation : la magnéto-métrie résolue en angle. Certains critères doivent être respectés pour que cette technique puisse être employée : l'édifice macroscopique que l'on va mesurer doit être constitué de l'empilement de molécules identiques et les molécules doivent toutes être orientées dans la même direction. C'est le cas de molécules cristallisant dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec un site métallique et un seul. On mesure alors les variations de l'aimantation en faisant tourner le monocristal autour de trois axes perpendiculaires. Dans chaque plan, la susceptibilité magnétique molaire varie en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique appliqué et l'axe α du référentiel du laboratoire selon la formule $\chi_M = \chi_{\alpha\alpha} \cos^2\theta + \chi_{\beta\beta} \sin^2\theta + 2\chi_{\alpha\beta} \sin\theta \cos\theta$. Les mesures réalisées dans les trois plans perpendiculaires permettent d'extraire l'expression du tenseur de la susceptibilité magnétique dans le référentiel du laboratoire (voir figure). En diagonalisant cette matrice, on obtient l'orientation des axes magnétiques principaux de la molécule. Dans le cadre d'une molécule aimant, le moment magnétique est orienté suivant une direction (voir figure), qui correspond à l'orientation des pôles magnétiques. Elle peut alors être comparée à l'orientation calculée. On voit ici que l'accord entre théorie et expérience est satisfaisant : moins de 10° d'écart. Cette technique s'applique également aux complexes paramagnétiques. Elle permet en outre de déterminer le type d'anisotropie magnétique (axiale ou planaire).



Variations angulaires de la susceptibilité magnétique molaire mesurées sur un monocristal. Orientation des pôles magnétiques mesurée et calculée pour la molécule aimant $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ avec tta^- : 2-thienyl-trifluoroacétate.

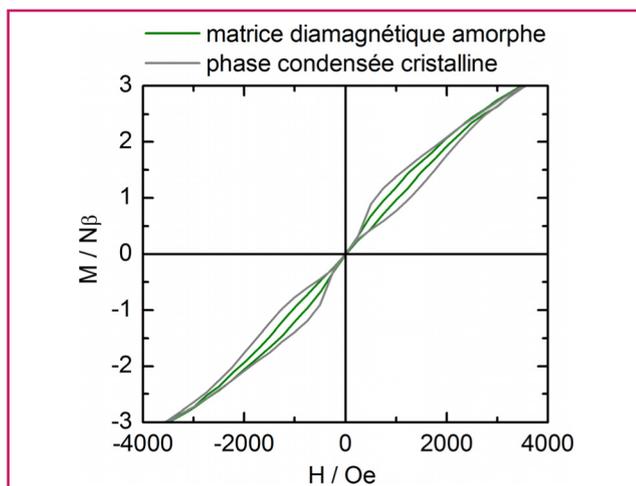


Figure 7 - Cycles d'hystérésis magnétiques mesurés à 2 K sur deux échantillons (cristallin et amorphe) contenant la molécule $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$.

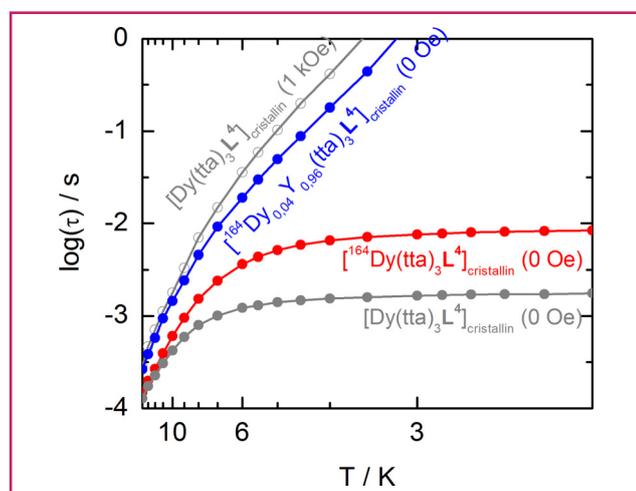


Figure 8 - Variations thermiques du temps de relaxation magnétique (τ) du même objet chimique $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ dans différents environnements : dilué dans une matrice diamagnétique cristalline ou en phase cristalline pure. L'effet de la substitution isotopique sur le site métallique est également mis en évidence.

