

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **08 octobre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Margherita COLOMBO**

Titre de la thèse : Corrélation entre structures cristallines et propriétés optiques / magnétiques de complexes de coordination d'ions lanthanide à partir de ligands monothio- $\beta$ -cétone et oxyde de phosphine

### Résumé



La chimie de coordination permet la création de structures moléculaires variées exhibant des propriétés uniques telles que le magnétisme et la luminescence. À la fin des années 1980, des complexes à base d'ions manganèse et d'acide acétique ont conduit à la découverte des molécules-aimants (Single-Molecule Magnet, SMM, en anglais), siège de propriétés magnétiques intrinsèques remarquables permettant de stocker théoriquement de l'information magnétiques sur une seule molécule. Par la suite, l'introduction d'ions lanthanide au sein de ces structures moléculaires, avec un spin élevé et une forte anisotropie magnétique, a permis d'améliorer les propriétés recherchées, augmentant dès lors les barrières d'énergie et les températures de fonctionnement (température de blocage). Parallèlement, certains de ces ions  $\text{Ln}^{3+}$  possèdent des propriétés optiques particulières, telles qu'une luminescence avec des bandes fines et des temps de vie longs, en raison des transitions f-f qui sont interdites par la règle de Laporte. Ainsi, lorsqu'un ion lanthanide est coordonné à un ou plusieurs ligands spécialement conçus, il peut être « sensibilisé » par un transfert d'énergie de l'état excité du ligand (T1) vers le métal, qui peut alors réémettre cette énergie de manière radiative. Dans un premier temps, ce travail de recherche s'oriente vers l'élaboration de SMMs luminescentes originales s'appuyant sur des complexes à base d'ions  $\text{Ln}^{3+}$  et de ligands de types  $\beta$ -dicétones ou ses dérivés soufrés, une approche originale dans le domaine du magnétisme moléculaire. Malgré les difficultés de synthèse rencontrées en raison des contraintes imposées par la théorie HSAB et des réactions inter-ligands, plusieurs complexes ont pu être isolés et caractérisés. Une étude comparative

des structures cristallines, des propriétés magnétiques ainsi que de luminescence entre les complexes oxygénés ( $\beta$ -dicétones) et soufrés (monothio- $\beta$ -dicétones) a été menée. Les résultats montrent que l'état T1 des ligands soufrés est situé à une énergie plus faible, ne permettant de « sensibiliser » efficacement que des ions  $\text{Ln}^{3+}$  émettant dans le proche infrarouge. En revanche, l'état triplet des ligands oxygénés se situe à une énergie qui permet la sensibilisation d'ions  $\text{Ln}^{3+}$  émettant dans le visible. L'étude des propriétés magnétiques de deux complexes de  $\text{Dy}^{3+}$  (ligands soufrés vs oxygénés) associée à des calculs *ab initio* ont révélé que l'anisotropie magnétique est uniaxiale pour le complexe soufré, alors qu'elle ne l'est pas dans le complexe oxygéné. La seconde partie de cette thèse porte sur deux dimères de  $\text{Ln}^{3+}$  obtenus à partir de ligands  $\beta$ -dicétones. Le dimère synthétisé avec un ligand  $\beta$ -dicétones tridenté s'est avéré une SMM à champs nul, avec une barrière d'énergie  $U_{\text{eff}}$  de 63 K. Enfin, la dernière partie explore l'influence de la chiralité axiale de ligands atropoisomères sur les propriétés chiroptiques de complexes d' $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ . L'objectif initial était de comparer l'activité CPL au sein d'une série de ligands de type -P=O, -P=S et -P=Se. En raison des difficultés de synthèse des complexes observées pour les dérivés -P=S et -P=Se, l'étude s'est finalement concentrée sur trois ligands phosphine oxydes avec des groupes plus ou moins encombrés. Les résultats montrent que la meilleure activité CPL est observée pour les complexes dont le ligand présente le plus grand encombrement stérique et donc probablement la plus grande rigidité de la 1ère sphère de coordination de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$ . Cette thèse met en évidence l'impact déterminant de la structure moléculaire sur les propriétés optiques et magnétiques des complexes de  $\text{Ln}^{3+}$ . En combinant synthèse organique, chimie de coordination, cristallographie et calculs *ab initio*, elle souligne l'importance du design des ligands pour optimiser les propriétés ciblées.

**Mots-clés :**

Chimie organique, Chimie de coordination, Ions lanthanide, Magnétisme, Luminescence, Luminescence circulairement polarisée,