

Synthèse de complexes hétéro-poly-métalliques multifonctionnels : Sondes optiques pour la caractérisation magnétique

Constance Lecourt, Valérie Marvaud, équipe EPOM, IPCM

constance.lecourt@sorbonne-universite.fr / valerie.marvaud@sorbonne-universite.fr

Contexte scientifique :

L'élaboration de nanodispositifs de tailles de plus en plus réduites pour des applications technologiques en optique, en électronique ou en spintronique constitue aujourd'hui un défi majeur. Le développement de matériaux moléculaires multifonctionnels permettant de combiner différentes propriétés physiques dans une seule phase peut apporter une réponse à cet enjeu de miniaturisation à l'extrême. Cependant, les caractérisations magnétiques dans ces nanodispositifs deviennent de plus en plus complexes à mesure que la taille diminue, et l'accès à une méthode efficace, non invasive, sensible et facile à mettre en œuvre pour sonder et caractériser l'état magnétique du dispositif moléculaire devient crucial. L'association des propriétés optiques et magnétiques répondent parfaitement à ces exigences. Néanmoins, l'induction d'une synergie magnéto-optique reste un véritable défi et seuls quelques exemples de matériaux moléculaires magnéto-optiques multifonctionnels ont été rapportés dans la littérature.¹

Dans le cadre du projet, un premier degré de multifonctionnalité sera atteint en préparant des composés luminescents et magnétiques, puis un effet synergique sera induit par l'ajout d'une seconde propriété optique (photo-commutation ou chiralité). Le sujet se divise en deux axes : luminescence et photo-commutation (1) et luminescence et chiralité (2) dans des composés moléculaires magnétiques. L'objectif général est donc d'exploiter la fonction optique comme une sonde de lecture spectroscopique de l'état magnétique du système. De tels composés pourraient être exploités dans des matériaux pour le stockage de l'information optique ou dans des capteurs de pointe.

Objectifs et méthodologie :

Chaque propriété sera apportée par un cation métallique ou un ligand prédéfini. Le projet suivra une approche de synthèse dite « bottom-up », qui consiste à élaborer des précurseurs fonctionnels (des complexes de coordination), puis à les assembler *via* des ligands ou complexes connecteurs pour former des entités hétéro-poly-métalliques, selon une méthode de synthèse rationnelle qui permet de contrôler la directionnalité de la liaison métal-ligand dans les composés moléculaires. Les propriétés physiques seront exploitées et des relations structure-propriétés seront établies, dans les briques moléculaires et dans les assemblages.

Dans ce projet, nous exploiterons la dualité magnéto-optique intrinsèque des lanthanides trivalents ($\text{Ln} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}$), afin d'obtenir des complexes émissifs ou présentant de l'anisotropie magnétique. Ils seront associés à des ligands bases de Schiff (Fig.1), molécules organiques à effet d'antenne ou encore chirales. Afin de contrôler la directionnalité de la liaison métal-ligand dans la structure moléculaire visée, l'utilisation du métallo-ligand Klau (Co) tripodal et capant, permettra de bloquer la sphère de coordination des lanthanides, et d'obtenir des précurseurs bi- ou tri-métalliques fonctionnels.

La photo-commutation sera apportée selon deux approches. D'une part par des ligands photochromiques de type anthracène (mécanisme de photo-dimérisation) ou azobenzène (mécanisme de photo-isomérisation) fonctionnalisés par des groupes coordinants de type O-donneurs (Fig.1), ce qui permettra

d'étudier les effets coopératifs entre la luminescence et les modulations d'absorbance. Et d'autre part, par des complexes polycyanométallates $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo^{IV}$ ou W^{IV}), qui sont des briques photomagnétiques et photochromiques.² Dans ces composés, il est attendu que le connecteur photo-commutable agisse comme un interrupteur des fonctions luminescentes et magnétiques. La luminescence servira de sonde permettant de lire l'état magnétique du système. Le présent sujet vise à développer ces familles de composés (Fig.1) et à étudier les effets de synergie entre les différentes propriétés. L'approche pour synthétiser ces composés hétéro-polymétalliques est modulaire et versatile, ce qui permettra un grand nombre d'associations entre les cations, les ligands et donc la multipropriété. Des premiers résultats préliminaires ont montré que le composé $TbCoMoL^{cycloN4}$, caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristaux, était luminescent et photo-commutable (Fig.1), validant ainsi une preuve de concept de l'approche.