champ électrostatique autour de la terre rare. L'éclatement des niveaux d'énergie du multiplet fondamental n'en est que plus important et la barrière énergétique qui sépare les deux orientations possibles du moment magnétique n'en est que plus haute (figure 5). Les calculs *ab initio* permettent également de déterminer, à partir de la structure cristalline de la molécule, l'orientation des pôles magnétiques qui peut être alors confrontée aux mesures réalisées sur un monocristal tournant (encadré 3). L'accord entre théorie et expérience est excellent avec moins de 8° d'écart. Qui plus est, cette molécule est stable en solution et il est alors possible de mesurer l'ouverture du cycle d'hystérésis magnétique aux basses températures aussi bien en solution gelée qu'à l'état cristallin [21]. Néanmoins, les cycles se ferment aux champs magnétiques nuls (figure 7) car la relaxation au travers de la barrière, indépendante de la température, domine le processus thermiquement activé (figure 5).

Cela est particulièrement visible sur les courbes de variation thermique du temps de relaxation magnétique qui sature aux basses températures en champ nul, alors qu'il croît continuellement lorsqu'un champ magnétique modéré (~ 1 kOe) est appliqué (figure 8).

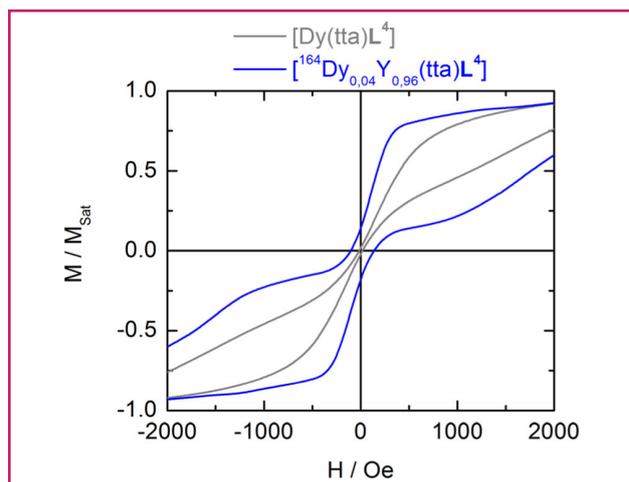


Figure 9 - Cycles d'hystérésis magnétiques de $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ et $[\text{Dy}_{0,04}\text{Y}_{0,96}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ mesurés à 0,5 K.

Afin d'améliorer les performances en champ nul de cet aimant moléculaire, nous avons adopté deux stratégies complémentaires qui visent 1) à minimiser le champ magnétique interne créé par les molécules voisines, et 2) à minimiser la perturbation due à l'action des spins des noyaux sur le moment magnétique électronique (couplage hyperfin). Nous avons ainsi préparé des échantillons contenant la molécule $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ (4 % molaire) dispersée dans une matrice diamagnétique $[\text{Y}(\text{tta})_3\text{L}^4]$ isomorphe, ainsi que des échantillons pour lesquels l'élément naturel Dy est substitué par un de ses isotopes, le ^{164}Dy de spin nucléaire nul ($I = 0$). En combinant ces deux stratégies, nous avons réussi à ouvrir le cycle d'hystérésis à champ nul aux températures très basses (0,5 K) (figure 9) [24].

Abordons maintenant les différences qui existent entre les propriétés magnétiques des complexes polynucléaires et mononucléaires d'ions lanthanide. L'édifice polynucléaire le plus simple est binucléaire. Deux exemples sont représentés sur la figure 10. $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ est remarquable à plus d'un titre. D'un point de vue chimique, l'ion Dy^{III} est coordonné à deux ligands différents, fait unique dans la chimie de coordination des TTF. D'un point de vue physique, cette molécule est redox-active avec deux vagues de première oxydation réversibles distinctes pour chacun des ligands L^5 ($E^\circ_1 = 0,42 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = 0,89 \text{ V}$) et L^6 ($E^\circ_1 = 0,57 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = 0,89 \text{ V}$), ce qui permet d'envisager l'obtention de complexes à valence mixte. De plus, dans $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ [25], les interactions entre les deux moments magnétiques sont ferromagnétiques alors qu'elles sont antiferromagnétiques dans $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ [26]. En dépit de cette différence, ces deux molécules se comportent comme des aimants à basse température (figure 11). Si le comportement de $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ n'est guère surprenant eu égard à la nature de son état fondamental (alignement parallèle de deux moments magnétiques), celui de $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ l'est beaucoup plus car son état fondamental est non magnétique (alignement antiparallèle de deux moments magnétiques). $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ peut en quelque sorte être vu comme un aimant non magnétique. Cela se traduit sur les cycles d'hystérésis par une structure en « double papillon » (figure 12). On retrouve un étranglement en champ nul mais beaucoup moins marqué que dans les complexes mononucléaires (aimantation rémanente non nulle) accompagné cette fois d'étranglements à $\pm 1,7 \text{ kOe}$. Dans une vision certes simplifiée mais cohérente, chaque moment magnétique peut être regardé

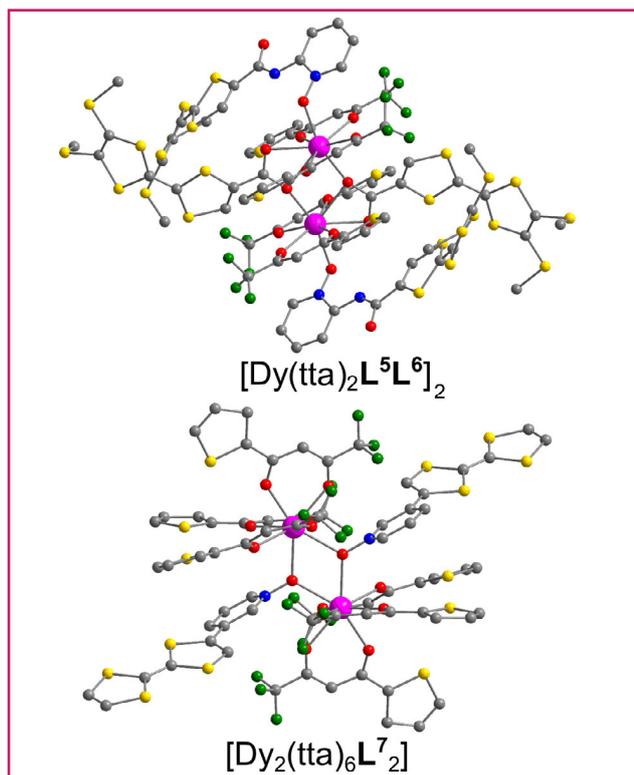


Figure 10 - Structures des complexes $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ et $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ avec L^5 : 4,5-bis(thiométhyl)-4'-carboxyictétrathiafulvalène, L^6 : 4,5-bis(thiométhyl)-4'-ortho-pyridyl-N-oxide-carbamoyl-tétrathiafulvalène) et L^7 : tétrathiofulvalène-3-pyridine-N-oxyle.

comme un spin effectif d'Ising possédant deux orientations ($|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$). Le couplage entre ces deux spins effectifs donne lieu à quatre niveaux d'énergie $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ dégénérés deux à deux. L'évolution sous champ magnétique de ces niveaux est représentée au bas de la figure 12. En champ nul, le processus de relaxation entre les deux états magnétiques $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ nécessite le retournement simultané des deux moments magnétiques, alors qu'au champ dit de croisement, le changement de niveau ne nécessite plus que le retournement d'un seul moment, rendant ainsi le processus plus rapide. De ce fait, l'aimant est moins persistant au croisement de niveau avec une rémanence plus faible. La position en champ du « goulot » est directement liée à l'intensité de l'interaction. On peut ainsi déterminer l'interaction magné-