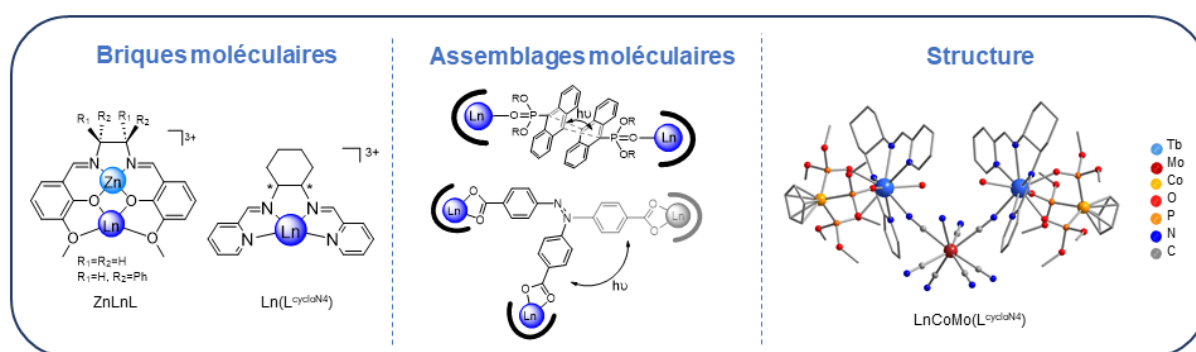


Fig.1 : Schémas des briques moléculaires et des assemblages moléculaires visés *via* des ligands photo-commutables. Structure DRX de l'assemblage $LnCoMoL^{cycloN4}$

De plus, les dérivés bases de Schiff proposés peuvent, pour certains, comporter des fonctions chirales, induisant une cristallisation des composés dans des groupes d'espace non-centrosymétriques, ce qui laisse envisager l'émergence d'une synergie luminescence-chiralité (Circularly Polarized Luminescence, CPL) ou magnéto-chirale (Magneto-Chiral Dichroism, MchD) dans ces systèmes moléculaires.^{3,4} Les propriétés de luminescence ou d'absorbance sous champ magnétique dépendent de l'état magnétique du composé, et pourraient être corrélées.

Moyens mis en place :

Les techniques de caractérisation de routine (IR, UV, DC, RMN, ESI, DRX monocristal) seront réalisées à l'IPCM. Le laboratoire est également équipé d'un spectrofluorimètre couplé à un cryostat à bain d'azote. Les caractérisations photo-physiques plus sophistiquées seront effectuées en collaboration avec l'INSP (Willy Marcillac et Laurent Coolen), pour avoir accès à un cryostat à Hélium pouvant se coupler à un spectrophotomètre (étude de la luminescence avant et après photo-commutation), ou à un microscope optique de fluorescence (étude polarimétrique des systèmes chiraux). Les mécanismes de photo-commutation seront également caractérisés par différentes techniques sous photo-irradiation (RPE, INSP, Jürgen Von Bardeleben ; IR et DRX, Nancy, Sébastien Pillet ; SQUID, plateforme MPBT, SU).

Références :

- (1) Zakrzewski, J. J.; Liberka, M.; Wang, J.; Chorazy, S.; Ohkoshi, S. Optical Phenomena in Molecule-Based Magnetic Materials. *Chem. Rev.* **2024**, *124* (9), 5930–6050. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00840>.
- (2) Bridonneau, N.; Long, J.; Cantin, J.-L.; Von Bardeleben, J.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Aravena, D.; Ruiz, E.; Marvaud, V. First Evidence of Light-Induced Spin Transition in Molybdenum(IV). *Chem. Commun.* **2015**, *51* (39), 8229–8232. <https://doi.org/10.1039/C5CC01714A>.
- (3) Raju, M. S.; Paillot, K.; Breslavetz, I.; Novitchi, G.; Rikken, G. L. J. A.; Train, C.; Atzori, M. Optical Readout of Single-Molecule Magnets Magnetic Memories with Unpolarized Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (33), 23616–23624. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c08684>.
- (4) El Rez, B.; Liu, J.; Béreau, V.; Duhayon, C.; Horino, Y.; Suzuki, T.; Coolen, L.; Sutter, J.-P. Concomitant Emergence of Circularly Polarized Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in Chiral-at-Metal Dy Complex. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7* (22), 4527–4534. <https://doi.org/10.1039/D0QI00919A>.