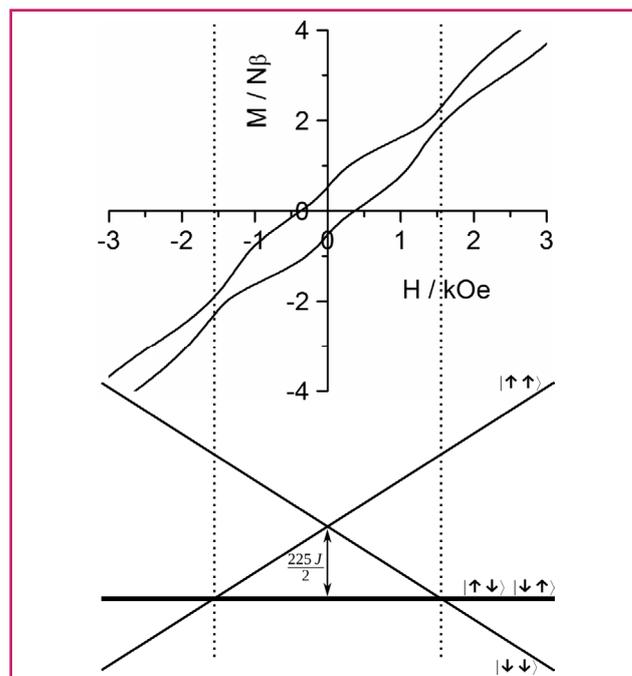


Figure 12 - Cycle d'hystérésis du composé $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ mesuré à 1,5 K à 67 Oe s^{-1} (haut), et diagramme énergétique en champ illustrant les croisements entre niveaux d'énergie (bas).

tique à partir du cycle d'hystérésis. La réalisation de complexes polynucléaires apparaît donc comme une solution, tout comme la substitution isotopique, pour minimiser la relaxation en champ nul et maximiser les performances des molécules aimants.

Corrélation entre propriétés magnétiques et luminescentes dans des molécules d'ions lanthanide à ligands dérivés du tétrathiofulvalène

Au travers des quelques exemples précédents, il a été démontré que les ligands à base de cœur TTF étaient aptes à la construction de complexes d'ions lanthanide présentant individuellement des propriétés de luminescence et de molécule aimant. L'étape suivante consiste à étudier si une synergie existe entre ces deux propriétés car si les complexes moléculaires d'ions lanthanide ont été grandement exploités pour les caractéristiques précédemment citées prises indépendamment, peu de molécules aimants affichent à la fois des propriétés magnétiques et de luminescence.

Comment corréler le magnétisme statique et la luminescence proche infrarouge de l'ion Yb^{III} ? Le complexe cible $[\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ est obtenu par coordination du précurseur $\text{Yb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au ligand L^4 (figure 13) [27]. La variation thermique de la susceptibilité molaire est reproduite en évaluant l'éclatement du champ cristallin considérant l'ion Yb^{III} dans une sphère de coordination de symétrie D_{4d} [28]. Les meilleurs ajustements sont obtenus pour un éclatement du champ cristallin pour lequel les niveaux $M_J = \pm 5/2$ sont fondamentaux. Les premier, deuxième et troisième états excités sont décrits par les états $M_J = \pm 3/2$,

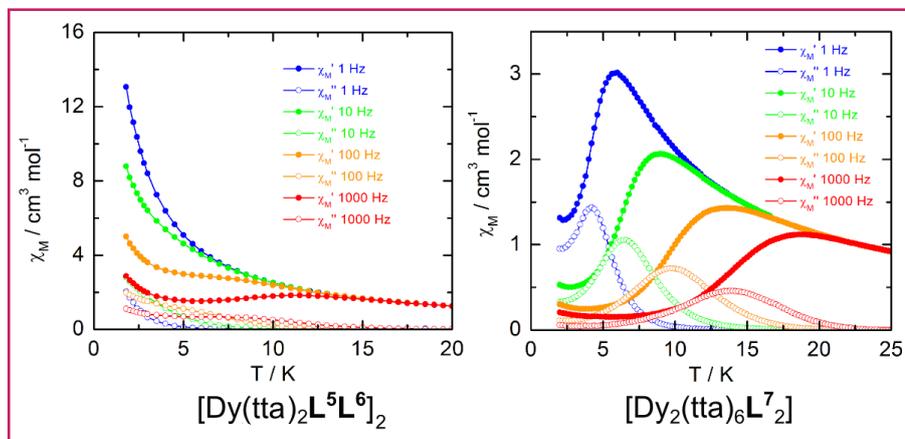


Figure 11 - Variation thermique des deux composantes de la susceptibilité alternative (en phase : $\chi_{M'}$ et en opposition de phase : $\chi_{M''}$) à plusieurs fréquences du champ magnétique oscillant mesurées sur $[\text{Dy}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ et $[\text{Dy}_2(\text{tta})_6\text{L}^7]_2$ avec un champ statique extérieur nul.

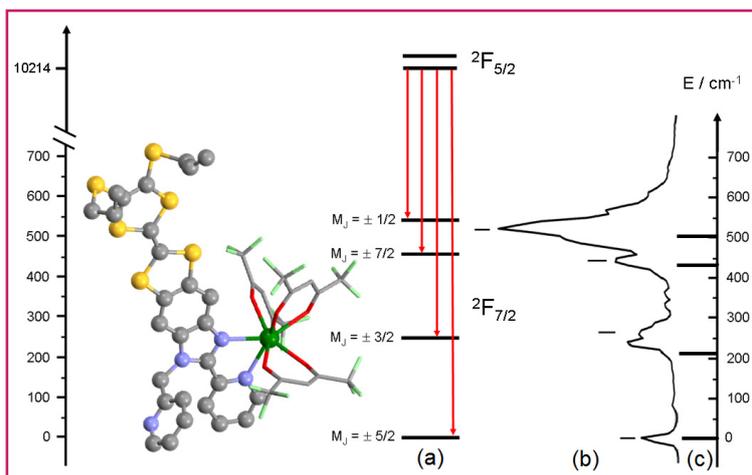


Figure 13 - Éclatements énergétiques du multiplet fondamental de l'ion Yb^{III} dans le complexe $[\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}^4]$ (à gauche) calculés à partir de la susceptibilité magnétique (a), de la luminescence (b) et des calculs MS-CASPT2 (c).

$\pm 7/2$ et $\pm 1/2$. L'irradiation à $21\,740\text{ cm}^{-1}$ des transferts de charge intra-ligand $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ provoque l'émission centrée sur l'ion Yb^{III} et attribuée aux transitions ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (figure 13). La luminescence de l'ion Yb^{III} est sensibilisée via le chromophore TTF (L^4), toujours par un effet antenne. La durée de vie de l'état luminescent est mesurée à $14,6\ \mu\text{s}$. Les séparations énergétiques entre les composantes des spectres d'émission sont en accord avec les levées de dégénérescence calculées à partir de la simulation des courbes de susceptibilité magnétique. Cette corrélation expérimentale est confortée par les résultats de calculs MS-CASPT2/RASSI-SO (encadré 2) effectués à partir de la structure cristallographique. Contrairement aux calculs précédemment effectués sur les complexes de Dy^{III} , il est primordial pour ce composé d'inclure les effets de corrélation dynamique au travers du traitement perturbatif MS-CASPT2 pour rationaliser l'éclatement énergétique du champ cristallin dans ce composé. À ce niveau de calcul, le facteur de Landé $g_z = 5,71$ est compatible avec l'état fondamental $M_J = \pm 5/2$ tandis que l'éclatement énergétique calculé ($0, 210, 436$ et 503 cm^{-1}) est parfaitement en accord avec ceux déterminés à partir des données magnétiques (0 cm^{-1} , $M_J = \pm 3/2$ (251 cm^{-1}), $M_J = \pm 7/2$ (459 cm^{-1}) et $M_J = \pm 1/2$ (544 cm^{-1})) et de la luminescence ($0, 284, 448$ et 533 cm^{-1}) [27].

Pour sa part, le complexe dinucléaire de formule $[\text{Yb}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ présente un comportement de molécule aimant, ce qui reste peu commun pour l'ion Yb^{III} [29]. Il présente également une luminescence infrarouge centrée sur l'ion Yb^{III} . Il s'agit donc d'une molécule aimant luminescente redox. L'éclatement du champ cristallin autour des deux ions Yb^{III} peut être évalué en utilisant la même méthode que précédemment, mais en considérant cette fois un environnement de symétrie D_{2d} et des interactions (d'échange et dipolaire) via les ponts carboxylates. Dans un souci d'éviter une « surparamétrisation », J est fixé égal à zéro même si de faibles interactions ferromagnétiques ($+ 0,05\text{ cm}^{-1}$) ont pu être évaluées dans un premier temps. Le meilleur ajustement est obtenu pour le niveau fondamental majoritairement décrit par les états $M_J = \pm 7/2$ pour le multiplet fondamental ${}^2\text{F}_{7/2}$. Les premier, deuxième et troisième états excités sont décrits par les états $M_J = \pm 1/2$ ($+ 2,57\text{ cm}^{-1}$), $\pm 3/2$ ($+ 246\text{ cm}^{-1}$) et $\pm 5/2$ ($+ 397\text{ cm}^{-1}$). La stabilisation du M_J de plus grande valeur s'explique par la déformation planaire du polyèdre de coordination qui est favorable à l'obtention d'un système Ising

lors de l'utilisation d'ion prolata [29]. La stabilisation des états $M_J = \pm 7/2$ et leur caractère Ising entraînent un comportement de molécule aimant pour ce composé. L'étude des données de susceptibilité alternative montre que le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius avec une barrière d'anisotropie de $14,7(5)\text{ cm}^{-1}$ entre les états $M_J = \pm 7/2$ et $\pm 1/2$. L'irradiation à $20\,000\text{ cm}^{-1}$ des bandes d'absorption inter-ligands ($\text{tta}^- \rightarrow \text{L}^5$) $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} - 3 \rightarrow \text{LUMO}$ et $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO} + 2$ induit la luminescence de l'ion Yb^{III} . Le signal émissif est décomposé en quatre contributions centrées à 0 cm^{-1} , $+ 16\text{ cm}^{-1}$, $+ 277\text{ cm}^{-1}$ et $+ 510\text{ cm}^{-1}$. L'écart énergétique entre les deux premières contributions émissives ($+ 16\text{ cm}^{-1}$) est parfaitement en accord avec la barrière d'anisotropie ($+ 14,7\text{ cm}^{-1}$) déterminée à partir des mesures ac et ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur que l'écart énergétique calculé par l'ajustement de la susceptibilité magnétique (dc) (figure 14).

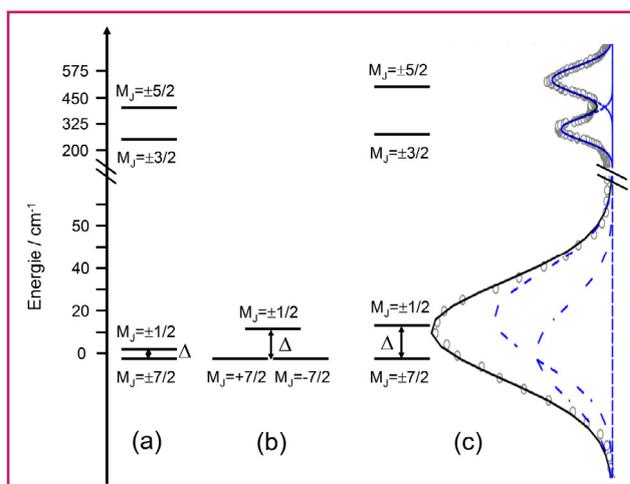


Figure 14 - Barrière d'anisotropie déterminée pour $[\text{Yb}(\text{tta})_2\text{L}^5\text{L}^6]_2$ à partir de l'ajustement dc (a), ac (b) et du spectre de luminescence (c).

Conclusion

Les ions lanthanide ont des applications dans de nombreux domaines tels que les aimants permanents, les technologies high-tech ou encore le domaine biomédical. Pour leur part et jusqu'à récemment, les ligands de la famille des tétrathiofulvalènes ont été fortement développés pour leurs propriétés de conduction électronique ou pour être associés à des ions de la première série de transition. Nous avons démontré qu'ils pouvaient également être associés à des ions lanthanide dans des complexes de coordination et être utilisés comme agent structurant et comme chromophore organique pour l'observation de propriétés magnétiques remarquables et pour la sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide. La compréhension des propriétés physico-chimiques de ces nouvelles molécules est approfondie à l'aide de corrélations magnéto-structurales et de calculs de chimie quantique. L'association des ions lanthanide et des ligands dérivés du fragment TTF est récente mais a déjà donné des résultats significatifs dans le domaine du magnétisme moléculaire. Ces systèmes sont le point de départ vers l'élaboration de molécules à propriétés multiples alliant également des propriétés de (photo)conductivité électronique ou de commutation grâce à l'utilisation de ligands électrodonneurs dérivés du fragment TTF. Ces systèmes présentent également des prédispositions à la mise en forme de dispositifs avec l'utilisation de ligands ancillaires fluorés aptes

à la formation de couches minces par sublimation ou à la déposition sur surface d'or.

Les auteurs remercient les différentes personnes qui ont été impliquées dans le travail présenté dans ces lignes et tout spécialement Kevin Bernot, Goulven Cosquer, Min Feng, Stéphane Golhen, Thierry Guizouarn, Julie Jung, Bertrand Lefeuvre, Yann Le Gal, Olivier Maury et Lahcène Ouahab. Un remerciement tout particulier est adressé aux soutiens financiers sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour : l'Université de Rennes 1, le CNRS, la Région Bretagne, Rennes Métropole, FEDER, les centres de calcul intensif GENCI IDRIS-CINES et l'Agence Nationale de la Recherche (N° ANR-13-BS07-0022-01).

Notes et références

- [1] Le prométhium (abondance : $4,5 \times 10^{-10}$ ppm) ne présente pas d'isotope stable. Il n'en existerait que quelques centaines de grammes à la surface du globe.
- [2] Abondances des terres rares : 66 ppm (cérium), 18 ppm (lanthane), 9,1 ppm (praséodyme), 24 ppm (néodyme), $4,5 \times 10^{-10}$ ppm (prométhium), 7 ppm (samarium), 0,5 ppm (europium), 6,1 ppm (gadolinium), 1,2 ppm (terbium), 4,5 ppm (dysprosium), 1,4 ppm (holmium), 3,5 ppm (erbium), 0,5 ppm (thulium), 3,1 ppm (ytterbium) et 0,8 ppm (lutétium).
- [3] Poisson R., La guerre des terres rares, *L'Act. Chim.*, **2012**, 369, p. 47.
- [4] Kaltsoyannis N., Scott P., *The f elements*, Oxford Chemistry Primers, **1999**.
- [5] Weissman S.I., Intramolecular energy transfer, the fluorescence of complexes of europium, *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, p. 214.
- [6] Crosby G.A., Kasha M., Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates, *Spectrochim. Acta*, **1958**, *10*, p. 377.
- [7] Kleinerman M., Energy migration in lanthanide chelates, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, p. 2370.
- [8] a) Sénéchal K., Toupet L., Ledoux I., Zyss J., Le Bozec H., Maury O., First lanthanide dipolar complexes for second-order nonlinear optics, *Chem. Com.*, **2004**, p. 2180; b) Piszczek G., Maliwal B.P., Gryczynski I., Dattelbaum J., Lakowicz J.R., Multiphoton ligand-enhanced excitation of lanthanides, *J. Fluoresc.*, **2001**, *11*, p. 101; c) Andraud C., Maury O., Lanthanide complexes for nonlinear optics: from fundamental aspects to applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, p. 4357.
- [9] Pointillart F., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., 4fgadolinium(III) complex involving tetrathiafulvalene-amido-2-pyrimidine-1-oxide as a ligand, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 4631.
- [10] a) Casida M.E., Time-dependent density-functional response theory for molecules (World Scientific, Singapore, 1995), *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1, p. 155-192; b) Ullrich C., *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, Oxford Graduate Texts, Oxford University Press, **2012**.
- [11] Pointillart F., Cauchy T., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Tetrathiafulvalene-amido-2-pyridine-N-oxide as efficient charge-transfer antenna ligand for the sensitization of Yb^{III} luminescence in a series of lanthanide paramagnetic coordination complexes, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 11926.
- [12] a) Pointillart F., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., 4-(2-tetrathiafulvalenyl-ethenyl)pyridine (TTF-CH=CH-Py) radical cation salts containing poly(β -diketonate) rare earth complexes: synthesis, crystal structure, photoluminescent and magnetic properties, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 7421; b) Pointillart F., Bourdolle A., Cauchy T., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., In solution sensitization of Er(III) luminescence by the 4-tetrathiafulvalene-2,6-pyridinedicarboxylic acid dimethyl antenna ligand, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, p. 978.
- [13] Feng M., Pointillart F., Le Guennic B., Lefeuvre B., Golhen S., Cador O., Maury O., Ouahab L., Unprecedented sensitization of visible and near-infrared lanthanide luminescence by using a tetrathiafulvalene-based chromophore, *Chem. Asian J.*, **2014**, *9*, p. 2814.
- [14] Pintacuda G., John M., Su X.-C., Otting G., NMR structure determination of protein-ligand complexes by lanthanide labeling, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, p. 206.
- [15] a) Caravan P., Ellison J.J., McMurry T.J., Lauffer R.B., Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 2293; b) Caravan P., Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, p. 512.
- [16] Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A., Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets, *Nature*, **1993**, *365*, p. 141.
- [17] Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 268.
- [18] Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y., Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecule level, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 8694.
- [19] Woodruff D.N., Wimpenny R.E.P., Layfield R.A., Lanthanide single-molecule magnets, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 5110.
- [20] Rinehart J.D., Long J.R., Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, p. 2078.
- [21] Cosquer G., Pointillart F., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Slow magnetic relaxation in condensed versus dispersed dysprosium(III) mononuclear complexes, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 7895.
- [22] Jung J., Cador O., Bernot K., Pointillart F., Luzon J., Le Guennic B., Influence of the supramolecular architecture on the magnetic properties of a Dy^{III} single-molecule magnet: an ab initio investigation, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2014**, *5*, p. 2267.
- [23] da Cunha T.T., Jung J., Boulon M.-E., Campo G., Pointillart F., Pereira C.L.M., Le Guennic B., Cador O., Bernot K., Pineider F., Golhen S., Ouahab L., Magnetic poles determinations and robustness of memory effect upon solubilisation in a Dy^{III}-based single ion magnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 16332.
- [24] Pointillart F., Bernot K., Golhen S., Le Guennic B., Guizouarn T., Ouahab L., Cador O., Magnetic memory in an isotopically-enriched isolated single-molecule, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 1504.
- [25] Pointillart F., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Slow magnetic relaxation in a redox-active tetrathiafulvalene-based ferromagnetic dysprosium complex, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, p. 4558.
- [26] Pointillart F., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L., Single-molecule magnet behaviour in a tetrathiafulvalene-based electroactive anti-ferromagnetically coupled dinuclear dysprosium(III) complex, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, p. 10397.
- [27] Cosquer G., Pointillart F., Le Guennic B., Golhen S., Cador O., Guyot Y., Brenier A., Maury O., Ouahab L., Alkylation effects in lanthanide complexes involving tetrathiafulvalene chromophores: experimental and theoretical correlation between magnetism and near-infrared emission, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, p. 69.
- [28] a) Orbach R., Spin-lattice relaxation in rare-Earth salts, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A*, **1961**, *264*, p. 458; b) Rudowicz C., Transformation relations for the conventional O_kq and normalised $O'kq$ Stevens operator equivalents with $k = 1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1985**, *18*, p. 1415.
- [29] Pointillart F., Le Guennic B., Golhen S., Cador O., Maury O., Ouahab L., A redox-active luminescent ytterbium based single molecule magnet, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, p. 615.
- [30] Wudl F., Wobschall D., Hufnagel E.J., Electrical conductivity by the bis(1,3-dithiole)-bis(1,3-dithiolium) system, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, p. 670.
- [31] Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlestein J.H., Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 948.
- [32] a) Luzon J., Sessoli R., Lanthanides in molecular magnetism: so fascinating, so challenging, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, p. 13556; b) Chibotaru L., Ungur L., Soncini A., The origin of nonmagnetic Kramers doublets in the ground state of dysprosium triangles: evidence for a toroidal magnetic moment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 4126.
- [33] Aquilante F. et al., MOLCAS 7: the next generation, *J. Comput. Chem.*, **2010**, *31*, p. 224.



O. Cador



B. Le Guennic



F. Pointillart

Olivier Cador est maître de conférences, Boris Le Guennic et Fabrice Pointillart sont chargés de recherche au CNRS, Institut des Sciences chimiques de Rennes*.

Boris Le Guennic a reçu le prix Jeune chercheur de la division Chimie Physique SCF/SFP en 2014.

Fabrice Pointillart a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014.

* Institut des Sciences chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1, 263 avenue du Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex. Courriels : olivier.cador@univ-rennes1.fr ; boris.leguennic@univ-rennes1.fr ; fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr