

Thèse

2001

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Etudes de complexes podates non covalents auto-assemblés des lanthanides par spectroscopie RMN paramagnétique : géométries et structures magnétiques en solution

Rigault, Stéphane

How to cite

RIGAULT, Stéphane. Etudes de complexes podates non covalents auto-assemblés des lanthanides par spectroscopie RMN paramagnétique : géométries et structures magnétiques en solution. Doctoral Thesis, 2001. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:115

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:115>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:115](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:115)

**Etudes de complexes podates non covalents auto-
assemblés des lanthanides par spectroscopie RMN
paramagnétique : géométries et structures
magnétiques en solution**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, mention chimique

par

Stéphane RIGAULT

de

Saint-Malo (France)

Thèse N° 3270

GENÈVE

Atelier de reproduction de la Section de physique

2001

Remerciements

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du département de chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université de Genève sous la direction du Professeur Claude Piguet que je tiens à remercier vivement pour de multiples raisons, tant humaines que scientifiques. De plus, son soutien, sa disponibilité et ses multiples compétences m'ont permis pendant ces cinq dernières années de retrouver dans la recherche un goût indispensable à la curiosité, ponctuée bien entendu de quelques "bas" mais surtout de beaucoup de "hauts" !.

Je remercie également chaleureusement et sincèrement le Professeur Carlos Geraldès de l'Université de Coimbra (Portugal), le Docteur Ludovic Jullien de l'école normale supérieure de Paris (France) et le Professeur Andreas Hauser de l'Université de Genève d'avoir accepté de juger ce travail.

J'aimerais aussi remercier les Docteurs Elizabeth Rivara-Minten, Gérald Bernardinelli dit "Kiki", Gérard Hopfgartner, Hansjörg Eder, Damien Jeannerat et Olivier Schaad, ainsi que Yvette Martin, André Pinto et Jean-Paul Saulnier pour leur précieuse collaboration scientifique et sans qui, rien ne serait possible.

Bien sur, une pensée pour mes amis de Saint-Malo, de Bretagne ou "expatriés" ou de longue date (!) pour leurs nombreux mails et appels remplis d'embruns : Patrice François, Anne-Pascale LeGuellec, Pascal Salaün, Eric Balnois, Erwan Legall, Anoulay et Alois Valentin, Annick Bédard, Frédéric et Cécile Boisivon, Jérôme Eymier, Gwenaél Roth, Pierre Morandat, Patrick Tabarly, Vibeke Fløysturp Jensen, Julie Basecqz, Jean Rocherullé, la famille Ziverec (Evelyne, Alain, Audrey et Julien), et mon ancien directeur d'école Jean Bailbled qui depuis les remparts d'Intra-Muros en contemplant le Grand-Bé sur le bastion de la Hollande, suit tous mes faits et gestes !!. Mais, je n'oublie pas les "Genevois" ou presque : Jean-François Fuchs, Natacha Mirimanoff, le "Professeur" Abraham Gabriel Sarraf, Monia Zignani et Riccardo, Mary O'Mahony, Benoît Kornmann et Agnès, Gabrielle Zuin-Kornmann, Florence Mottu, Gustavo Mérino, Christian Bochet, Yvette Konan, David Kony et My, Céline Fouillet, Esther Maitrejean et Stéphane Camboulive, Olivier Keller, Carmen Bortolini et Jacky Duret, Marcel Bussy, Christophe Innocent, Serge Stoll, Pierre Chodanowski, Alain Reinhardt, Sandrine Clemente, Christophe Provent, Gilles Stupka et Estelle Gueneau, Shane Telfer, Katharina Isele, Anita Kuebel-Pollak, Katharina Fromm. Une pensée amicale pour les "anciens" de

Sciences II et leur précieuse aide en général : François Bujard, Claude Bernard, Nalini Parthasarathy, Serge Rodak, Marie-Louise Tercier, Michel Martin, Michel Pelletier, Christel Grosse, Jean-Pierre Senn, Bernard Bocquet, Aurélio Sciarini, Pierrette Max, Odile Hirth, Jean-Pierre Rivera, Hélène Lartigue et le Professeur Paul Tissot, et bien sur, Doris Keller qui n'a jamais oublié de me taquiner quotidiennement lorsque mes griffes poussaient au L164 !!!.

Tous mes collègues par ordre d'arrivée pour leur bonne humeur et gentillesse ! : Fabien Renaud, Homayoun Nozary ("magnifique"), Jean-Marc Benech, Jean-Michel Senegas, Martine Cantuel, Thierry le Borgne et Sylvain Koeller, sans oublier Xavier Mélich, Laurent Gaudard et bien sur notre Lausannois de Berkeley : Stéphane Petoud ; Enfin, un petit mot pour mes amis musiciens dont plus particulièrement, Evis Kabili, Sibille Thomann, Yves Charron, Claudio Sfreddo et Catherine Watt, Sandro Capponi, Alex Holmes, Nicolas Stucki, Paul Rochat et membres de la "joyeuse bande" de l'Orchestre Symphonique Universitaire de Genève sous la direction de notre redouté et très exigeant chef d'orchestre Gleb Skvorstov, qui doivent endurer le son de mon hautbois !

Je remercie profondément le Fonds National de la Recherche Scientifique Suisse ainsi que le Département de l'Instruction Publique de Genève d'avoir participé au financement de ce projet.

Finalement, je voudrais remercier mon amie Myriam qui n'a eu de cesse de m'encourager et mes parents qui m'ont soutenu avec patience durant ce périple studieux me conduisant de Rennes via Strasbourg jusqu'à Genève !

Table des matières

I. Introduction	7
A. Théorie	7
1. Le contact $\delta_{ij}^{\text{cont}}$	10
2. Le <i>pseudo</i> -contact δ_{ij}^{pc}	11
3. Le <i>pseudo</i> -contact des métaux Ln(III).....	13
4. LIS (Lanthanide Induced Shift)	15
a) Méthode à un noyau <i>i</i> indépendante de la structure	17
b) Méthode à 2 noyaux <i>i,k</i> indépendante de la structure et du champ cristallin	19
c) Méthode à 3 noyaux <i>i,k,l</i>	20
5. Déviation de l'axialité	21
6. LIR (Lanthanide Induced Relaxation).....	23
B. Applications des méthodes de déplacements chimiques hyperfins aux systèmes axiaux	25
1. Applications de la méthode à un noyau <i>i</i>	25
2. Applications de la méthode à deux noyaux <i>i,k</i>	42
C. Chimie supramoléculaire des lanthanides	46
1. Principes.....	46
2. Avantages structuraux des podates non-covalents $[\text{LnM}(\text{L}^n)_3]^{\text{m}+}$	49
II. Synthèse et caractérisation des composés faciaux $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	55
A. Auto-assemblage en solution des complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	55
1. Analyse en solution	55
2. Analyse solide	63
B. Processus d'oxydation par post-assemblage produisant (HHH)-$[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$...	65
1. Analyse en solution	65
2. Analyse solide	74
C. Synthèse du tripode inerte : <i>fac</i>-$[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ comme récepteur pour Ln(III)	77
III. Structures moléculaires et cristallographiques à l'état solide des complexes (HHH)-$[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	82

A.	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_{5.5}[\text{OH}]_{0.5} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).....	82
B.	$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_6[\text{CH}_3\text{CN}]_2\text{H}_2\text{O}$ (8)	92
IV.	<i>Structure en solution de $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ par RMN paramagnétique</i>	109
A.	Attribution des signaux ^1H -RMN des complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	109
B.	Application de la méthode indépendante du champ cristallin aux complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	116
1.	Isostructuralité de la série Ln = Ce-Dy, Tm et Yb	116
2.	Prédiction des spectres de $[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et de $[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	120
3.	L'effet du "Gadolinium Break" ou de demi-couche dans les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ Ln = Ce-Yb	126
C.	Tests 'orthogonaux' de l'isostructuralité	127
1.	Application du processus de relaxation aux complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	127
2.	Application de la méthode Kemple ^[32] aux complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	135
V.	<i>Extension des méthodes de déplacements hyperfins à d'autres complexes supramoléculaires de symétrie axiale C_3</i>	145
A.	$(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	145
1.	Attribution et analyse des spectres ^1H -RMN	145
2.	Application des méthodes RMN paramagnétiques	146
B.	Application des méthodes RMN paramagnétiques aux complexes homodimétalliques triple-hélice $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-}2\text{H})_3]$	156
C.	Application des méthodes RMN paramagnétiques aux complexes monométalliques triple-hélice $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3+}$	161
VI.	<i>Conclusions</i>	166
VII.	<i>Partie expérimentale</i>	170
VIII.	<i>Références</i>	177
IX.	<i>Résumé</i>	184
X.	<i>Publications et communications</i>	185
XI.	<i>Appendice</i>	187

Rencontre entre Charlie Chaplin et Albert Einstein :

".....Savez-vous pourquoi je vous admire Monsieur Einstein ? parce que nous sommes tout aussi connus l'un et l'autre mais vous, contrairement à moi, personne ne vous comprend....."

I. Introduction

A. Théorie

A la fin des années 60, l'utilisation des lanthanides a connu un engouement nouveau en tant qu'agent de déplacements chimiques pour la résolution et l'interprétation de spectres RMN compliqués à bas champs, notamment dans la chimie des stéroïdes. Hinckley^[1] a été le premier à s'intéresser à la complexation du cholestérol en ajoutant des solutions de trisdipivalomethanato-europium(III). Il avait en effet observé que ces agents LSR (Lanthanide Shift Reagents) modifiaient significativement les déplacements chimiques ¹H-RMN des composés organiques contenant des hétéro-atomes donneurs en raison de la présence d'électrons f non appariés. Cette méthode, appelée Lanthanide Induced Shift (LIS), a été largement utilisée depuis, pour résoudre une variété de problèmes concernant la RMN^[2] : simplification spectrale qualitative, étude de la stéréochimie moléculaire, analyse quantitative de structures dynamiques en solution et plus récemment, développement d'un nouveau mode de visualisation du tissu humain grâce à l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Ces diverses applications sont basées sur trois propriétés fondamentales des cations lanthanides (i) leur caractère acide de Lewis (ii) leurs électrons f non appariés, et (iii) leur tendance à former des complexes en première sphère de coordination lorsqu'ils réagissent avec une base de Lewis^[3]. Quand une base de Lewis est coordonnée à un cation lanthanide, tous les noyaux magnétiquement actifs de la base ressentent la présence des électrons f non appariés, en montrant des déplacements chimiques différents, qualifiés de paramagnétiques, et un élargissement des signaux provenant du processus de relaxation. Les lanthanides (Ln(III)) contenant des électrons 4f, blindés par les électrons des orbitales des sous-couches électroniques 5s et 5p pleines peuvent être assimilés à des centres paramagnétiques ponctuels avec une délocalisation de spin très limitée dans les complexes supramoléculaires^[3]. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre étant faible, l'attraction électrostatique noyau-électron augmente avec le numéro atomique, induisant une diminution du rayon ionique du lanthanide, phénomène appelé contraction des lanthanides. Cette contraction s'élève à 0.20 [Å] environ lorsque l'on passe du lanthane (1.22 Å) au lutétium (1.03 Å) pour des lanthanides nonacoordinés. En solution aqueuse, le nombre d'hydratation des lanthanides varie entre 8 et 9

et ils se comportent en solution comme des acides "durs" qui préfèrent des bases "dures" (oxygénées) aux bases contenant des atomes donateurs plus "mous" ($N_{\text{hétérocycle}}$; P ou S)[4]. L'interaction ligand-lanthanide trivalent est le plus souvent décrite par un modèle quasiment ionique du fait de la faible extension spatiale des orbitales 4f limitant leur participation à des liaisons covalentes (Figure 1).

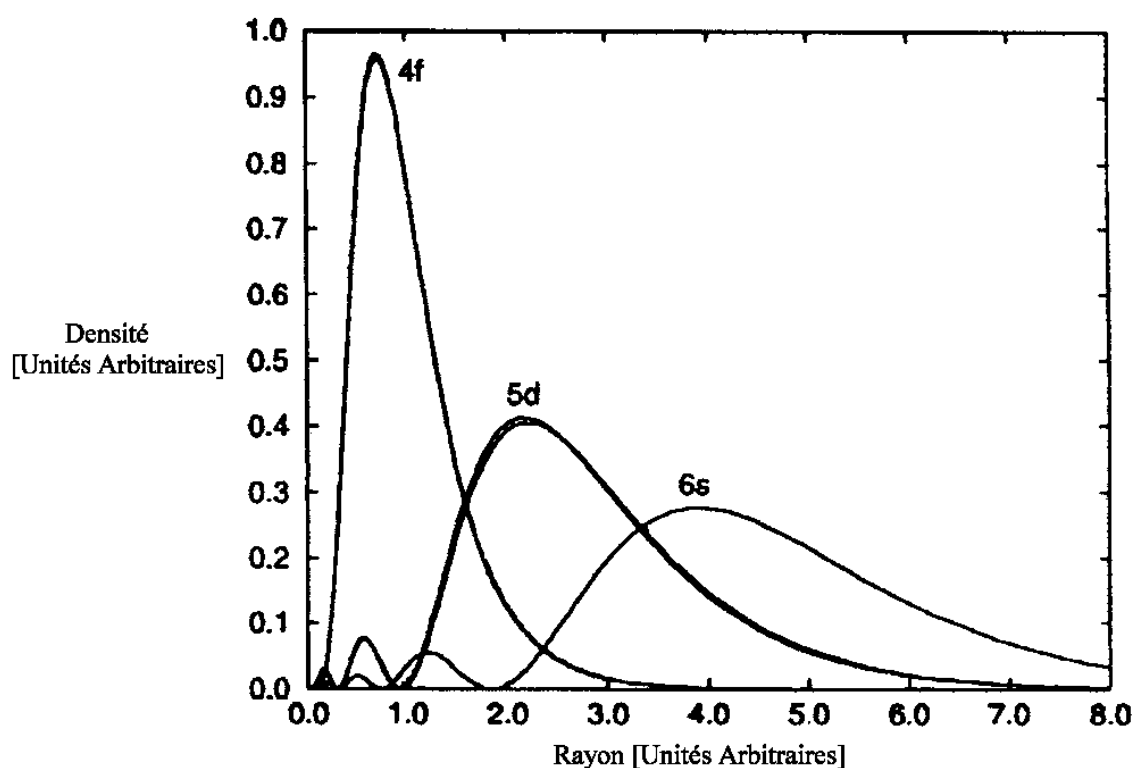


Figure 1 Densités radiales des orbitales de valence 4f, 5d, 6s pour un atome de cérium.

Ainsi, si cette interaction est purement électrostatique, ce qui est une approximation satisfaisante pour les cations lanthanides[5], une distribution anisotrope des électrons f non-appariés induit un effet de *pseudo*-contact, appelé aussi effet dipolaire. Ceci est le cas pour tous les cations lanthanides sauf pour Gd^{3+} qui possède 7 électrons non-appariés dans les orbitales 4f (distribution sphérique), et qui ne produit aucun effet dipolaire ou de *pseudo*-contact[6]. Ce cation lanthanide est généralement utilisé pour tester la présence d'effet de contact lors d'une complexation et trouve sa principale application comme agent de contraste en IRM lorsqu'il est complexé avec des ligands acycliques (DTPA) et macrocycliques (DOTA)[7-10].

Le déplacement chimique RMN paramagnétique des complexes d'ions lanthanides est la somme des contributions de contact (effet à travers les liaisons) et de *pseudo*-contact (effet à travers l'espace) qui peuvent être séparées par des méthodes de moindres carrés linéaires dans une série isostructurale. Cependant un accès direct aux coordonnées axiales du noyau actif en RMN est fortement limité par des paramètres d'accès difficile, tels que le champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et la relation non-linéaire entre les distances et les angles dans le facteur structurel

$$G_i \left(G_i = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_i}{r_i^3} \text{ où } \theta_i \text{ et } r_i \text{ sont les coordonnées internes axiales du noyau} \right).$$

L'origine magnétique du déplacement chimique dans les complexes provient de trois sources différentes : le magnétisme global de l'échantillon δ_j^{bulk} , le diamagnétisme δ_i^{dia} et le paramagnétisme intramoléculaire $\delta_{ij}^{\text{para}}$, ce dernier contenant les renseignements structuraux et électroniques sur les complexes étudiés. La présence de spins non-appariés produit des moments magnétiques permanents, capables de s'aligner dans un champ magnétique conduisant à une force d'attraction dans un gradient vers la partie la plus forte du champ appliqué. On peut considérer le noyau et l'électron comme des particules qui produisent trois moments magnétiques différents :

1. μ_I moment magnétique de spin du proton négligeable par rapport à celui de l'électron,
2. μ_s moment magnétique de spin de l'électron,
3. μ_L moment magnétique orbitalaire consécutif au mouvement de l'électron autour du noyau, considéré comme une charge ponctuelle (μ_s, μ_L sont nuls si il n'y pas de présence d'électrons non appariés).

Pour les métaux de transition et les lanthanides, μ_s et μ_L sont considérés comme les seules sources ponctuelles du paramagnétisme qui affectent les déplacements chimiques des noyaux proches par deux phénomènes distincts^[11] :

1. le mécanisme de contact ou mécanisme de Fermi (effet à travers les liaisons chimiques jusqu'à $d \leq 5$ liaisons, Figure 2)
2. le mécanisme dipolaire ou de *pseudo*-contact (effet à travers l'espace, Figure 3).

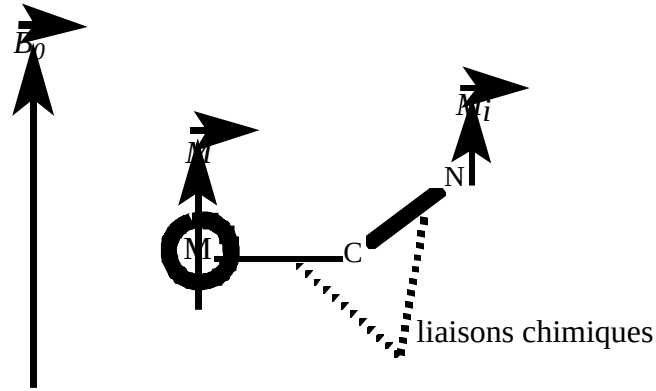


Figure 2 Mécanisme de contact ou de Fermi (effet à travers les liaisons).

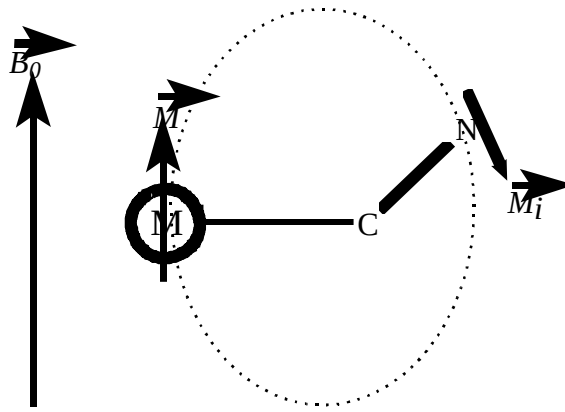


Figure 3 Mécanisme dipolaire (effet à travers l'espace).

1. Le contact $\delta_{ij}^{\text{cont}}$

La contribution de contact est produite par la présence d'un excès de spin électronique quelle que soit son origine (directe ou par polarisation *via* les orbitales p d ou f) [12] dans une orbitale possédant un caractère "s" pour le noyau considéré. L'interaction isotrope qui en résulte est appelée couplage hyperfin ou de Fermi. Une fraction du moment magnétique est délocalisée à travers les liaisons chimiques (≤ 5 liaisons) produisant une fraction de magnétisation $\vec{M}_i$ 'autour' du noyau N. Cette contribution est donnée par l'équation (Eq. 1), et Golding et Halton[13, 14] ont déterminé les différentes projections du moment de spin électronique sur l'axe z $\langle S_z \rangle_j$ pour tous les ions lanthanides dans l'état fondamental (Tableau 1 et Figure 8) en symétrie R_3 . L'intensité de cette fraction de moment magnétique dépend (i)

du mécanisme de délocalisation du spin électronique, (ii) de la connectivité dans le complexe et (iii) du moment magnétique du métal. Notons que $\delta_{ij}^{\text{cont}}$ (Eq. 1) suit une dépendance du type Curie avec la température :

$$\delta_{ij}^{\text{cont}} = \frac{8\pi g_e \beta_e^2 \psi_{(0)}^2 \rho_i}{9kT} \cdot \langle S_z \rangle_j = \frac{F_i}{T} \langle S_z \rangle_j \quad \text{Eq. 1}$$

$\psi_{(0)}^2$: probabilité de présence de l'électron sur le noyau

ρ_i : densité de spin électronique

2. Le *pseudo-contact* δ_{ij}^{pc}

La contribution de *pseudo-contact* ou dipolaire est due à un couplage entre le moment magnétique électronique et le moment magnétique nucléaire qui correspond à la simple interaction entre deux dipôles à travers l'espace (Eq. 2). Cette contribution dipolaire permet d'obtenir des renseignements sur la structure tridimensionnelle du complexe en solution (Figure 4).

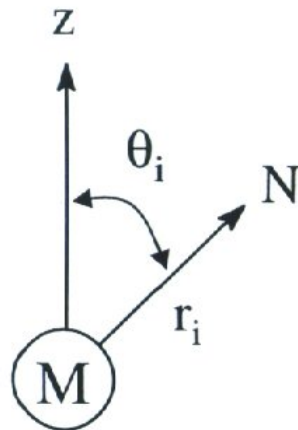


Figure 4 Coordonnées axiales r_i et θ_i d'un noyau N pour un complexe axial (z).

Si le moment magnétique électronique a une distribution isotrope (Figure 5), la moyenne sur la somme des interactions dipolaires est nulle car $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{zz}$ [15] (Eq. 2).

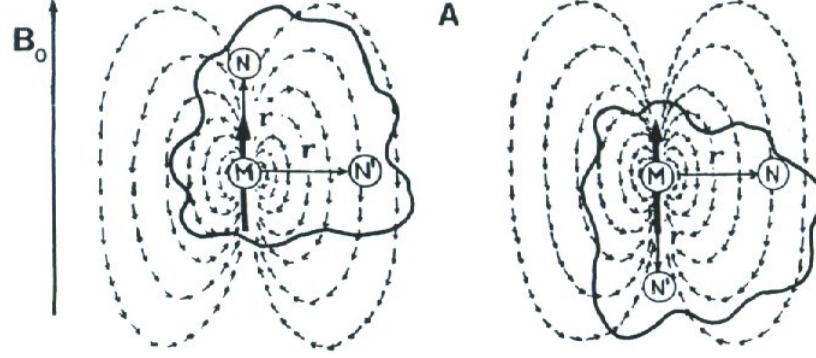


Figure 5 Représentation d'une distribution isotrope du moment magnétique électronique.

$$\begin{aligned} \delta^{pc} &= \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^{dip} = \int_{\theta_i, r_i} \hat{I} \cdot A_{dip} \hat{S} = C \int_{\theta_i, r_i} \frac{3(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})}{|\vec{r}_i|^5} - \frac{(\vec{\mu}_N \cdot \vec{\mu}_e)}{|\vec{r}_i|^3} \\ &= \frac{1}{8\pi} \left[\left(\frac{3\cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \right) \left(\frac{2}{3}\chi_{zz} - \frac{1}{3}\chi_{xx} - \frac{1}{3}\chi_{yy} \right) + \sin^2 \theta_i \cos 2\Omega (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \right] = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 2}$$

Ω : Coordonnées polaires du noyau par rapport aux directions principales du tenseur de V_{cc}
 Dans le cas où la distribution est anisotrope (Figure 6), on observe une contribution dipolaire moyennée résiduelle non nulle ou de *pseudo-contact* à travers l'espace pour un système axial (Eq. 3).

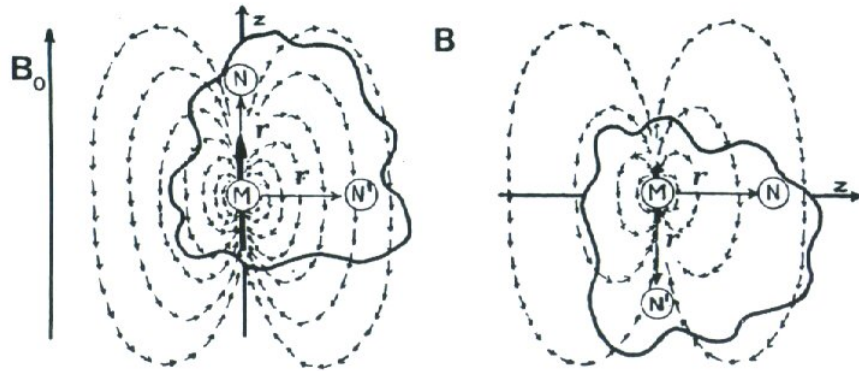


Figure 6 Représentation d'une distribution anisotrope du moment magnétique électronique

$$\delta^{pc} = \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^{dip} = \frac{1}{12\pi} \left(\frac{3\cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \right) (\chi_{//} - \chi_{\perp}) \neq 0 \quad \text{Eq. 3}$$

Pour un complexe possédant une symétrie axiale, Mc Connell[16, 17] a montré qu'il existait deux susceptibilités différentes $\chi_{\perp}$ et $\chi_{//}$ respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe de symétrie, et a démontré que la contribution de *pseudo*-contact dépendait de l'anisotropie magnétique ($\chi_{\perp} - \chi_{//}$) selon l'équation (Eq. 4) après introduction de la loi de Curie. Notons une dépendance de δ^{pc} en T^{-1} .

$$\delta_{ij}^{pc} = \frac{\beta^2 S_J (S_J + 1) (g_{//}^2 - g_{\perp}^2)}{9k} \cdot \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{1 - 3\cos^2 \theta_i}{r_i^3} \right) = K \cdot \frac{G_i}{T} \quad \text{Eq. 4}$$

$$G_i = \left(\frac{1 - 3\cos^2 \theta_i}{r_i^3} \right)$$

3. Le *pseudo*-contact des métaux Ln(III)

Pour les ions lanthanides, l'état fondamental est précisé par le nombre quantique J ($J = L + S$) qui varie de 5/2 à 8 à l'exception des ions ayant une configuration $4f^6$ (Eu^{3+} , Sm^{2+} où $J = 0$). Dans un complexe à champ magnétique externe nul, la levée de dégénérescence du terme fondamental est éclatée en $2J+1$ niveaux (au maximum) par le champ de ligand[18] et provoque un effet d'anisotropie magnétique qui peut être décrit par un développement en série de T^{-n} . Le premier terme en T^{-1} (Eq. 4)[19] est essentiellement nul car $g_{//}^2 - g_{\perp}^2 = 0$ pour les Ln(III). En revanche, la levée de dégénérescence de l'état fondamental par l'effet du champ cristallin produit un terme en T^{-2} dominant[18] qui est alors donné par l'équation (Eq. 5).

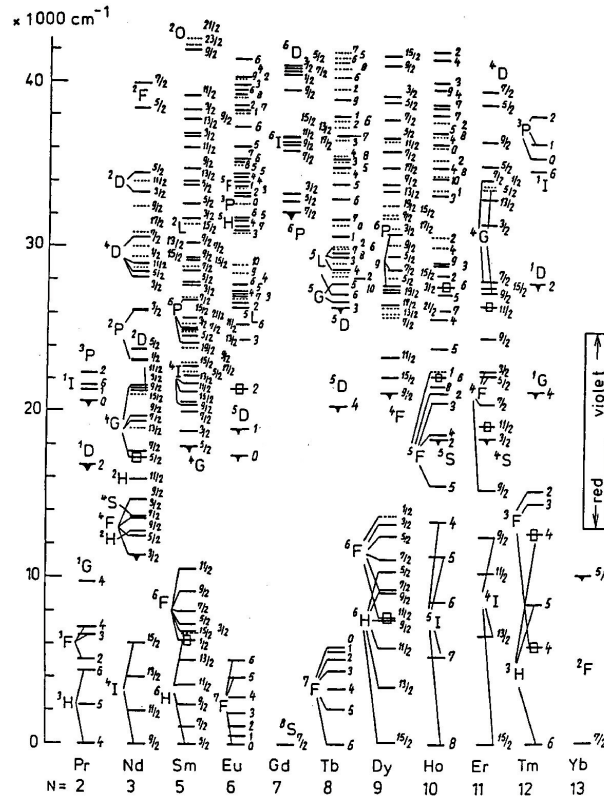


Figure 7 Etats électroniques fondamentaux et excités des lanthanides Ln(III).

Dans ce cas, la dépendance de δ_{ij}^{pc} ne suit plus une loi de Curie, mais dépend de T^{-2} et est modulée par un paramètre de champs cristallin.

$$\delta_{ij}^{pc} = \frac{g^2 \beta^2 J_j (J_j + 1) (2J_j - 1) (2J_j + 3)}{60} \cdot \frac{1}{(kT^2)} \cdot \left\{ 2A_2^0 \langle r^2 \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle \cdot \left(\frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \right) \right\} = A_2^0 \langle r^2 \rangle \cdot \frac{G_i}{T^2} \cdot C_j$$

Eq. 5

(δ_{ij}^{pc}) en [ppm]

- $\frac{2g^2 \beta^2 J_j (J_j + 1) (2J_j - 1) (2J_j + 3)}{60k} = C_j$ facteur de sensibilité à l'anisotropie magnétique

dépendant du lanthanide, $\left(\frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \right) = G_i =$ facteur structurel, $A_2^0 \langle r^2 \rangle =$ constante de

champ cristallin de second ordre

En symétrie axiale, le 2^{ème} terme de champ cristallin A_2^2 est nul car $\chi_{xx} = \chi_{yy}$. De plus, Le terme en T^{-3} calculé par McGarvey[20] ne correspond qu'à une correction inférieure à 10% et peut être négligé en première approximation.

4. LIS (Lanthanide Induced Shift)

L'addition des trois effets magnétiques (global, diamagnétisme intramoléculaire et paramagnétisme intramoléculaire)[21], nous permet d'obtenir le déplacement chimique total pour un noyau i dans un complexe axial d'un métal j (Eq. 6) :

$$\delta_{ij}^{\text{exp}} = \delta_j^{\text{bulk}} + \delta_i^{\text{dia}} + \delta_{ij}^{\text{para}} \quad \text{Eq. 6}$$

L'équation (Eq. 6) peut être simplifiée en éliminant δ_j^{bulk} puisque le solvant est utilisé comme référence interne ($\delta_j^{\text{bulk}} = 0$), et donne l'équation (Eq. 7) :

$$\delta_{ij}^{\text{exp}} = \delta_i^{\text{dia}} + \delta_{ij}^{\text{para}} \quad \text{Eq. 7}$$

Avant de chercher à séparer les termes de contact et de *pseudo*-contact, il est nécessaire d'attribuer les déplacements chimiques δ_i^{dia} des trois complexes similaires diamagnétiques à partir de La^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} et d'effectuer la correction diamagnétique pour calculer les LIS[21] suivant l'équation (Eq. 8) ; un complexe diamagnétique ayant une contribution paramagnétique nulle par définition et donc $\delta_{ij}^{\text{para}} = 0$.

$$\text{LIS} = \delta_{ij}^{\text{para}} = \delta_{ij}^{\text{exp}} - \delta_i^{\text{dia}} = \delta_{ij}^{\text{cont}} + \delta_{ij}^{\text{pc}} \quad \text{Eq. 8}$$

$\delta_{ij}^{\text{cont}}$ et δ_{ij}^{pc} représentent respectivement, la contribution de contact et de *pseudo*-contact, et la correction diamagnétique δ_i^{dia} est réalisée en prenant le complexe diamagnétique le plus proche des complexes paramagnétiques étudiés :

Correction diamagnétique :

δ_i^{dia} de Ln = La pour Ln = Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, δ_i^{dia} de Ln = Y pour Ln = Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, δ_i^{dia} de Ln = Lu pour Ln = Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺

La séparation de contact et de *pseudo*-contact nécessite de connaître les valeurs de $\langle S_z \rangle_j$ [13] (valeur de projection du moment de spin électronique sur l'axe z pour le métal j), de C_j [18] (facteur de sensibilité à l'anisotropie magnétique du métal j relatif à $C_j(\text{Dy}) = -100$) de l'ion libre (Tableau 1 et Figure 8). Ceci suppose que les propriétés magnétiques et électroniques des ions lanthanides sont peu affectées par la formation d'un complexe de coordination et donc que le lanthanide dans le complexe se comporte pratiquement comme l'ion libre modifié par un faible champ cristallin. On en déduit l'équation finale du déplacement isotrope d'un complexe de lanthanide suivant l'équation (Eq. 9) :

$$\begin{aligned} \text{LIS} = d_{ij}^{\text{para}} &= F_i' \cdot \langle S_z \rangle_j + A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' \cdot C_j \\ F_i' &= \frac{F_i}{T}, \quad G_i' = \frac{G_i}{T^2} \end{aligned} \quad \text{Eq. 9}$$

Tableau 1 Valeurs de $\langle S_z \rangle_j$ et de C_j pour l'ion libre dans la série 4f [13, 18].

Ln(III)	$\langle S_z \rangle_j$	C_j
Ce ³⁺	-0.98	-6.3
Pr ³⁺	-2.97	-11.0
Nd ³⁺	-4.49	-4.2
Pm ³⁺	-4.01	2.4
Sm ³⁺	0.06	-0.7
Eu ³⁺	10.68	4.0
Gd ³⁺	31.50	0.0
Tb ³⁺	31.82	-86.0
Dy ³⁺	28.55	-100.0
Ho ³⁺	22.63	-39.0
Er ³⁺	15.37	33.0
Tm ³⁺	8.21	53.0
Yb ³⁺	2.59	22.0

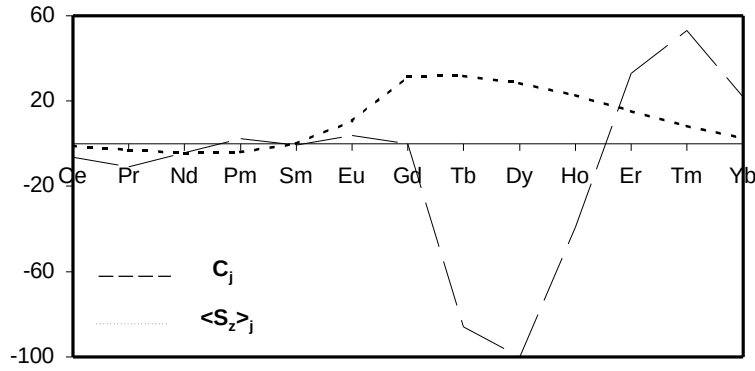


Figure 8 Variation de $\langle S_z \rangle_j$ et C_j pour les ions libres (Ln(III)) [13, 18].

a) Méthode à un noyau i indépendante de la structure

La méthode développée par Reilley[22] pour séparer les contributions de contact et de *pseudo*-contact avec les Ln(III) réclame la connaissance des valeurs de $\langle S_z \rangle_j$ de l'ion libre [13, 14] (valeur de projection du moment magnétique sur l'axe z pour le métal j), et C_j [11, 18] (sensibilité à l'anisotropie magnétique du métal j). Le principe consiste à attribuer, en utilisant les techniques usuelles de la RMN (effets NOE et corrélation scalaire COSY), le plus grand nombre de déplacements chimiques de noyaux dans des complexes de lanthanide différents (au moins trois) et ensuite, à linéariser l'équation (Eq. 9), une fois la correction diamagnétique δ_i^{dia} réalisée : deux formes linéaires (Eq. 10 et Eq. 11)[23] de cette équation doivent être simultanément vérifiées pour chaque noyau i :

$$\frac{\delta_{ij}^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_j} = F_i' + A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' \cdot \frac{C_j}{\langle S_z \rangle_j} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\frac{\delta_{ij}^{\text{para}}}{C_j} = F_i' \cdot \frac{\langle S_z \rangle_j}{C_j} + A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' \quad \text{Eq. 11}$$

Ces deux expressions sont mathématiquement équivalentes, cependant lorsque $\delta_{ij}^{\text{para}}$ est dominé par le déplacement chimique de *pseudo*-contact, la première expression est favorisée, et vice-versa, lorsque le déplacement chimique est dominé par le terme de contact. On peut alors obtenir une première matrice (Eq. 12) des $\delta_{ij}^{\text{para}}$ qui est ajustée à un set de paramètres F_i' , $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ selon l'équation (Eq. 9) en utilisant un algorithme de moindres carrés multi-linéaires.

$$\forall_i \begin{pmatrix} \delta_{i1}^{\text{para}} \\ \delta_{i2}^{\text{para}} \\ \vdots \\ \delta_{ij}^{\text{para}} \end{pmatrix} = F_i' \begin{pmatrix} \langle S_z \rangle_1 \\ \langle S_z \rangle_2 \\ \vdots \\ \langle S_z \rangle_j \end{pmatrix} + A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_J \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 12}$$

- Tous les spectres ^1H -RMN doivent être mesurés à température fixe car F_i' et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ dépendent de la température.
- Les complexes doivent posséder au moins un axe de symétrie d'ordre 3.
- Aucune hypothèse structurale n'est requise.

Les deux formes linéarisées $\delta_{ij}^{\text{para}} / \langle S_z \rangle_j$ vs. $C_j / \langle S_z \rangle_j$ et $\delta_{ij}^{\text{para}} / C_j$ vs. $\langle S_z \rangle_j / C_j$ (Eq. 10 et Eq. 11) représentent des droites si F_i' et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ sont constants le long de la série des lanthanides et on en déduit que l'isostructuralité est respectée sur la série entière. Par contre, si les linéarisations des équations (Eq. 10) et (Eq. 11) présentent une déviation ou une cassure[23, 24], F_i' et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ ne sont pas constants, on conclut généralement à une non-isostructuralité des complexes en solution. Souvent, ces cassures ont été attribuées à la contraction des lanthanides[5, 24, 25]. Cependant, l'influence du champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ a été réconsidérée par Reuben[26] et une variation du terme $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ peut parallèlement affecter la linéarité des équations (Eq. 10 et Eq. 11).

b) Méthode à 2 noyaux i,k indépendante de la structure et du champ cristallin

Cette méthode[26], revisitée par Geraldès[27], consiste à éliminer le terme de champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ dont les variations sont difficilement prédictibles le long de la série des lanthanides[28, 29]. Reuben a initialement utilisé une fonction de modulation du déplacement chimique à partir de quatre noyaux au sein de deux complexes du même type. Geraldès et collaborateurs ont étendu l'approche de Reuben en résolvant les équation (Eq. 13 et Eq. 14) pour deux noyaux différents dans un même complexe où la nomenclature avec Δ ($\Delta = \delta$) a été conservée pour des raisons historiques:

$$\Delta_{ij} = \frac{F_i}{T} \cdot \langle S_z \rangle_j + A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i \cdot \frac{C_j}{T^2} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\Delta_{kj} = \frac{F_k}{T} \cdot \langle S_z \rangle_j + A_2^0 \langle r^2 \rangle G_k \cdot \frac{C_j}{T^2} \quad \text{Eq. 14}$$

On divise l'équation (Eq. 13) par $\langle S_z \rangle_j$, puis on donne l'expression de l'équation (Eq. 14) en fonction de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, et on substitue le terme de champ cristallin dans l'équation (Eq. 13) pour obtenir une fonction linéarisable (Eq. 15) par moindres carrés linéaires où le rapport des facteurs structurels est donné par l'équation (Eq. 16) :

$$\frac{\Delta_{ij}}{\langle S_z \rangle_j} = (F_i' - F_k' \cdot R_{ik}) + R_{ik} \cdot \frac{\Delta_{kj}}{\langle S_z \rangle_j} \quad \text{Eq. 15}$$

$$R_{ik} = \frac{G_i}{G_k} = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_i}{1 - 3 \cos^2 \theta_k} \cdot \frac{r_k^3}{r_i^3} \quad \text{Eq. 16}$$

L'équation (Eq. 15) linéarisée en fonction de $\Delta_{ij} / \langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{kj} / \langle S_z \rangle_j$ représente une fonction

linéaire seulement si la série est isostructurale avec R_{ik} représentant la pente et $(F'_i - F'_k \cdot R_{ik})$ l'ordonnée. Une déviation quelconque de la linéarité correspond à un changement structural le long de la série des lanthanides. De plus, ces déviations indiquent l'origine précise du changement selon les droites obtenues[30] :

1. deux droites parallèles possédant des ordonnées différentes indiquent une série isostructurale affectée par une modification des constantes de couplage hyperfins entre le noyau et l'électron mais n'impliquent pas un changement structural puisque le rapport des facteurs structurels R_{ik} est constant et vaut 1.0[27].
2. deux droites avec la même origine mais des pentes différentes indiquent un changement de structure.
3. deux droites avec des pentes et ordonnées à l'origine différentes indiquent deux structures distinctes associées à une variation des constantes de couplage hyperfin.

Cette méthode semble donc plus puissante que la technique à un seul noyau i , car elle donne plus d'informations en présence de changements structuraux. De plus, cette méthode ne dépend pas du champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ dont la variation est peu prédictible. Cependant, l'utilisation de $\langle S_z \rangle_j$ [13] néglige les faibles effets de champ cristallin sur la valeur de la projection du moment magnétique sur l'axe z [25].

c) Méthode à 3 noyaux i, k, l

Une troisième méthode[31] a été intégrée au panel de caractérisation des complexes de lanthanides en solution. Les deux précédentes méthodes, à un et deux noyaux, considèrent que $\langle S_z \rangle_j$ et C_j dans la méthode à un noyau et $\langle S_z \rangle_j$ dans la méthode à deux noyaux sont des approximations valables dans les complexes. Si on introduit un troisième noyau l pour un même lanthanide, on s'affranchit de ces deux paramètres et par substitution en partant des équations (Eq. 15 et Eq. 17), on obtient une expression linéarisable suivant l'équation (Eq. 18) :

$$\frac{\Delta_{lj}}{\langle S_z \rangle_j} = (F'_l - F'_k \cdot R_{lk}) + R_{lk} \cdot \frac{\Delta_{kj}}{\langle S_z \rangle_j} \quad \text{Eq. 17}$$

$$\frac{\Delta_{ij}}{\Delta_{kj}} = \alpha \frac{\Delta_{lj}}{\Delta_{kj}} + \beta \quad \text{Eq. 18}$$

où la pente α et l'ordonnée β sont définies ainsi :

$$\alpha = (S_{ik} - R_{ik}) / (S_{lk} - R_{lk}), \quad \beta = (S_{lk} R_{ik} - S_{ik} R_{lk}) / (S_{lk} - R_{lk}) \quad \text{dans lesquels} \quad S_{ik} = F_i / F_k, \\ S_{lk} = F_l / F_k, \quad R_{ik} = G_i / G_k, \quad R_{lk} = G_l / G_k.$$

L'équation (Eq. 18) linéarisée en fonction de Δ_{ij}/Δ_{kj} vs. Δ_{lj}/Δ_{kj} représente une droite si S_{ik} , S_{lk} , R_{ik} et R_{lk} sont invariants le long de la série des lanthanides. Cependant, cette méthode nécessite un grand nombre d'observables, mais elle représente un test supplémentaire pour étudier l'isostructuralité. Cependant, elle ne permet pas de distinguer l'origine d'éventuels changements structuraux, contrairement à la deuxième méthode à deux noyaux i, k .

5. Déviation de l'axialité

L'utilisation des méthodes à un, deux et trois noyaux nécessitent d'émettre des hypothèses sur la symétrie d'un complexe qui doit posséder au minimum un axe C_3 pour éliminer les termes rhombiques du terme de *pseudo*-contact δ_{ij}^{pc} . Une approche complète prend en considération les différences non négligeables entre l'ion libre et le complexe en précisant qu'il faut donc (i) considérer les effets de la non-axialité sur G_i [32, 33] et (ii) ajuster les effets du champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ en n'émettant aucune hypothèse [34]. Pour tenir compte des déviations de la symétrie axiale, on doit utiliser le tenseur de susceptibilité magnétique complet et par conséquent, s'intéresser de plus près au phénomène de *pseudo*-contact en donnant l'expression complète de δ_{ij}^{pc} suivant l'équation (Eq. 19) et montrant dans quelles conditions les termes rhombiques peuvent être éliminés selon la symétrie de la molécule :

$$\delta_{ij}^{pc} = \frac{1}{2N\hbar\gamma}(\bar{\chi} - \chi_{zz}) \left\langle \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_i)}{r_i^3} \right\rangle + \frac{1}{2N\hbar\gamma}(\chi_{xx} - \chi_{yy}) \times \left\langle \frac{\sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i}{r_i^3} \right\rangle$$

$$+ \frac{1}{N\hbar\gamma} \chi_{xy} \times \left\langle \frac{\sin^2 \theta_i \sin 2\phi_i}{r_i^3} \right\rangle + \frac{1}{N\hbar\gamma} \chi_{xz} \times \left\langle \frac{\sin 2\theta_i \cos \phi_i}{r_i^3} \right\rangle + \frac{1}{N\hbar\gamma} \chi_{yz} \times \left\langle \frac{\sin 2\theta_i \sin \phi_i}{r_i^3} \right\rangle$$

$$\bar{\chi} = (1/3)\text{Tr}\underline{\chi}$$

Eq. 19

où χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} , χ_{xy} , χ_{xz} et χ_{yz} représentent les composantes de $\underline{\chi}$ dans un système de coordonnées fixes et les termes $\langle \rangle$ représentent une moyenne isotrope du mouvement de la molécule en solution. Si les axes choisis sont les axes principaux, les trois derniers termes de l'équation (Eq. 19) sont annulés. Enfin, si le tenseur de susceptibilité magnétique coïncide avec l'axe principal de symétrie (au moins un axe d'ordre 3), seul le premier terme subsiste dans l'équation (Eq. 19). Dans le cas général, il est nécessaire de connaître le déplacement chimique de *pseudo*-contact δ_{ij}^{pc} d'au moins cinq noyaux différents pour ajuster l'équation (Eq. 19) par moindres carrés multi-linéaires. Généralement, les termes non axiaux sont négligés et Kemple et al^[32] ont cherché à démontrer que les coefficients de Bleaney^[18] ne sont que des approximations du terme d'anisotropie magnétique moléculaire expérimentale $(\bar{\chi} - \chi_{zz})$, et que ceux-ci doivent être ajustés si l'on désire obtenir une meilleure séparation des contributions de contact et de *pseudo*-contact. Le principe est de chercher à recalculer le tenseur d'anisotropie magnétique $(\bar{\chi} - \chi_{zz})$ en utilisant la procédure suivante :

1. On calcule les coordonnées axiales des protons i à partir d'une structure modèle et on obtient les facteurs structurels $(1 - 3\cos^2 \theta_i)/r_i^3$.
2. Les contributions de contact sont limitées à 5 liaisons à partir de l'ion lanthanide.
3. Les déplacements isotropes paramagnétiques expérimentaux des noyaux sont ajustés en utilisant une méthode de moindres carrés multilinéaires selon l'équation (Eq. 20) similaire à l'équation (Eq. 9). Dans le cas de complexes axiaux pour lesquels l'axe principal coïncide avec l'axe moléculaire, l'équation (Eq. 19) peut être simplifiée et ajustée selon l'équation (Eq. 21) :

$$\forall_j \begin{pmatrix} \delta_{1j}^{\text{para}} \\ \delta_{2j}^{\text{para}} \\ \vdots \\ \delta_{ij}^{\text{para}} \end{pmatrix} = \frac{A_2^0 \langle r^2 \rangle \cdot C_j}{T^2} \cdot \begin{pmatrix} (1 - 3\cos^2 \theta_1)/r_1^3 \\ (1 - 3\cos^2 \theta_2)/r_2^3 \\ \vdots \\ (1 - 3\cos^2 \theta_i)/r_i^3 \end{pmatrix} + \sum_{n=1}^i \delta_{nj}^{\text{cont}} \cdot \begin{pmatrix} \delta_j^1 \\ \delta_j^2 \\ \vdots \\ \delta_j^n \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\delta_{ij}^{\text{para}} = \frac{A_2^0 \langle r^2 \rangle \cdot C_j}{T^2} \cdot \left(\frac{1 - 3\cos^2 \theta_i}{r_i^3} \right) + \sum_{i \neq j} \delta_{ij}^{\text{cont}} \quad \text{Eq. 21}$$

6. LIR (Lanthanide Induced Relaxation)

Il est important d'avoir accès aux distances r_i des noyaux au Ln(III) si l'on souhaite déterminer la géométrie d'un complexe en solution grâce aux termes structuraux G_i . On peut déterminer ces distances par le processus de relaxation [35-38], après mesure des temps de relaxation longitudinaux T_1 et transversaux T_2 [10, 25, 27, 39, 40]. Pour des complexes de lanthanide, la relaxation de contact est limitée aux atomes coordinants et peut être négligée pour les mesures de relaxation de ^1H et ^{13}C . Les termes dipolaire et de spin-Curie contribuent donc majoritairement aux processus de relaxation selon les équations (Eq. 22 et Eq. 23) dans la limite de mouvement rapide et en absence d'échange chimique [2, 5, 24, 25, 32, 39]. La présence d'un centre paramagnétique Ln(III) induit donc deux effets qui accélèrent la relaxation nucléaire [40, 41] :

1. L'interaction via le couplage dipolaire intramoléculaire.
2. La contribution moyenne due au couplage entre le moment magnétique global et les protons, appelée contribution spin-Curie.

$$\frac{1}{T_{1i}^{\text{para}}} = \underbrace{\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 \mu_{\text{eff}}^2}{r_i^6} \cdot \tau_e}_{\text{terme dipolaire}} + \underbrace{\frac{6}{5} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 \mu_{\text{eff}}^4 H_0^2}{(3kT)^2 r_i^6} \cdot \left(\frac{\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \right)}_{\text{terme de spin-Curie}} \cdot \left(1 - \frac{r_i^3 \delta_{ij}^{\text{pc}} N}{4 \bar{\chi}} \right)$$

Eq. 22

$$\frac{1}{T_{2i}^{para}} = \underbrace{\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 \mu_{eff}^2}{4 r_i^6} \cdot \tau_e}_{\text{terme dipolaire}} + \underbrace{\frac{1}{5} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 \mu_{eff}^4 H_0^2}{(3kT)^2 r_i^6} \cdot \left(4\tau_r + \frac{3\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}\right)}_{\text{terme de spin-Curie}} \cdot \left(1 - \frac{r_i^3 \delta_{ij}^{pc} N}{\bar{\chi}}\right) \quad \text{Eq. 23}$$

où γ_i rapport gyromagnétique, $\gamma_H = 26.75198 \cdot 10^7 \text{ [T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{rad}]$, $\gamma_C = 6.72822 \cdot 10^7 \text{ [T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{rad}]$, τ_r temps de corrélation de la rotation moléculaire, $\square$ champ magnétique en Tesla, τ_e temps de relaxation électronique de Ln(III) en [s], μ_{eff} moment magnétique effectif en μ_B , $1\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \text{ [erg} \cdot \text{G}^{-1}]$, $kT = 4.11449 \cdot 10^{-14} \text{ [erg]}$, $\delta = 2.68 \cdot 10^8 \text{ [rad} \cdot \text{s}^{-1}] = 2\text{pv}$ pour $\delta = 0\text{ppm(TMS)}$ à 300MHz

Lorsque (i) τ_r est déterminé par une expérience indépendante comme la relaxation dipôle-dipôle dans des complexes diamagnétiques analogues et (ii) que les termes mineurs impliquant δ_{ij}^{pc} sont négligés, un ajustement par moindres carrés de $\frac{1}{T_{1i}^{para}}$ vs $\left(\frac{H_0^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2}\right)$ (Eq. 22)[41] ou $\frac{1}{T_{2i}^{para}}$ vs H_0^2 (Eq. 23, $\omega^2 \tau_r^2 \ll 1$)[25, 39] permet une estimation simultanée de r_i à partir de la pente et τ_e à partir de l'ordonnée. Une combinaison linéaire des deux équations (Eq. 22 et Eq. 23) a été proposée pour éliminer τ_e de l'ajustement et déterminer r_i pour un seul champ magnétique[40] selon l'équation (Eq. 24) :

$$\frac{1}{T_{2i}^{para}} - \frac{1}{T_{1i}^{para}} = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 \mu_{eff}^4 H_0^2}{(3kT)^2 r_i^6} \cdot \left(4\tau_r - \frac{3\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}\right) \cdot \left(1 - \frac{r_i^3 \delta_{ij}^{pc} N}{\bar{\chi}}\right) \quad \text{Eq. 24}$$

Mais cette technique nécessite de déterminer précisément T_{2i}^{para} ce qui est souvent rendu difficile à cause des couplages scalaires non résolus dans les complexes supramoléculaires de lanthanide. Lorsque τ_r est inconnu[42] malgré les simplifications proposées[43] affectant la fonction de densité spectrale $J(\omega, \tau_r) = \frac{\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}$, il est possible d'ajuster par moindres carrés non-linéaires les équations (Eq. 22 et Eq 23) selon une méthode proche des traitements de données NMRD[44] ou par une approche simple qui consiste à prendre un noyau

suffisamment éloigné du centre paramagnétique comme référence et de réduire l'équation (Eq. 22) à l'équation (Eq. 25) qui n'implique pas la détermination de τ_r et τ_e :

$$\frac{T_{\text{Iref}}^{\text{para}}}{T_{\text{Ii}}^{\text{para}}} = \left(\frac{r_i}{r_{\text{ref}}} \right)^6 \quad \text{Eq. 25}$$

B. Applications des méthodes de déplacements chimiques hyperfins aux systèmes axiaux

1. Applications de la méthode à un noyau i

Le premier exemple de séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact a été réalisé par Reilley et al[22, 45, 46] qui ont complexé l'acide dipicolinique (DPA) et son analogue substitué en position para par un méthyl (MDPA) aux lanthanides pour former des complexes du type $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ et $[\text{Ln}(\text{MDPA})_3]^{3-}$ possédant une symétrie D_3 .

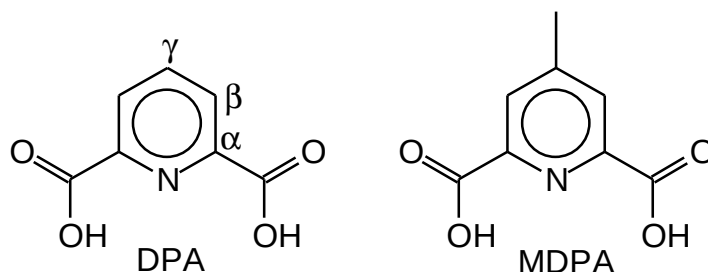


Figure 9 Acide dipicolinique (DPA) et substitué en para par un méthyl (MDPA).

Après avoir appliqué la correction diamagnétique avec $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$, la séparation par moindres carrés linéaires (Eq. 12) des effets de contact et de *pseudo*-contact des complexes $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ et $[\text{Ln}(\text{MDPA})_3]^{3-}$ est donnée dans le Tableau 2 :

Tableau 2 Effets de contact F_i et de *pseudo*-contact $A_2^O \langle r_i \rangle G_i$ à 45°C dans D₂O.

	C_α	C_β	C_γ	COO	CH ₃	H _{β}	H _{γ}	CH ₃
F_i	-0.022	-2.623	1.279	-1.159	-0.206	0.009	0.013	0.026
$A_2^O \langle r_i \rangle G_i$	1.575	0.554	0.510	0.470	0.225	0.339	0.299	0.196
AF_i	0.09	0.17	0.04	0.27	0.12	0.09	0.08	0.10

(Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)

Un facteur de corrélation, appelé coefficient de Wilcott AF_i (Eq. 26)^[47] montre que l'ajustage est satisfaisant à l'exception du carbone du groupement carboxylate :

$$AF_i = \sqrt{\frac{\sum_j (\delta_{ij}^{obs} - \delta_{ij}^{calc})^2}{\sum_j (\delta_{ij}^{obs})^2}} \quad \text{Eq. 26}$$

Ce mauvais coefficient de corrélation a été attribué à la position de ce noyau proche de l'angle magique $\alpha = 54^\circ 7$ (Figure 10) empêchant de linéariser correctement les équations (Eq. 10) et (Eq. 11) car le terme structurel délimitant le cône d'anisotropie (Figure 11) $\left(\frac{1 - 3\cos^2 \theta_i}{r_i^3} \right)$ tend vers 0. Ce terme structurel présente une variation maximale dans ce domaine (Figure 10), ce qui le rend extrêmement sensible aux variations structurelles :

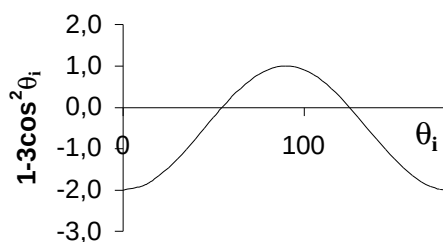


Figure 10 Variation de $f(\theta_i) = 1 - 3\cos^2 \theta_i$ en fonction des angles θ_i .

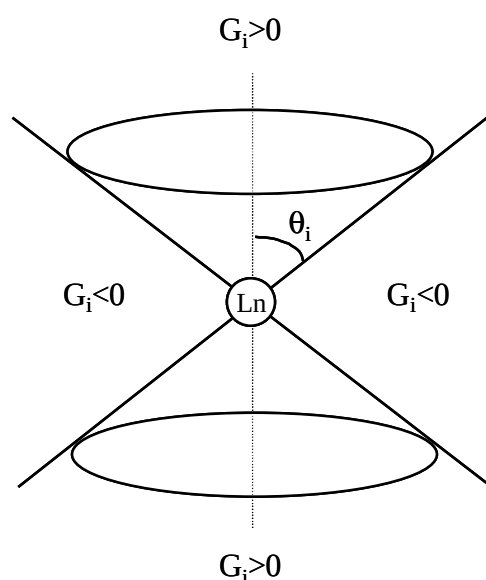


Figure 11 Représentation du cône d'anisotropie du lanthanide.

L'effet de contact F_i est faible pour les protons H_β , H_γ CH_3 puisqu'ils sont relativement éloignés du centre paramagnétique $Ln(III)$. On remarque une alternance de signe pour les F_i en allant de C_β à C_γ et CH_3 , qui est attribuée à l'inversion de polarisation via les liaisons σ [12]. Par contre, il est curieux de noter la faible valeur de F_i pour C_α qui est le carbone le plus proche du centre paramagnétique mais cet effet peut être attribué à un phénomène de compensation dans le cycle aromatique dû à la délocalisation électronique. Cependant, la séparation a été possible sans hypothèse concernant la structure du ligand et des complexes, exceptée la symétrie axiale C_3 nécessaire pour effectuer la séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact. Il a donc été conclu que la structure des complexes en solution du type $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ et $[Ln(MDPA)_3]^{3-}$ était unique le long de la série des lanthanides. Enfin, un calcul de corrélation de coefficient concernant $\langle S_z \rangle_j$ et C_j a permis de montrer que l'utilisation des valeurs de $\langle S_z \rangle_j$ et C_j de l'ion lanthanide libre était cohérente pour ce modèle structural avec une meilleure corrélation pour $\text{corr.coeff.}(C_j \text{ vs } \delta_{ij}^{pc})$. On calcule ce coefficient à partir des effets de contact et de *pseudo*-contact corrigés suivant les équations (Eq. 27) et (Eq. 28) :

$$\text{corr.coeff.}(\langle S_z \rangle_j \text{ vs } \delta_{ij}^{\text{cont}}) = \frac{n \sum \langle S_z \rangle_j \delta_{ij}^{\text{cont}} - \sum \langle S_z \rangle_j \sum \delta_{ij}^{\text{cont}}}{\sqrt{(n \sum (\langle S_z \rangle_j)^2 - (\sum \langle S_z \rangle_j)^2)(n \sum (\delta_{ij}^{\text{cont}})^2 - (\sum \delta_{ij}^{\text{cont}})^2)}}$$

Eq. 27

$$\text{corr.coeff.}(C_j \text{ vs } \delta_{ij}^{\text{pc}}) = \frac{n \sum C_j \delta_{ij}^{\text{pc}} - \sum C_j \sum \delta_{ij}^{\text{pc}}}{\sqrt{(n \sum (C_j)^2 - (\sum C_j)^2)(n \sum (\delta_{ij}^{\text{pc}})^2 - (\sum \delta_{ij}^{\text{pc}})^2)}}$$

Eq. 28

Tableau 3 Coefficients de corrélation de $\delta_{ij}^{\text{cont}}$ avec $\langle S_z \rangle_j$ et de δ_{ij}^{pc} avec C_j .

	C_α	C_β	C_γ	COO	CH ₃	H _β	H _γ	CH ₃
$\text{corr.coeff.}(\langle S_z \rangle_j \text{ vs } \delta_{ij}^{\text{cont}})$	0.941	0.989	0.998	0.971	0.985	0.978	0.984	0.977
$\text{corr.coeff.}(C_j \text{ vs } \delta_{ij}^{\text{pc}})$	0.996	0.998	0.999	0.996	0.997	0.996	0.996	0.997

Une récente étude menée par Harrowfield à l'état solide^[48, 49] montre qu'il existe des différences de structure pour le dipicolinate complexé par La(III) et Lu(III) (Figure 12). Il n'est pas possible de conclure que ces différences de structure se retrouvent en solution, mais il est intéressant de constater que le polyèdre de coordination (prisme trigonal tricoiffé) du Lu(III) est beaucoup moins distordu que celui du La(III) qui présente une importante torsion des faces trigonales tendant vers l'octaèdre. Ces différences sont attribuées à un effet de taille entre La(III) et Lu(III) et donnent deux structures distinctes à l'état solide. Cette conclusion est en accord avec les mesures calorimétriques sur ces complexes mais en apparente contradiction avec l'étude RMN paramagnétique en solution de ces complexes.

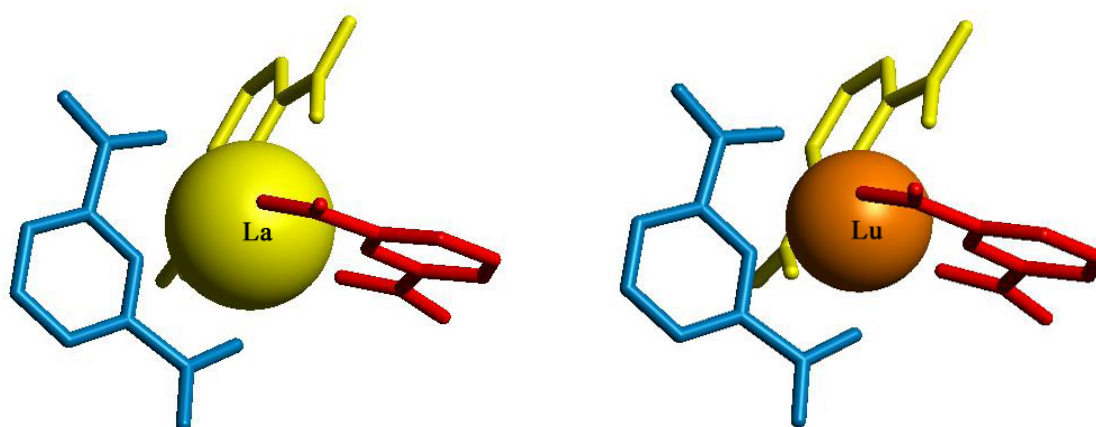


Figure 12 Vues cristallographiques de $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ dans $[\text{Cr}((\text{NH}_2)_2\text{sar})][\text{Ln}(\text{dipic})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ [48, 49].

Peters^[23] a utilisé la mécanique moléculaire^[50] pour montrer que la diminution de 15% en taille du rayon ionique le long de la série des lanthanides ($r_{\text{La}} = 1.22 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Lu}} = 1.03 \text{ \AA}$ lorsque $\text{NC} = 9$) devait avoir une influence sur les facteurs structuraux et qu'il était possible de prédire des changements importants de structure. Dans le but d'évaluer les effets de contraction des lanthanides, des calculs sur les LIS de ^{17}O et ^{13}C ont été réalisés à partir d'un complexe simulé $\text{Ln}(\text{OOC-R}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

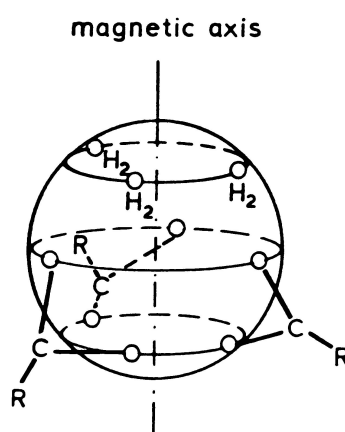


Figure 13 Structure d'un complexe simulé $\text{Ln}(\text{OOC-R}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ [23].

Après avoir fixé la valeur du contact F_i pour les oxygènes coordonnés au lanthanide, Peters a montré que les formes linéaires (Eq. 11 et Eq. 12) impliquait une cassure imputable au facteur

structurel G_i et à la contraction de taille des lanthanides (Figure 14). L'effet de *pseudo*-contact est donc à l'origine de non-isostructuralité entre les deux séries Ce-Gd et Tb-Yb.

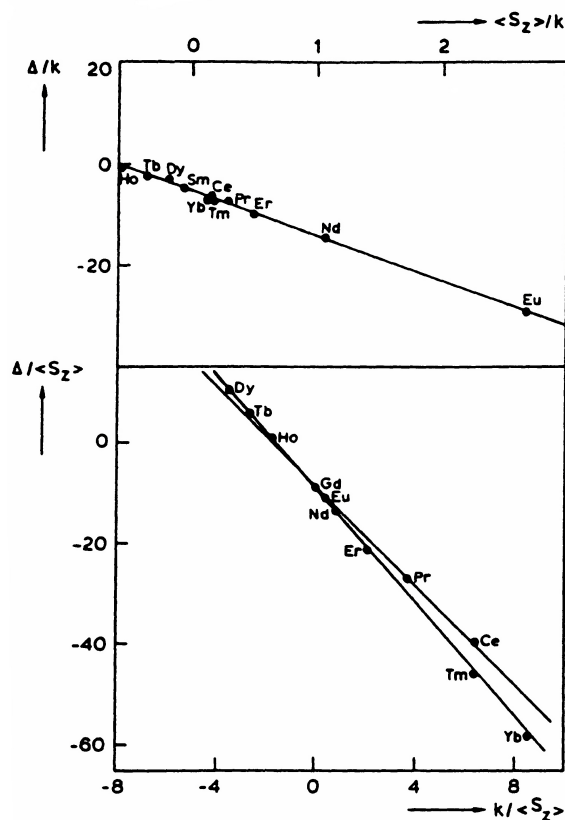


Figure 14 Droites de linéarisation (Eq. 10 et Eq. 11) des LIS des carbones de la structure simulée de $\text{Ln}(\text{OOCR})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ [24].

Peters et al.[24] ont également démontré que lorsque d'importants changements structuraux intervenaient, la linéarisation était impossible et que ces changements de structure provenaient certainement d'une décomplexation, soit d'un brin de ligand ou d'une perte de coordination de 9 à 8 (cas le plus fréquent chez les lanthanides) en allant vers les petits lanthanides. L'exemple de la complexation de l'oxydiacétate par les lanthanides pour donner $[\text{Ln}(\text{oxydiacetate})_3]^{3-}$ de symétrie D_3 en solution[51] montre que la linéarisation de l'équation (Eq. 9) en une série isostructurale est impossible (Figure 15). Un mécanisme d'échange lent visible sur l'échelle de temps RMN entre la forme octacoordinée et nonacoordinée a été proposé (Figure 16).

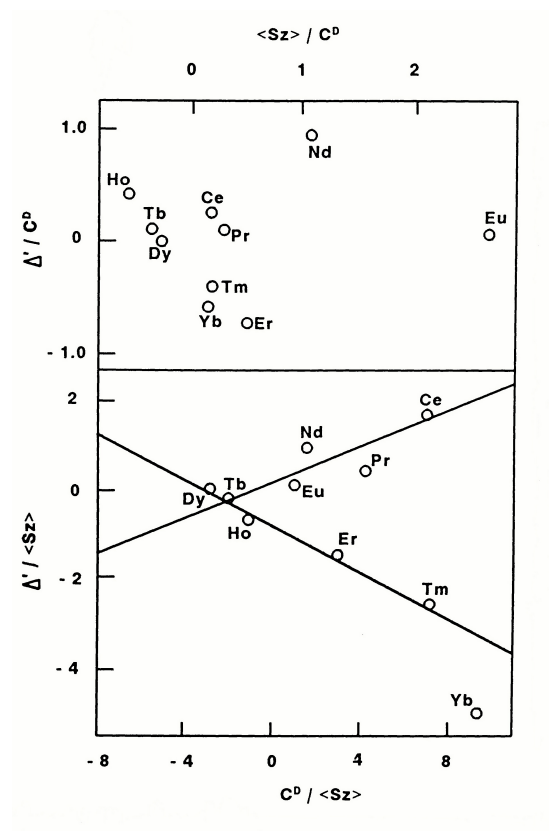


Figure 15 Droites de linéarisation (Eq. 10 et Eq. 11) à partir du complexe $[\text{Ln}(\text{oxydiacetate})_3]^{3-}$ [51].

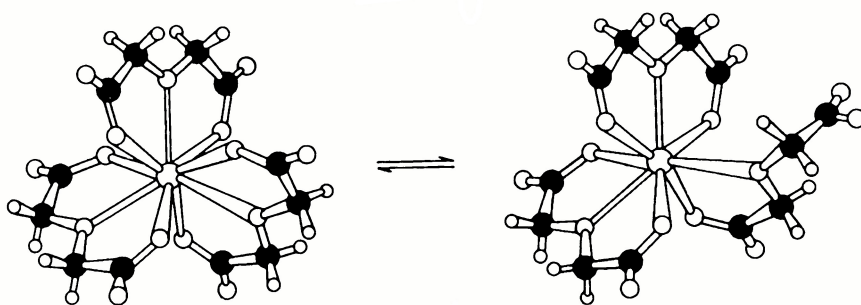


Figure 16 Echange lent entre un complexe $[\text{Ln}(\text{oxydiacetate})_3]^{3-}$ octa et nonacoordiné ($\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$) [51].

Une étude^[52] parallèle utilisant la mécanique moléculaire avec le ligand (DOTP) (Figure 17) dérivé de la famille des DOTA a abouti à des conclusions similaires pour des complexes de symétrie C_4 du type $[Ln(DOTP)]^{5-}$.

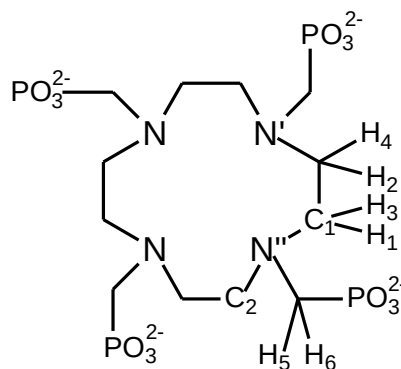


Figure 17 Ligand macrocyclique 1,4,7,10-tétraazacyclododécane- N,N',N'',N''' -tétra (méthylène phosphonate) (DOTP^{8-}).

La structure de $\text{Eu}(\text{DOTP})^{5-}$ minimisée par le champ de force **MMX**, associée à la structure de $\text{Eu}(\text{DOTA})^-$ obtenue à partir de données cristallographiques^[53], montrent ^[54] que le modèle proposé (Figure 18) est compatible avec la séparation expérimentale des LIS en solution pour un modèle avec une symétrie axiale.

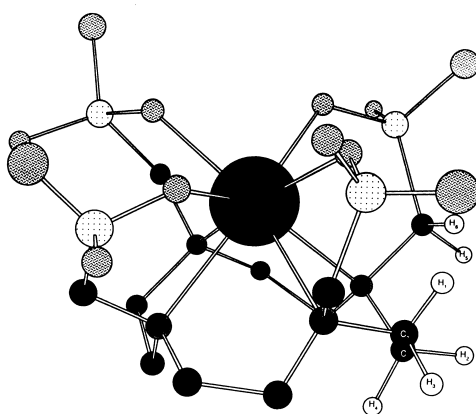


Figure 18 Structure minimisée par le champ de force **MMX** de $\text{Eu}(\text{DOTP})^{5-}$ ^[52].

La séparation des effets de contacts et de *pseudo*-contact a montré qu'il existait deux séries

isostructurelles (Figure 19) de Ce-Eu à Tb-Yb comme dans le cas des complexes $[\text{Ln}(\text{oxydiacetate})_3]^{3-}$. Il est intéressant de noter que l'effet de *pseudo*-contact est plus important dans le cas de la série Tb-Yb par rapport à Ce-Eu et vice-versa pour l'effet de contact. Ce résultat est surprenant car la contraction de la taille du lanthanide est un facteur favorisant la prédominance de l'effet de contact pour les petits lanthanides.

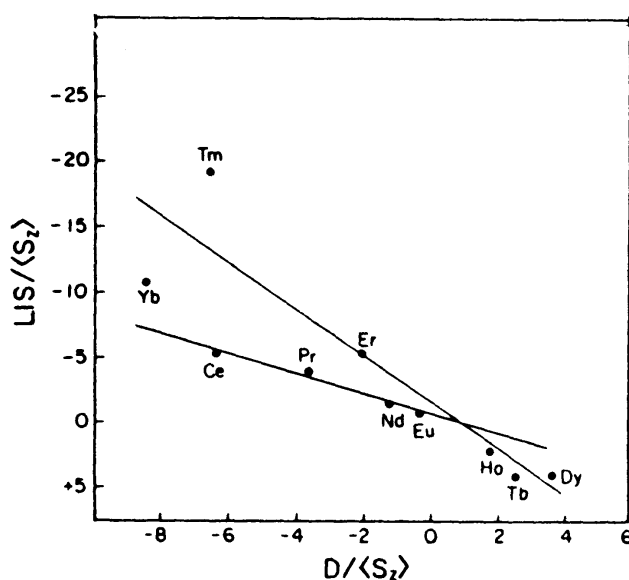


Figure 19 Droites de linéarisation des LIS de H^6 des complexes $\text{Ln}(\text{DOTP})^{5-}$ [52].

Petoud et al[55] ont synthétisé un ligand acyclique pouvant être modulable selon les fonctions utilisées (R_1 , R_2 , R_3) et ont trouvé des résultats comparables à ceux trouvés par Reilley[22] en utilisant la méthode à un noyau pour les complexes du type $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3+}$. La séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact met en valeur certains effets spécifiques et quelques valeurs choisies de F_i et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i$, pour leur position particulière, sont données dans le Tableau 4.

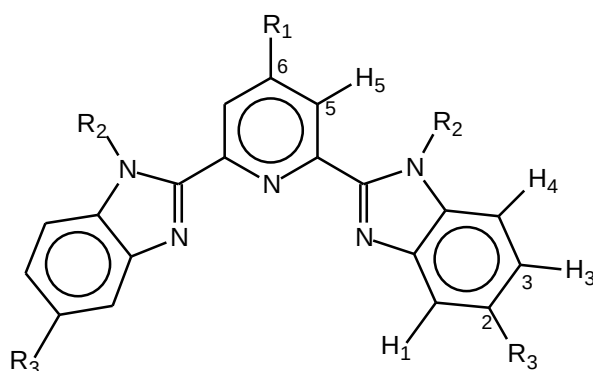


Figure 20 Ligand L^1 : 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine ($R_{1,3} = H$; $R_2 = CH_3$).

Tableau 4 F_i et $A_2^o \langle r^2 \rangle G_i$ pour ^1H et ^{13}C dans les complexes $[Ln(L^1)_3]^{3+}$ ($Ln = Ce-Dy$).

	H^1	H^3	H^5	H^6	C^3	C^5	C^6
F_i	-0.41(12)	-0.006(5)	0.42(6)	0.26(4)	0.07(3)	3.38(19)	-0.93(14)
$A_2^o \langle r^2 \rangle G_i$	0.87(4)	-0.008(2)	-0.30(2)	-0.22(1)	0.002(9)	-0.46(6)	-0.30(5)

Les effets de contact F_i varient fortement avec l'éloignement topologique du noyau du centre paramagnétique. Ainsi $F_i(C^5) = 3.38$ (3 liaisons) est considérable par rapport à $F_i(C^3) = 0.07$ (5 liaisons). On remarque que C^5 et C^6 sont fortement influencés par le contact mais que cet effet diminue très rapidement puisque C^5 et C^6 sont éloignés respectivement de 3 et 4 liaisons du lanthanide et que la différence de cet effet est considérable : $|\Delta F_i^{C^5-C^6}| = 2.45$.

L'observation des $A_2^o \langle r^2 \rangle G_i$ (effet à travers l'espace) montre que la plus grande valeur obtenue pour H^1 résulte de $G_i \propto 1/r_i^3$. Ceci montre que le proton H^1 pointe vers l'intérieur de la cavité complexante et est donc proche du lanthanide confirmant le modèle obtenu à partir des données cristallographiques^[56] de $[Eu(L^1)_3]^{3+}$ (Figure 21).

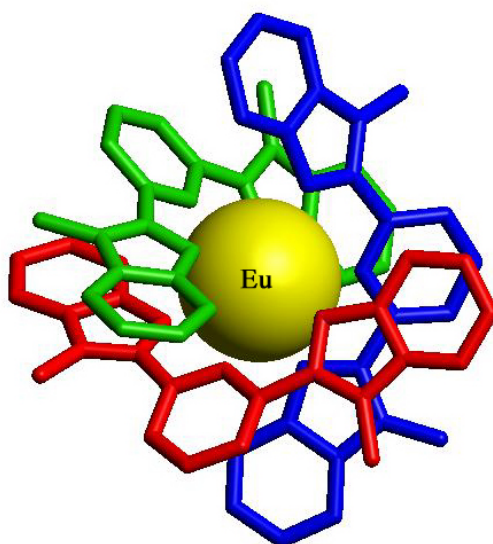


Figure 21 Structure cristallographique de $[\text{Eu}(\text{L}^1)_3]^{3+}$.

L'isostructuralité a été démontrée sur la série des lanthanides allant de Ln = Ce-Dy, mais elle n'est cependant pas révélatrice d'isostructuralité sur la série entière des lanthanides puisque les exemples précédents[23, 52] montrent que la cassure s'effectue essentiellement dans la zone de Gd(III)-Dy(III) et qu'il est difficile d'affirmer, en cas de cassure, que Tb(III) et Dy(III) appartiennent à l'une ou l'autre série. L'interprétation des spectres ^1H RMN est difficile à partir de Tb(III) jusqu'à Tm(III) à cause de leur fort moment magnétique, rendant les techniques usuelles de la RMN inutilisables (COSY, NOE). De plus, pour les complexes $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3+}$ Ln = Tb, Dy et Y, de nouveaux signaux apparaissent sur les spectres correspondant au ligand libre (Figure 22). Cette discrimination de taille implique que le ligand L^1 préfère les gros lanthanides et confirme les résultats thermodynamiques (Figure 23) qui montrent un maximum d'affinité pour Gd(III) et un minimum pour Lu(III) malgré seulement $0.065 \text{ \AA}^{-1}$ de différence en $1/r$ entre Gd(III) et Lu(III). Ces résultats interdisent d'étudier l'isostructuralité le long de la série complète des lanthanides.

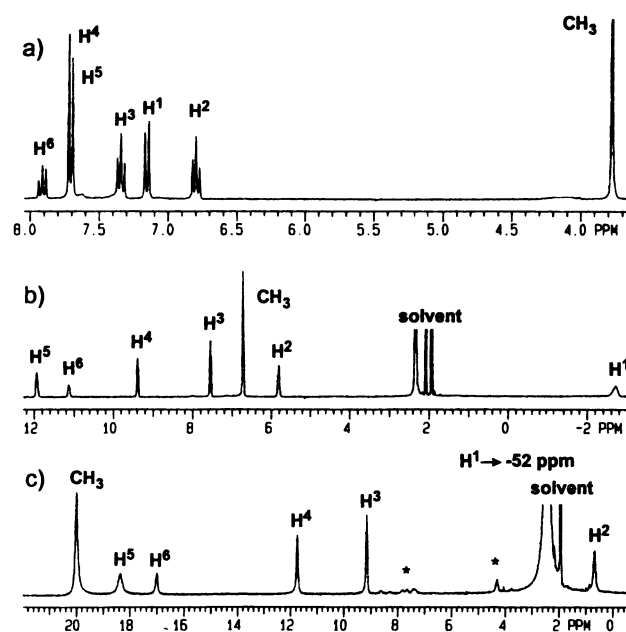


Figure 22 Partie de spectres ^1H -RMN de $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3+}$ dans CD_3CN . (a) $\text{Ln} = \text{La}$, (b) $\text{Ln} = \text{Pr}$, (c) $\text{Ln} = \text{Tb}$ (les astérisques indiquent les signaux du ligand libre) [55].

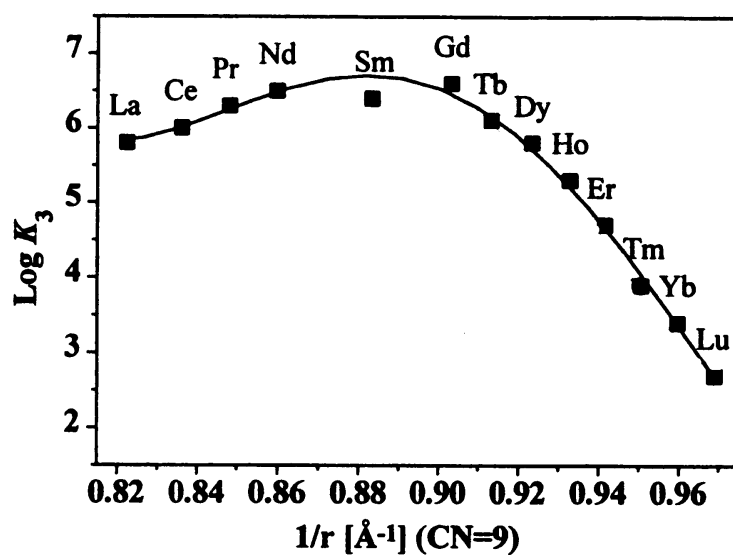


Figure 23 Variation de la constante de stabilité des complexes $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3+}$ vs $\text{Ln}(\text{III})$ [55].

Un ligand similaire L^2 a été synthétisé[57] pour modifier les propriétés de sélectivité du ligand L^1 , en remplaçant les groupements terminaux benzimidazoles par des groupements

carboxamides connus pour favoriser la complexation avec les lanthanides et les transferts d'énergie du ligand vers le lanthanide[58].

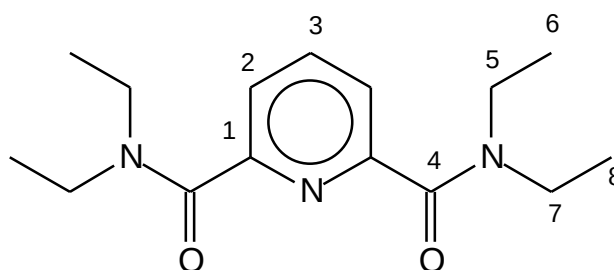


Figure 24 Ligand L^2 N,N,N',N' -tetra-ethylpyridine-2,6-dicarboxamide.

La séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact montre qu'il existe deux séries bien distinctes de Ce-Tb à Er-Yb (Figure 25) et que les problèmes de sélectivité du ligand L^1 ne se retrouvent pas avec ce ligand[57].

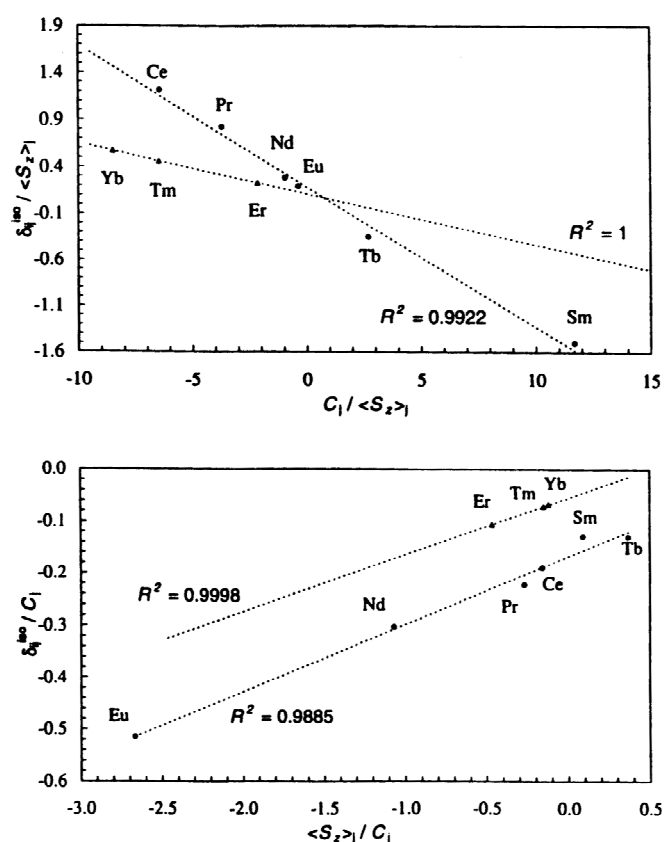


Figure 25 Droites de linéarisation des LIS de H^2 des complexes $[Ln(L^2)_3]^{3+}$ [57].

Les auteurs n'ont pas étudié les spectres de Ln = Dy, Ho, mais ce changement de structure a été attribué à un changement structural entre Tb(III) et Er(III) provenant d'une interconversion rapide de l'hélice par rapport à l'échelle de temps RMN à température ambiante. Cette interconversion *PDM* se produit très rapidement par rapport à l'échelle de temps RMN pour les gros lanthanides de Ln = La-Tb conduisant à une symétrie moyenne D_{3h} alors qu'elle est bloquée pour les petits lanthanides Ln = Er-Lu, conduisant à la symétrie D_3 . Cette conclusion est possible grâce aux groupements éthyléniques qui servent de sondes magnétiques dans les complexes $[Ln(L^2)_3]^{3+}$ puisque $H^{5,5'}$ et $H^{7,7'}$ sont énantiotopes (identiques magnétiquement) pour Ln = La-Tb alors qu'avec Ln = Er-Lu, ils sont diastéréotopes (différents magnétiquement). Ce phénomène dynamique explique la présence de deux séries isostructurales distinctes allant de Ln = La-Tb à Ln = Er-Lu. Avec un système plus rigide^[59] grâce au ligand L^3 imposant des contraintes stériques empêchant la rotation des brins (Figure 26), les auteurs ont conclu à l'isostructuralité pour la série complète mais il est difficile de se prononcer définitivement car peu de complexes ont été synthétisés notamment entre Eu(III) et Yb(III).

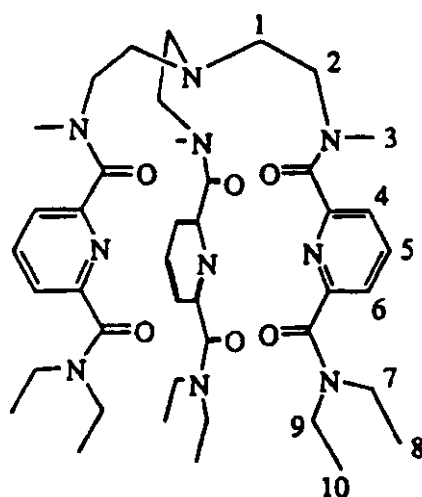


Figure 26 Ligand L^3 tripode tridentate pyridine-2,6-dicarboxamide connecté au tris(2-(N-méthyl)aminoéthyl)amine^[59].

Après avoir montré des exemples de séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact avec des complexes mononucléaires, une nouvelle génération^[60, 61] de ligands codés pour former, par auto-assemblages, des complexes hétérodinucléaires d-f (Figure 27) a été synthétisée dont les propriétés magnétiques ont été étudiées avec un métal d diamagnétique

(Zn(II))^[62]. L'isostructuralité de $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ a été proposée pour les Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tm, Yb.

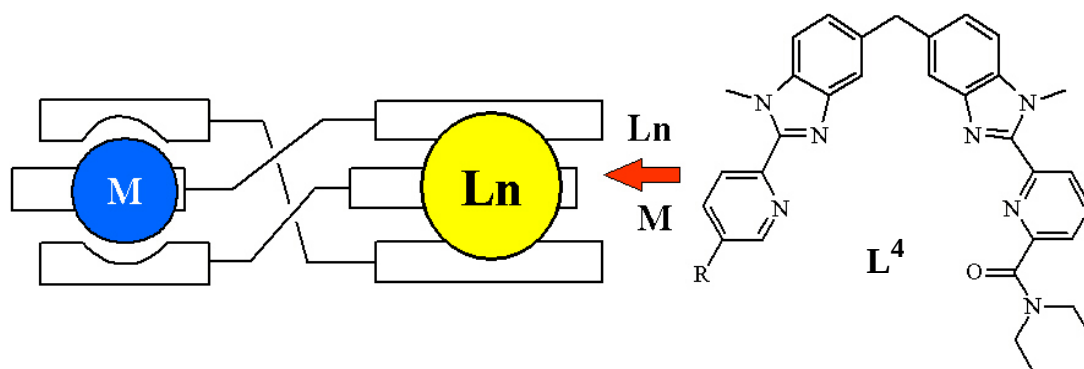


Figure 27 Auto-assemblage de complexes hétérodinucléaires d-f $[\text{LnM}(\text{L}^4)_3]^{5+}$.

La séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact avec ce type de complexe ne présente aucune difficulté supplémentaire sauf dans le cas des complexes dinucléaires 4f-4f^[63-65]. Elhabiri et al^[65] ont synthétisé le ligand segmentiel L^5 : bis{1-éthyl-2-[6'-carboxy]pyridine-2'-yl}benzimidazole-5-yl}méthane, dont la complexation avec les lanthanides forme des complexes en triple-hélice du type $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ (Figure 29).

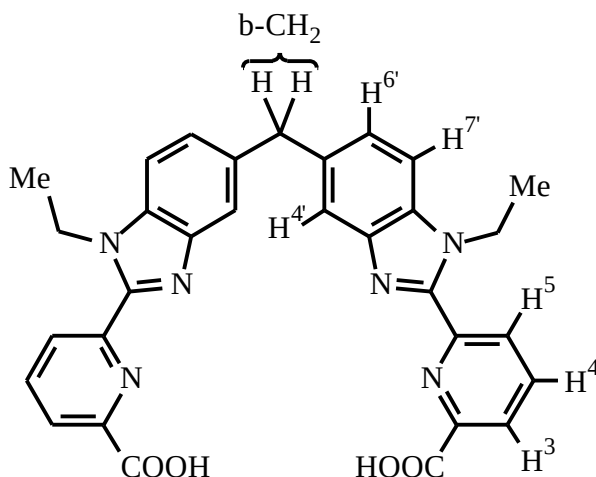


Figure 28 Ligand segmentiel L^5 bis{1-éthyl-2-[6'-carboxy]pyridine-2'-yl}benzimidazole-5-yl}méthane.

Les deux Eu(III) éloignés de 8.89Å, ne couplent pas magnétiquement entre eux puisque la

distance maximum de couplage a été estimée à 4 Å[2, 66], et les cycles aromatiques des unités tridentées sont séparés par des ponts méthyléniques qui sont de pauvres conducteurs électroniques. Ceci implique que la séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact s'effectue en séparant la molécule $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ en deux parties distinctes. En ce qui concerne l'effet de contact F_i qui est un effet électronique à travers les liaisons, les auteurs ont considéré que les interactions de Fermi ne dépendaient que d'un seul centre paramagnétique Ln(III) et que les deux centres paramagnétiques n'interagissaient pas entre eux.

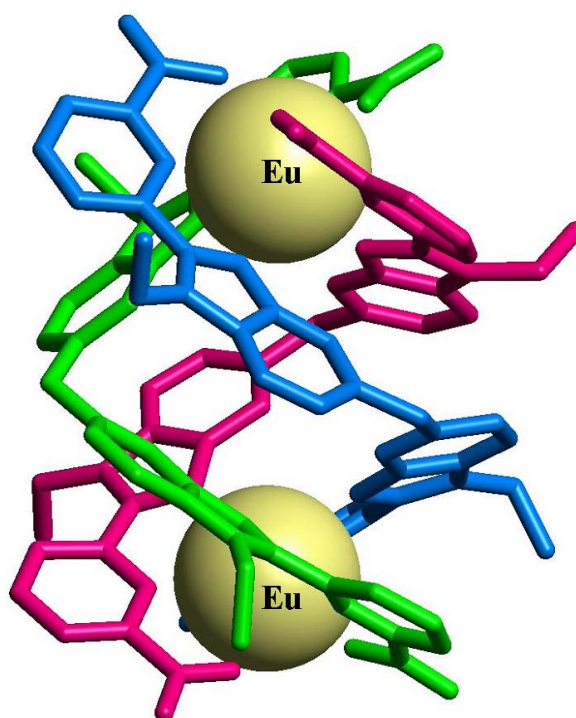


Figure 29 Structure cristallographique de $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$.

Par contre, les contributions de *pseudo*-contact, résultant d'un effet à travers l'espace affectent significativement des protons éloignés d'un des deux centres paramagnétiques.

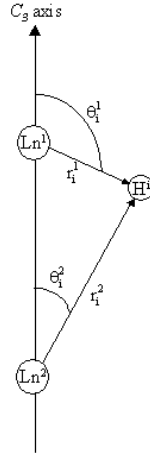


Figure 30 Effet de *pseudo*-contact de deux centres paramagnétiques sur un proton Hⁱ [65].

L'effet du champ cristallin est identique pour les deux sites puisque le complexe [Ln₂(L⁵-2H)₃] est de symétrie D₃ ; les auteurs posent $A_{21}^0 \langle r^2 \rangle = A_{22}^0 \langle r^2 \rangle$ et le terme δ_{ij}^{pc} est donné par l'équation (Eq. 29) :

$$\delta_{ij}^{pc} = \sum_{n=1}^2 \frac{A_2^0 \langle r^2 \rangle}{T^2} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_i^n}{(r_i^n)^3} \right) \cdot C_j = A_2^0 \langle r^2 \rangle (G_i^{1'} + G_i^{2'}) \cdot C_j \quad \text{Eq. 29}$$

La linéarisation des effets de contact et de *pseudo*-contact (Eq. 10 et Eq. 11) a montré (Figure 31) qu'il existait deux structures distinctes en solution Ln = Ce-Tb et Ln = Er-Yb.

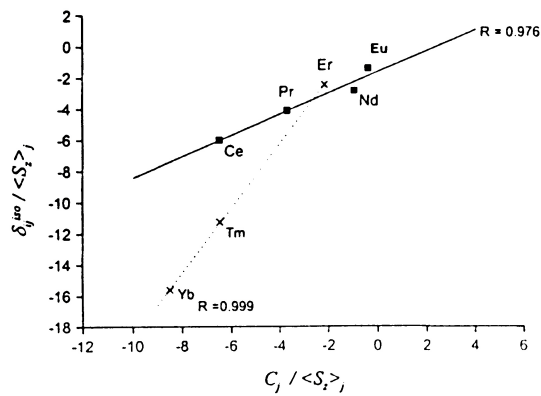


Figure 31 Droites de linéarisation des LIS de H⁴⁺ des complexes [Ln₂(L⁵-2H)₃] [65].

Cet exemple avec deux centres paramagnétiques est unique, cependant il est pour l'instant limité aux complexes homo-bimétalliques à cause de l'effet de *pseudo*-contact qui réclame la stricte addition arithmétique des contributions dipolaires.

2. Applications de la méthode à deux noyaux i,k

En 1982, Reuben^[26] a introduit une nouvelle méthode pour analyser les changements de structure à partir de deux noyaux i,k d'un même complexe. Les déviations de la linéarité étant généralement attribués à un changement de structure le long de la série des lanthanides due à une variation du terme géométrique G_i , Reuben a montré que les variations du coefficient de champ cristallin $A_2^O \langle r^2 \rangle$ étaient également impliquées dans les cassures observées pour les complexes de Ln(III). L'auteur a donc proposé une méthode qui permet d'éliminer la nécessité d'assumer que le coefficient de champ cristallin est constant. A partir de quatre déplacements chimiques dans deux complexes différents, Reuben a dérivé une fonction de modulation du déplacement chimique selon l'équation (Eq. 30) :

$$\delta_{1,1} \langle S_z \rangle_2 / \langle S_z \rangle_1 - \delta_{2,1} = (\delta_{1,2} \langle S_z \rangle_2 / \langle S_z \rangle_1 - \delta_{2,2}) G_1 / G_2 \quad \text{Eq. 30}$$

En prenant, Yb(III) comme référence, on obtient l'équation (Eq. 31), généralisée par l'équation (Eq 32) :

$$Y_{i,j} = \delta_{Yb,j} \langle S_z \rangle_i / \langle S_z \rangle_{Yb} - \delta_{i,j} \quad \text{Eq. 31}$$

$$Y_{i,j} = Y_{i,k} G_j / G_k \quad \text{Eq. 32}$$

Reuben a appliqué cette fonction au complexe n -octylamine- $\text{Ln}(\text{fod})_3$ et a montré que la série était isostructurale (Figure 33) comme décrit précédemment par la littérature[21, 67].

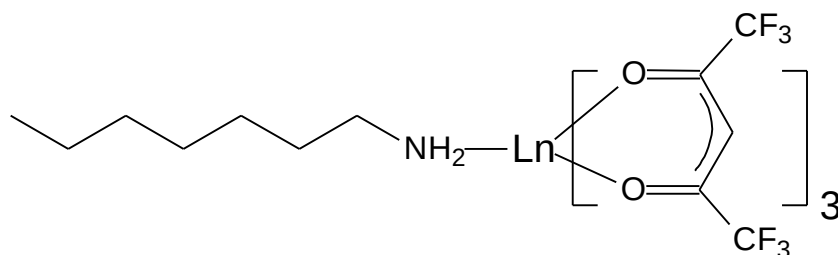


Figure 32 Complexe n -octylamine- $\text{Ln}(\text{fod})_3$.

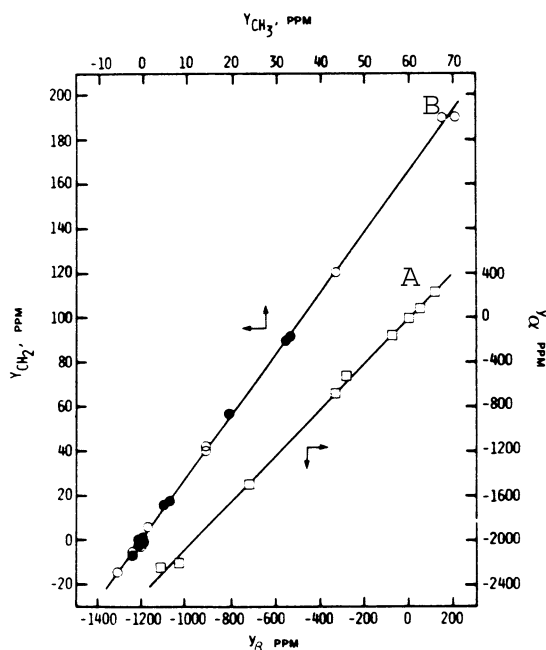


Figure 33 Droites de linéarisation de C_α et C_β des complexes n -octylamine- $\text{Ln}(\text{fod})_3$ (droite A) et des protons des complexes $\text{Ln}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_4^-$ (droite B) [26].

En revanche, les complexes $\text{Ln}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_4^-$, étudiés par Pinkerton et al selon la méthode Reilley[68] avait montré une cassure à partir du $\text{Tb}(\text{III})$ alors que la technique à deux noyaux utilisées par Reuben montre une parfaite isostructuralité avec un coefficient de corrélation de 0.9998. L'origine de la cassure a donc été finalement attribuée à une variation du coefficient de champ cristallin.

Sherry et *al*[28] ont repris les travaux effectués par Geraldès[52] sur les complexes $\text{Ln}(\text{DOTP})^{5-}$ en appliquant la méthode Reuben[26] aux petits lanthanides ($\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$). En admettant que le déplacement est purement dipolaire, Sherry et *al* a analysé l'origine du déplacement chimique des noyaux des complexes $\text{Ln}(\text{DOTP})^{5-}$ en appliquant l'équation (Eq. 33) :

$$\frac{\delta_{ij}}{\delta_{ik}} = \frac{G_j \cdot A_2^0 \langle r^2 \rangle \cdot D_i}{G_k \cdot A_2^0 \langle r^2 \rangle \cdot D_i} = \frac{G_j}{G_k} \quad \text{Eq. 33}$$

H_4 (voir numérotation Figure 17) a été choisi parce que ce proton possède le plus grand déplacement chimique ; les rapports $\Delta\text{H}_5/\Delta\text{H}_4$, $\Delta\text{H}_1/\Delta\text{H}_4$ sont constants de $\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$ et il a été conclu que le déplacement est d'origine purement dipolaire à l'inverse des rapports $\Delta\text{H}_2/\Delta\text{H}_4$, $\Delta\text{H}_3/\Delta\text{H}_4$, $\Delta\text{H}_6/\Delta\text{H}_4$ qui varient entre $\text{Ln} = \text{Tb-Ho}$ et $\text{Ln} = \text{Er-Yb}$ à cause de la présence non négligeable de l'effet de contact. L'application aux complexes $\text{Ln}(\text{DOTP})^{5-}$ de la fonction de modulation de Reuben en corrélation avec la structure **MMX** issue de la mécanique moléculaire (Figure 18) a montré que la série était isostructurale ($R^2 > 0.991$). Le coefficient de champ cristallin pour chaque lanthanide ($\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$) a été calculé dans les complexes $\text{Ln}(\text{DOTP})^{5-}$ à partir des noyaux purement influencés par l'effet dipolaire et malgré l'isostructuralité des complexes, Sherry a montré que ce coefficient variait considérablement d'un lanthanide à un autre avec la plus grande valeur pour $\text{Tm(III)} (4f^{12})$ ($A_2^0 \langle r^2 \rangle_{\text{Tm}} = 358$) et la plus petite pour $\text{Yb(III)} (4f^{13})$ ($A_2^0 \langle r^2 \rangle_{\text{Yb}} = 146$). Cette observation a déjà été effectuée avec d'autres types de complexes[20, 34, 69] mais la variation du coefficient de champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ ne semble pas forcément impliquer un changement de structure.

Geraldès et *al*[27] ont séparé les effets de contact et de *pseudo*-contact dans les cryptates de lanthanide [$\text{Ln}(\text{L}^6\text{-3H})$] (Figure 34) ce qui a permis d'étudier l'effet de contraction du lanthanide en solution dans ce type de complexes particulièrement rigides[70].

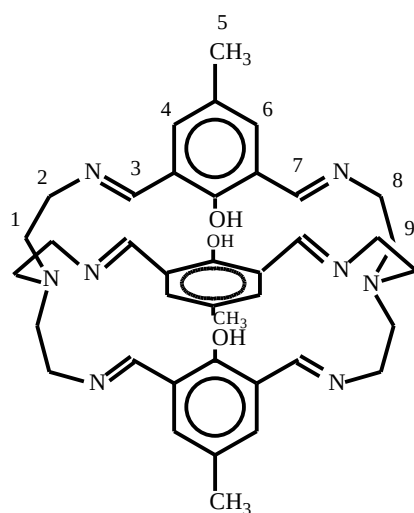


Figure 34 Ligand macrobicyclique L^6 azacryptand.

La séparation de l'effet de contact et de *pseudo*-contact par la méthode à un noyau a montré qu'il existait une cassure en solution pour certains protons comme H^3 et que la division s'effectue en deux groupes $Ln = Ce-Eu$, et $Ln = Tb-Yb$ (Figure 35).

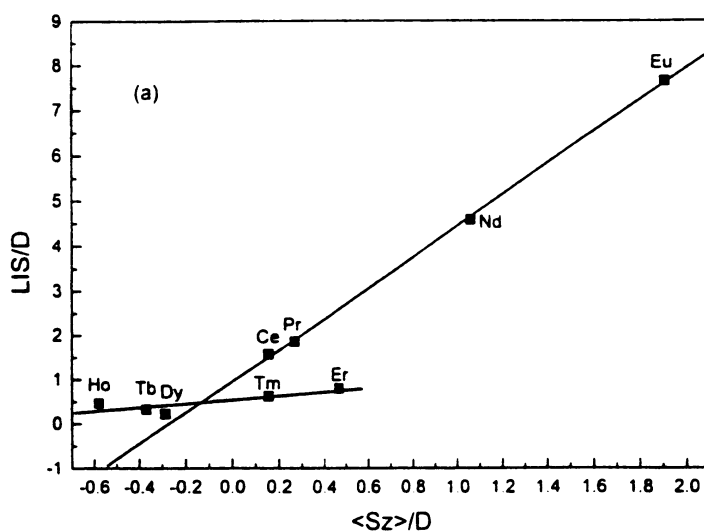


Figure 35 Droite de linéarisation des effets de contact et de *pseudo*-contact du proton H^3 dans $[Ln(L^6-3H)]$ [27].

Afin d'expliquer l'origine de cette déviation de linéarité, Geraldès a appliqué une forme modifiée (équation 15) de la méthode Reuben à deux noyaux i, k indépendante du coefficient

de champ cristallin. Cette analyse présente deux droites parallèles pour les gros lanthanides ($\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$) et les petits lanthanides ($\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$) impliquant que la pente R_{ik} qui représente le rapport des facteurs structurels est identique pour les deux groupes $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$ et $\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$. Seul, un changement des constantes de couplage hyperfin F_i , F_k est observé et attribué à la légère contraction des Ln(III) . Néanmoins, malgré une évidente cassure avec la méthode à un noyau, il a été conclu qu'aucun changement structurel apparaissait entre les gros lanthanides ($\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$) et les petits lanthanides ($\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$).

C. Chimie supramoléculaire des lanthanides

1. Principes

L'optimisation des propriétés électroniques des complexes de lanthanide requiert de contrôler précisément la sphère de coordination autour des ions lanthanides et représente un défi synthétique^[60] compliqué puisque ces métaux possèdent peu de préférences stéréochimiques et un nombre de coordination variable^[3, 71, 72]. Le contrôle de la sphère de coordination dépend essentiellement de la préorganisation des unités coordinantes du ligand qui limite la flexibilité structurale et augmente la stabilité thermodynamique grâce aux facteurs entropiques et enthalpiques^[73].

Deux approches complémentaires sont utilisées pour synthétiser des ligands possédant ces caractéristiques intrinsèques : l'approche basée sur le concept d'interaction clef-serrure et celle basée sur le concept d'ajustage induit^[74-76]. L'approche clef-serrure implique de former le complexe à partir de ligands dont les cavités coordinantes (taille, nombre et nature des atomes coordinants) sont clairement prédéfinies en fonction des métaux que l'on souhaite coordonner et des propriétés désirées pour les complexes formés. Les ligands macrocycliques^[77] ont été systématiquement étudiés : éthers couronnes L^7 et L^8 , bases de Schiff^[78] L^9 et calixarènes L^{10} (Figure 36), les macrocycles branchés L^{11} , L^{12} (Figure 37) et les macropolycycles L^{13} , L^{14} , L^{15} (Figure 38).

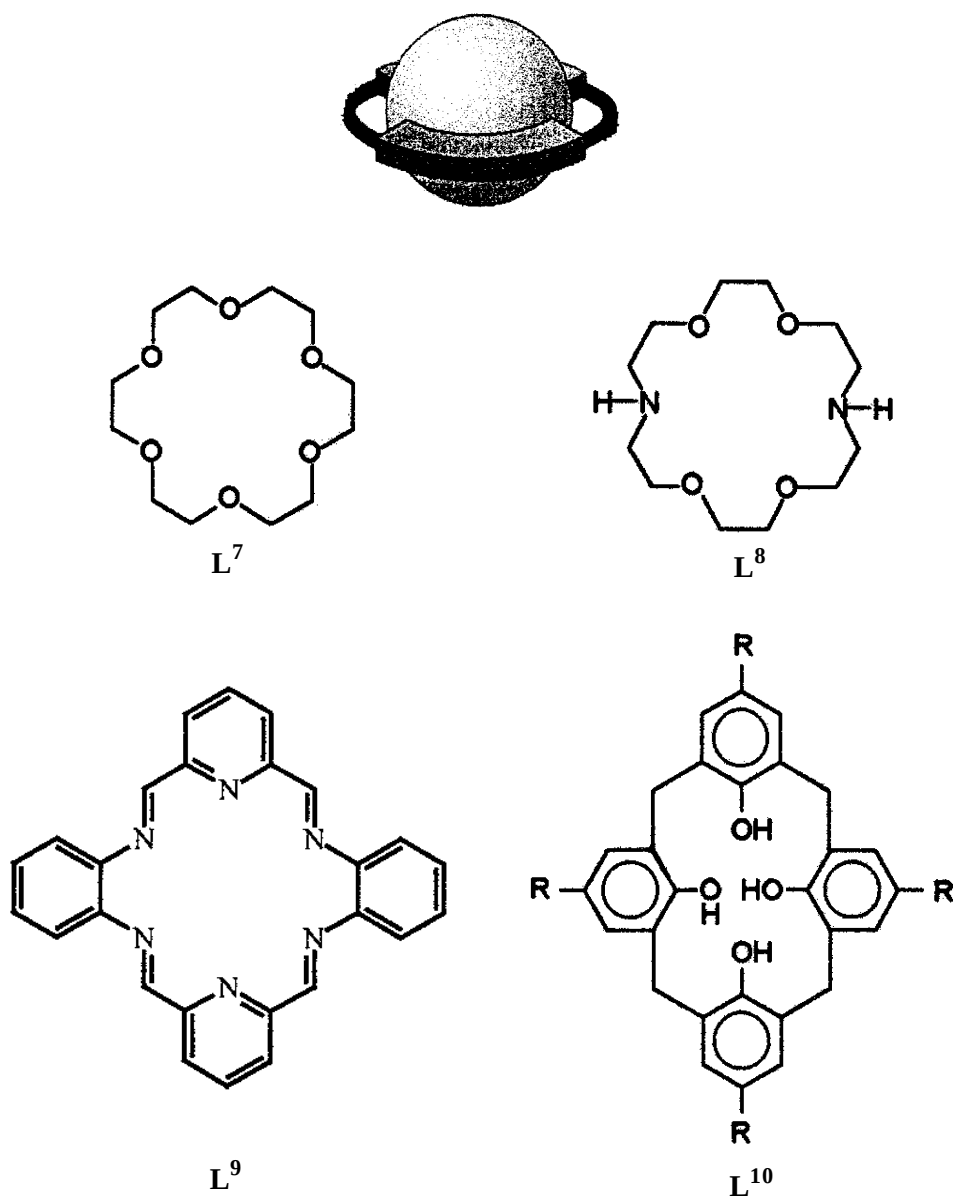


Figure 36 Ethers couronnes, bases de Schiff macrocycliques et Calixarènes.

Les éthers couronnes ont initialement été choisis pour discriminer les lanthanides selon leur taille^[79]. Seule une très faible sélectivité a été obtenue, car l'augmentation du diamètre de la cavité entre deux éthers couronnes lorsqu'un groupement $-(CH_2-CH_2)-O$ est ajouté, s'élève entre 0.5 et 0.7 Å, soit deux à trois fois plus que la contraction du rayon ionique sur l'échelle complète des lanthanides^[80]. De plus, les éthers couronnes sont relativement flexibles et peuvent s'adapter aux cations qu'ils complexent.

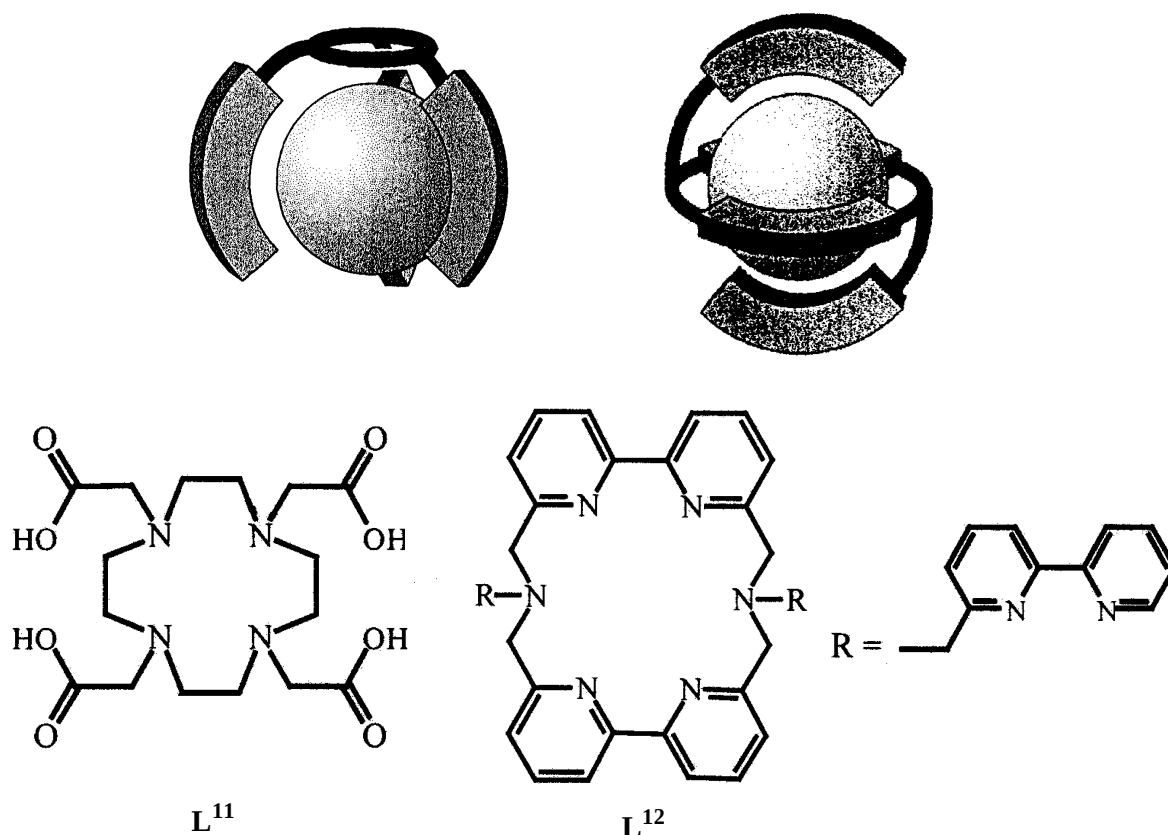


Figure 37 Macrocyces branchés.

De nombreuses études ont porté sur des macrocycles branchés dont les bras sont dérivés d'acides carboxyliques L^{11} ou phosphoniques. Les complexes de lanthanide résultants se sont avérés très stables^[81], conséquence de fortes attractions électrostatiques entre le cation métallique et les bras carboxylates ou phosphonates^[82]. Ces ligands étant relativement flexibles, ils peuvent s'adapter à la faible différence de rayons ioniques des lanthanides et aucune discrimination selon la taille des lanthanides n'est observée. Par contre, la forte affinité de ces ligands pour les lanthanides permet d'effectuer des complexations sélectives des terres rares en présence de cations alcalins et alcalino-terreux.

L'utilisation de macrobicycles (cryptands), plus rigides, n'a pas amélioré la sélectivité. L'addition d'un groupement méthylène (CH_2) ou d'un atome d'oxygène sur l'une des chaînes latérales augmente la taille de la cavité de manière trop importante pour observer une quelconque sélectivité lors de la complexation des terres rares.

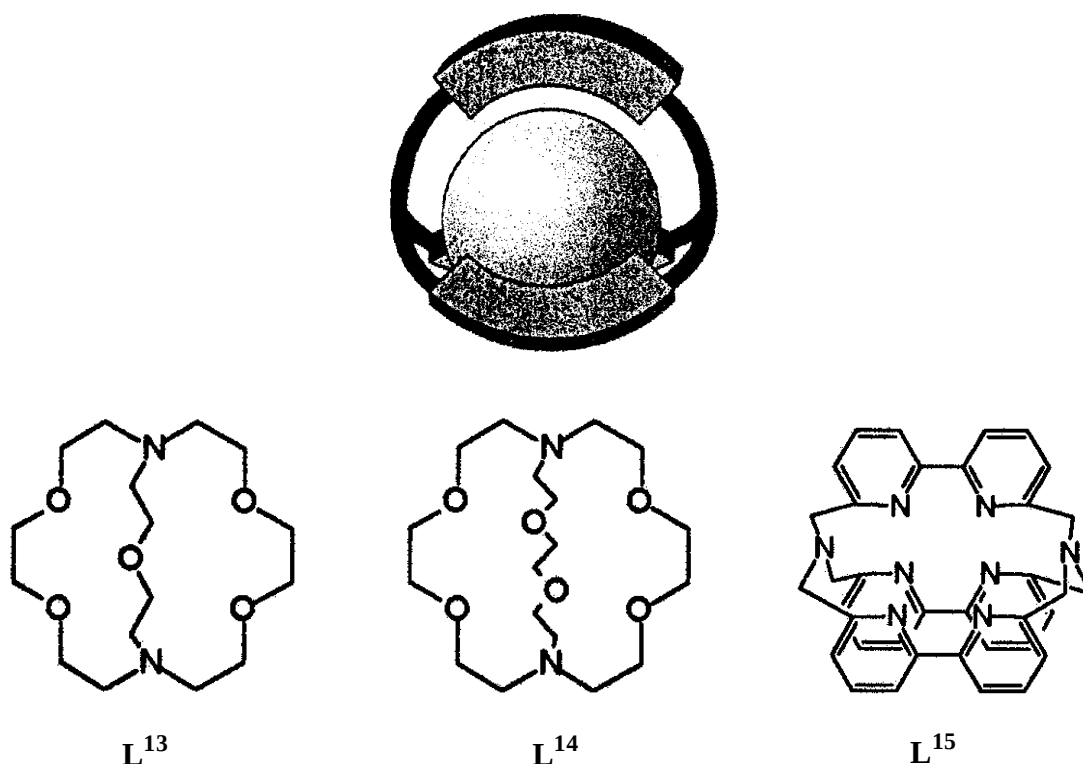


Figure 38 Macropolycycles.

Trois problèmes importants caractérisent la synthèse de complexes selon l'approche basée sur le concept d'interaction clef-serrure : (i) la difficulté de préorganisation tridimensionnelle de huit à douze atomes donneurs, (ii) la complexité synthétique des ligands macropolycycliques et (iii) l'impossibilité d'obtenir un contrôle fin de la cavité coordinante. En effet, de petites modifications au niveau des groupes fonctionnels impliquent de grandes variations de la taille de la cavité, empêchant la complexation sélective de lanthanides ainsi que la préparation de complexes hétérodimétalliques f-f.

2. Avantages structuraux des podates non-covalents $[LnM(L^n)_3]^{m+}$

En s'inspirant du concept d'ajustage induit^[83], de récentes études ont remplacé les espaceurs covalents des récepteurs préorganisés par des complexes non-covalents possédant des blocs métalliques d qui offrent davantage de flexibilités synthétiques et structurales et qui

présentent une possibilité d'ajustage plus fin au niveau des propriétés de complexation. L'application de ce concept d'auto-assemblage a mené au développement du ligand segmentiel **L**¹⁶ [61, 84], lequel possède une unité tridentée codée pour les ions Ln(III)[85] et une unité bidentée capable de coordonner un métal du bloc d dans un environnement *pseudo*-octaédrique. **L**¹⁶ réagit en quantité stœchiométrique dans l'acétonitrile avec Ln(III)[61, 86] (Ln = La-Lu) et un métal d à caractère labile M = Zn(II), Fe(II), avec un rapport Ln:M:**L**¹⁶=1:1:3 pour former sélectivement des complexes en triple-hélice hétérodimétalliques [LnM(**L**¹⁶)₃]⁵⁺.

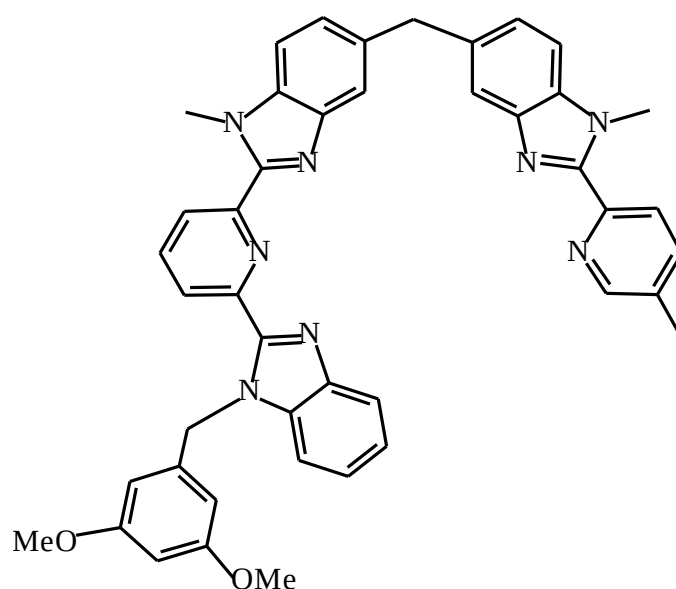


Figure 39 Ligand **L**¹⁶.

Zn(II) a été le premier métal utilisé pour des raisons électroniques puisqu'il ne présente aucune préférence stéréochimique (3d¹⁰) et est hexacoordiné par trois unités bidentées du ligand **L**¹⁶ dans un arrangement *pseudo*-octaédrique en produisant un tripode non-covalent, capable de contrôler l'orientation des unités tridentées et de favoriser la formation sélective du complexe 100% facial [LnZn(**L**¹⁶)₃]⁵⁺ où les ions Ln(III) sont nonacoordinés à l'unité tridentée dans un polyèdre de coordination du type prisme trigonal tricoiffé[58, 61, 87]. Zn(II) ne possédant pas de propriétés photophysiques et magnétiques intéressantes, sa substitution par Fe(II) (complexé dans un octaèdre quasi parfait contrairement à Zn(II)) a permis de former de la même manière, des complexes [LnFe(**L**¹⁶)₃]⁵⁺ possédant des propriétés d'équilibre de spin pour Ln = La-Eu[61, 88]. Cependant, les grandes similitudes entre l'unité bidentée et tridentée limite la sélectivité du processus d'auto-assemblage menant à différents équilibres (Figure 40) en solution impliquant certaines conditions spécifiques : (i)

concentration du ligand $> 0.01\text{M}$, (ii) utilisation d'acétonitrile anhydre, (iii) rapport stœchiométrique $\text{Ln}:\text{M}:\text{L}^{16}=1:1:3$.

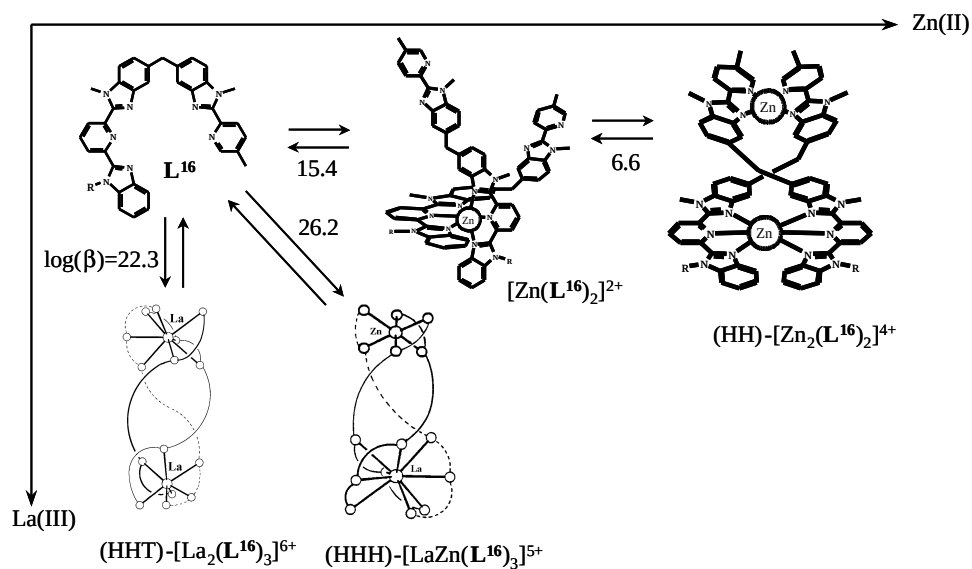


Figure 40 Equilibres des différents complexes non covalents avec le ligand L^{16} et les métaux Zn(II) et Ln(III) .

De plus, la faible luminescence obtenue avec le complexe $[\text{EuZn}(\text{L}^{16})_3]^{5+}$, qui possède un état LMCT de basse énergie^[89] a conduit à remplacer ce dernier par un groupement carboxamide et à obtenir le ligand L^4 afin d'améliorer la complexation sélective des métaux 3d et 4f^[90].

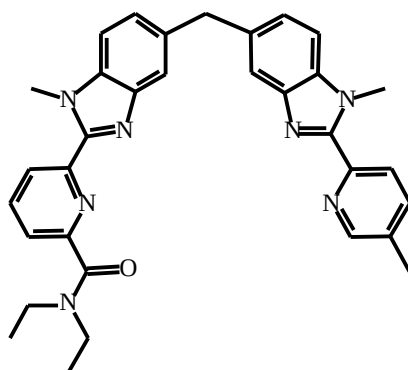


Figure 41 Ligand L^4 .

En excluant le métal d de l'unité tridentée à cause de l'oxygène coordonnant du groupement carboxamide, la sélectivité de la complexation a été nettement améliorée pour former des complexes du type $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ particulièrement stables en solution dans l'acétonitrile^[62, 91]. De plus, une grande diversité de combinaison est offerte, soit en variant le métal M (Zn(II), Fe(II)), soit en intégrant de nouveaux groupements terminaux (acide carboxylique, sulfonamide,)^[92, 93] de façon à affiner les propriétés magnétiques ou luminescentes.

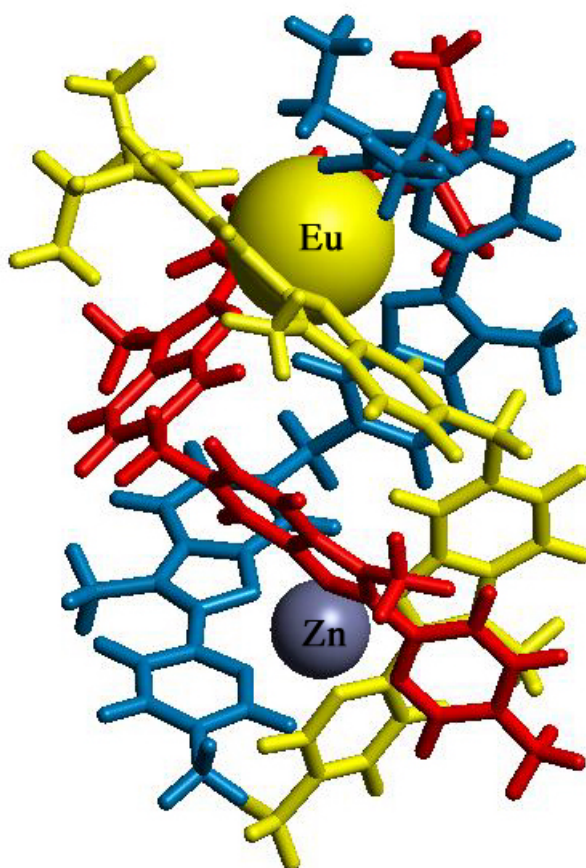


Figure 42 Structure cristallographique de $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$.

Dans le cadre de cette thèse, le Co(II) a été choisi pour former le tripode non covalent. Nous nous sommes alors proposés d'oxyder le Co(II) en Co(III) lors d'un processus de post-modification qui produit le podate inerte $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (Figure 43). Grâce à la racémisation lente des complexes de Co(III)^[94, 95], ces systèmes sont programmés pour fonctionner

comme récepteur hélicoïdal des Ln(III) et comme composés modèles pour développer des nouvelles techniques de RMN paramagnétique basées sur les LIS.

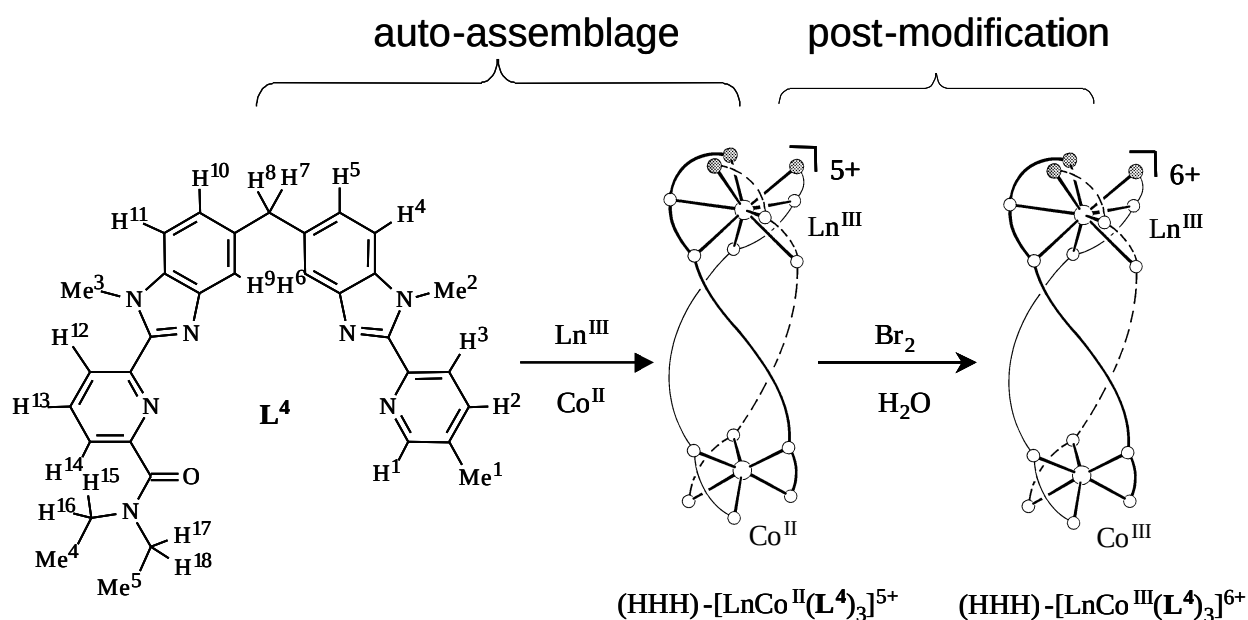


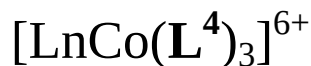
Figure 43 Formation du podate inerte $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ par post-modification.

Ce travail de thèse décrit l'étude complète de la synthèse des podates $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ par auto-assemblages ainsi que leurs propriétés structurales et dynamiques. Une attention particulière a été focalisée sur l'utilisation de ces systèmes rigides pour explorer et valider les méthodes RMN paramagnétiques des lanthanides.

"La mer ne se maîtrise pas mais on peut essayer de mieux la comprendre"

Eric Tabarly

II. Synthèse et caractérisation des composés faciaux



A. Auto-assemblage en solution des complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$

1. Analyse en solution

Comme nous l'avons vu précédemment pour l'auto-assemblage des podates non-covalents $[\text{LnM}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$ [93, 96], Zn^{II} [62]), les possibilités de coordination du ligand L^4 [97, 98] correspondent mal aux préférences stéréochimiques de $\text{M}(\text{II})$ ou $\text{Ln}(\text{III})$, pris séparément, et impliquent un mélange (Figure 40) lorsque le titrage de L^4 [42, 99] est effectué avec $\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La spéciation $[\text{La}(\text{L}^4)_3]^{3+}$, $[\text{La}_2(\text{L}^4)_3]^{6+}$, $[\text{La}_2(\text{L}^4)_2]^{6+}$ et $[\text{La}_3(\text{L}^4)_3]^{9+}$ a été précédemment établie par spectrophotométrie et par ^1H -RMN[62]. Les analyses des mélanges de $\text{L}^4:\text{Co}^{\text{II}}$ par ESI-MS (rapports 1:1 ; 2:3 ; 1:2 ; 1:3 concentration totale en ligand L^4 égale à $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ dans CH_3CN) montrent la formation de $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{L}^4)_2]^{2+}$, $[\text{Co}_2(\text{L}^4)_3]^{4+}$ et $[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]^{4+}$ (Tableau 5) (Figure 45). Mais, il est impossible d'extraire des constantes de formation fiables à partir des titrages spectrophotométriques à cause de la grande corrélation entre les spectres UV calculés des espèces impliquées[100].

Les titrages ESI-MS de L^4 ($2 \cdot 10^{-4}\text{M}$) par des mélanges équimolaires de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$) et $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montrent la formation de l'espèce prédominante $[\text{LnM}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ (Figure 44), ainsi que ses adduits $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)_i]^{(5-i)+}$. Pour tous les spectres, nous observons la présence de pics minoritaires correspondant aux espèces $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{L}^4)_2]^{2+}$ comme observé précédemment pour $[\text{LnFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ [96].

Tableau 5 Pics moléculaires observés par ESI-MS des complexes de **L⁴** lors du titrage avec Co^{II} et Ln^{III}/Co^{II} (Ln = La, Eu, Lu).

Métal	Cation	m/z ^a	Métal	Cation	m/z ^a
Co ^{II}	[Co(L⁴) ₃] ²⁺	844.8	Eu ^{III} /Co ^{II}	[EuCo(L⁴) ₃] ⁵⁺	368.3
	[Co(L⁴) ₂] ²⁺	573.0		[EuCo(L⁴) ₃ (ClO ₄)] ⁴⁺	485.4
	[Co ₂ (L⁴) ₃] ⁴⁺	437.0		[EuCo(L⁴) ₃ (ClO ₄) ₂] ³⁺	680.0
	[Co ₂ (L⁴) ₂] ⁴⁺	301.2		[EuCo(L⁴) ₃ (ClO ₄) ₃] ²⁺	1069.3
	[Co ₂ (L⁴) ₂ (ClO ₄)] ³⁺	434.7		[Co(L⁴) ₂] ²⁺	572.7
	[Co ₂ (L⁴) ₂ (ClO ₄) ₂] ²⁺	702.4	Lu ^{III} /Co ^{II}	[LuCo(L⁴) ₃] ⁵⁺	372.9
La ^{III} /Co ^{II}	[LaCo(L⁴) ₃] ⁵⁺	365.5		[LuCo(L⁴) ₃ (ClO ₄)] ⁴⁺	490.8
	[LaCo(L⁴) ₃ (ClO ₄)] ⁴⁺	481.8		[LuCo(L⁴) ₃ (ClO ₄) ₂] ³⁺	687.7
	[LaCo(L⁴) ₃ (ClO ₄) ₂] ³⁺	676.1		[LuCo(L⁴) ₃ (ClO ₄) ₃] ²⁺	1081.0
	[LaCo(L⁴) ₃ (ClO ₄) ₃] ²⁺	1063.3		[Co(L⁴) ₂] ²⁺	572.7
	[Co(L⁴) ₂] ²⁺	572.7			

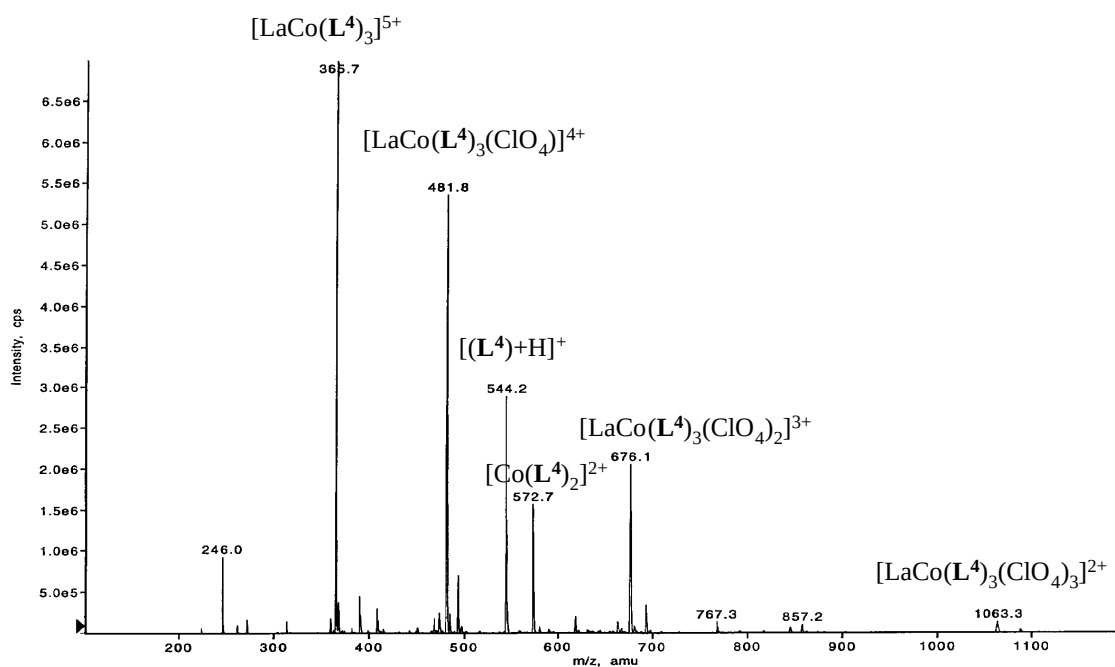


Figure 44 Spectre ESI-MS de [LaCo(**L⁴**)₃](ClO₄)₅ dans CD₃CN pour une concentration totale égale à 2.10⁻⁴M.

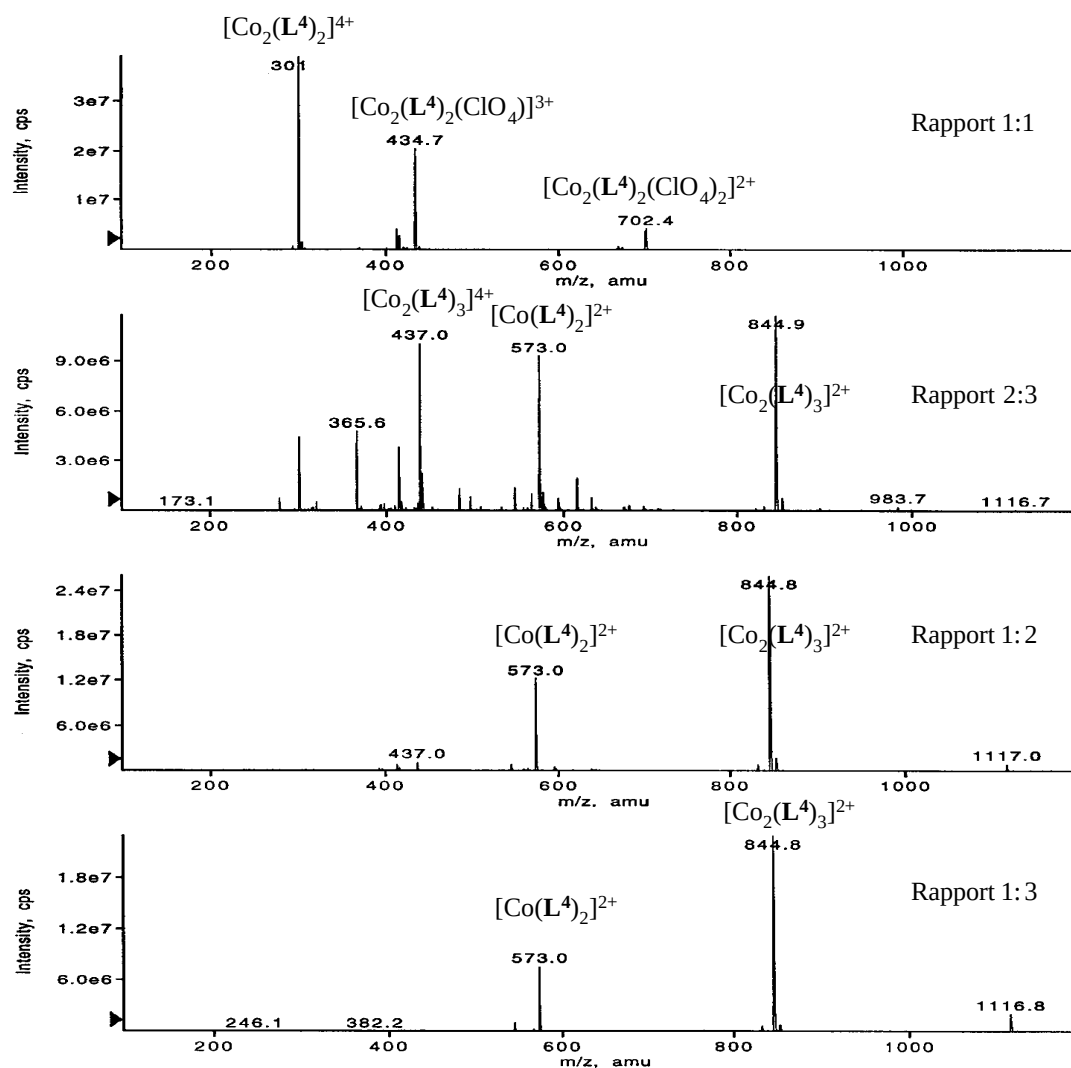


Figure 45 Spectres ESI-MS du titrage du ligand L^4 par le $Co(II)$ pour les rapports stœchiométriques 1:1 ; 2:3 ; 1:2 ; 1:3) dans CD_3CN pour une concentration totale égale à $2 \cdot 10^{-4} M$.

Les titrages ^1H -RMN de L^4 par $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans CD_3CN (concentration en ligand égale à $2.45 \cdot 10^{-2} M$) confirment l'existence d'un mélange de complexes en équilibre dynamique sur l'échelle de temps RMN, exceptés aux rapports stœchiométriques $Co:L^4$ de 0.33 et 1:1 pour lesquels des complexes inertes $[Co(L^4)_3]^{2+}$ et $[Co_2(L^4)_2]^{4+}$ sont formés quantitativement en accord avec les résultats de l'ESI-MS. Les 23 signaux ^1H -RMN observés pour $[Co_2(L^4)_2]^{4+}$ sont étalés sur 134 ppm (-42 → 92 ppm) et correspondent à une symétrie C_2 compatible avec

des complexes tête à tête (HH)-[Co₂(L⁴)₂]⁴⁺ (axe binaire le long de l'axe Co...Co) ou tête à queue (HT)-[Co₂(L⁴)₂]⁴⁺ (axe C₂ perpendiculaire à l'axe Co...Co) comme reporté pour les doubles hélicates (HT)-[Zn₂(L⁴)₂]⁴⁺ [62]. Il n'a pas été possible d'effectuer une attribution précise des protons du complexe [Co₂(L⁴)₂]⁴⁺ [101], car la relaxation électronique rapide^[15] de Co(II)^[102] haut spin produit des singulets ¹H-RMN larges rendant impossible la mesure des effets NOE et des couplages scalaires^[103].

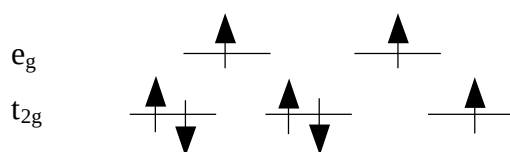


Figure 46 Etat électronique du Co(II) haut spin.

Pour [Co(L⁴)₃]²⁺, le spectre ¹H-RMN très compliqué (-58→80 ppm) correspond à un mélange 4:1 (déterminé par la mesure de l'intensité des intégrales des signaux) des isomères *mer*-[Co(L⁴)₃]²⁺ de symétrie C₁ et *fac*-[Co(L⁴)₃]²⁺ de symétrie C₃ dans lesquels le Co(II) est coordonné par les trois unités bidentées coordinantes du ligand L⁴ (Figure 47).

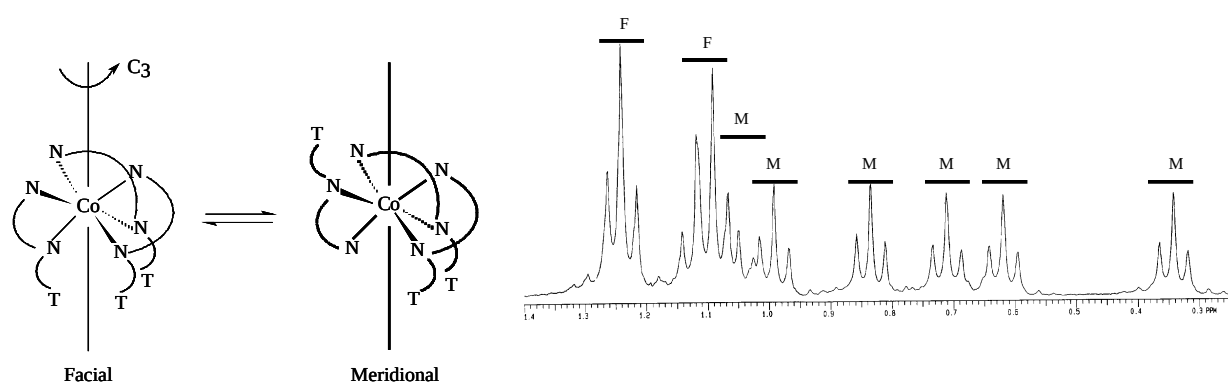


Figure 47 Partie du spectre ¹H-RMN de [Co(L⁴)₃]²⁺ montrant les triplets de Me⁴ et Me⁵ (voir numérotation Figure 43) et leur interprétation dans les complexes *mer*-[Co(L⁴)₃]²⁺ (M) et *fac*-[Co(L⁴)₃]²⁺ (F). T représente l'unité tridentée.

La distribution est proche du rapport statistique (3:1) et suggère qu'aucune contrainte stérique n'empêche l'introduction du Co(II) dans le site octaédrique du podate hétérodimétallique.

Pour une concentration totale de ligand de 0.024 mM et un rapport stœchiométrique $\text{Ln}:\text{Co}:\text{L}^4 = 1:1:3$, les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$) sont les seules espèces en solution comme démontrés par les spectres ^1H -RMN dont les 23 signaux montrent^[62] la formation quantitative des complexes hétérodinucléaires en solution pour les trois lanthanides utilisés et découlent de trois ligands équivalents arrangés tête à tête à tête (HHH), compatibles avec un axe de symétrie C_3 . Les effets scalaires (COSY) et couplages dipolaires (NOE) du type intrabrin (Figure 50)^[62] observés pour $\text{Me}^2\text{-H}^3$, $\text{Me}^3\text{-H}^{12}$ et $\text{H}^{14}\text{-Me}^5$ des complexes diamagnétiques ou faiblement paramagnétiques confirment que l'unité bidentée et l'unité tridentée adoptent une conformation cisoïd, prouvant ainsi que la complexation a bien été effectuée et que le site tridenté est occupé par le lanthanide et le site bidenté par le Co(II). Une comparaison entre les valeurs du déplacement chimique de H^6 et de H^9 est intéressante à ce sujet car on observe que celle de H^6 est beaucoup plus déblindée que H^9 , ce qui tend à prouver que le proton H^6 est plus proche du Co(II) paramagnétique si l'on ne considère que l'effet dipolaire résiduel. D'autres effets NOE intrabrins, entre $\text{H}^{10}\text{-H}^7$, $\text{H}^8\text{-H}^5$ sont caractéristiques d'une conformation hélicoïdale^[101] ; aucun effet NOE n'a été observé entre H^6 et H^9 , ce qui aurait pu être attendu en comparaison avec $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ^[61], mais le caractère fortement paramagnétique du Co(II) limite l'observation des effets NOE à longues distances. Cependant des effets NOE interbrins (Figure 50) ont été observés entre $\text{H}^4\text{-H}^{11}$ et $\text{H}^5\text{-Me}^3$; ces effets ne peuvent être que la résultante d'un enroulement des ligands, qui confirme la formation d'une structure en triple-hélice pour $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ similaire à celle trouvée pour $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ^[61].

Les podates non covalents auto-assemblés ne présentent pas de couplage magnétique intermétallique Ln(III)-Co(II) significatif dans les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$. On détermine le moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}}^{\text{Co(II)}}$ du Co(II) dans les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ avec un Ln(III) diamagnétique ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$) par la méthode d'Evans^[104, 105] (Figure 48) ainsi que $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ln(III)}}$ avec un complexe analogue^[106] contenant un métal d diamagnétique $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$. Il a donc été possible de calculer $\mu_{\text{eff}}^{\text{tot}}$ pour deux centres indépendants (Eq 34)

et de le comparer avec la mesure expérimentale, ce qui a permis de démontrer qu'il n'existait pas de couplage entre les deux métaux d et f puisque les deux valeurs sont quasi-identiques. Par exemple (Figure 49), on trouve pour $[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ que $\bar{\mu}_{\text{eff}}^{\text{tot}}(\text{calc}) = 5.55$ et $\bar{\mu}_{\text{eff}}^{\text{tot}}(\text{mesuré}) = 5.51$. De plus, il a été possible de retrouver une valeur de $\bar{\mu}_{\text{eff}}^{\text{Co(II)}} = 4.91$ dans le complexe $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$, proche de celle attendue pour Co(II) *pseudo*-octaédrique tenant compte du moment magnétique de spin et de la contribution orbitale^[102].

$$[\mu_{\text{eff}}^{\text{tot}}]^2 = [\mu_{\text{eff}}^{\text{Ln(III)}}]^2 + [\mu_{\text{eff}}^{\text{Co(II)}}]^2 \quad \text{Eq. 34}$$

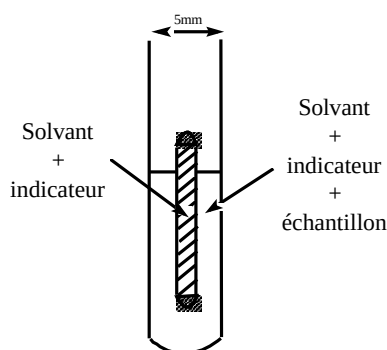


Figure 48 Technique de détermination de la susceptibilité magnétique d'un composé paramagnétique selon la méthode d'Evans.

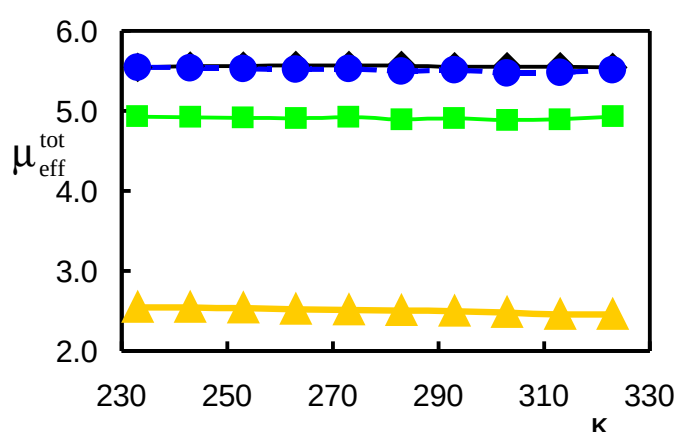


Figure 49 Mesure de $\mu_{\text{eff}}^{\text{tot}}$ dans les complexes $[\text{CeZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ (●), $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ (■) et comparaison entre $\mu_{\text{eff}}^{\text{tot}}(\text{calc})$ (—) et $\mu_{\text{eff}}^{\text{tot}}(\text{mesuré})$ (u) de $[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$.

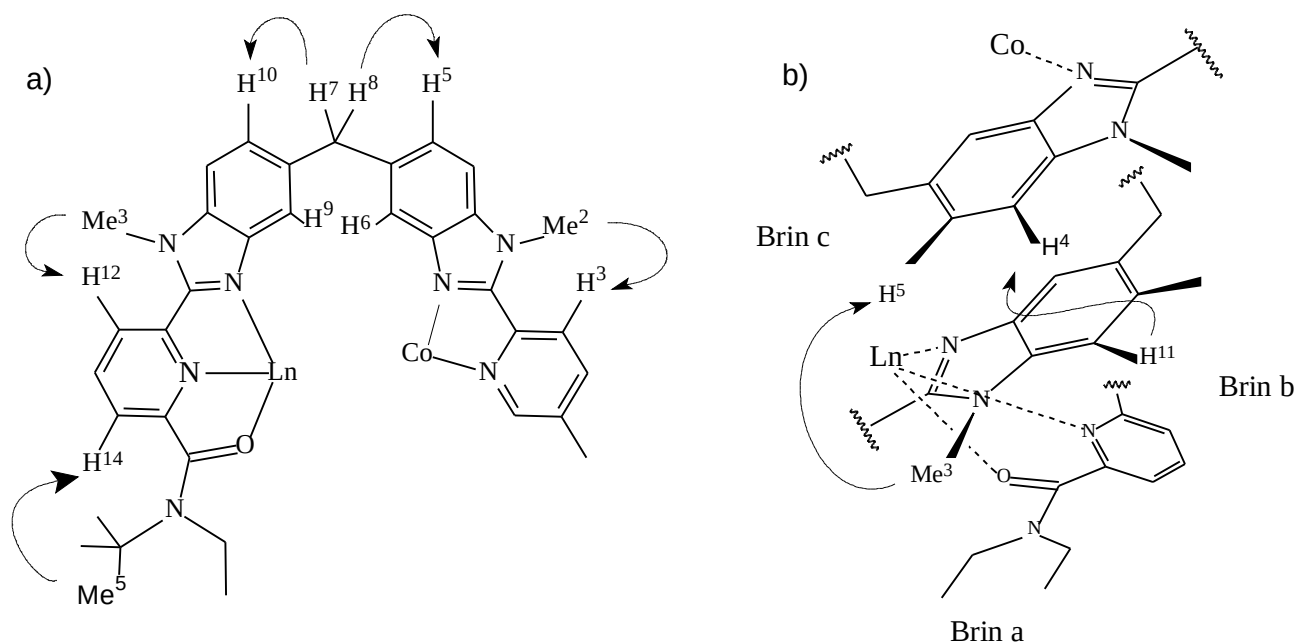
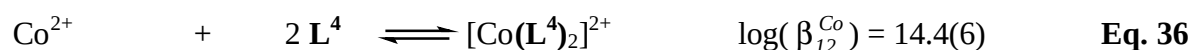


Figure 50 Effets NOE intrabrins^{a)} et interbrins^{b)} pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺.

Comme dans les études précédemment menées avec les complexes (HHH)-[LnM(L⁴)₃]⁵⁺ (M = Fe(II)[93, 96] ou Zn(II)[62]), l'analyse factorielle^[107] du titrage spectrophotométrique du ligand L⁴ (10⁻⁴ M) (Figure 51) avec un mélange de Co(ClO₄)₂·6H₂O et Ln(ClO₄)₃·3H₂O (Ln = La, Eu ou Lu) dans l'acétonitrile, suggère la présence de deux complexes absorbants correspondant aux podates attendus [LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ avec des traces de [Co(L⁴)₂]²⁺ détectées par ESI-MS. Les données spectrophotométriques obtenues peuvent être ajustées par les équations (Eq. 35) et (Eq. 36) :



Le Tableau 6 donne les résultats obtenus pour trois complexes [LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ Ln = La, Eu, Lu et compare les log(β₁₁₃) de complexes similaires [LnZn(L⁴)₃]⁵⁺ et [LnFe(L⁴)₃]⁵⁺ obtenus dans les mêmes conditions^[62, 93, 96].

Tableau 6 Valeurs des $\log \beta_{113}^{\text{LnM}}$ $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ déterminées par SPECFIT[®], pour des concentrations en ligand (L^4) et métaux, égales à 10^{-4}M à 293 K et comparaison avec les complexes $[\text{LnFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ et $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ obtenus dans les mêmes conditions.

Ln-M	Log(β_{113})
La/Co	21.7 (6)
Eu/Co	23.2 (9)
Lu/Co	23.9.(6)
La/Fe	23.0(8)
Eu/Fe	24.6(9)
Lu/Fe	23.6(7)
La/Zn	29.0(4)
Eu/Zn	28.6(6)

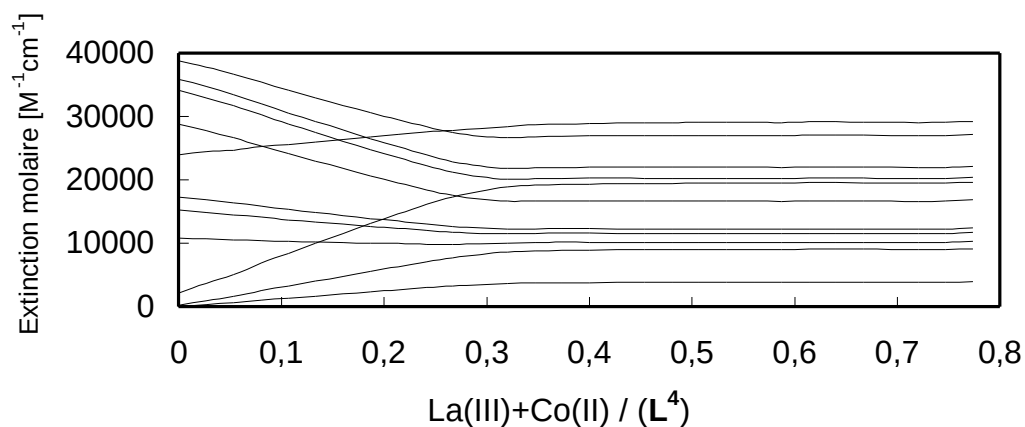


Figure 51 Variation des extinctions molaires, lors du titrage spectrophotométrique de (L^4) par $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à 11 longueurs d'ondes différentes et à 293K pour une concentration totale du ligand (L^4) égale à 10^{-4}M .

$[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ est exceptionnellement stable car Zn(II) ne possède pas de préférence stéréochimique. En revanche, Co(II) (d^7) et Fe(II) (d^6 bas spin) montrent une préférence pour la géométrie octaédrique et conduisent à des complexes moins stables. Ces observations suggèrent que la formation du complexe hétérodinucléaire réclame une forte distorsion du site *pseudo*-octaédrique qui déstabilise les podates formés à partir de Fe(II) et Co(II).

2. Analyse solide

En recristallisant le podate non covalent dans CH_3CN /éther, on obtient un solide qui est analysé par analyse élémentaire et IR. dont les mesures ont été effectuées pour les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ Ln = La, Y, Lu. La masse moléculaire a été calculée à partir du pourcentage de N, seul élément indépendant par rapport à l'eau et l'éther qui sont inclus dans les microcristaux, et conduit aux formules brutes $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_5 \cdot 0.25\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) $M = 2371.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[\text{YCoL}_3][\text{ClO}_4]_5 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) $M = 2349.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_5 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (**3**) $M = 2417.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tableau 7).

Tableau 7 Résultats des analyses élémentaires.

calculs éléments	% C	% H	% N
(1) mesurés	50.66	4.44	12.40
calculés	50.64	4.44	12.40
(2) mesurés	51.76	4.62	12.53
calculés	51.12	4.63	12.52
(3) mesurés	50.00	4.41	12.16
calculés	50.18	4.41	12.16

La comparaison des spectres IR est intéressante au niveau des groupements coordinants, car on observe une diminution du nombre d'ondes^[108] pour $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=N}$ lors de la complexation, prouvant que le cobalt et le lanthane sont bien coordonnés au ligand *via* les groupements N-hétérocycliques et O carboxamide. La diminution de $\nu_{C=O}$ observée (55 cm^{-1}) est similaire à celle trouvée pour $[\text{La}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ (~30 cm^{-1}) où L^2 = 2,6 bis (*N,N'* diethyl-carbamoyl pyridine). La diminution du “ring breathing” (de la pyridine) à 1460 cm^{-1} (20 cm^{-1}) correspond à celle observé lors de la fixation de la pyridine centrale dans le même complexe^[109] (Tableau 8).

Tableau 8 Spectres IR de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_5$ (**1**).

Groupements du podate	$\square$ (cm^{-1}) (1)	ligand libre L^4
$\nu_{\text{O-H}}$ (w,sh)	3460	3440
$\nu_{\text{C-H arom}}$ (w)	3100	3040
$\nu_{\text{C-H aliph asym}}$ (m)	2980	2980
$\nu_{\text{C-H aliph sym}}$ (w)	2940	2940
$\nu_{\text{C=O}}$ (s)	1585	1640
$\nu_{\text{C=C}}$ (s) + $\nu_{\text{C=N}}$	1570	1570
$\nu_{\text{C=N}}$ (s) + $\nu_{\text{C=C}}$	1460	1480
$\square\square$ (s,sh)	1085	-
$\gamma_{\text{C-H}}$ (m)	800	790
$\gamma_{\text{C-H}}$ (m)	720	720
$\square$ (m)	620	-

(s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder)

B. Processus d'oxydation par post-assemblage produisant $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$

1. Analyse en solution

L'oxydation du Co(II) (d^7 haut spin) labile en Co(III) inerte (d^6 bas spin) pour donner les complexes finaux $(\text{HHH})\text{-}[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ nécessite le transfert d'un électron sans perturber la sphère de coordination.

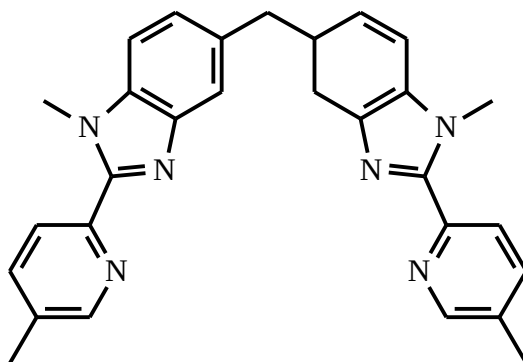


Figure 52 Ligand L^{17} .

Les voltamogrammes cycliques de $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$ $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M}$ NBu_4PF_6) montrent un processus d'oxydation monoélectronique caractérisé par une vague quasi réversible^[110] à 0.41-0.43V vs. SCE correspondant au potentiel de réduction du couple $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ déplacé de 0.1V par rapport au couple du complexe $[\text{Co}(\text{2,2'-bipy})_3]^{2+}$ (0.32V)^[111], mais seulement de 50mV par rapport au complexe analogue en triple-hélice $[\text{Co}_2(\text{L}^{17})_3]^{4+}$ (Figure 52) (0.37V vs. SCE) ^[101].

Tableau 9 Couples red/ox dans une solution de CH₃CN + 0.1M NBu₄PF₆ à 293K.

Composés	$E_p^a - E_p^c$ (en mV)	$E_{1/2} = E_{p/2} - 0.028/n$ (en V)	vs. SCE (en V)
[LaCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺ Co ^{III} /Co ^{II}	100	0.59	0.43
Co ^{II} /Co ^I	115	-1.00	-1.16
[EuCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺ Co ^{III} /Co ^{II}	132	0.57	0.42
Eu ^{III} /Eu ^{II}	120	-0.42	-0.56
Co ^{II} /Co ^I	95	-1.06	-1.20
[LuCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺ Co ^{III} /Co ^{II}	150	0.57	0.41
Co ^{II} /Co ^I	115	-0.96	-1.12
[Co(L ⁴) ₃] ²⁺ Co ^{III} /Co ^{II}	80	0.60	0.44
Co ^{II} /Co ^I	75	-0.99	-1.15
[Co ₂ (L ¹⁷) ₂] ⁴⁺ Co ^{III} /Co ^{II}	160	0.53	0.37
Co ^{II} /Co ^I	90	-1.03	-1.19
Brome Br ₂ /Br ⁻	85	1.15	0.99
Ferrocène Fe ^{III} /Fe ^{II}	73	0.56	0.42

Erreur estimée dans $E_{1/2}$ est de $\pm 0.01V$.

A la vue de ces résultats, le ferrocénium ne convient pas pour oxyder Co(II) ; de plus, il est très peu soluble dans notre mélange, par contre, le brome a un potentiel suffisamment élevé pour réaliser cette opération. La première oxydation a été réalisée *in situ* directement dans le tube RMN en ajoutant trois équivalents de brome malgré un léger problème de solubilité résolu par un ajout d'eau permettant de solubiliser le complexe final (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺.

Selon un modèle électrostatique simple [112-114] considérant les deux centres métalliques dans (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ comme deux charges ponctuelles distinctes séparées de $R_{La-Co} = 8.865 \text{ \AA}$ (distance prise de [LaCo(L⁴)₃][ClO₄]_{5.5}[OH]_{0.5}·4CH₃CN·2H₂O, voir

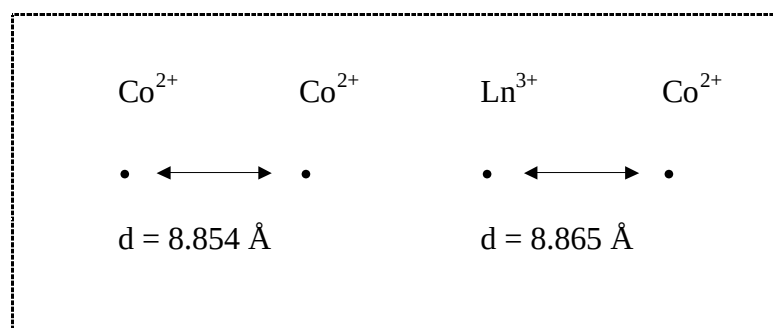


Tableau 15)[99], l'excès de travail électrostatique W_1 nécessaire pour extraire un électron de Co(II) en présence de Ln(III) est donné par l'équation (Eq. 37) dans

$[\text{LnCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$ tandis que le travail W_2 pour arracher un électron dans $[\text{Co}_2(\mathbf{L}^{17})_3]^{4+}$ est donné par l'équation (Eq. 38) ($R_{\text{Co-Co}} = 8.854 \text{ \AA}$) [101] :

$$W_1 = 3q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{\text{La-Co}} \quad \text{Eq. 37}$$

$$W_2 = 2q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{\text{Co-Co}} \quad \text{Eq. 38}$$

$$\Delta E_{1/2} = (W_1 - W_2) / q \quad \text{Eq. 39}$$

q représente la charge électrostatique ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), ϵ_0 la constante de permittivité du vide ($8.8419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$) et ϵ_r la constante diélectrique relative du milieu séparant les charges et fixée à $\epsilon_r \approx 30$ pour une triple-hélice dans l'acétonitrile [112-114]. La différence exprimée en potentiel électrochimique selon l'équation (Eq. 39) s'élève à 50mV, et est en accord avec la différence expérimentale de 50-60mV observée entre (HHH)- $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$ et $[\text{Co}_2(\mathbf{L}^{17})_3]^{4+}$ (Tableau 9). On conclut que (i) le site de Ln(III) n'implique pas de contraintes stériques sur le Co(II) et (ii) l'oxydation du Co(II)/Co(III) dans (HHH)- $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$ est seulement décalé par la charge positive portée par Ln(III). De plus, le brome ($E_{1/2} = 0.99 \text{ V vs. SCE}$; $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M NBu}_4\text{PF}_6$) peut fonctionner comme oxydant de sphère externe, un point crucial pour la formation de (HHH)- $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$.

Ce processus peut être suivi par ^1H -RMN puisque le Co(II) haut spin paramagnétique dont le spectre ^1H -RMN s'étend sur 108 ppm (81.50? -26.50 ppm) est transformé en Co(III) bas spin diamagnétique dont le spectre ^1H -RMN s'étend sur 7.82 ppm (8.55?0.73 ppm) (Figure 53).

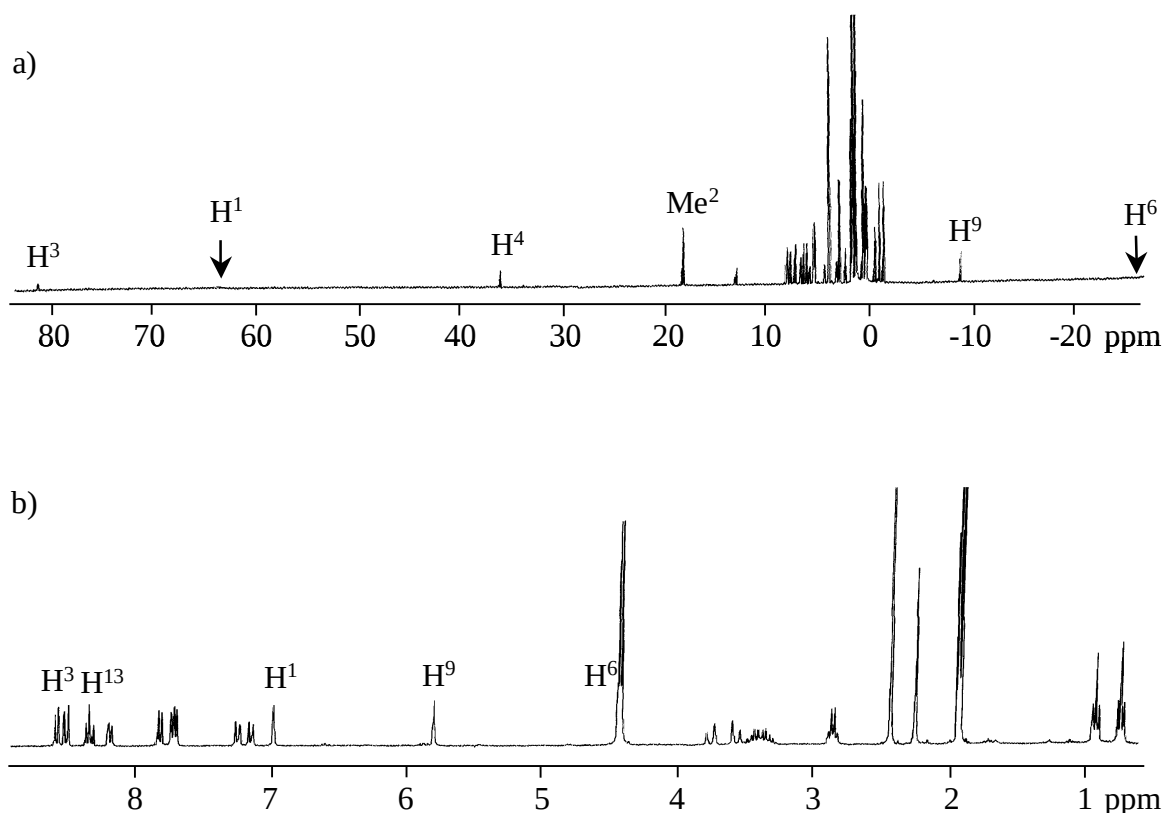


Figure 53 Spectres ^1H -RMN dans CD_3CN de (a) $(\text{HHH})\text{-}[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ et (b) $(\text{HHH})\text{-}[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

Pour des problèmes de solubilité après l'oxydation du Co(II) en Co(III) , il est nécessaire d'ajouter une concentration de 2.30M de D_2O à une solution 5mM de $(\text{HHH})\text{-}[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$) dans CD_3CN . Au-delà de cette concentration, La(III) est expulsé du podate et pour 10M de D_2O , on observe 23 signaux dans le spectre ^1H -RMN (Figure 55), correspondant à la formation sélective du complexe $\text{fac-}[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ de symétrie C_3 [99]. Les signaux ^1H -RMN (Tableau 10) de l'unité bidentée ne sont pas significativement déplacés (sauf pour H^6 $\Delta\delta = 0.4$ ppm, situé entre les centres Co(III) et Ln(III) dans $(\text{HHH})\text{-}[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$), alors que les signaux de l'unité tridentée sont fortement déplacés ; le signal de H^9 étant déblindé de $\Delta\delta = 1.3$ ppm, du fait du déroulement des brins tridentés (Figure 54) (H^6 et surtout H^9 ne sont plus situés dans le cône de blindage des phényles des benzimidazoles). De plus, les signaux de $\text{H}^{12}\text{-H}^{14}$ sont déplacés vers les hauts champs de $\Delta\delta \approx 0.3$ ppm à partir du moment où la pyridine centrale n'est plus coordonnée au Ln(III) [115]. Enfin, la disparition des effets NOE intrabrins $\text{Me}^3\text{-H}^{12}$ et $\text{H}^{14}\text{-Me}^5$ implique un réarrangement *trans,trans* de l'unité tridentée. En utilisant Eu(III) comme sonde paramagnétique, il est encore plus facile d'observer la formation de $\text{fac-}[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ lorsque la concentration en D_2O est égale à 12M.

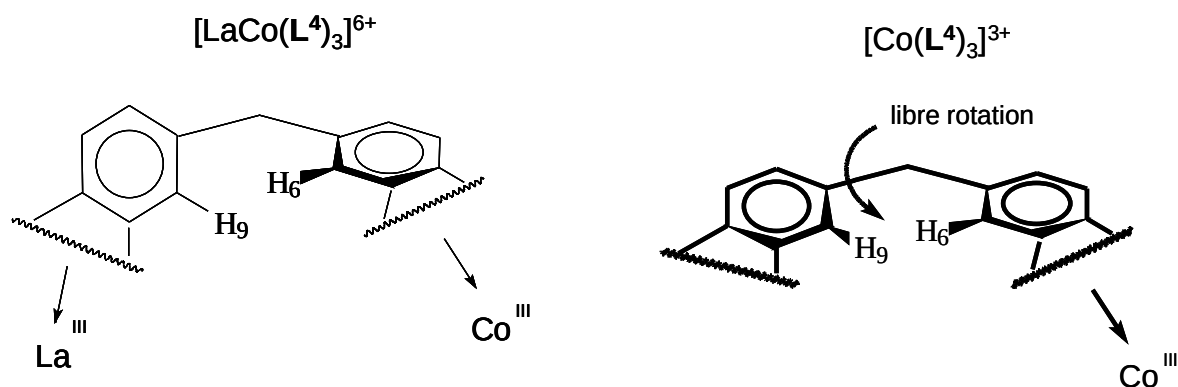


Figure 54 Déroulement de l'unité tridentée au niveau du pont méthylé dans *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ en comparaison avec (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

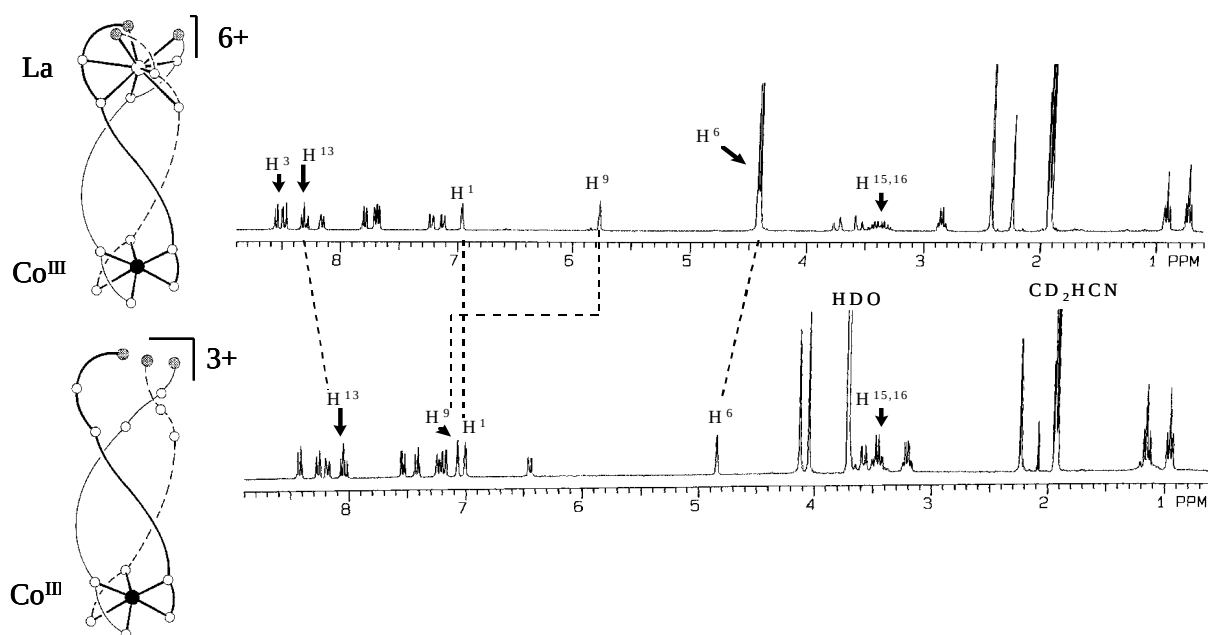


Figure 55 Comparaison des spectres ¹H-RMN de (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$.

De plus, le processus d'échange de $[\text{EuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+} + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} + \text{fac-}[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ est lent sur l'échelle de temps RMN contrairement à $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ où l'expulsion de La(III) conduit à un élargissement des pics du podate du site tridenté. Les pics du podate du site tridenté de $[\text{EuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ se dédoublent jusqu'à l'obtention du récepteur en solution, *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$. Eu(III), plus petit que La(III), est moins facile à expulser, ce qui explique la différence de concentration en D_2O ($\Delta C \cong 10$) nécessaire pour expulser Eu(III) et obtenir *fac*-

$[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$. Il est donc plus favorable d'utiliser un gros Ln(III) comme agent template pour former *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$.

Tableau 10 Déplacements chimiques ^1H -RMN des complexes du type (HHH)- $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (Ln = La, Y, Lu, Eu) et de *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ dans CD_3CN , à 298 K $[\text{C}] = 5.10^{-3}\text{M}$.

Unité bidentée									
Complexes	Me^1	Me^2	H^1	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6	
$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.25	4.44	6.97	8.15	8.48	7.71	7.23	4.44	
$[\text{YCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.25	4.45	6.97	8.15	8.48	7.76	7.29	4.37	
$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.24	4.44	6.97	8.15	8.48	7.76	7.29	4.34	
$[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.46	4.80	7.32	8.39	8.80	8.15	7.64	6.04	
$[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$	2.23	4.12	7.00	8.18	8.41	7.41	7.23	4.84	

Unité tridentée									
Complexes	H^9	H^{10}	H^{11}	H^{12}	H^{13}	H^{14}	Me^3	Me^4	Me^5
$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	5.78	7.15	7.69	8.55	8.31	7.80	4.41	0.91	0.73
$[\text{YCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	5.42	7.10	7.66	8.63	8.29	7.83	4.45	1.01	0.68
$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	5.31	7.09	7.66	8.64	8.28	7.83	4.44	1.03	0.66
$[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	9.92	7.50	6.34	4.80	6.42	5.50	3.86	2.46	0.42
$[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$	7.06	6.44	7.18	8.25	8.04	7.53	4.04	1.15	0.96

L'équilibre de complexation du La(III) dans le podate (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ en présence d'eau a été suivi par ESI-MS en faisant varier la concentration en eau (Figure 57). L'espèce prédominante $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)]^{5+}$ (Figure 56), est remplacée par $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ au fur et à mesure que la concentration en eau augmente (Figure 57). Les espèces du Co(III) sont majoritaires mais la présence des espèces du Co(II) est plus surprenante et peut provenir d'une réduction en phase gazeuse. En effet, l'énergie d'interaction électrostatique est définie selon l'équation (Eq. 40) :

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} * \frac{q_1q_2}{r} \quad \text{Eq. 40}$$

Dans la phase gazeuse, $\epsilon_r = 1$, alors que dans l'acétonitrile $\epsilon_r = 39$ et il en résulte que $E_{\text{gaz}} > E_{\text{liq}}$, et donc que la formation de paires d'ions est favorisée en phase gazeuse. En présence de Br^- , l'association $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3](\text{Br})^{5+}$ pourrait favoriser un transfert de charge^[116, 117]. D'autre part, le potentiel $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ est défini par l'équation de Nernst selon l'équation (Eq. 41) :

$$\gamma_{\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}} = \gamma_{\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{Co}^{\text{III}}}{\text{Co}^{\text{II}}} \right) \quad \text{Eq. 41}$$

Lors du processus de sprayage, les microgouttes qui se forment contiennent un excès de charges positives et la concentration de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ augmente fortement^[118]. Par conséquent, $E_{\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}}$ augmente également favorisant la réduction $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ soit par le solvant résiduel soit par le bromure. Comme la présence de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ est aussi observée par ESI-MS pour le complexe $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_6$ qui ne contient pas de bromure. La réduction partielle par le solvant est plus probable. Ce phénomène est général pour les complexes de Co(III) et il est également observé pour $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ et pour l'hélicate en triple-hélice $[\text{Co}_2(\text{L}^{17})_3]^{6+}$ ^[119].

Tableau 11 Pics moléculaires des complexes du type $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ observés par ESI-MS.

Métaux	Cation	m/z
La(III), Co(III)	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	304.8
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)]^{5+}$	385.8
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)_2]^{4+}$	506.7
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)_3]^{3+}$	708.9
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	1113.3
Co(III)	$[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$	563.0
	$[\text{Co}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)]^{2+}$	894.3
La(III), Co(II)	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	365.8
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)]^{4+}$	482.0
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3(\text{ClO}_4)_2]^{3+}$	675.5
Co(II)	$[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{2+}$	844.8

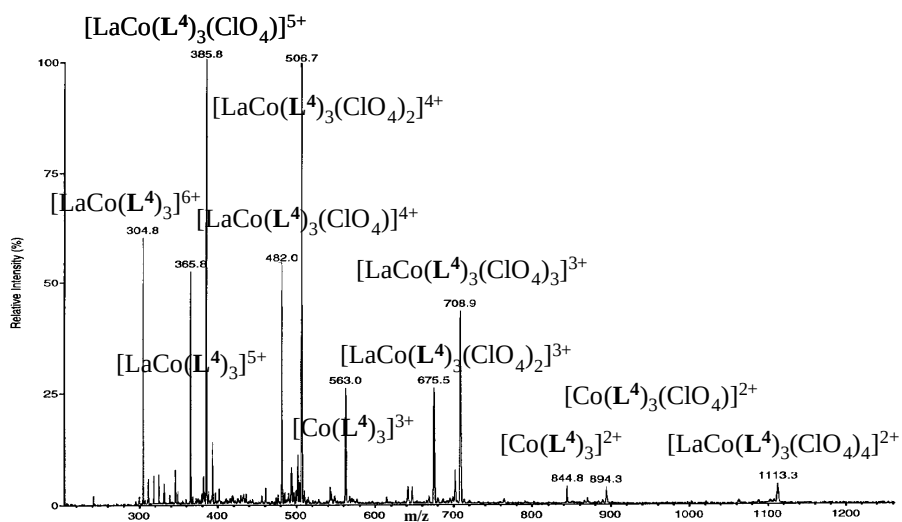


Figure 56 Spectre ESI-MS de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN $[\text{C}_{\text{tot}}] = 4.10^{-4}\text{M}$.

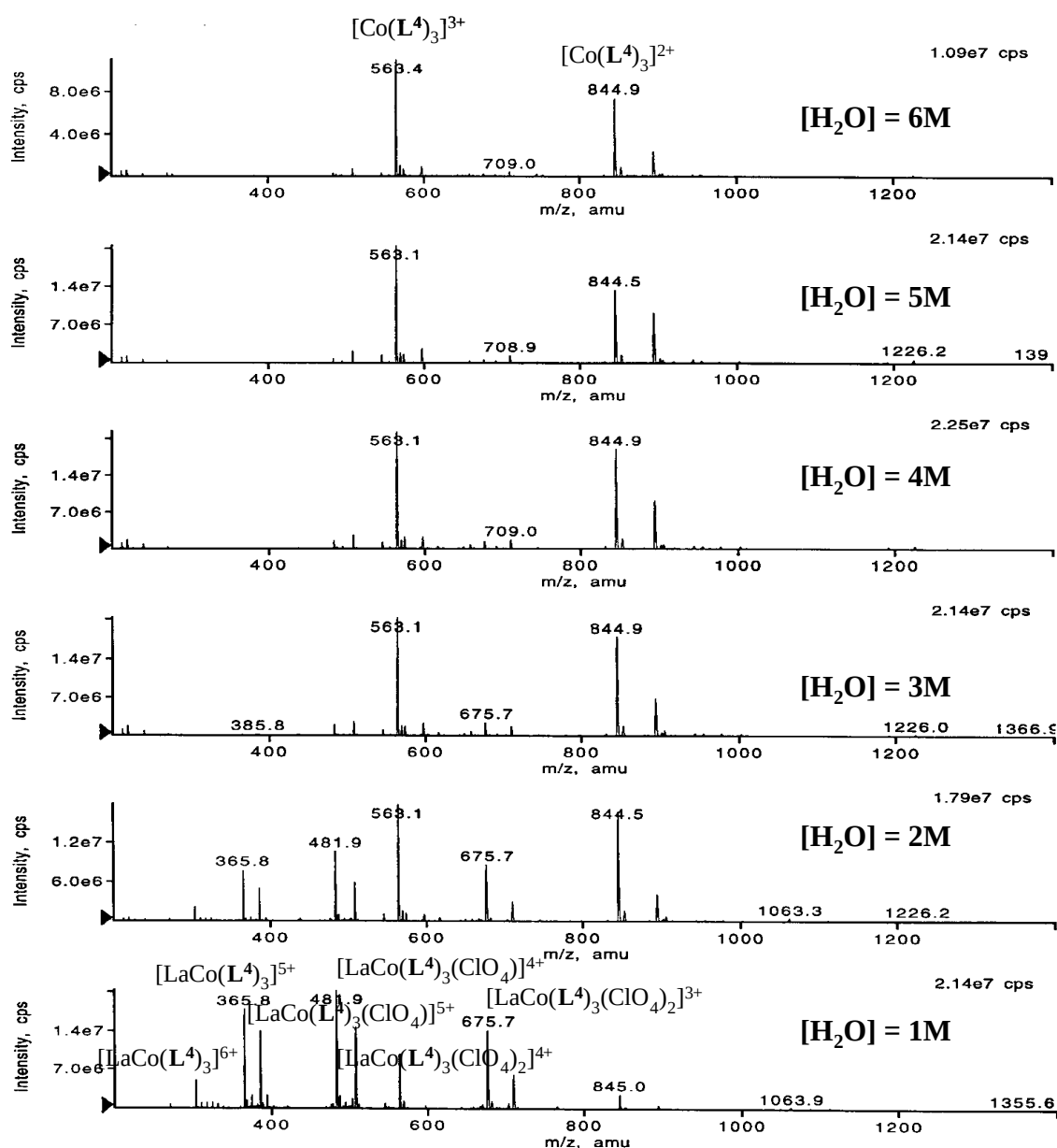


Figure 57 Spectres ESI-MS des espèces issues de la décomplexation de $(\text{HHH})\text{-}[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN en présence de quantité croissante de H_2O .

L'analyse et la comparaison des spectres électroniques permet de mettre en évidence les structures électroniques des complexes $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$, pour $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$. Le Co(III) , bas spin, a un état spectroscopique fondamental ^1I , tandis que le Co(II) haut spin a un état spectroscopique fondamental ^4F en symétrie R_3 . En symétrie *pseudo*-octaédrique, on s'attend à deux transitions d-d dans le visible (Figure 58) pour Co(III) : $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ et $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ qui peuvent être attribuées aux deux épaulements visibles vers 420 nm et 520 nm. Pour

Co(II), on attend trois transitions ($^4T_1 \rightarrow ^4T_2$, $^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ et $^4T_1 \rightarrow ^4T_1$) qui sont masquées par les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ plus intenses dont la queue déborde dans le visible.

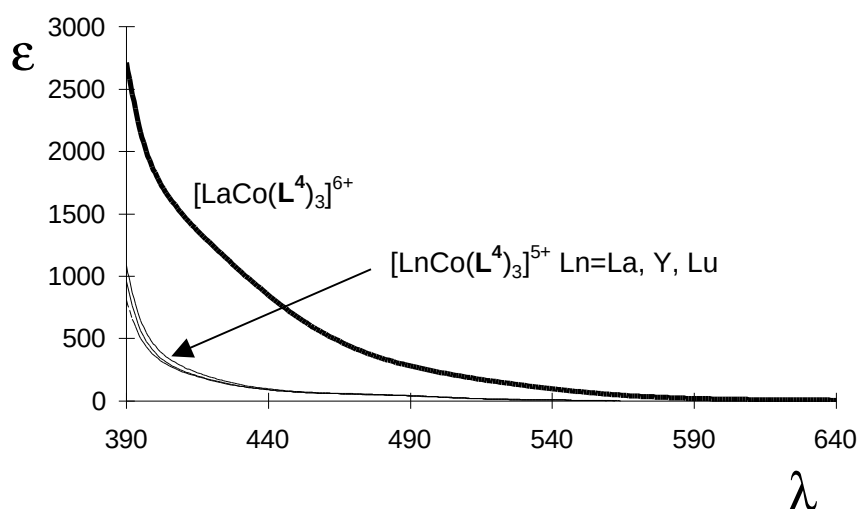


Figure 58 Etude spectroscopique des composés du type $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ et $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

2. Analyse solide

Le rendement global de la réaction après oxydation par $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ et après recristallisation dans CH_3CN /diéthyl éther s'élève à 95% et donne $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_5\text{Br} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) dont le contre ion bromure Br^- peut être échangé par métathèse grâce au traitement par 1 équivalent de AgClO_4 (Eq. 42) pour former (**5**) $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_6 \cdot 0.1 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ après filtration de AgBr . Les analyses élémentaires sont résumées dans le Tableau 12 et correspondent aux formules brutes de : $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_5 \cdot (\text{Br}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) $M = 2415.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_6 \cdot 0.1 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) $M = 2476.51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

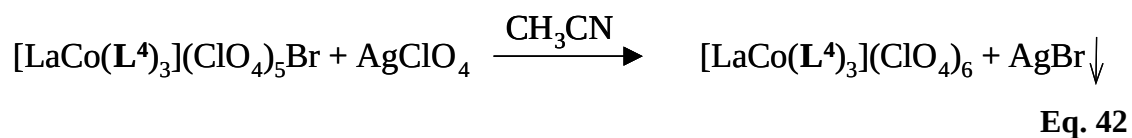


Tableau 12 Résultats des analyses élémentaires.

calculs éléments	% C	% H	% N	% Br
(4) mesurés	48.63	4.21	12.22	3.64
calculés	49.23	4.17	12.18	3.30
(5) mesurés	47.89	4.27	11.91	-
calculés	48.21	4.26	11.87	-

Le remplacement du bromure par le perchlorate ne modifie pas la solubilité ; ce problème étant lié à la charge élevée du cation qui est peu soluble en milieu faiblement polaire. L'analyse par spectre IR, pour compléter l'analyse solide, est résumée dans le Tableau 13 mais il est pratiquement impossible de voir une différence notable entre les deux complexes $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_5(\text{Br})$ (**4**) et $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_6$ (**5**).

Tableau 13 Spectres IR de [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₅(Br) (**4**) et [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₆ (**5**).

Groupelements du podate	$\square$ (cm ⁻¹) (4)	$\square$ (cm ⁻¹) (5)
$\nu_{\text{O-H}}$ (w,sh)	3470	3480
$\nu_{\text{C-H arom}}$ (w)	3100	3100
$\nu_{\text{C-H aliph asym}}$ (m)	2990	2980
$\nu_{\text{C-H aliph sym}}$ (w)	2920	2940
$\nu_{\text{C=O}}$ (s)	1585	1585
$\nu_{\text{C=C}} + \nu_{\text{C=N}}$ (s)	1570	1570
$\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C=C}}$ (s)	1460	1480
$\square$ (s,sh)	1085	1090
$\gamma_{\text{C-H}}$ (m)	800	800
$\gamma_{\text{C-H}}$ (m)	725	725
$\square$ (m)	620	620

(s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder)

Les conclusions de cette analyse sont les mêmes que celles observées avec le Co(II) par rapport au ligand libre (L⁴) (Tableau 8), cependant, il semble extrêmement difficile de distinguer les complexes [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₅(Br) (**4**) et [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₆ (**5**) ainsi que de différencier [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₆ (**5**) de [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₅ (**1**) par IR.

C. Synthèse du tripode inerte : $fac-[Co(L^4)_3]^{3+}$ comme récepteur pour Ln(III)

Le traitement de $(HHH)-[LaCo(L^4)_3]^{6+}$ avec un équivalent stœchiométrique de $(NBu_4)_4EDTA \cdot 6H_2O$ dans un mélange CH_3CN/H_2O (25/1) mène à la formation du sel insoluble de $NBu_4[La(EDTA)]$, qui peut être éliminé par filtration. Le tripode inerte $fac-[Co(L^4)_3](ClO_4)_3(C_4H_{10}O)_{0.4} \cdot 6H_2O$ (**6**) (analyse élémentaire Tableau 14) est obtenu par cristallisation fractionnée dans le diéther et donne une poudre rouge dont le spectre ^1H -RMN est identique au complexe préparé *in situ* (Figure 59).

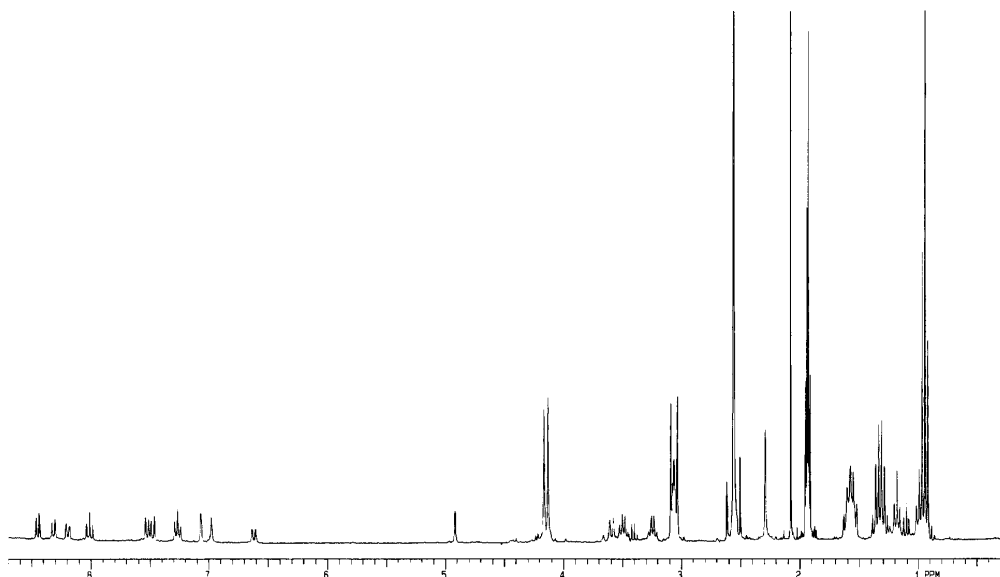


Figure 59 Spectre ^1H RMN de $[LaCo(L^4)_3]^{6+}$ traité par un équivalent de $(NBu_4)_4EDTA$.

Cet auto-assemblage avec post-modification (oxydation du Co(II) en Co(III) puis élimination de l'agent template Ln(III)) permet d'isoler 100% de $fac-[Co(L^4)_3]^{3+}$ (Figure 60) alors qu'une oxydation directe avec Br_2 d'un mélange *mer/fac*- $[Co(L^4)_3]$ (Figure 47) produit seulement 20% du récepteur désiré $fac-[Co(L^4)_3]^{3+}$ [99].

Tableau 14 Résultats des analyses élémentaires.

calculs éléments	% C	% H	% N
(6) mesurés	56.92	5.30	13.86
calculés	56.84	5.45	13.84

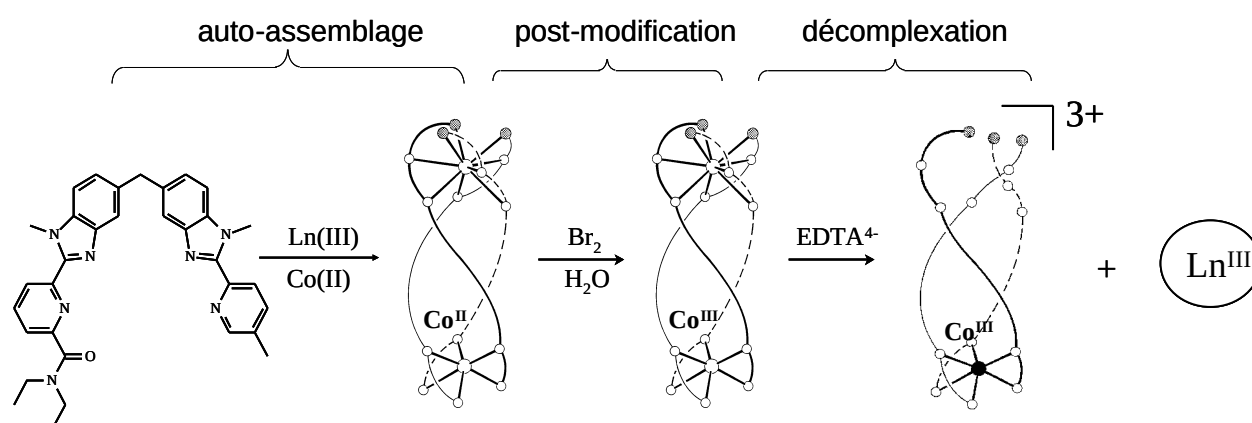
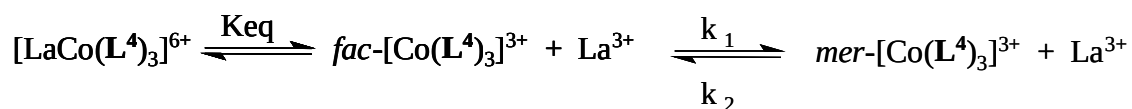


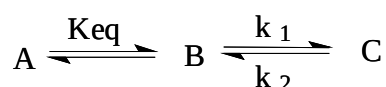
Figure 60 Formation sélective de 100% *fac*-[Co(L⁴)₃]³⁺.

Cependant, en présence d'eau, le spectre de *fac*-[Co(L⁴)₃]³⁺ évolue lentement avec le temps conduisant à la formation de trois nouveaux signaux pour H⁵ à 4.84 ppm, 4.90 ppm, 4.94 ppm et 5.00 ppm. Ceci suggère une isomérisation lente *fac*-[Co(L⁴)₃]³⁺ ↔ *mer*-[Co(L⁴)₃]³⁺ selon l'équation (Eq. 43) :



Eq. 43

Un modèle cinétique^[120] simple pour ce type d'isomérisation est proposé suivant l'équation (Eq. 44) :



Eq. 44

Et on définit quatre équations essentielles pour étudier ce modèle :

$$\begin{aligned}\frac{d[C]}{dt} &= k_1[B] - k_2[C] \\ K_{eq} &= \frac{[B]}{[A]} \\ \frac{d[C]}{dt} &= -\frac{d[A+B]}{dt} \\ [A] + [B] + [C] &= [M]\end{aligned}\tag{Eq. 45}$$

L'équation de vitesse est obtenue en combinant les quatre relations de l'équation (Eq. 45) :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2}{1 + K_{eq}}[M] - [A] \left(\frac{k_1 K_{eq}}{1 + K_{eq}} + k_2 \right)\tag{Eq. 46}$$

Pour résoudre cette équation, on utilise un facteur d'intégration :

$$E = \exp(\alpha t) \quad \text{où } \alpha = \frac{k_1 K_{eq}}{1 + K_{eq}} + k_2\tag{Eq. 47}$$

On résout l'équation (Eq. 47) en utilisant une solution particulière suivant l'équation (Eq. 48) :

$$d\{E[A]\}/dt = E \frac{d[A]}{dt} + A \frac{dE}{dt} = E \frac{d[A]}{dt} + \alpha E[A]\tag{Eq. 48}$$

On en déduit par analogie avec l'équation (Eq. 48) que :

$$d\{E[A]\}/dt = \frac{k_2}{1 + K_{eq}}[M]E\tag{Eq. 49}$$

En combinant l'équation (Eq. 47) dans l'équation (Eq. 48), on intègre l'équation (Eq. 50) :

$$\int_0^t d\{E[A(t)]\} = \frac{k_2}{1 + K_{eq}}[M] \int_0^t E dt\tag{Eq. 50}$$

Conditions initiales : à $t = 0$, on a $[A(0)] = M$ et on obtient l'équation (Eq. 51) :

$$E[A(t)] - [M] = \frac{k_2}{1 + K_{eq}}[M](E - 1)\tag{Eq. 51}$$

On élimine E en multipliant par E^{-1} , et on obtient la concentration de $[A]$ en fonction du temps :

$$[A(t)] = \frac{k_2}{1 + K_{eq}} [M] + \left(1 - \frac{k_2}{1 + K_{eq}} \right) [M] \exp(-\alpha t) \quad \text{Eq. 52}$$

On obtient facilement la concentration de C en fonction du temps à partir de [A(t)] :

$$[C(t)] = (1 - k_2) [M] - \left(1 + K_{eq} - k_2 \right) [M] \exp(-\alpha t) \quad \text{Eq. 53}$$

Finalement, on peut transformer l'équation (Eq. 53) et obtenir une expression du temps t :

$$t = \frac{1}{\alpha} \text{Ln} \left(\left(\frac{C(t)}{[M]} + (k_2 - 1) \right) (1 + K_{eq} - k_2) \right) \quad \text{Eq. 54}$$

L'isomérisation qui se produit (le modèle proposé par l'équation (Eq. 54)) n'a pas pu être testé quantitativement. Malgré le caractère inerte^[121] du Co(III), cette racémisation est relativement lente et commence à être visible par RMN au bout de 10 jours dans CD₃CN/D₂O (12M). Il ne semble pas que le bromure soit impliqué dans la racémisation qui se produit comme certains exemples le montrent dans la littérature^[122]. Cette racémisation est beaucoup plus rapide lorsqu'on élimine totalement La(III) en traitant le complexe [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ par (NBu₄)₄EDTA, avec un temps de racémisation de l'ordre de l'heure alors qu'il est de $\tau_{1/2} = 7$ jours lorsque La(III) est expulsé par H₂O mais non éliminé du milieu. On peut expliquer cette différence de vitesse de racémisation en émettant l'hypothèse que La(III) peut probablement continuer à jouer son rôle d'effet template vis à vis du site tridenté ($K_{eq} \ll 1$). Néanmoins, les spectres ¹H-RMN montrent que le produit de l'isomérisation ne correspond pas exactement au mélange *fac/mer* avec des proportions 20%-80% expérimentales proches de la statistique 25%-75% (Figure 47), ce qui signifie que d'autres phénomènes se produisent parallèlement. Il semble difficile de donner une explication complète à cette isomérisation, mais le cobalt pourrait migrer dans des sites accepteurs libérés par l'expulsion du lanthane, expliquant l'apparition de pics supplémentaires.

"Je vois les reflets d'une aurore dont je ne verrai pas se lever le soleil."

François-René De Chateaubriand, Mémoires d'Outre-tombe.

III. Structures moléculaires et cristallographiques à l'état solide des complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺

A. [LaCo(L⁴)₃][ClO₄]_{5.5}[OH]_{0.5}·4CH₃CN·2H₂O (7)

La structure rayons-X montre la présence d'un cation [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺, de six anions non-coordinés (5.5 perchlorates, 0.5 hydroxyde) et de 4 molécules de solvants. La faible densité électronique (env. 5 e⁻/Å³) observée sur un centre d'inversion et les deux pics résiduels voisins a été attribuée à un perchlorate désordonné (centre d'inversion pour lequel on n'observe que deux oxygènes) plutôt qu'à un brome. En conséquence, un des sites attribué à H₂O devrait être un OH⁻. Le cation [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ possède trois ligands enroulés autour d'un *pseudo*-axe C₃ défini par les deux métaux et produisant une structure en triple-hélice. Les trois unités tridentées sont liées au La(III). L'atome de La(III) est nonacoordiné par six azotes hétérocycliques et trois oxygènes amidiques et forme un *pseudo*-prisme trigonal tricoiffé. Les trois atomes d'azote des pyridines occupant les positions coiffantes.

La principale torsion se fait autour du méthylène des espaceurs qui placent les cycles benzimidazoles presque perpendiculairement l'un par rapport à l'autre (85.2°), caractéristique d'un système hélicoïdal. En étudiant la sphère de coordination du lanthane, on constate que les distances La-N(bzim) (2.66 Å) sont plus courtes que les distances La-N(pyr) (2.74 Å) mais quasiment identiques aux complexes Eu-Zn^[62] et La-Fe^[96], sont résumées dans le Tableau 15 :

Tableau 15 Comparaisons des distances moyennes en [Å] avec correction selon Shannon^[123] pour Ln(III) suivant les associations des métaux d et f ^{a)}.

Liaisons	Ln...M	Ln-O	Ln-N(pyr)	Ln-N(bzim)	M-N(py)	M-N(bzim)
[EuZn(L ⁴) ₃] ⁵⁺	8.960	2.38 (2.48)	2.60 (2.69)	2.57 (2.67)	2.29	2.05
[LaFe(L ⁴) ₃] ⁵⁺	9.029	2.49	2.65	2.68	2.00	1.95
[LaCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	8.865	2.49	2.74	2.66	2.03	1.96

^{a)} Pour [EuZn(L⁴)₃]⁵⁺, les valeurs corrigées pour La(III) sont données entre parenthèses. La correction est définie ainsi : d^{corr} = d^{obs} + (R[□] - R[□]) = d^{obs} + 0.096 [Å].

Les azotes des groupements *N,N* diéthyl-carboxamide sont quasiment dans le plan des trois carbones qui leurs sont liés ($\bar{\alpha} = 12.3^\circ$), en revanche les groupes carboxamides ne sont pas coplanaires avec les cycles pyridiniques dihétraux ($\bar{\alpha} = 45.6^\circ$). La distorsion de la sphère de coordination de La(III) a été quantifiée en réalisant une analyse géométrique^[85], à partir de la détermination des angles ϕ , θ , et ω décrits par la Figure 61. Le prisme trigonal tricoiffé est formé à partir des trois tripodes autour de La(III) ; deux sont définis par les vecteurs La-N(distal) et La-O(distal) le long du *pseudo*-axe de symétrie C_3 [N(4a), N(4b), N(4c)] et [O(1a), O(1b), O(1c)]. Dans la première partie de l'analyse, les sommes vectorielles $R^1 = \text{La-N(4a)} + \text{La-N(4b)} + \text{La-N(4c)}$ et $R^2 = \text{La-O(1a)} + \text{La-O(1b)} + \text{La-O(1c)}$ sont calculées et ϕ représente l'inclinaison des deux tripodes qui est faible dans $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$, $\phi = 178^\circ$ (cas idéal $\phi = 180^\circ$), comme dans $[\text{LaFe}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$ et $[\text{EuZn}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$, ce qui est confirmé par un arrangement des plans faciaux (F_3 , F_4 et F_5) quasi parallèles (Tableau 20). Les angles θ_i entre les vecteurs R^1 et La-N(4i) ($i = a,b,c$) ou R^2 et La-O(i) ($i = a,b,c$) permettent de mesurer quantitativement l'aplatissement du prisme trigonal tricoiffé. On constate un faible aplatissement le long de l'axe C_3 avec $\square = 52^\circ$ dans $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$ comparable aux θ_i de $[\text{LaFe}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$ et $[\text{EuZn}(\mathbf{L}^4)_3]^{5+}$.

Les angles θ_i individuellement dévient peu de la moyenne et montrent un arrangement régulier des deux tripodes. Les angles intraligands ω_i sont systématiquement inférieurs à 60° , valeur attendue pour un prisme trigonal tricoiffé parfait, montrant que le ligand $\mathbf{L}^4$ contraint la structure hélicoïdale et induit une faible déformation du prisme trigonal vers l'octaèdre si l'on ne considère que les deux tripodes distaux. Les angles ω_i interligand de {Proj[N(4a)]-La-Proj[O(1c)]} 16° , {Proj[N(4b)]-La-Proj[O(1a)]} 16° , {Proj[N(4c)]-La-Proj[O(1b)]} 15° confirment cette faible déformation. La Figure 61 et la Figure 62 présentent une vue ORTEP^[124] stéréoscopique de la molécule et une numérotation des atomes.

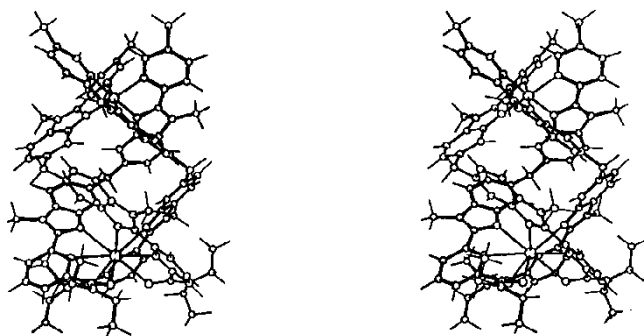


Figure 61 Vue stéréoscopique du cation $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$ perpendiculaire au *pseudo*-axe $\square$.

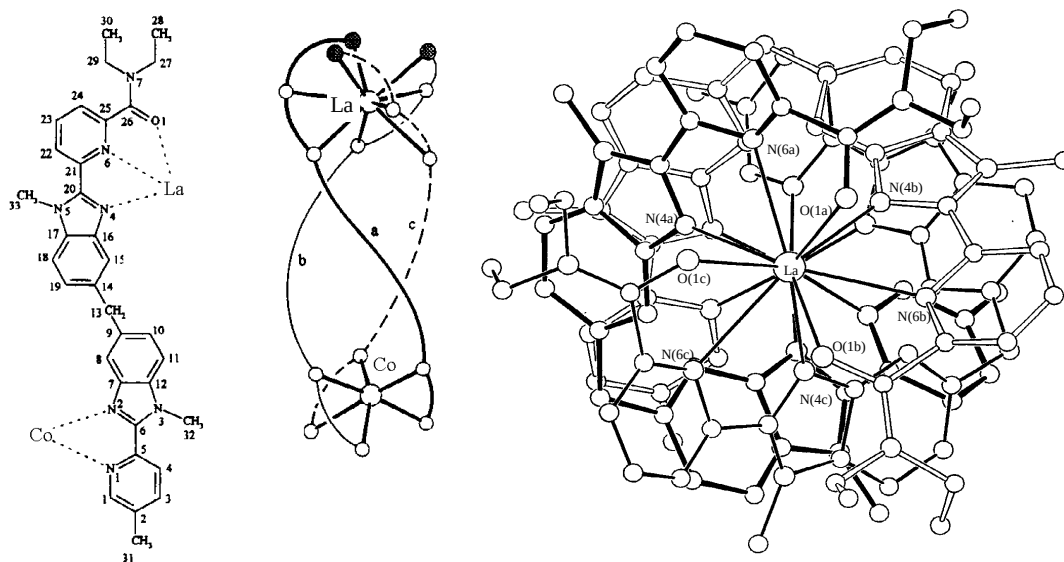


Figure 62 Plan de numérotation atomique de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

Tableau 16 Données structurales de la sphère de coordination de La(III) dans **(7)** $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ en comparaison avec celles de Eu(III) et La(III) dans $[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{0.5}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4.5}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_4$ et $[\text{EuCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_4$.

	Angles ϕ [$^\circ$] ^{a)}		
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	$[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	$[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$
$\text{R}^1\text{-Co-R}^2$	178	179	178
	Angles θ_i [$^\circ$] (distal tripods) ^{a)}		
	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	$[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	$[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$
$\text{R}^1\text{-Ln-N}(4a)$	54	55	52
$\text{R}^1\text{-Ln-N}(4b)$	54	55	54

R^1 -Ln-N(4c)	55	53	52
R^2 -Ln-O(1a)	50	49	47
R^2 -Ln-O(1b)	49	50	48
R^2 -Ln-O(1c)	48	47	48

Angles ω_i [°](intraligand)^{a)}

Proj[N(4a)]-Ln-Proj[N(6a)]	53	50	51
Proj[N(6a)]-Ln-Proj[O(1a)]	52	54	58
Proj[N(4b)]-Ln-Proj[N(6b)]	50	49	54
Proj[N(6b)]-Ln-Proj[O(1b)]	56	55	55
Proj[N(4c)]-Ln-Proj[N(6c)]	48	52	53
Proj[N(6c)]-Ln-Proj[O(1c)]	54	51	56

Angles ω_i [°](interligand)^{a)}

Proj[N(4a)]-La-Proj[O(1c)]	16	Proj[N(4a)]-Ln-Proj[O(1b)]	18	12
Proj[N(4b)]-La-Proj[O(1a)]	16	Proj[N(4b)]-Ln-Proj[O(1c)]	16	12
Proj[N(4c)]-La-Proj[O(1b)]	15	Proj[N(4c)]-Ln-Proj[O(1a)]	16	10
Proj[N(4a)]-La-Proj[N(6c)]	70	Proj[N(4a)]-Ln-Proj[N(6b)]	73	67
Proj[N(4a)]-La-Proj[N(6b)]	171	Proj[N(4a)]-Ln-Proj[N(6c)]	171	172
Proj[N(4b)]-La-Proj[N(6c)]	168	Proj[N(4b)]-Ln-Proj[N(6a)]	172	171
Proj[N(4b)]-La-Proj[N(6a)]	68	Proj[N(4b)]-Ln-Proj[N(6c)]	67	68
Proj[N(4c)]-La-Proj[N(6b)]	70	Proj[N(4c)]-Ln-Proj[N(6a)]	70	68
Proj[N(4c)]-La-Proj[N(6a)]	172	Proj[N(4c)]-Ln-Proj[N(6b)]	168	174
Proj[N(6a)]-La-Proj[N(6b)]	118	Proj[N(6a)]-Ln-Proj[N(6b)]	123	118
Proj[N(6b)]-La-Proj[N(6c)]	119	Proj[N(6b)]-Ln-Proj[N(6c)]	116	121
Proj[N(6a)]-La-Proj[N(6c)]	123	Proj[N(6a)]-Ln-Proj[N(6c)]	121	121

^{a)} Pour la définition de ϕ , θ_i et ω_i , voir Figure 63. L'erreur sur les angles est de $\approx 1^\circ$

^{b)} Proj[N(i)] est la projection de N(i) le long de R^1 - R^2 sur un plan perpendiculaire passant par l'atome Ln. $R^1 = \text{Ln-N}(4a) + \text{Ln-N}(4b) + \text{Ln-N}(4c)$ et $R^2 = \text{Ln-O}(1a) + \text{Ln-O}(1b) + \text{Ln-O}(1c)$

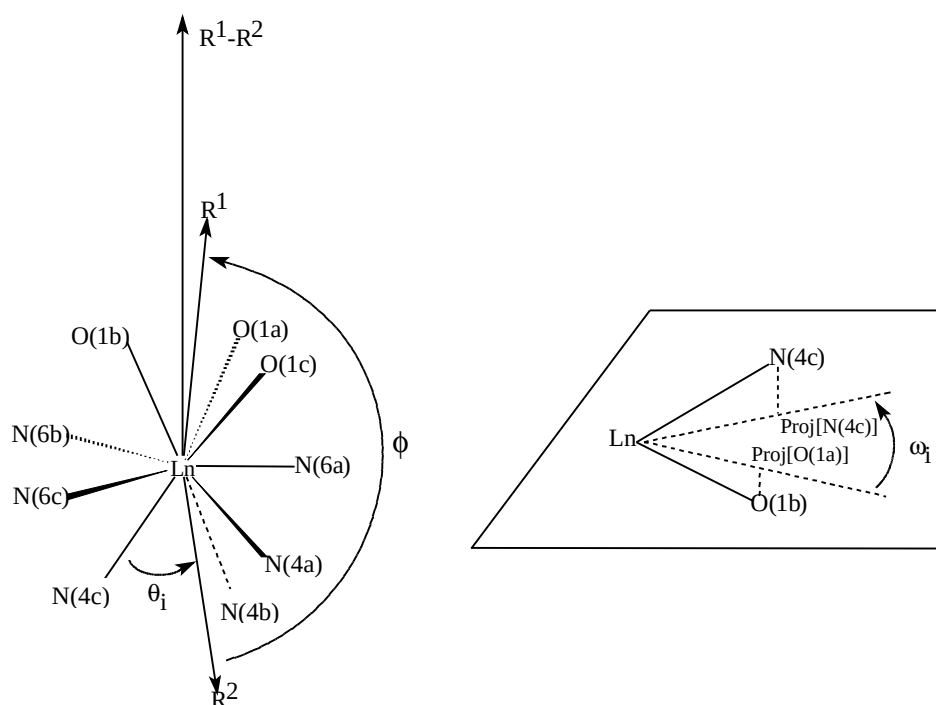


Figure 63 Définition des angles ϕ , θ_i et ω_i pour le site prismatique trigonal tricoiffé.

Les longueurs de liaison significatives ont été collectées dans le Tableau 17.

Tableau 17 Distances de liaison choisies [Å] et angles de liaison [°] pour $[\text{LaCoL}_3](\text{ClO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Distances [Å]				
		ligand a	ligand b	ligand c
La...Co	8.865 (3)			
La-O(1)		2.48(2)	2.48(2)	2.53(2)
La-N(4)		2.69(2)	2.70(2)	2.61(2)
La-N(6)		2.73(2)	2.72(2)	2.78(2)
Co-N(1)		2.04(2)	2.04(2)	2.01(2)
Co-N(2)		1.95(2)	2.00(2)	1.94(2)
Angles				

		bite angles	
	ligand a	ligand b	ligand c
N(1)-Co-N(2)	79.5(8)	80.8(8)	82.4(9)
N(4)-La-N(6)	61.9(6)	60.1(6)	58.8(7)
N(6)-La-O(1)	61.2(6)	63.7(6)	61.5(7)
N(4)-La-O(1)	122.9(6)	123.8(6)	120.3(6)
N-Co-N			
N(1a)-Co-N(2b)	175.7(8)	N(1a)-Co-N(1c)	96.4(8)
N(1a)-Co-N(2c)	86.1(8)	N(2a)-Co-N(1b)	86.8(8)
N(2a)-Co-N(2b)	97.0(8)	N(2a)-Co-N(1c)	175.9(8)
N(2a)-Co-N(2c)	96.5(8)	N(1a)-Co-N(1b)	96.4(8)
N(1b)-Co-N(1c)	94.5(9)	N(1b)-Co-N(2c)	176.2(9)
N(2b)-Co-N(1c)	87.1(8)	N(2b)-Co-N(2c)	96.9(8)
N-La-N			
N(4a)-La-N(4b)	89.5(6)	N(6a)-La-N(6b)	117.8(6)
N(4b)-La-N(4c)	89.3(6)	N(6b)-La-N(6c)	118.6(6)
N(4a)-La-N(4c)	90.0(6)	N(6a)-La-N(6c)	123.2(7)
N(4a)-La-N(6c)	75.7(6)	N(4a)-La-N(6b)	145.5(6)
N(6a)-La-N(4b)	73.9(5)	N(4b)-La-N(6c)	144.2(7)
N(6b)-La-N(4c)	74.8(6)	N(6a)-La-N(4c)	146.7(6)
O-La-N			
N(4a)-La-O(1c)	77.0(6)	N(4a)-La-O(1b)	143.0(6)
N(6a)-La-O(1b)	136.9(7)	N(6a)-La-O(1c)	73.0(6)
N(6b)-La-O(1c)	137.5(6)	N(4b)-La-O(1c)	146.8(6)
O(1a)-La-N(6b)	70.7(5)	O(1a)-La-N(4b)	79.5(6)
O(1a)-La-N(4c)	144.8(6)	O(1a)-La-N(6c)	135.8(7)
O(1b)-La-N(4c)	76.3(6)	O(1b)-La-N(6c)	67.8(6)
O-La-O			
O(1a)-La-O(1b)	82.4(5)	O(1b)-La-O(1c)	80.7(6)
O(1a)-La-O(1c)	82.7(6)		

Co(III) est hexacoordiné par six azotes hétérocycliques et forme approximativement un octaèdre. Les distances Co-N(bzim) ($\bar{d} = 2.03\text{\AA}$) sont plus longues que celles de Co-N(py) ($\bar{d} = 1.96\text{\AA}$) avec des angles diédraux entre les plans moyens des pyridines et les benzimidazoles faibles et semblables ($\bar{\alpha} = 18.3^\circ$). En comparaison, le brin c de $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ était dévié du plan de façon très différente des deux autres brins, montrant une inégalité géométrique dans l'organisation de la molécule. Pour les distances interatomiques, c'est la même constatation qui s'impose car pour le cation $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, les six distances Co-N sont toutes similaires, alors que pour le cation $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ elles variaient de $2.19\text{\AA}$ à $2.52\text{\AA}$. Par rapport à la valeur standard (Co-N(py) = $2.034\text{\AA}$ et Co-N(bzim) = $1.946\text{\AA}$) [119, 125] pour le Co(III), on note que les distances Co-N(bzim) trouvées sont sensiblement équivalentes, laissant penser que la sphère de coordination autour du Co(III) n'est pas déformée par le second site métallique produisant une forme cônica le long de l'axe intermétallique. Cependant la comparaison la plus intéressante s'effectue sur les angles trans-N(bzim)-M-N(py). Dans le cas du cation $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, on trouve trois angles très proches de moyenne égale à 175.9° , alors que pour le cation $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$, on note un angle, en particulier N(1a)-Zn-N(2c) égal à 159.1° , loin du cas idéal de l'octaèdre parfait (180°). Autant dans l'association La...Co, on peut considérer que l'on est proche de l'octaèdre, autant dans l'association Eu...Zn, on constate une déformation importante de l'octaèdre. L'analyse géométrique confirme que l'on est proche de l'octaèdre, et les valeurs des angles ϕ , θ , et ω résumées dans le Tableau 18, ne diffèrent pas significativement de celles attendues pour un octaèdre parfait ($\phi = 180^\circ$, $\omega_{\text{intra}} = 60^\circ$), légèrement aplati ($\bar{\theta}_i = 59.3^\circ(5)$ par rapport à 54.7° pour un octaèdre), car on retrouve des valeurs de ω_i interligand sensiblement similaires à $[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ [96] dans lequel Fe(II) a une sphère de coordination également proche de l'octaèdre parfait.

Tableau 18 Données structurales de la sphère de coordination de Co(III) dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ en comparaison avec celle de Fe(II) et Zn(II) dans $[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{0.5}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4.5}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_4$ et $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_4$.

Angles ϕ [°] ^{a)}			
	$[\text{LaCoL}_3]^{6+}$	$[\text{LaFeL}_3]^{5+}$	$[\text{EuZnL}_3]^{5+}$
$\text{R}^1\text{-M-R}^2$	179	178	163
Angles θ_i [°] (distal tripods) ^{a)}			
$\text{R}^1\text{-M-N(py a)}$	60	59	56
$\text{R}^1\text{-M-N(py b)}$	58	59	65
$\text{R}^1\text{-M-N(py c)}$	59	60	50
$\text{R}^2\text{-M-N(bzim a)}$	60	59	60
$\text{R}^2\text{-M-N(bzim b)}$	59	60	70
$\text{R}^2\text{-M-N(bzim c)}$	60	61	61
Angles ω_i [°](intraligand) ^{a)}			
$\text{Proj}[\text{N}(1a)]\text{-M-Proj}[\text{N}(2a)]$	55	56	52
$\text{Proj}[\text{N}(1b)]\text{-M-Proj}[\text{N}(2b)]$	55	53	51
$\text{Proj}[\text{N}(1c)]\text{-M-Proj}[\text{N}(2c)]$	57	56	50
Angles ω_i [°](interligand) ^{a)}			
$\text{Proj}[\text{N}(1a)]\text{-M-Proj}[\text{N}(1b)]$	120	119	126
$\text{Proj}[\text{N}(1a)]\text{-M-Proj}[\text{N}(1c)]$	121	119	121
$\text{Proj}[\text{N}(1b)]\text{-M-Proj}[\text{N}(1c)]$	119	121	128
$\text{Proj}[\text{N}(2a)]\text{-M-Proj}[\text{N}(2b)]$	120	122	127
$\text{Proj}[\text{N}(2a)]\text{-M-Proj}[\text{N}(2c)]$	119	119	109

Proj[N(2b)]-M-Proj[N(2c)]	121	119	124
Proj[N(1a)]-M-Proj[N(2b)]	65	66	75
Proj[N(1a)]-M-Proj[N(2c)]	176	175	161
Proj[N(1b)]-M-Proj[N(2a)]	175	175	178
Proj[N(1b)]-M-Proj[N(2c)]	64	65	73
Proj[N(1c)]-M-Proj[N(2a)]	64	64	58
Proj[N(1c)]-M-Proj[N(2b)]	176	174	174

a) Pour la définition de ϕ , θ_i et ω_i , voir Figure 64. L'erreur sur les angles est de $\approx 1^\circ$

b) Proj[N(i)] est la projection de N(i) le long de R^1 - R^2 à travers un plan perpendiculaire passant par le métal M. $R^1 = M$ -N(1a) + M-N(1b) + M-N(1c) et $R^2 = M$ -N(2a) + M-N(2b) + M-N(2c).

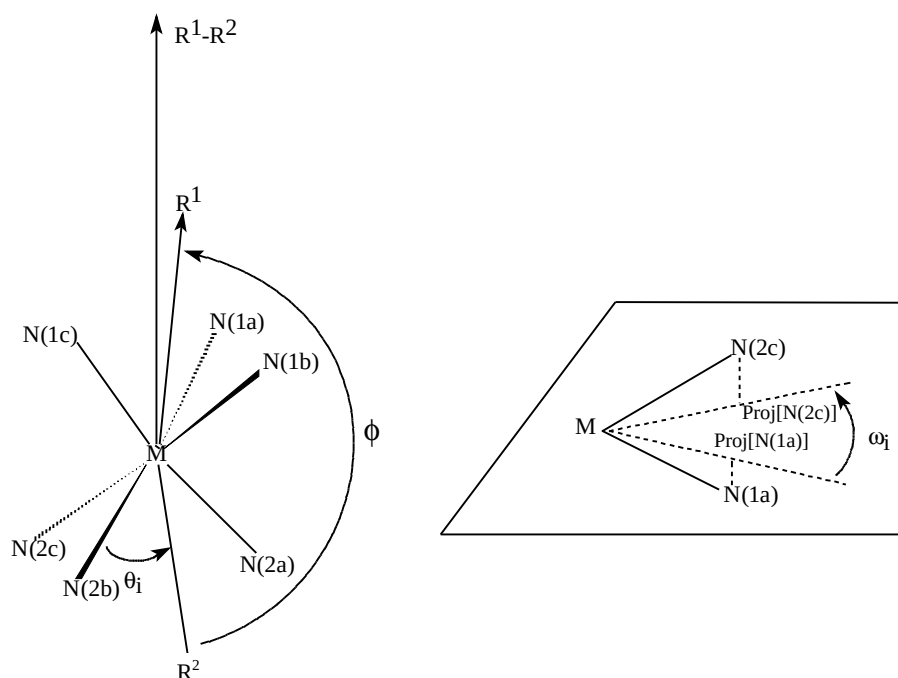


Figure 64 Définition des angles ϕ , θ_i et ω_i pour le site octaédrique.

Tableau 19 Angles interplanaires [°].

	bza2	bza4	Pa6	COa1	pb1	bzb2	bzb4	pb6	COb1	pc1	bzc2	bzc4	pc6	COc1
pa1	17	86	82	60	79	87	35	54	36	83	65	51	35	65
bza2		85	85	54	62	72	43	60	27	82	67	35	20	51
bza4			16	35	51	33	73	61	59	32	45	76	85	39
pa6				44	38	19	84	75	62	48	60	67	80	34
COa1					55	45	40	36	27	31	26	60	61	29
pb1						19	87	90	53	78	81	33	48	26
bzb2							83	80	54	61	68	49	62	22
bzb4								19	34	51	32	73	62	63
pb6									43	34	16	95	71	64
COb1										54	44	41	37	32
pc1											19	89	88	56
bzc2												84	81	55
bzc4													16	38
pc6														47

p = pyridine ; bz = benzimidazole, a,b ou c désignant le brin du ligand. Par exemple, bza2 représente le groupement benzimidazole du ligand a possédant l'atome d'azote N(2).

Tableau 20 Angles [°] entre les trois ligands des sites coordinants (plans faciaux).

	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
F ₁	2	1	3	4
F ₂		2	3	3
F ₃			2	2
F ₄				1

(F₁ : N₁(a,b,c), F₂ : N₂(a,b,c), F₃ : N₃(a,b,c), F₄ : N₄(a,b,c), F₅ : O₁(a,b,c))

Les faibles distorsions pour chaque sphère de coordination conduisent à des plans faciaux quasi-coplanaires (Tableau 20).

Finalement, d'un point de vue cristallographique les trois complexes [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺, [LaFe(L⁴)₃]⁵⁺ et [EuZn(L⁴)₃]⁵⁺ sont quasi-isostructuraux.

B. [LuCo(L⁴)₃][CF₃SO₃]₆[CH₃CN]₂H₂O (8)

Dans le but de déterminer d'éventuelles variations géométriques le long de la série des Ln(III), la structure de (HHH)-[LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ avec le plus petit Ln(III) a été déterminée et comparée avec la structure de (HHH)-[LaCo(L⁴)₃]⁶⁺.

La structure RX présente six anions triflates non-coordinés dont deux désordonnés. Ces deux anions triflates désordonnés ont été affinés avec 14 et 13 sites respectivement. Tous les sites désordonnés ont été affinés avec des paramètres de déplacements atomiques isotropes. Enfin, on observe un désordre croisé des groupements éthyls C(29a)-C(30a) ajustés avec des paramètres de population, respectivement de 0.6 et 0.4. Un affinement avec les facteurs de diffusion atomique spécifique de Lu^{III} et Co^{III} ne conduit pas à des résidus plus faibles dans le ΔF final, sans doute parce que la correction d'absorption, lors de la mesure, n'est pas possible.

Le système cristallin est monoclinique et le groupe d'espace est $P2_{1/c}$. On retrouve bien une structure hélicoïdale avec un *pseudo*-axe C_3 comme dans [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺, seul le groupe d'espace change puisqu'on avait un groupe d'espace $C_{2/c}$ pour (HHH)-[LaCo(L⁴)₃]⁶⁺.

La distance intermétallique augmente sensiblement, $d(\text{Lu} \cdots \text{Co}) = 9.237(2) \text{ \AA}$ puisque la distance intermétallique dans [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ est la plus grande trouvée par rapport à [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ ($\Delta(\text{LuCo} - \text{LaCo}) = 0.372 \text{ \AA}$), [EuZn(L⁴)₃]⁶⁺ ($\Delta(\text{LuCo} - \text{EuZn}) = 0.277 \text{ \AA}$) et [LaFe(L⁴)₃]⁶⁺ ($\Delta(\text{LuCo} - \text{LaFe}) = 0.208 \text{ \AA}$), mais on observe toujours une triple-hélice allongée axialement. Les trois unités tridentées sont liées au Lu(III) ; l'atome de Lu(III) est nonacoordiné par six azotes hétérocycliques et trois oxygènes amidiques qui forment un *pseudo*-prisme trigonal tricoiffé. Les trois atomes d'azote des pyridines occupent les positions coiffantes. En étudiant la sphère de coordination de Lu(III), on constate que les distances Lu-N(bzim) (2.52 Å) sont plus longues que les distances Lu-N(py) (2.49 Å), ce qui est le contraire^[99] de [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ où les distances La-N(bzim) (2.66 Å) sont plus courtes que les distances La-N(py) (2.74 Å) mais quasiment identiques à celles du complexe La-Fe^[96], résumées dans le Tableau 21 :

Tableau 21 Comparaison des distances moyennes en [Å] avec correction selon Shannon^[123] pour ^{a)}Ln(III) de [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ et [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ (référence Ln = La).

Liaisons	Ln...Co	Ln-O	Ln-N(py)	Ln-N(bzim)	Co-N(py)	Co-N(bzim)
[LaCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	8.865	2.49	2.74	2.66	2.03	1.96
[LuCo(L ⁴) ₃] ^{6+a)}	9.237	2.33 (2.51)	2.49 (2.67)	2.52 (2.70)	1.96	1.92

^{a)} Pour [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺, les valeurs corrigées sont données entre parenthèses. La correction est définie ainsi : $d^{\text{corr}} = d^{\text{obs}} + (R_{\text{Ln}} - R_{\text{La}}) = d^{\text{obs}} + 0.184 \text{ [Å]}$

Tout comme dans [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺, [LaFe(L⁴)₃]⁵⁺ et [EuZn(L⁴)₃]⁵⁺ (Tableau 15), la distance Lu-O est plus petite que Ln-N (py, bzim) mais quasi-identique avec les distances Ln-O trouvées pour ces trois complexes si on tient compte de la contraction des Ln(III). Ces valeurs sont classiques^[90, 126, 127] et les longueurs de liaisons significatives ont été collectées dans le Tableau 22. La Figure 65 présente deux vues ORTEP^[124] stéréoscopiques de la molécule et une numérotation des atomes (Figure 66).

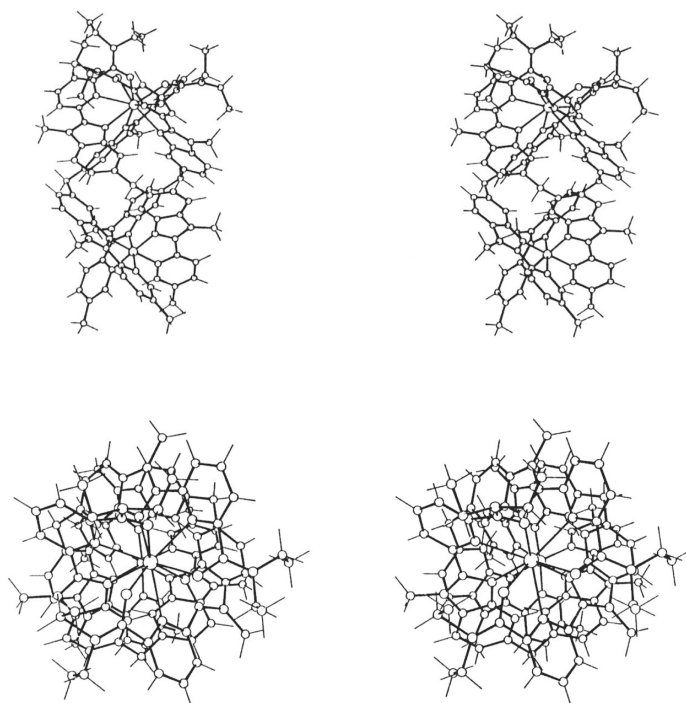


Figure 65 Vues stéréoscopiques de [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ perpendiculaires et parallèles au pseudo-axe C₃.

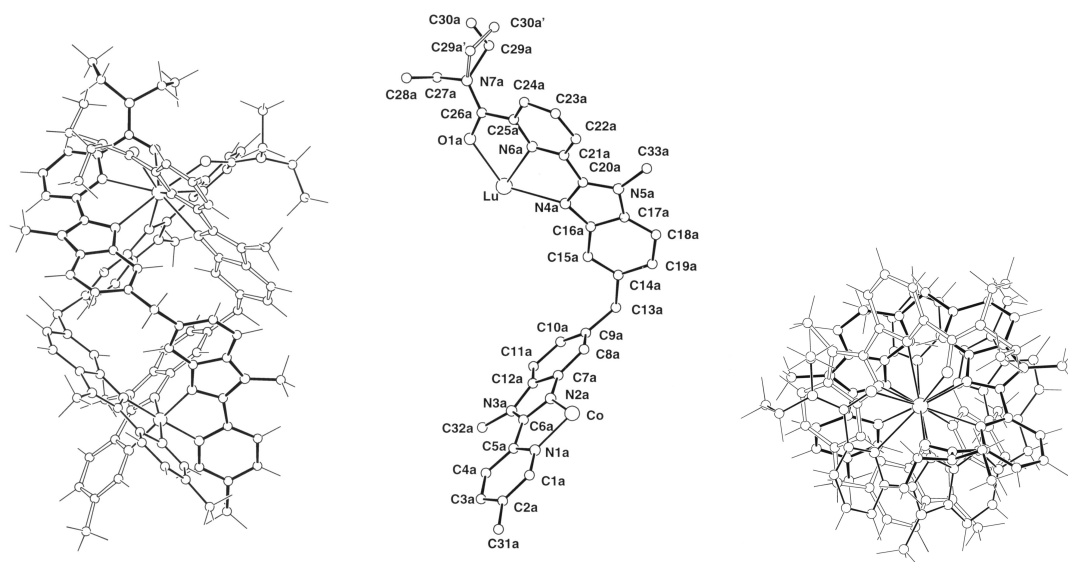


Figure 66 Plan de numérotation atomique et perspectives de $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

Tableau 22 Distances choisies de liaison [$\text{\AA}$] et angles de liaison [$^\circ$] pour $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})$.

Distances				
		ligand a	ligand b	ligand c
Lu...Co	9.237 (2)			
Lu-O(1)		2.136(5)	2.339(5)	2.340(5)
Lu-N(4)		2.474(5)	2.495(6)	2.516(6)
Lu-N(6)		2.526(6)	2.518(6)	2.508(6)
Co-N(1)		1.955(6)	1.962(6)	1.956(6)
Co-N(2)		1.929(6)	1.914(6)	1.925(6)
Angles				
		ligand a	bite angles ligand b	ligand c

N(1)-Co-N(2)	83.2(2)	82.1(2)	82.4(2)
N(4)-Lu-N(6)	65.1(2)	64.0(2)	64.6(2)
N(6)-Lu-O(1)	63.3(2)	64.1(2)	65.9(2)
N(4)-Lu-O(1)	128.3(2)	128.0(2)	130.2(2)
N-Co-N			
N(1a)-Co-N(2b)	88.2(2)	N(1a)-Co-N(1c)	94.8(2)
N(1a)-Co-N(2c)	176.2(2)	N(2a)-Co-N(1b)	178.6(2)
N(2a)-Co-N(2b)	97.6(2)	N(2a)-Co-N(1c)	86.5(2)
N(2a)-Co-N(2c)	93.6(2)	N(1a)-Co-N(1b)	95.4(2)
N(1b)-Co-N(1c)	93.9(2)	N(1b)-Co-N(2c)	87.8(2)
N(2b)-Co-N(1c)	175.2(2)	N(2b)-Co-N(2c)	94.1(2)
N-Lu-N			
N(4a)-Lu-N(4b)	86.9(2)	N(6a)-Lu-N(6b)	119.7(2)
N(4b)-Lu-N(4c)	86.2(2)	N(6b)-Lu-N(6c)	124.0(2)
N(4a)-Lu-N(4c)	80.5(2)	N(6a)-Lu-N(6c)	114.8(2)
N(4a)-Lu-N(6c)	142.2(2)	N(4a)-Lu-N(6b)	76.1(2)
N(6a)-Lu-N(4b)	147.6(2)	N(4b)-Lu-N(6c)	77.2(2)
N(6b)-Lu-N(4c)	124.0(2)	N(6a)-Lu-N(4c)	74.0(2)
O-Lu-N			
N(4a)-Lu-O(1c)	143.8(2)	N(4a)-Lu-O(1b)	82.8(2)
N(6a)-Lu-O(1b)	66.7(2)	N(6a)-Lu-O(1c)	134.1(2)
N(6b)-Lu-O(1c)	67.7(2)	N(4b)-Lu-O(1c)	78.1(2)
O(1a)-Lu-N(6b)	131.8(2)	O(1a)-Lu-N(4b)	141.6(2)
O(1a)-Lu-N(4c)	85.5(2)	O(1a)-Lu-N(6c)	65.4(2)
O(1b)-Lu-N(4c)	140.7(2)	O(1b)-Lu-N(6c)	133.7(2)
O-Lu-O			
O(1a)-Lu-O(1b)	77.5(2)	O(1b)-Lu-O(1c)	81.1(2)
O(1a)-Lu-O(1c)	78.9(2)		

On considère maintenant l'enroulement hélicoïdal par torsion successive des ligands *via* rotations autour des liaisons interanulaires. Cette torsion s'effectue essentiellement au niveau du pont méthylénique, qui sert d'espaceur entre les cycles benzimidazoles conduisent à des angles interplanaires dont les valeurs sont comparables : $\bar{\alpha} = 87.4^\circ$ pour $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $\bar{\alpha} = 85.2^\circ$ pour $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (Figure 67).

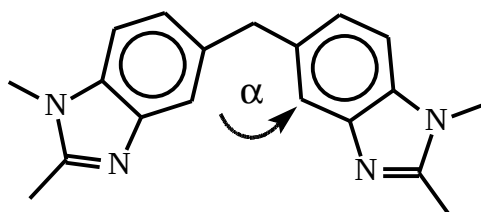


Figure 67 Torsion de l'hélice autour du bras méthylénique.

Les groupes carboxamides ne sont pas coplanaires avec les cycles pyridiniques et forment des angles diédraux : α_a (angle dièdre entre le plan moyen du groupement carboxamide et le plan moyen de la pyridine du ligand a) = 31° , $\alpha_b = 32^\circ$, $\alpha_c = 44^\circ$ ($\bar{\alpha} = 36^\circ$). Globalement cette distorsion est moins importante que dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\alpha_a = 44^\circ$, $\alpha_b = 43^\circ$, $\alpha_c = 47^\circ$, $\bar{\alpha} = 45^\circ$) mais moins uniforme au niveau des trois ligands.

La distorsion de la sphère de coordination de Lu(III) a été quantifiée en réalisant une analyse géométrique^[85], à partir de la détermination des angles ϕ , θ , et ω décrits par la Figure 63.

Le prisme trigonal est formé à partir de deux tripodes définis par les vecteurs Lu-N(distal) et Lu-O(distal) le long du *pseudo*-axe de symétrie C_3 [N(4a), N(4b), N(4c)] et [O(1a), O(1b), O(1c)]. Dans la première partie de l'analyse, les sommes vectorielles $R^1 = \text{Lu-N}(4a) + \text{Lu-N}(4b) + \text{Lu-N}(4c)$ et $R^2 = \text{Lu-O}(1a) + \text{Lu-O}(1b) + \text{Lu-O}(1c)$ sont calculées et ϕ mesure l'angle entre les vecteurs résultants R^1 et R^2 , et représente l'inclinaison relative des deux tripodes qui est faible dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, $\phi = 179^\circ$ (cas idéal $\phi = 180^\circ$), comme dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, $[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ et $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$, confirmée par un arrangement des plans faciaux (F_3 , F_4 et F_5) quasi parallèles (Tableau 25). Les angles θ_i entre les vecteurs R^1 et Lu-N(4i) ($i = a, b, c$) et R^2 et Lu-O(i) ($i = a, b, c$) permettent d'estimer quantitativement l'aplatissement du prisme trigonal tricoiffé. Cet aplatissement $\bar{\theta}_{R^1-Ln-N} = 51.7^\circ$ dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ est légèrement inférieur aux trois autres complexes, montrant un allongement du prisme trigonal tricoiffé lorsque l'on compare avec les $\bar{\theta}_{R^1-Ln-N}$ de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, (54.3°)^[99], $[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$, (54.0°)^[96] et

$[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$, ($52^\circ 7$) [58, 62]. Le tripode oxygéné présente le même resserrement puisque $\bar{\theta}_{R^2-Ln-O} = 47^\circ 0$ dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ en comparaison avec les $\bar{\theta}_{R^2-Ln-O}$ dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($49^\circ 0$), dans $[\text{LaFe}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ($48^\circ 7$) et dans $[\text{EuZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ($47^\circ 7$) (Tableau 15).

L'étude de la déviation de l'atome de Ln(III) par rapport aux plans de ses groupes coordinants met en évidence la différence entre $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$:

Déviation de Ln (III) par rapport aux plans des benzimidazoles en [Å] :

$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$
$d_{1a} = 0.6577$	$d_{1a} = -0.1820$
$d_{1b} = -0.8539$	$d_{1b} = -0.2296$
$d_{1c} = 0.2878$	$d_{1c} = 0.3408$

Déviation de Ln (III) par rapport aux plans des pyridines en [Å] :

$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$
$d_{2a} = -0.5513$	$d_{2a} = -1.0939$
$d_{2b} = -0.5809$	$d_{2b} = -1.2884$
$d_{2c} = 1.4088$	$d_{2c} = 1.2488$

Déviation de Ln (III) par rapport aux plans des carboxamides en [Å] :

$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$
$d_{3a} = 1.0147$	$d_{3a} = 1.4312$
$d_{3b} = -1.1870$	$d_{3b} = 1.2659$
$d_{3c} = -1.0219$	$d_{3c} = 1.4706$

Contrairement au lanthane qui est proche du plan des trois benzimidazoles coordonnés, le lutécium n'est dans aucun des neufs plans coordinants. Cependant son alignement est moins dévié par rapport aux pyridines et aux groupements carboxamides que dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$. Cette remarque laisse penser que Lu(III) occupe une place plus centrale dans le site tridenté que La(III), en accord avec une plus grande distance intermétallique.

Chaque unité tridentée coordonnée au Ln(III) forme une conformation dite "coudée" caractérisée par les angles chélates : $\alpha_a(\text{O}(1a) - \text{Lu} - \text{N}(4a)) = 128.3^\circ(2)$, $\alpha_b(\text{O}(1b) - \text{Lu} - \text{N}(4b)) = 128.0^\circ(2)$ et $\alpha_c(\text{O}(1c) - \text{Lu} - \text{N}(4c)) = 130.2^\circ(2)$. Ces angles sont

plus grands que ceux observés pour $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\alpha_a = 122.9^\circ$, $\alpha_b = 123.8^\circ$, $\alpha_c = 120.3^\circ$), parce que Lu(III) est plus proche des atomes coordinants.

Enfin, on caractérise la formation de l'hélice en comparant les angles interplanaires entre les différents groupements coordinants attachés à la pyridine centrale : $\bar{\alpha}_{\text{bzim-py}} = (24 + 7 + 20)/3 = 17^\circ$, $\bar{\alpha}_{\text{CO-py}} = (30 + (180 - 148) + 43)/3 = 40^\circ$.

Les rotations sont dans le même sens, à l'exception du ligand b entre le groupement carboxamide et la pyridine, ce qui gêne l'enroulement de ce brin. Ces rotations ressemblent à celles observées dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et sont typiques d'un enroulement triplement hélicoïdal pour ces unités dissymétriques. Les angles intraligand ω_i sont systématiquement inférieurs à 60° , valeur attendue pour un prisme trigonal tricoiffé parfait, montrant que le ligand L^4 contraint la structure hélicoïdale et induit une faible déformation du prisme trigonal vers l'octaèdre si l'on ne considère que les deux tripodes distaux. Les angles ω_i interligand de $\{\text{Proj}[\text{N}(4a)]\text{-La-Proj}[\text{O}(1b)]\}$ 10° , $\{\text{Proj}[\text{N}(4b)]\text{-La-Proj}[\text{O}(1a)]\}$ 8° , $\{\text{Proj}[\text{N}(4c)]\text{-La-Proj}[\text{O}(1c)]\}$ 10° confirment cette faible déformation.

Tableau 23 Données structurales de la sphère de coordination de Lu(III) dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6(\text{CH}_3\text{CN})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en comparaison avec celle de La(III) dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Angles ϕ [$^\circ$] ^{a)}		
	$[\text{LuCoL}_3]^{6+}$	$[\text{LaCoL}_3]^{6+}$
$\text{R}^1\text{-Ln-R}^2$	179	178
Angles θ_i [$^\circ$] (distal tripods) ^{a)}		
$\text{R}^1\text{-Ln-N}(4a)$	52	54
$\text{R}^1\text{-Ln-N}(4b)$	54	54
$\text{R}^1\text{-Ln-N}(4c)$	49	55
$\text{R}^2\text{-Ln-O}(1a)$	46	50

$R^2\text{-Ln-O}(1b)$	47	49
$R^2\text{-Ln-O}(1c)$	48	48

Angles ω_i [°](intraligand) ^{a)}		
Proj[N(4a)]-Ln-Proj[N(6a)]	52	53
Proj[N(6a)]-Ln-Proj[O(1a)]	56	52
Proj[N(4b)]-Ln-Proj[N(6b)]	53	50
Proj[N(6b)]-Ln-Proj[O(1b)]	58	56
Proj[N(4c)]-Ln-Proj[N(6c)]	51	48
Proj[N(6c)]-Ln-Proj[O(1c)]	61	54

Angles ω_i [°](interligand) ^{a)}		
$[\text{LaCoL}_3]^{6+}$		$[\text{LuCoL}_3]^{6+}$
Proj[N(4a)]-Ln-Proj[O(1b)]	10	Proj[N(4a)]-La-Proj[O(1c)] 16
Proj[N(4b)]-Ln-Proj[O(1c)]	10	Proj[N(4b)]-La-Proj[O(1a)] 16
Proj[N(4c)]-Ln-Proj[O(1a)]	8	Proj[N(4c)]-La-Proj[O(1b)] 15
Proj[N(4a)]-Ln-Proj[N(6b)]	68	Proj[N(4a)]-La-Proj[N(6c)] 70
Proj[N(4a)]-Ln-Proj[N(6c)]	167	Proj[N(4a)]-La-Proj[N(6b)] 171
Proj[N(4b)]-Ln-Proj[N(6a)]	174	Proj[N(4b)]-La-Proj[N(6c)] 168
Proj[N(4b)]-Ln-Proj[N(6c)]	71	Proj[N(4b)]-La-Proj[N(6a)] 68
Proj[N(4c)]-Ln-Proj[N(6a)]	64	Proj[N(4c)]-La-Proj[N(6b)] 70
Proj[N(4c)]-Ln-Proj[N(6b)]	175	Proj[N(4c)]-La-Proj[N(6a)] 172
Proj[N(6a)]-Ln-Proj[N(6b)]	115	Proj[N(6a)]-La-Proj[N(6b)] 118
Proj[N(6b)]-Ln-Proj[N(6c)]	124	Proj[N(6b)]-La-Proj[N(6c)] 119
Proj[N(6a)]-Ln-Proj[N(6c)]	115	Proj[N(6a)]-La-Proj[N(6c)] 123

^{a)} Pour la définition de ϕ, θ_i et ω_i , voir Figure 63. L'erreur sur les angles est de $\approx 1^\circ$

^{b)} Proj[N(i)] est la projection de N(i) le long de $R^1\text{-}R^2$ sur un plan perpendiculaire passant par l'atome Ln. $R^1 = \text{Ln-N}(4a) + \text{Ln-N}(4b) + \text{Ln-N}(4c)$ et $R^2 = \text{Ln-O}(1a) + \text{Ln-O}(1b) + \text{Ln-O}(1c)$.

En résumé, l'analyse cristallographique détaillée des sites de La(III) et Lu(III) dans les complexes hétérodimétalliques $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ mènent aux conclusions suivantes :

1. Les trois ligands sont disposés autour de l'axe *pseudo* C_3 régulièrement et sont méridionalement tricoordinés au Lu(III).
2. Les distances Lu-N(bzim) sont supérieures aux distances Lu-O comme dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, en accord avec les rayons de Van Der Waals : $r(\text{O}) = 1.31\text{\AA}$, $r(\text{N}) = 1.46\text{\AA}$.
3. Les angles dièdres montrent une déformation compatible avec un enroulement hélicoïdal, comme dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, mais de façon plus régulière et moins prononcée.
4. L'analyse géométrique montre une coordination très proche du prisme trigonal tricoiffé avec une très faible déformation vers l'octaèdre. Par contre, la différence sensible des angles θ_i présente un prisme tendant à s'allonger un peu plus dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ que dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.
5. La différence majeure entre les deux sites provient de la position de Lu(III) dans la cavité. Dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, La(III) est coordonné dans l'axe des paires libres des azotes coordinants des benzimidazoles tandis que dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, Lu(III) dévie significativement des plans des benzimidazoles et est déplacé vers les groupements carboxamides du site coordinant, donnant un "encapsulage" plus symétrique que dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et formant un complexe plus cylindrique (Figure 68) :

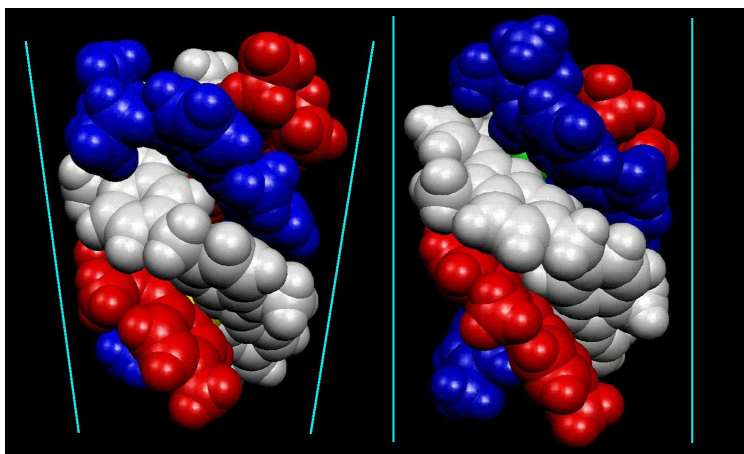


Figure 68 Vues comparatives perpendiculaires à l'axe de symétrie des deux structures $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

Cette meilleure adéquation géométrique pourrait impliquer que Lu(III) est mieux protégé que La(III), expliquant en partie les différences observées en solution dans les spectres ^1H -RMN de $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ en présence d'eau (Figure 69 et Figure 70). Lors de l'ajout de D_2O à une solution de $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN , on observe un dédoublement du spectre résultant de la décomplexation de Lu(III) selon : $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + [\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$, processus lent sur l'échelle de temps RMN. Cette même réaction avec $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ produit simultanément $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ qui sont en échange rapide sur l'échelle de temps RMN et ne conduit qu'à un élargissement des signaux. Ceci implique une plus grande labilité des complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ pour les gros lanthanides et suggère une stabilité réduite si le mécanisme de décomplexation est dissociatif.

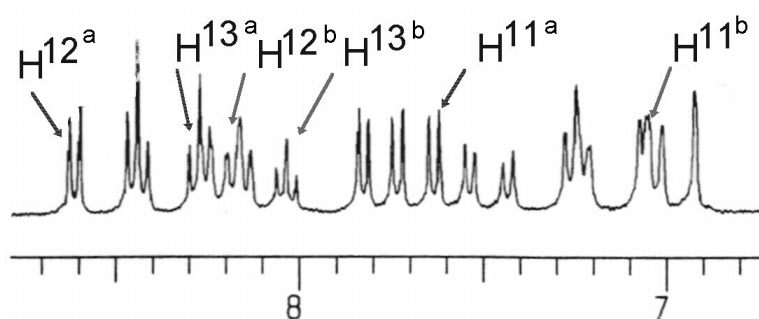


Figure 69 Spectres ^1H -RMN (partie aromatique) après ajout de 5M de D_2O à une solution 5mM de $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN à 298K ^{a)} $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, ^{b)} $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$.

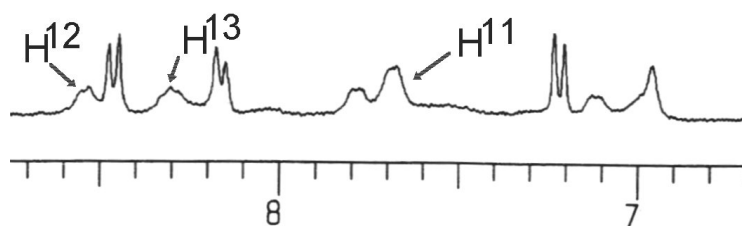


Figure 70 Spectres ^1H -RMN (partie aromatique) après ajout de 5M de D_2O à une solution 5mM de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN à 298K.

Cette observation justifie la synthèse du récepteur $[\text{Co}(\text{L}^4)_3]^{3+}$ à partir de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$.

On étudie maintenant la sphère de coordination du Cobalt. Le Cobalt est hexacoordiné par six azotes hétérocycliques et forme approximativement un octaèdre. Les distances Co-N_{py} sont

légèrement plus longues (Tableau 15) que celles de Co-N_{bzim}, $\bar{d}(\text{N}_{\text{py}} - \text{Co}) = 1.96 \text{ \AA}$, $\bar{d}(\text{N}_{\text{bzim}} - \text{Co}) = 1.92 \text{ \AA}$. Ces distances sont inférieures à celles trouvées dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ où $\bar{d}(\text{N}_{\text{py}} - \text{Co}) = 2.03 \text{ \AA}$ et $\bar{d}(\text{N}_{\text{bzim}} - \text{Co}) = 1.96 \text{ \AA}$ et sont légèrement plus petites dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ que les valeurs standards[119, 125] alors que la distance $\bar{d}(\text{N}_{\text{py}} - \text{Co}^{\text{III}})$ est normale dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$. Les angles diédraux entre les plans moyens des pyridines et les benzimidazoles sont faibles et semblables dans les deux complexes :

α_a (angle dièdre entre le plan moyen de la pyridine et le plan moyen du benzimidazole du ligand a) = 9° , $\alpha_b = 16^\circ$, $\alpha_c = 8^\circ$. On observe un aplatissement de l'octaèdre selon le *pseudo*-axe C_3 caractérisé par des angles chélates intraligands inférieurs à 90° (moyenne = 82.8°). L'analyse géométrique confirme néanmoins que l'on est proche d'un octaèdre, et les valeurs des angles ϕ , θ , et ω résumées dans le Tableau 24, ne diffèrent pas significativement de celles attendues pour un octaèdre parfait ($\phi = 180^\circ$, ω_i intraligand = 60°), sauf $\bar{\theta}_i = 58.5^\circ$ qui confirme un faible aplatissement selon l'axe C_3 (valeur d'un octaèdre idéal = 54°).

Tableau 24 Données structurales de la sphère de coordination de Co(III) dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3][\text{CF}_3\text{SO}_4]_6[\text{CH}_3\text{CN}]_2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) en comparaison avec celles de Co(III) $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_{5.5}[\text{OH}]_{0.5}[\text{CH}_3\text{CN}]_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ (**7**).

Angles ϕ [$^\circ$] ^{a)}		
	$[\text{LuCoL}_3]^{6+}$	$[\text{LaCoL}_3]^{6+}$
R ¹ -M-R ²	178	179
Angles θ_i [$^\circ$] (distal tripods) ^{a)}		
R ¹ -M-N(1a)	59	60
R ¹ -M-N(1b)	58	58
R ¹ -M-N(1c)	58	59
R ² -M-N(2a)	59	60

R^2 -M-N(2b)	60	59
R^2 -M-N(2c)	57	60

Angles ω_i [°](intraligand)^{a)}

Proj[N(1a)]-M-Proj[N(2a)]	57	55
Proj[N(1b)]-M-Proj[N(2b)]	56	55
Proj[N(1c)]-M-Proj[N(2c)]	56	57

Angles ω_i [°](interligand)^{a)}

Proj[N(1a)]-M-Proj[N(1b)]	121	120
Proj[N(1a)]-M-Proj[N(1c)]	120	121
Proj[N(1b)]-M-Proj[N(1c)]	119	119
Proj[N(2a)]-M-Proj[N(2b)]	123	120
Proj[N(2a)]-M-Proj[N(2c)]	118	119
Proj[N(2b)]-M-Proj[N(2c)]	119	121
Proj[N(1a)]-M-Proj[N(2b)]	65	65
Proj[N(1a)]-M-Proj[N(2c)]	176	176
Proj[N(1b)]-M-Proj[N(2a)]	179	175
Proj[N(1b)]-M-Proj[N(2c)]	63	64
Proj[N(1c)]-M-Proj[N(2a)]	63	64
Proj[N(1c)]-M-Proj[N(2b)]	175	176

^{a)} Pour la définition de ϕ, θ_i et ω_i , voir Figure 64. L'erreur sur les angles est de $\approx 1^\circ$

^{b)} Proj[N(i)] est la projection de N(i) le long de R^1 - R^2 à travers un plan perpendiculaire passant par le métal M. $R^1 = M-N(1a) + M-N(1b) + M-N(1c)$ et $R^2 = M-N(2a) + M-N(2b) + M-N(2c)$.

Tout comme pour la sphère de coordination de Lu(III), on étudie la déviation de l'atome de Co(III) par rapport aux plans de ses groupes coordinants, de type pyridine et benzimidazole :

Déviation de Co(III) par rapport aux plans des pyridines en [Å] :

$[LuCo(L^4)_3]^{6+}$	$[LaCo(L^4)_3]^{6+}$
$d_{1a} = -0.0003$	$d_{1a} = -0.4080$

$$d_{1b} = 0.1578 \quad d_{1b} = -0.5015$$

$$d_{1c} = -0.2428 \quad d_{1c} = -0.4376$$

Déviations de Co(III) par rapport aux plans des benzimidazoles en [Å] :

$$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+} \quad [\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$$

$$d_{2a} = 0.2907 \quad d_{2a} = -0.3114$$

$$d_{2b} = -0.1523 \quad d_{2b} = 0.4600$$

$$d_{2c} = 0.0549 \quad d_{2c} = 0.3554$$

Globalement, le Co(III) est localisé à proximité des plans de ses groupes coordinants dans $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, ce qui n'était pas le cas pour $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$. Cette observation est en accord avec les distances $\bar{d}(\text{N}_{\text{bzim}} - \text{Co})$ et $\bar{d}(\text{N}_{\text{py}} - \text{Co})$ plus conformes aux valeurs standards car $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ est plus cylindrique que $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, imposant moins de contraintes pour organiser la sphère de coordination autour du Co(III).

Les distorsions aux niveau des plans faciaux ($F_1 : \text{N}_1(\text{a,b,c})$, $F_2 : \text{N}_2(\text{a,b,c})$, $F_3 : \text{N}_4(\text{a,b,c})$, $F_4 : \text{N}_6(\text{a,b,c})$, $F_5 : \text{O}_1(\text{a,b,c})$) sont faibles sauf entre les deux sites coordinants (F_2 , F_3), $\alpha = 13^\circ$ (en comparaison $\alpha = 2^\circ$ dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$). Les angles entre les trois ligands coordinants sont résumés dans les Tableau 25 et Tableau 26.

Enfin, le calcul des pas successifs de l'hélice séparant les plans faciaux (Figure 71) et des surfaces des triangles déterminées par les méthylènes pour $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, démontre la forme plus cylindrique de $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ par rapport à une conicité plus accentuée dans $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$. Nous avons calculé la surface (Tableau 27)^[128] du plan formé par les carbones ($\text{C}_{13}(\text{a,b,c})$) du pont méthylénique en considérant que C(13a)-C(13b)-C(13c) forment un triangle quelconque d'après l'équation (Eq. 55) :

$$S = \frac{1}{2} \cdot \text{hauteur} \cdot \text{base} = \frac{1}{2} \|C(13a)C(13c)\| \cdot \|C(13a)C(13b)\| \cdot \sin \theta \quad \text{Eq. 55}$$

θ : angle formé par les trois carbones C(13)(c,a,b) $\theta = 57.8^\circ$, $d(\text{C}(13a) - \text{C}(13c)) = 7.26 \text{ \AA}$,
 $d(\text{C}(13a) - \text{C}(13b)) = 8.03 \text{ \AA}$.

Tableau 25 Angles [°] entre les trois ligands des sites coordinants (plans faciaux).

	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
F ₁	1	14	17	18
F ₂		13	16	17
F ₃			3	4
F ₄				1

(F₁ : N₁(a,b,c), F₂ : N₂(a,b,c), F₃ : N₄(a,b,c), F₄ : N₆(a,b,c), F₅ : O₁(a,b,c))

Tableau 26 Angles interplanaires [°].

	bza2	bza4	Pa6	COa1	Pb1	bzb2	bzb4	pb6	Cob1	pc1	bzc2	bzc4	pc6	Coc1
Pa1	9	85	80	51	84	81	42	48	68	79	84	50	68	43
Bza2		87	88	59	88	76	36	43	60	71	76	48	64	35
Bza4			24	37	49	45	69	68	37	41	34	72	57	52
Pa6				31	25	27	87	88	58	65	58	61	41	58
COa1					45	55	75	77	72	70	63	90	70	86
Pb1						16	79	76	78	89	82	47	28	65
Bzb2							86	90	67	80	65	35	15	49
Bzb4								7	33	39	45	64	82	38
Pb6									32	34	41	80	87	43
COb1										16	17	74	71	36
Pc1											8	90	86	52
Bzc2												89	82	53
Bzc4													20	39
Pc6														44

p = pyridine ; bz = benzimidazole, a,b ou c désignant le brin du ligand. Par exemple, bza2 représente le groupement benzimidazole du ligand a possédant l'atome d'azote N(2).

Tableau 27 Calcul des pas succesifs de l'hélice [Å] et de la surface des ponts méthyléniques [Å²].

^a d[Å]	[LaCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	[LuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺
Ln-Co	8.865	9.234
^b F ₅ -Ln	1.629	1.578
Ln-F ₃	1.548	1.570
F ₃ -F ₂	6.328	6.657
F ₂ -Co	0.989	1.006
Co-F ₁	1.047	1.034
Pas (F ₅ -Ln)	10.832	9.716
Pas (Ln-F ₃)	11.043	10.837
Pas (F ₃ -F ₂)	19.745	20.420
Pas (F ₂ -F ₁)	13.197	13.049
Pas moyen	13.704	13.506
^c Surface[Å ²]	26.848	24.685

^adistances ; ^bF₁ : N₁(a,b,c), F₂ : N₂(a,b,c), F₃ : N₄(a,b,c), F₄ : N₆(a,b,c), F₅ : O₁(a,b,c) voir Figure 71 ; ^csurface délimitée par les groupes méthylènes centraux.

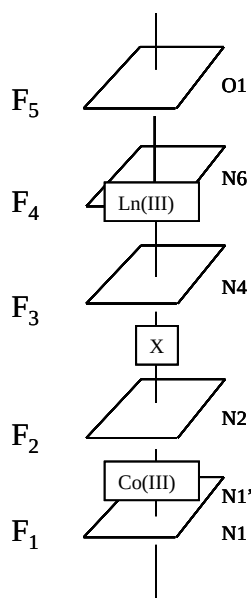


Figure 71 Plan des sites coordonnants.

On trouve une surface plus étendue pour [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ que pour [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺. Ceci s'explique par un effet "soufflet" impliquant une plus grande séparation entre les sites bidentés et tridentés (F₂-F₃) dans [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ et donc un enroulement plus faible au niveau de la partie intermédiaire de la triple-hélice. Ceci confirme la forme plus cylindrique de [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ et plus cônica pour [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺. L'étude systématique des pas hélicoïdaux successifs montre que l'hélicité varie en suivant un brin. Elle est maximale pour le site tridenté enroulé autour de Lu(III), puis elle ralentit dans la région intermédiaire avant d'augmenter à nouveau

autour de Co(III). La principale différence entre [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ et [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ se situe dans la région intermédiaire. Malgré une rotation plus accentuée pour [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ de la partie

tridentée, l'hélicité intermédiaire est plus faible. Cependant, ces études géométriques détaillées montrent que les deux structures se ressemblent et ne présentent que de faibles différences qui sont en accord avec la contraction des Ln(III) au niveau du site tridenté coordonnant Ln(III). Co(III) est coordonné similairement dans $[\text{LuCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LaCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$, malgré une faible élongation de la liaison $\text{Co} - \text{N}_{\text{bzim}}$ typique d'un arrangement légèrement conique des brins induit par la taille de La(III).

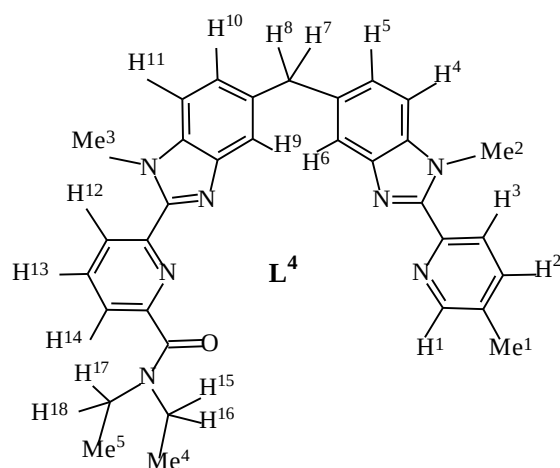
*"Les Anglais sont le meilleur public du monde : ils applaudissent toujours.
Même quand vous jouez bien."*

Arthur Rubinstein

IV. Structure en solution de $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ par RMN paramagnétique

La série complète des podates non-covalents $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$ et Y , excepté Pm) a été préparée *in situ* par oxydation quantitative avec Br_2 à partir des complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ et étudiée par ^1H -RMN.

A. Attribution des signaux ^1H -RMN des complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$



Dans un souci de clarté, nous reportons ci-contre la numérotation du ligand L^4 . Les complexes paramagnétiques $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$, Tm et Yb) présentent des temps de relaxation électronique suffisamment courts[25, 129] pour permettre d'interpréter les signaux ^1H -RMN de H^{1-6} , H^{9-14} et Me^{1-5} en utilisant les techniques usuelles de la RMN via les effets du couplage scalaire $\{^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\}$ -COSY et les effets

dipolaires $\{^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\}$ -NOESY[130]. Les attributions des signaux de ces complexes sont résumés dans le Tableau 28 ainsi que celles de leurs analogues diamagnétiques $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Y , Lu) [30]. Cependant, les moments magnétiques considérables de $\text{Ln} = \text{Tb-Er}$ augmentent la relaxation nucléaire et ne permettent pas la détection des effets NOE et COSY pour l'interprétation de leurs spectres respectifs[103]. L'exemple du Tb(III) ($\mu_{\text{eff}} = 9.72$) dont la Figure 72 présente le spectre fortement paramagnétique de $[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ qui s'étend sur 96 [ppm] (28→-68) permet de mieux visualiser la perte de résolution. Les protons H^{12} et H^{14}

devraient être représentés par des doublets tandis que H^{13} devrait l'être par un *pseudo*-triplet, ce qui n'est pas le cas puisque ces trois protons sont représentés par des singulets larges.

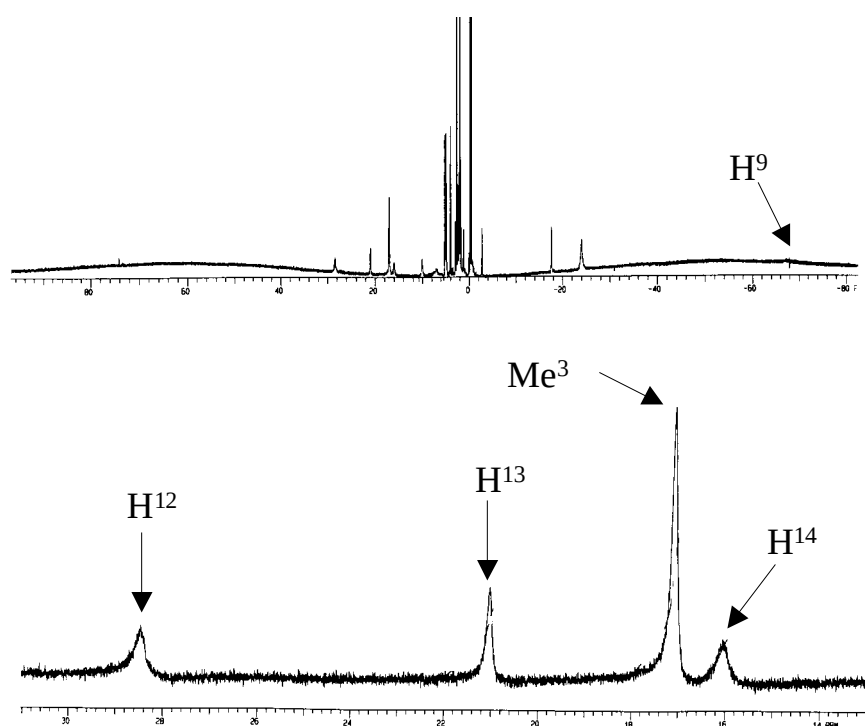


Figure 72 Spectre ^1H -RMN et agrandissement de $[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN à 298K.

L'application itérative des équations (Eq. 10, Eq. 11) utilisant un algorithme de moindres carrés multi-linéaires aux gros lanthanides ($\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$) a permis d'obtenir un premier set de F'_i et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G'_i$ montrant systématiquement pour tous les protons H^{1-14} et Me^{1-5} une dépendance linéaire en accord avec une seule série isostructurale (Figure 73). La séparation des effets de contact et de *pseudo*-contact selon l'équation (Eq. 9) est directe et permet de prédire les spectres (Eq. 7) pour les $\text{Ln}(\text{III})$ fortement paramagnétiques ($\text{Ln} = \text{Tb-Er}$) si la série est isostructurale (F'_i et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G'_i$ constants) selon la théorie établie par Reilley et al[21]. Nous présentons les déplacements chimiques de $[\text{SmCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ mais ce complexe n'est pas intégré dans le calcul matriciel des F'_i et G'_i car $\text{Sm}(\text{III})$ possède des coefficients $\langle S_z \rangle_j$ et C_j trop faibles (Tableau 1) induisant une grande erreur lors de la linéarisation des équations (Eq. 10, Eq. 11). Enfin, $\text{Gd}(\text{III})$ qui possède un temps de relaxation électronique lent (10^{-8} - 10^{-9} s) ne peut pas être mesuré par RMN.

Le traitement mathématique des déplacements chimiques ^1H -RMN (Tableau 28) a permis de prédire avec succès (Eq. 9) les spectres de $[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{DyCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et d'attribuer les signaux expérimentaux selon l'équation (Eq. 7). Cependant, l'application des F_i' et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ de la nouvelle série étendue $\text{Ln} = \text{Ce-Dy}$ aux complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ $\text{Ln} = \text{Ho-Yb}$ ne permet pas de prédire leurs spectres respectifs. Nous avons donc eu recours aux techniques usuelles de la RMN pour Tm(III) et Yb(III) qui possèdent des spectres suffisamment résolus, mais la Figure 73 montre qu'ils sont clairement en dehors des droites de linéarisation obtenues pour $\text{Ln} = \text{Ce-Dy}$. Nous avons donc conclu préliminairement que les petits lanthanides devaient appartenir à une seconde série et que ce changement structural localisé entre Dy et Tm était probablement lié à la contraction des orbitales f des Ln(III) [24].

Tableau 28 Déplacements ^1H -RMN par rapport à SiMe_4 des complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN à $298\text{K}^{\text{a})}$.

Unité bidentée								
Complexes	Me^1	Me^2	H^1	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.25	4.44	6.97	8.15	8.48	7.71	7.23	4.44
$[\text{YCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.25	4.45	6.97	8.15	8.48	7.76	7.29	4.37
$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.24	4.45	6.97	8.15	8.48	7.76	7.29	4.34
$[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	1.99	4.02	6.49	7.89	8.08	7.26	6.84	2.42
$[\text{PrCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	1.87	3.78	6.19	7.72	7.83	6.94	6.54	1.20
$[\text{NdCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.06	4.13	6.6	7.96	8.18	7.37	6.92	2.99
$[\text{SmCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.20	4.37	6.86	7.95	8.11	7.65	7.19	4.46
$[\text{EuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.46	4.78	7.32	8.39	8.81	8.15	7.64	6.04
$[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	-0.46	-0.19	1.95	5.17	4.04	2.34	2.94	-17.62
$[\text{DyCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	-0.53	-0.65	0.04	4.94	3.70	1.80	1.70	-19.20
$[\text{TmCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	3.21	6.15	8.76	9.23	10.07	9.92	9.35	12.14
$[\text{YbCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	2.65	5.13	7.67	8.59	9.11	8.62	8.13	7.50

Unité tridentée

Complexes	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	Me ³	Me ⁴	Me ⁵
[LaCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	5.78	7.15	7.69	8.55	8.31	7.80	4.41	0.91	0.73
[YCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	5.42	7.10	7.66	8.63	8.29	7.83	4.45	1.01	0.68
[LuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	5.31	7.09	7.66	8.64	8.28	7.83	4.44	1.03	0.66
[CeCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	-0.50	6.67	7.88	10.96	9.97	8.92	5.35	-1.17	1.22
[PrCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	-4.50	6.41	8.26	12.80	10.95	9.83	6.05	-2.67	1.72
[NdCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	1.48	6.79	8.38	11.15	9.77	9.29	5.07	-0.77	1.36
[SmCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	4.05	7.04	7.63	8.89	8.50	8.41	4.62	0.34	1.03
[EuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	9.92	7.50	6.34	4.77	6.42	5.50	3.84	2.46	0.42
[TbCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	-68.0	1.95	4.95	28.25	21.05	16.00	17.07	-24.1	4.70
[DyCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	-76.0	1.55	6.10	31.20	22.70	18.00	18.80	-28.7	7.11
[TmCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	30.0	8.40	6.53	-0.95	1.24	2.77	0.80	9.17	-1.10
[YbCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	15.40	7.59	7.25	5.13	6.19	6.25	2.85	4.42	-0.10

^{a)} Les protons diastéréoisotopes H^{7,8} appartenant au pont méthylénique ne peuvent être attribués car ils donnent un système AB tout comme H^{15,16}, H^{17,18} et sont donc exclus de notre étude ¹H-RMN.

Un nouveau set de paramètres de contact et de *pseudo*-contact a été obtenu à partir de l'équation (Eq. 9) pour les deux complexes [LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ Ln = Tm, Yb afin de permettre de nouvelles prédictions pour les spectres ¹H-RMN des complexes [LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ Ln = Ho-Er. Cependant, les données expérimentales ne correspondent pas aux prédictions obtenues à partir des F_i' et A₂⁰⟨r²⟩G_i' de la série Ln = Tm-Yb. Nous devons donc conclure qu'il existe au moins trois séries isostructurales pour les complexes [LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ Ln = Ce-Dy, Ln = Ho-Er et Ln = Tm-Yb.

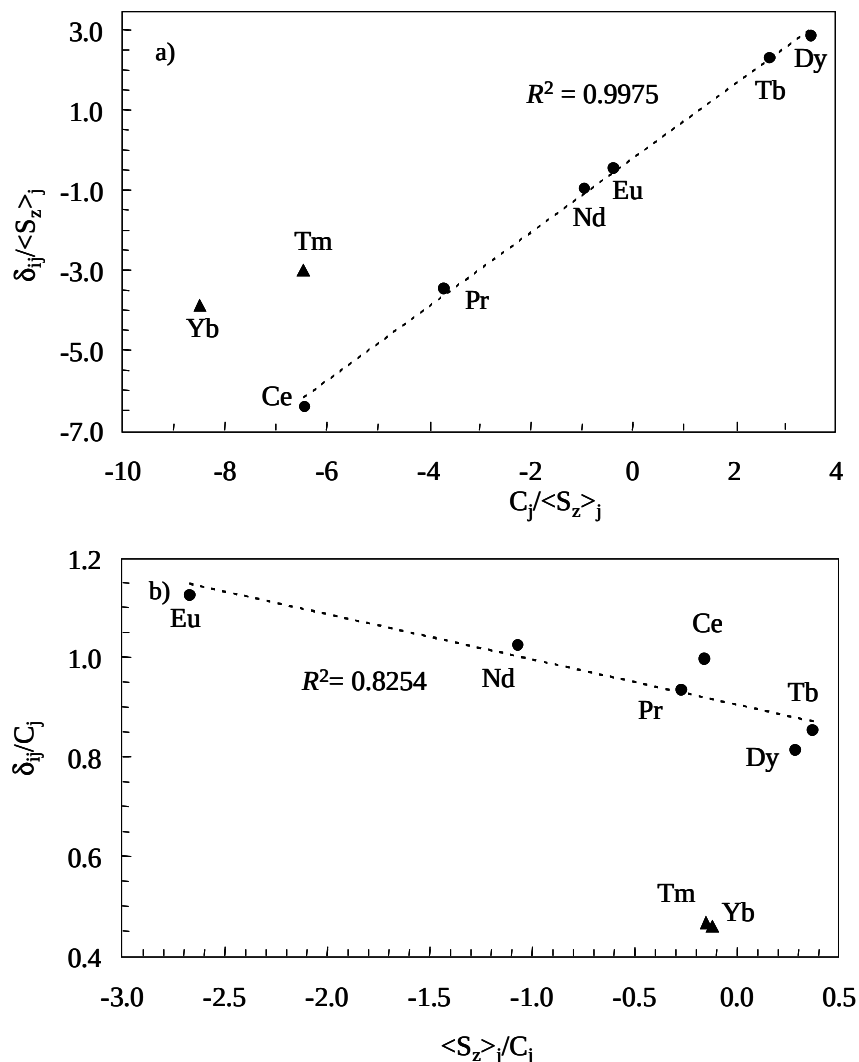


Figure 73 Droites de linéarisation a) $d_{ij}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $C_j/\langle S_z \rangle_j$ et b) d_{ij}/C_j vs. $\langle S_z \rangle_j/C_j$ pour H⁹ dans [LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (CD₃CN à 298K).

Cependant, deux points représentent toujours une série isostructurale et il est donc possible de mettre en doute le set de F'_i et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G'_i$ obtenu à partir de Ln = Tm-Yb puisqu'une faible erreur peut entraîner une grande variation de ces paramètres (voir b) Figure 73). On peut donc formuler l'hypothèse que chaque Ln(III) = Ho, Er, Tm et Yb possède une structure différente et qu'il existerait donc au maximum cinq séries isostructurelles. Cependant, cette hypothèse est en contradiction avec la rigidité de ces assemblages^[62, 66, 92, 99, 131] et avec l'étude cristallographique (Chapitre III) qui montre que [LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ et [LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ présentent des structures très similaires.

Les résultats quantitatifs obtenus à ce niveau sont résumés dans le Tableau 29. L'analyse des valeurs de F_i' est cohérente car la délocalisation de spin des liaisons n'est effective que jusqu'à cinq liaisons^[21] et pour la série Ln = Ce-Dy, les protons éloignés de plus de cinq liaisons de Ln(III) présentent des valeurs de F_i' proches de 0 dans l'erreur expérimentale. En revanche, la délocalisation de spin est plus importante sur le cycle pyridinique H^{12} (0.22), H^{13} (0.11), H^{14} (0.15) et sur H^9 (-0.06) et H^{11} (0.13). On retrouve ces mêmes résultats pour la deuxième série Ln = Tm-Yb mais avec une plus forte délocalisation de spin pour H^{13} (1.017), soit une différence considérable entre les deux séries de $\Delta F_i' = 0.907$. Il semble difficile de rationaliser cette variation, mais une interaction plus forte de la pyridine centrale avec les petits Ln(III) peut être suggérée comme observé, préalablement pour $[Ln(L^2)_3]^{3+}$ dans la série Ln=Er-Yb^[57].

L'analyse des $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ est beaucoup plus délicate car l'effet du champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ est difficilement quantifiable. De plus, $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ peut varier de signe^[28] et ne permet donc pas de tirer des conclusions sur la position des protons dans le cône d'anisotropie (Figure 11). Cependant, les protons proches de Ln(III) et subissant fortement son influence dipolaire ^[23, 55] possèdent de grandes valeurs absolues de $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i'$ car G_i' est proportionnel à r_i^{-3} . En conséquence, on observe (Tableau 29) que H^9 possède le plus grand $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' = 0.85$ dans la série Ln = Ce-Dy et $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' = 0.436$ dans la série Ln = Tm-Yb. Globalement, le terme de *pseudo*-contact $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_i' \cdot C_j$ est dominant indiquant que la covalence de la liaison du Ln(III) au ligand (L^4) est minime et que Ln(III) se comporte presque comme un ion ponctuel lié par des liaisons essentiellement électrostatiques, à l'exception des protons proches du lanthanide (H^{11} , H^{12} , H^{13} , H^{14}) situés sur les cycles aromatiques qui impliquent de faibles contributions covalentes à la liaison chimique *via* les N-hétérocycliques.

Tableau 29 Constantes de couplage hyperfin F_i' et paramètres structuraux $G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$ selon les équations (Eq. 10 et Eq. 11) pour les protons aromatiques et méthyls dans les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Ln = Ce-Dy et Ln = Tm-Yb) dans CD₃CN à 298K.

Unité bidentée									
Complexes		Me ¹	Me ²	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ Ln = Ce-Dy	F_i'	-0.003(9)	-0.007(8)	-0.024(2)	-0.005(6)	-0.01(1)	-0.007(9)	-0.019(8)	-0.03(5)
	$G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$	0.030(3)	0.054(3)	0.072(6)	0.035(2)	0.052(3)	0.063(3)	0.060(3)	0.255(2)
	R^2	0.991	0.998	0.991	0.996	0.996	0.998	0.998	0.996
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ Ln = Tm-Yb	F_i'	0.009	-0.031	-0.053	-0.010	-0.037	-0.044	-0.018	-0.095
	$G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$	0.020	0.027	0.025	0.018	0.024	0.034	0.036	0.132

Unité tridentée										
Complexes		H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	Me ³	Me ⁴	Me ⁵
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ Ln = Ce-Dy	F_i'	-0.06(1)	-0.01(1)	0.13(1)	0.22(5)	0.11(3)	0.15(1)	-0.001(7)	-0.04(1)	0.04(3)
	$G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$	0.85(3)	0.060(4)	-0.020(4)	-0.30(2)	-0.18(1)	-0.148(5)	-0.145(2)	0.308(4)	-0.07(1)
	R^2	0.999	0.996	0.986	0.996	0.995	0.998	1.000	1.000	0.968
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ Ln = Tm-Yb	F_i'	-0.194	-0.053	0.072	0.575	1.017	0.636	-0.097	0.014	-0.036
	$G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$	0.436	0.016	-0.010	-0.092	0.025	0.003	-0.084	0.156	-0.039

B. Application de la méthode indépendante du champ cristallin aux complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺

1. Isostructuralité de la série Ln = Ce-Dy, Tm et Yb

Suspectant qu'une variation du paramètre de champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ pour les petits Ln(III) est à l'origine de la cassure observée (Figure 73) entre Ln = Ce-Dy et Ln = Ho-Yb, l'application de la méthode indépendante du champ cristallin à toutes les paires de protons ($H^{i,k}$, $i \neq k$) (Eq. 15) dans les complexes $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ montre une parfaite linéarité pour tous les Ln(III) mesurés (Ln=Ce-Dy, Tm et Yb) (Figure 74) en accord avec un seul arrangement géométrique des ligands autour des ions métalliques comme l'étude cristallographique de $[LaCo(L^4)_3]^{6+}$ et $[LuCo(L^4)_3]^{6+}$ le suggère[30].

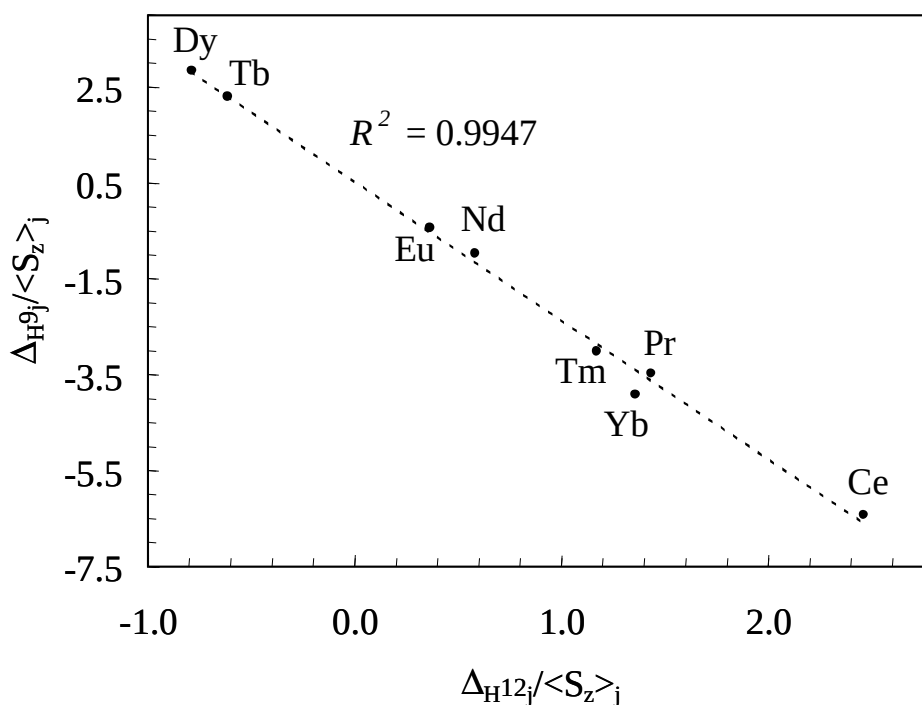


Figure 74 Droites de linéarisation $\Delta_{ij} / \langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{kj} / \langle S_z \rangle_j$ selon Eq. 15 pour H^9 - H^{12} dans $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ (CD₃CN à 298K).

Le Tableau 30 rapporte les ordonnées à l'origine et les pentes expérimentales obtenues en solution et les valeurs calculées à partir de la structure cristalline (donnant accès à r_i et θ_i) $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{5.5}$ (moyenne selon l'axe ternaire) et les F'_i , F'_k obtenus à partir de l'équation (Eq. 9) pour la série isostructurale Ln = Ce-Dy. Les valeurs expérimentales en solution et calculées à l'état solide de R_{ik} sont en bon accord exceptés pour les paires impliquant H^{11} dont l'angle θ_i ($\theta_{\text{H}^{11}} = 53.8^\circ$ dans la structure cristalline) est proche de l'angle magique (54.74°) et pour lesquels le terme $1 - 3\cos^2 \theta_i \approx 0$ (Figure 10), induisant une grande erreur lors du calcul du rapport géométrique R_{ik} (Eq. 16). Les paires de protons incluant H^{11} ont donc été exclues du calcul du facteur de corrélation dont la valeur $AF_{R_{ij}} = 0.18$ [47] permet d'estimer la similitude de la structure solide de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et de la structure en solution de $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$. Les plus mauvaises corrélations entre les structures solide et en solution (Tableau 30) correspondent aux paires impliquant H^5 (proton quasi symétrique à H^{11} dans le ligand L^4) dont l'angle $\theta_{\text{H}^5} = 49.7^\circ$ est aussi proche de l'angle magique. Nous avons conclu que les cassures mises en évidence avec les équations (Eq. 10 et Eq. 11) (Figure 73) résultaient d'une variation du champ cristallin $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ comme précédemment observé avec des complexes de Ln(III) macrocycliques de symétrie C_4 [27], mais qu'il n'existait pas de changements structuraux significatifs le long de la série des Ln(III) pour les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, en accord avec l'étude cristallographique qui a démontré que les structures solides $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ étaient quasi-isostructurelles. Enfin, ces résultats confirment la rigidité attendue des triples-hélices dimétalliques à l'état solide et en solution.

Tableau 30 Rapports géométriques $R_{ik} = \frac{G_i}{G_k}$ et ordonnées $(F'_i - F'_k R_{ik})$ obtenus à partir des droites de $\frac{\Delta_{ij}}{\langle S_z \rangle_j}$ vs $\frac{\Delta_{kj}}{\langle S_z \rangle_j}$ selon l'équation (Eq. 15) pour $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ (CD₃CN, 298K).

	H¹-H²	H¹-H³	H¹-H⁴	H¹-H⁵	H¹-H⁶	H¹-H⁹	H¹-H¹⁰	H¹-H¹¹	H¹-H¹²	H¹-H¹³	H¹-H¹⁴
R_{ik}^a	1.83(6)	1.22(3)	1.00(5)	1.10(8)	0.244(7)	0.076(2)	1.07(6)	-4.6(7)	-0.22(1)	-0.33(2)	-0.48(2)
$R_{ik} \text{ (cryst.)}^b$	1.648	1.115	1.243	2.013	0.232	0.107	1.376	9.736	-0.228	-0.417	-0.500
$(F'_i - F'_k R_{ik})^a$	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(2)	0.011(7)	0.004(7)	0.00(2)	0.5(1)	0.044(7)	0.04(1)	0.06(1)
$(F'_i - F'_k R_{ik}) \text{ (crist.)}^b$	-0.016	-0.016	-0.017	-0.004	-0.017	-0.020	-0.015	0.574	0.025	0.011	0.049
	H²-H³	H²-H⁴	H²-H⁵	H²-H⁶	H²-H⁹	H²-H¹⁰	H²-H¹¹	H²-H¹²	H²-H¹³	H²-H¹⁴	H³-H⁴
R_{ik}^a	0.665(9)	0.55(1)	0.60(3)	0.133(2)	0.0413(4)	0.58(5)	-2.5(4)	-0.120(5)	-0.18(1)	-0.26(1)	0.82(3)
$R_{ik} \text{ (crist.)}^b$	0.677	0.755	1.222	0.141	0.065	0.835	5.909	-0.138	-0.253	-0.303	1.115
$(F'_i - F'_k R_{ik})^a$	0.000(2)	0.000(4)	0.002(7)	0.000(2)	-0.004(1)	-0.01(1)	0.27(6)	0.018(6)	0.014(9)	0.026(8)	0.001(8)
$(F'_i - F'_k R_{ik}) \text{ (crist.)}^b$	0.000	-0.001	0.007	0.000	-0.002	0.000	0.314	0.022	0.014	0.035	-0.001
	H³-H⁵	H³-H⁶	H³-H⁹	H³-H¹⁰	H³-H¹¹	H³-H¹²	H³-H¹³	H³-H¹⁴	H⁴-H⁵	H⁴-H⁶	H⁴-H⁹
R_{ik}^a	0.91(6)	0.200(1)	0.062 (0)	0.88(6)	-3.725	-0.180(5)	-0.27(1)	-0.39(2)	1.11(3)	0.24(1)	0.075(3)
$R_{ik} \text{ (crist.)}^b$	1.806	0.208	0.096	1.234	8.734	-0.204	-0.374	-0.448	1.619	0.186	0.086
$(F'_i - F'_k R_{ik})^a$	0.00(1)	0.000(1)	-0.006(1)	-0.01(1)	0.4049	0.027(6)	0.02(1)	0.04(1)	0.004(7)	0.00(1)	-0.009(9)
$(F'_i - F'_k R_{ik}) \text{ (crist.)}^b$	0.010	0.000	-0.003	0.001	0.475	0.034	0.022	0.053	0.014	0.001	-0.003

	H⁴-H¹⁰	H⁴-H¹¹	H⁴-H¹²	H⁴-H¹³	H⁴-H¹⁴	H⁵-H⁶	H⁵-H⁹	H⁵-H¹⁰	H⁵-H¹¹	H⁵-H¹²	H⁵-H¹³
R _{ik} ^a	1.0(1)	-4(1)	-0.22(1)	-0.32(3)	-0.47(3)	0.21(1)	0.067(4)	0.9(1)	-4.0(8)	-0.19(2)	-0.28(3)
R _{ik} (crist.) ^b	1.106	7.831	-0.183	-0.335	-0.402	0.115	0.053	0.683	4.837	-0.113	-0.207
(F _i ' - F _k 'R _{ik}) ^a	-0.02(3)	-0.5(1)	0.03(2)	0.02(2)	0.04(2)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.02(3)	0.4(1)	0.02(2)	0.01(5)
(F _i ' - F _k 'R _{ik}) (crist.) ^b	0.002	-0.142	0.0417	0.027	0.065	-0.012	-0.015	-0.011	0.495	0.025	0.012
	H⁵-H¹⁴	H⁶-H⁹	H⁶-H¹⁰	H⁶-H¹¹	H⁶-H¹²	H⁶-H¹³	H⁶-H¹⁴	H⁹-H¹⁰	H⁹-H¹¹	H⁹-H¹²	H⁹-H¹³
R _{ik} ^a	-0.42(4)	0.311(3)	4.4(3)	-19(3)	-0.90(2)	-1.34(6)	-1.96(9)	14(1)	-60(10)	-2.90(9)	-4.3(2)
R _{ik} (crist.) ^b	-0.248	0.462	5.941	42.050	-0.983	-1.801	-2.159	12.870	91.088	-2.130	-3.901
(F _i ' - F _k 'R _{ik}) ^a	0.03(2)	-0.03(1)	-0.07(7)	2.0(5)	0.13(3)	0.11(6)	0.20(5)	-0.1(2)	7(1)	0.5(1)	0.4(2)
(F _i ' - F _k 'R _{ik}) (crist.) ^b	0.045	-0.015	0.004	2.371	0.170	0.110	0.265	0.062	7.711	0.597	0.403
	H⁹-H¹⁴	H¹⁰-H¹¹	H¹⁰-H¹²	H¹⁰-H¹³	H¹⁰-H¹⁴	H¹¹-H¹²	H¹¹-H¹³	H¹¹-H¹⁴	H¹²-H¹³	H¹²-H¹⁴	H¹³-H¹⁴
R _{ik} ^a	-6.3(3)	-4.2(7)	-0.202(9)	-0.30(2)	-0.44(2)	0.042(7)	0.06(1)	0.09(1)	1.48(5)	2.17(6)	1.45(6)
R _{ik} (crist.) ^b	-4.677	7.078	-0.165	-0.303	-0.363	-0.023	-0.043	-0.051	1.832	2.196	1.199
(F _i ' - F _k 'R _{ik}) ^a	0.7(4)	0.48(9)	0.04(1)	0.04(1)	0.06(1)	0.106(8)	0.11(1)	0.103(8)	0.03(4)	-0.07(7)	-0.06(3)
(F _i ' - F _k 'R _{ik}) (crist.) ^b	0.902	0.541	0.037	0.024	0.059	0.120	0.123	0.115	0.067	-0.106	-0.115

^a Valeurs pour la série isostructurelles (Ln = Ce-Yb).

^b Calculées à partir de la structure cristalline moyennée à l'axe de symétrie C₃^[99] de [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)_{5.5}(OH)_{5.5}.

2. Prédiction des spectres de $[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et de $[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$

Pour les complexes en triple-hélice de symétrie C_3 $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, nous avons observé qu'il existait une série isostructurale $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$ selon l'équation (Eq. 9) mais que les complexes avec $\text{Ln} = \text{Tm, Yb}$ déviaient significativement de cette droite (Figure 73). En prenant les paramètres F'_i et $G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$ trouvés pour $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$ et ceux obtenus pour l'hypothétique seconde série $\text{Ln} = \text{Tm-Yb}$, les spectres de $\text{Ln} = \text{Tb-Er}$ peuvent être calculés. La comparaison avec les données expérimentales donne des résultats satisfaisants seulement pour $\text{Ln} = \text{Tb, Dy}$ quand on utilise le modèle $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$ (Figure 75 a) mais ne permet pas d'attribuer les spectres ^1H -RMN de $\text{Ln} = \text{Ho, Er}$ (Figure 75 d). Une approche similaire en utilisant les paramètres F'_i et $G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$ trouvés pour la série hypothétique $\text{Ln} = \text{Tm-Yb}$ (Tableau 29) montre les mêmes limitations et ne permet pas de prédire les spectres $\text{Ln} = \text{Ho, Er}$ de façon satisfaisante (Figure 75 b).

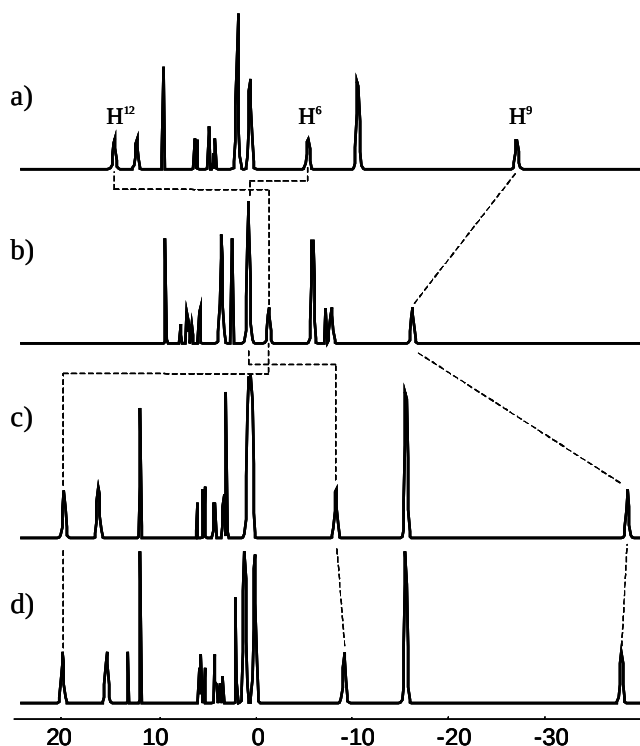


Figure 75 Spectres ^1H -RMN simulés (a-c) et expérimental (d) (CD_3CN , 298K) de $[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ utilisant (a) l'équation (Eq. 9) et la série $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$, (b) l'équation (Eq. 9) et la série $\text{Ln} = \text{Tm-Yb}$, (c) l'équation (Eq. 15) avec $\text{Ln} = \text{Ce-Eu, Tm et Yb}$ comme données expérimentales.

Connaissant les ordonnées $F_i' - F_k' R_{ik}$ et les pentes R_{ik} pour la série Ln = Ce-Dy, Tm et Yb (Tableau 30), l'analyse de l'équation (Eq. 15) montre que si un seul proton particulier Δ_{ij} peut être interprété de façon non-ambigue dans les complexes $[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, tous les déplacements chimiques des autres protons Δ_{kj} ($i \neq k$) peuvent être prédits. H^1 et H^2 étant éloignés du Ln(III) et subissant peu son influence paramagnétique, ont été interprétés facilement puis ont servi de références pour calculer les positions spectrales de tous les autres protons H^{3-14} et Me^{1-5} . On obtient des spectres simulés qui sont en accord avec les spectres expérimentaux (Tableau 31, Figure 75 c)[132]. Le retraitement des données ^1H -RMN de $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ pour la série complète (Ln = Ce, Yb) (Tableau 32) selon l'équation (Eq. 9) présente clairement une seconde droite (Figure 76) qui implique Ln = Ho-Yb et démontre que les rapports des paramètres magnétiques $\langle S_z \rangle_j / C_j$ (Figure 73 et Figure 76) sont trop proches pour Ln = Tm-Yb pour prédire les spectres de $[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et $[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ avec l'équation (Eq. 9). Cependant, les spectres ^1H -RMN de $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (Ln = Tb, Dy) peuvent être prédits avec l'équation (Eq. 9) de manière satisfaisante aussi bien avec la série Ln = Ce-Eu qu'avec la série Ln = Ho-Yb mais une analyse statistique indique un meilleur facteur de corrélation quand $[\text{DyCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ appartient à la série Ln = Ho-Yb. Nous avons donc intégré $[\text{DyCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ à cette série et considéré que $[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ correspondait à un point particulier attribué à la série Ln = Tb-Yb entre les deux sets de F_i' et $G_i' A_2^0 \langle r^2 \rangle$ obtenus pour Ln = Ce-Eu et Ln = Dy-Yb. Nous avons réappliqué la méthode à un noyau afin d'avoir deux sets complets et finaux des F_i' et $G_i' A_2^0 \langle r^2 \rangle$ pour Ln = Ce-Eu et Ln = Tb-Yb dans les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (Tableau 32).

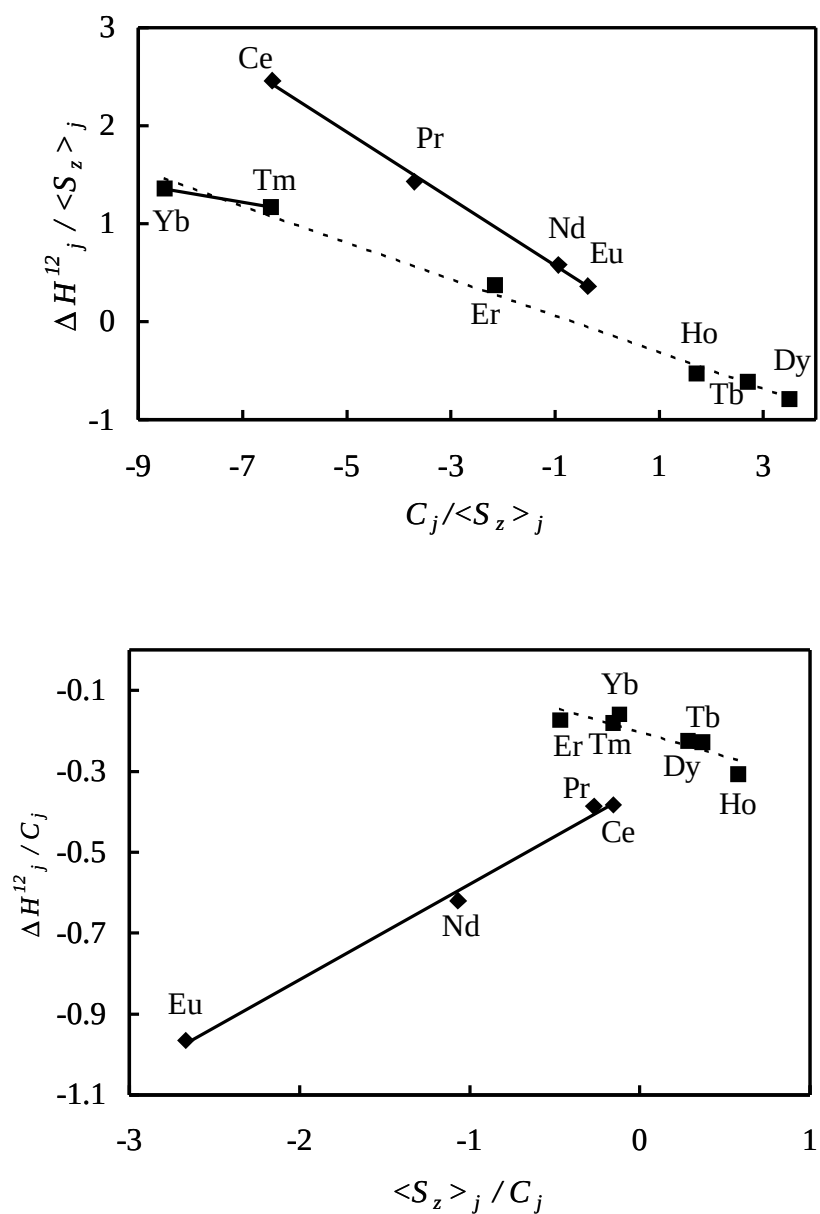


Figure 76 Droites de linéarisation selon l'équation (Eq. 9) pour H^{12} dans $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$. Les lignes pleines correspondent à l'ajustement initial pour $Ln = Ce-Eu$ et $Ln = Tb-Yb$.

Tableau 31 Déplacements chimiques ^1H -RMN expérimentaux et calculés (par rapport à SiMe_4) des protons aromatiques dans les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) dans CD_3CN , 298K.

Complexes	Méthodes	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴
$[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	Exp. ^a	3.94	6.37	5.83	4.79	4.65	-8.62	-37.4	4.25	6.21	20.6	16.0	13.8
$[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	calc. ^b	4.36	6.87	6.42	5.37	5.18	-5.91	-29.5	4.77	5.70	16.0	15.0	9.67
$[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	Calc. ^c	7.16	7.65	8.36	7.45	6.30	1.33	-7.30	7.66	6.42	-0.80	-15.7	-6.69
$[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	Calc. ^d	3.94	6.63	5.99	4.93	4.73	-7.76	-38.1	3.82	5.80	20.5	16.9	12.6
$[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	Exp. ^a	7.55	8.54	9.02	8.52	8.03	7.04	13.00	7.64	6.13	2.91	4.57	4.34
$[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	calc. ^b	9.43	9.52	10.54	10.17	9.44	14.64	37.24	9.49	5.20	-5.95	-0.58	0.48
$[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	Calc. ^c	8.62	8.93	9.85	9.56	8.76	10.17	22.67	8.45	6.22	-3.24	-6.54	-1.85
$[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	Calc. ^d	7.55	8.56	9.08	8.48	8.00	7.29	13.14	7.51	5.83	3.07	4.83	4.76

^a Spectres expérimentaux dans CD_3CN à 298 K. ^b Calculés avec l'équation (Eq. 9) avec la série $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$. ^c Calculés avec l'équation (Eq. 9) avec la série $\text{Ln} = \text{Tm-Yb}$. ^d Calculés avec l'équation (Eq. 15).

Tableau 31 (suite)

Complexes	Méthodes	Me ¹	Me ²	Me ³	Me ⁴	Me ⁵
[HoCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	exp. ^a	0.63	1.69	12.5	-15.0	2.57
[HoCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	calc. ^b	1.03	2.31	10.2	-11.2	4.25
[HoCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	calc. ^c	1.27	4.10	9.89	-5.35	2.99
[HoCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	calc. ^d	0.97	1.31	12.5	-15.0	3.59
[ErCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	exp. ^a	2.58	5.05	3.40	3.76	0.33
[ErCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	calc. ^b	3.49	6.56	-0.51	12.09	-2.34
[ErCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	calc. ^c	2.75	5.83	3.17	5.96	-0.07
[ErCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	calc. ^d	2.57	4.95	3.79	3.07	-0.16

^a Spectres expérimentaux dans CD₃CN à 298 K. ^b Calculés avec l'équation (Eq. 9) avec la série Ln = Ce-Eu. ^c Calculés avec l'équation (Eq. 9) avec la série Ln = Tm-Yb. ^d Calculés avec l'équation (Eq. 15).

Tableau 32 Constantes de couplage hyperfin F'_i et paramètres structuraux $G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$ selon les équations (Eq. 10 et Eq. 11) des protons aromatiques et méthyls dans les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Ln = Ce-Eu et Ln = Tb-Yb) dans CD₃CN (298K).

Unité bidentée										
Complexes		Me ¹	Me ²	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.05(1)	
Ln = Ce-Eu	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.035(3)	0.060(3)	0.071(3)	0.038(1)	0.058(2)	0.068(1)	0.060(1)	0.29(1)	
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	0.03(1)	0.05(1)	0.06(1)	0.03(1)	0.05(1)	0.05(1)	0.04(1)	0.22(2)	
Ln = Tb-Yb	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.021(1)	0.038(1)	0.045(5)	0.024(1)	0.036(1)	0.046(1)	0.043(3)	0.177(1)	

Unité tridentée										
Complexes		H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	Me ³	Me ⁴	Me ⁵
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	-0.07(3)	-0.01(1)	0.12(1)	0.24(1)	0.09(2)	0.17(1)	0.00(1)	-0.02(2)	0.00(2)
Ln = Ce-Eu	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.93(3)	0.067(4)	-0.019(6)	-0.33(1)	-0.23(1)	-0.15(1)	-0.149(2)	0.33(2)	-0.09(2)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	0.79(4)	0.06(1)	0.09(1)	-0.11(3)	0.06(2)	-0.02(3)	-0.16(1)	0.29(3)	-0.04(2)
Ln = Tb-Yb	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.58(1)	0.038(2)	-0.007(3)	-0.20(1)	-0.132(8)	-0.097(9)	-0.096(5)	0.20(1)	-0.041(7)

3. L'effet du "Gadolinium Break" ou de demi-couche dans les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ Ln = Ce-Yb

La pente R_{ik} représentant le rapport des facteurs géométriques est constante le long de la série Ln = Ce-Yb (Figure 77), ce qui implique que les facteurs structuraux G_i' sont les mêmes pour tous les $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ Ln = Ce-Yb. Les cassures observées selon l'équation (Eq. 9) résultent donc d'une variation simultanée du paramètre de champ cristallin $A_2^0\langle r^2 \rangle$ et des constantes de couplage hyperfin F_i' lorsque la sous-couche électronique 4f est à demi-remplie. La moyenne du rapport des paramètres de champ cristallin entre les deux séries s'élève à $A_2^0\langle r^2 \rangle_{\text{Ln=Ce-Eu}} / A_2^0\langle r^2 \rangle_{\text{Ln=Tb-Yb}} = 1.6(2)$ et permet de suggérer que les interactions entre les atomes donneurs (N et O) du ligand L^4 et les Ln (III) = Ce-Eu sont plus grandes grâce à la plus grande diffusion spatiale des orbitales électroniques f des grands Ln(III).

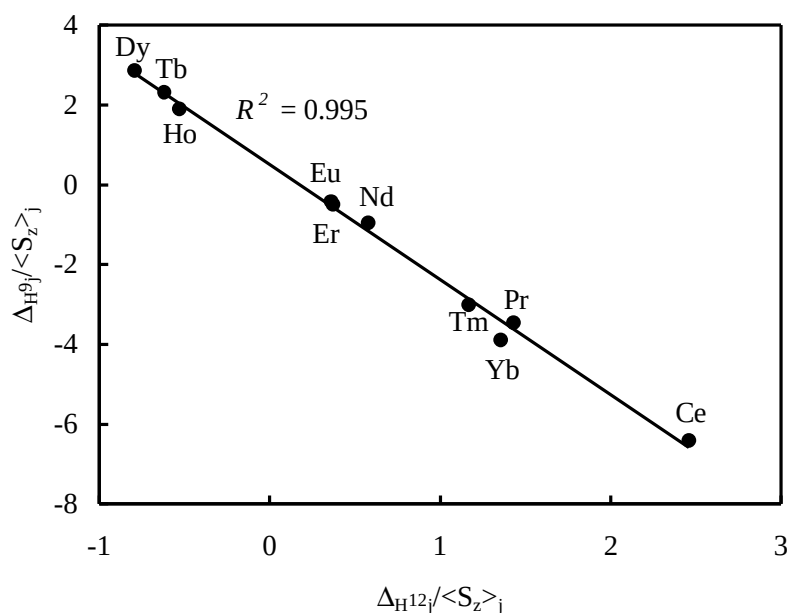


Figure 77 Droite de linéarisation de $\Delta H^{12}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta H^9/\langle S_z \rangle_j$ selon l'équation (Eq. 15) pour la paire $\text{H}^9\text{-H}^{12}$ dans $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ Ln = Ce-Yb (CD_3CN , 298K).

Cette variation du champ cristallin est combinée à une variation significative des F_i' et des valeurs plus importantes pour Ln = Tb-Yb, sauf pour H^{12} et H^{14} . Néanmoins cette variation n'implique pas de variations significatives des termes $F_i' - F_k' R_{ik}$ et montre que l'approche de la méthode indépendante du champ cristallin est faiblement affectée par les variations des constantes de couplage hyperfin même pour des effets importants[27]. Ces résultats suggèrent fortement que la cassure entre Eu et Tb dans les complexes $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ trouve son origine dans un effet d'origine électronique lié à un comportement physique ou chimique anormal au milieu de la série souvent appelé "Gadolinium Break" ($Gd(III)$, $4f^7$) et résultant de l'introduction d'un électron de spin opposé (le 8^{ème} électron) dans les orbitales électroniques [133]. Bien qu'il apparaisse difficile de corrélér strictement la magnitude de l'effet du champ cristallin avec les structures électroniques particulières des $Ln(III)$ $4f^n$, Richardson et al[134] ont récemment observé des comportements particuliers identiques dans les complexes monométalliques en triple-hélice $Na_3[Ln(oda)_3]$ à l'état solide dans lesquels le paramètre de champ cristallin de second ordre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ varie entre Tb et Gd.

C. Tests 'orthogonaux' de l'isostructuralité

1. Application du processus de relaxation aux complexes (HHH)- $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$

Bien que l'association des méthodes indépendantes de la structure (un et deux noyaux) soit un outil efficace pour déterminer l'isostructuralité et la délocalisation de spin dans les complexes paramagnétiques de $Ln(III)$, aucune information n'est obtenue concernant la structure géométrique tridimensionnelle en solution à l'exception de : (i) la symétrie C_3 et l'équivalence magnétique des trois ligands par rapport à l'échelle de temps RMN (protons diastéréotopes $H^{7,8}$ et effets NOE[30, 62, 93, 96, 99, 132]) et (ii) la coordination du $Ln(III)$ à l'unité tridentée grâce aux F_i' . L'extraction de la structure moléculaire en solution à partir d'un minimum de paramètres à ajuster est particulièrement importante dans le but de tester la validité des techniques RMN paramagnétiques et la fiabilité de l'analyse des structures en solution. G_i étant dépendant de façon non linéaire des coordonnées axiales θ_i et des distances $Ln-H^i$ (r_i

(Eq. 4)), aucun accès direct à la géométrie de la molécule ne peut être obtenu à partir des contributions de *pseudo*-contact δ_{ij}^{pc} sans avoir recours à un modèle structurel, à moins que θ_i ou r_i puisse être obtenu par une méthode indépendante. Selon l'équation (Eq. 22), la dépendance du champ magnétique du processus de relaxation de spin-Curie peut permettre d'obtenir r_i suivant un ajustement de moindres carrés linéaires de $1/T_{ii}^{para}$ vs. $H_0^2/(1 + \omega^2 \tau_r^2)$ à condition que le temps de corrélation de rotation τ_r puisse être déterminé à partir d'une méthode indépendante [25, 32, 39, 40]. Nos essais utilisant la méthode de relaxation intermoléculaire dipôle - dipôle ^{13}C - ^1H [135] dans les complexes diamagnétiques (HHH)- $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (Ln = La, Lu) donnent des τ_r anormalement courts et très dispersés pour ces molécules, $\tau_r = 67(20)$ et $23(8)\text{ps}$, en comparaison avec $\tau_r = 61\text{-}68\text{ps}$ pour $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_{8-9}]^{3+}$, [136] $\tau_r = 41\text{ps}$ pour $[\text{Gd}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$ [137] et $\tau_r = 80\text{ps}$ pour $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ [40] dans l'eau et $\tau_r = 51\text{ps}$ $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_{8-9}]^{3+}$ dans l'acétonitrile [138]. Des effets hydrophobes particuliers ont été invoqués pour rationaliser des temps de corrélation τ_r inhabituellement courts dans des complexes trimétalliques sphériques dans l'eau [44, 139, 140], mais les tentatives d'ajustage des données expérimentales $1/T_{ii}^{para}$ vs. H_0^2 (Eq. 22) avec $\tau_r = 67\text{ps}$ ne donnent pas de résultats cohérents pour τ_e et r_i ($1/T_{ii}^{para} = (1/T_{ii}^{exp}) - (1/T_{ii}^{dia})$) à 200, 300, 400, 500 et 600 MHz) (Tableau 33).

Tableau 33 Temps de relaxation longitudinal (T_1) de $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ Ln = La, Tb, Tm à différents champs magnétiques dans CD_3CN (298K).

Unité bidentée					
$[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$	200(MHz)	300(MHz)	400(MHz)	500(MHz)	600(MHz)
Ln = La					
Me ¹	0.47	0.50	0.64	0.64	0.66
Me ²	0.39	0.45	0.55	0.52	0.60
H ¹	0.71	0.95	1.06	1.00	1.10
H ²	0.60	0.93	0.96	0.73	0.90
H ³	0.39	0.64	0.63	0.50	0.65
H ⁴	0.44	0.64	0.72	0.67	0.77
H ⁵	0.40	0.54	0.64	0.65	0.72
H ⁶	0.90	1.41	1.41	1.17	1.43
Ln = Tb					
Me ¹	0.31	0.35	0.37	0.39	0.39
Me ²	0.13	0.12	0.10	0.09	0.08
H ¹	0.31	0.31	0.29	0.25	0.20
H ²	0.41	0.40	0.38	0.15	0.30
H ³	0.22	0.22	0.18	0.12	0.15
H ⁴	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01
H ⁵	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01
H ⁶	0.028	0.019	0.015	0.012	0.008
Ln = Tm					
Me ¹	0.31	0.38	0.49	0.60	0.51
Me ²	0.21	0.20	0.20	0.20	0.16
H ¹	0.49	0.48	0.48	0.47	0.37
H ²	0.12	0.27	0.45	0.13	0.43
H ³	0.28	0.28	0.32	0.32	0.25
H ⁴	0.15	0.12	0.10	0.09	0.06
H ⁵	0.079	0.06	0.046	0.018	0.029
H ⁶	0.081	0.06	0.04	0.03	^b

Unité tridentée

[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	200(MHz)	300(MHz)	400(MHz)	500(MHz)	600(MHz)
Ln = La					
H ⁹	1.24	1.52	1.85	1.95	2.08
H ¹⁰	0.42	0.58	0.65	0.64	0.72
H ¹¹	0.44	0.63	0.72	0.68	0.77
H ¹²	0.44	0.61	0.70	0.65	0.78
H ¹³	0.56	0.78	0.87	0.79	0.88
H ¹⁴	0.42	0.50	0.67	0.67	0.74
Me ³	0.32	0.45	0.48	0.50	0.59
Me ⁴	0.39	0.46	0.53	0.58	0.61
Me ⁵	0.45	0.47	0.58	0.65	0.66
Ln = Tb					
H ⁹	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
H ¹⁰	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
H ¹¹	0.025	0.018	0.013	0.009	0.008
H ¹²	0.007	0.005	0.005	0.003	0.002
H ¹³	0.016	0.011	0.009	0.007	0.005
H ¹⁴	0.007	0.005	0.004	0.003	0.002
Me ³	0.015	0.010	0.009	0.007	0.004
Me ⁴	0.005	0.004	0.002	0.003	0.001
Me ⁵	0.006	0.003	0.004	0.009	0.003
Ln= Tm					
H ⁹	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	0.0097	<i>a</i>
H ¹⁰	0.10	0.076	0.061	0.051	0.037
H ¹¹	0.078	0.056	0.035	0.034	0.025
H ¹²	0.023	0.017	<i>b</i>	0.009	<i>b</i>
H ¹³	0.034	0.028	<i>b</i>	0.003	<i>b</i>
H ¹⁴	0.052	0.042	<i>b</i>	0.099	0.017
Me ³	0.046	0.033	0.021	0.021	0.017
Me ⁴	0.246	0.013	<i>b</i>	0.008	<i>b</i>
Me ⁵	0.066	0.047	0.035	0.030	0.0219

^a Temps de relaxation trop courts pour être mesurés. ^b Masqués par d'autres signaux (méthyl, solvant, etc...)

Mettant en doute la valeur du temps de corrélation τ_r trouvée avec la méthode de Wasylishen^[135], nous avons eu recours à l'équation (Eq. 25) pour extraire des distances r_i raisonnables pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Ln = Tb ou Tm) en utilisant la distance $r_{H^4} = 8.18\text{\AA}$ issue de la structure cristalline [LuCo(L⁴)₃](CF₃SO₃)₆ (**8**) comme référence. Le calcul des distances (Tableau 36) est en accord avec les distances trouvées dans les structures cristallines (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ Ln = La (**7**) et Ln = Lu (**8**) et démontrent que les structures à l'état solide ou en solution sont très proches. Des valeurs de τ_r ont pu être alors déterminées en introduisant dans l'équation (Eq. 22) les distances r_i prises des structures cristallines de (**8**) et le temps de relaxation électronique pris de la littérature de $\tau_e = 0.2\text{ps}$ ^[43] pour (HHH)-[TbCo(L⁴)₃]⁶⁺. Nous obtenons pour tous les protons, une valeur moyenne de $\tau_r = 200(15)\text{ps}$ compatible avec la forme cylindrique et le poids moléculaire de ce type de complexe qui peut être comparée avec le complexe de Gd(III) du calix[4]arene dans les mêmes conditions ($\tau_r = 193\text{ps}$ dans CD₃CN à 298K)^[138]. La dépendance du champ magnétique de $1/T_{li}^{para}$ peut être alors utilisé pour obtenir un nouveau set de r_i et τ_e (Tableau 36) et suit une dépendance linéaire représentée par la Figure 78.

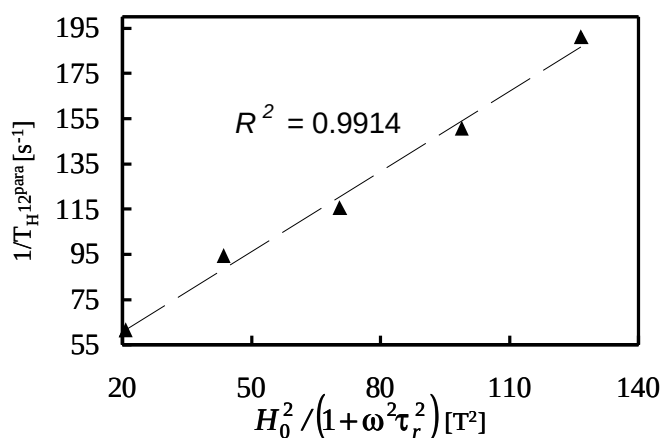


Figure 78 Droites de linéarisation de $1/T_{li}^{para}$ vs. $\frac{H_0^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2}$ pour H^{12} dans (HHH)-[TbCo(L⁴)₃]⁶⁺ (CD₃CN à 298K).

Comme la dépendance du champ de $1/T_{1i}^{para}$ de la contribution de spin-Curie (Eq. 22) peut être altérée par l'effet dispersif de la fonction de densité spectrale $J(\omega) = \frac{H_0^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2}$ (nous avons systématiquement ajusté l'équation (Eq. 22) $1/T_{1i}^{para}$ vs. $\frac{H_0^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2}$ (Figure 78) alors que la simplification $\omega^2 \tau_r^2 \ll 1$ est possible pour la plupart des protons de (HHH)-[TbCo(L⁴)₃]⁶⁺ [43], ceci n'est pas le cas pour la relaxation transversale $1/T_{2i}^{para}$ (Eq. 23). Nous avons recalculé un set de r_i et τ_e (Tableau 35) pour les protons H¹¹⁻¹⁴ (Tableau 34) en mesurant la largeur de raie à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ du signal ¹H-RMN sans tenir compte des couplages scalaires, de l'inhomogénéité du champ magnétique et de la contribution diamagnétique. On peut alors déduire grossièrement la valeur de $1/T_{2i}^{para} = ?_o - ?_{1/2} = p \cdot ??_{1/2}$ et ajuster l'équation (Eq. 23) par rapport à H_0^2 (Tableau 35, Figure 79). Les distances trouvées sont en bon accord avec celles déterminées par les mesures de la relaxation longitudinale T_{1i} .

Tableau 34 Vitesses de relaxation transversale $1/T_{2i}^{para}$ [s⁻¹] pour [TbCo(L⁴)₃]⁶⁺ à différents champs magnétiques dans CD₃CN (298K).

	200 MHz	300 MHz	400 MHz	500 MHz	600 MHz
H ¹¹	68	79	95	174	2176
H ¹²	186	303	503	6500	9235
H ¹³	149	173	251	309	385
H ¹⁴	223	347	503	650	769

Tableau 35 Distances Ln^{III}-Hⁱ (r_i , Å) et temps de relaxation électroniques (τ_e , ps) pour (HHH)-[TbCo(L⁴)₃]⁶⁺ dans CD₃CN (298K) obtenus selon l'équation (Eq. 23).

	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴
r_i [TbCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	6.56	5.10	6.12	5.34
τ_e [ps]	0.3	0.2	0.7	0.5
r_i [LaCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^a	7.13	5.65	6.37	5.57
r_i [LuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^a	6.89	5.49	6.24	5.45

^a Pris des structures cristallines de (7) et (8).

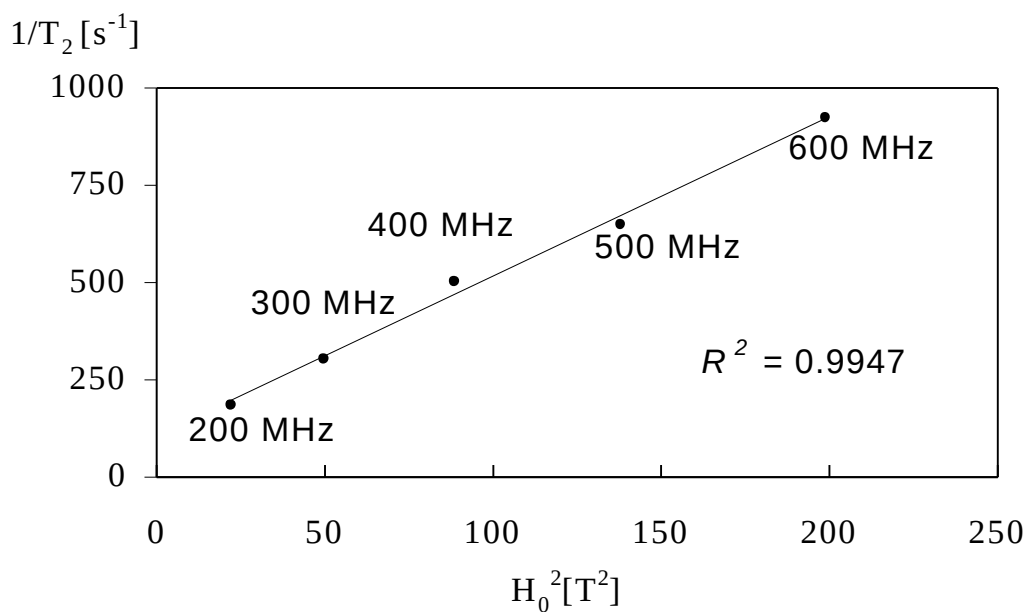


Figure 79 Droites de linéarisation de $1/T_{2i}^{para}$ vs. H_0^2 pour H^{12} dans $(HHH)-[TbCo(L^4)_3]^{6+}$ (CD_3CN à 298K).

Nous concluons des mesures de relaxation que : (i) le temps de corrélation $\tau_r = 200(15)ps$ des complexes $[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ est suffisamment long pour obtenir une dépendance fiable de l'effet de spin-Curie à hauts champs magnétiques pour mesurer r_i , (ii) le couplage dipôle-dipôle $^{13}C-^1H$ ne permet pas d'obtenir une valeur satisfaisante du temps de corrélation τ_r pour une raison inexpliquée, (iii) les distances $Ln-H^i$ sont similaires dans les structures cristallines **(7)** et **(8)** $((HHH)-[LnCo(L^4)_3]^{6+}; Ln = La, Lu)$ et $(HHH)-[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ en solution, et (iv) l'application du processus de relaxation aux complexes $(HHH)-[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ ($Ln = Tb, Tm$) confirme l'isostructuralité obtenue par les techniques indépendantes de la structure (méthodes à un et deux noyaux).

Tableau 36 Distances Ln^{III}-Hⁱ (r_i , Å) et temps de relaxation électroniques (τ_e , ps) pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Ln = Tb, Tm) dans CD₃CN (298K) obtenus par la mesure de $1/T_{1i}$ en fonction du champ magnétique.

	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴
r_i [TbCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^a	13.0(7)	13.9(8)	12.2(7)	8.2(5)	8.6(6)	7.7(6)	^b	^c	7.6(6)	6.1(5)	6.9(5)	6.9(8)
r_i [TmCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^a	11.1(7)	9.5(9)	10(1)	8.2(6)	7.1(6)	7.3(7)	^b	7.5(4)	7.0(5)	5.7(4)	6.2(4)	6.7(8)
r_i [TbCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^d	12.5(2)	12.0(5)	11.2(4)	7.5(3)	7.3(2)	6.7(2)	^b	^c	6.7(2)	5.4(2)	6.3(2)	5.3(3)
τ_e ^d	0.6(4)	0.6(5)	0.9(4)	0.5(2)	0.5(1)	0.4(2)	^b	^c	0.6(3)	0.4(3)	0.7(1)	0.2(2)
r_i [LaCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^e	11.50	12.28	10.56	8.37	7.42	6.67	3.82	7.55	7.13	5.65	6.37	5.57
r_i [LuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^e	11.84	12.92	11.04	8.18	7.15	6.97	3.86	7.40	6.89	5.49	6.24	5.45

^a Obtenues selon l'équation (Eq. 25) avec H⁴ comme référence ($r_{H^4} = 8.18$ Å). ^b Temps de relaxation trop courts pour être mesurés. ^c Recouverts par d'autres signaux (méthyl, solvant, etc...). ^d Obtenus selon l'équation (Eq. 22) avec $\tau_r = 200$ ps. ^e Pris des structures cristallines de **(7)** et **(8)**.

2. Application de la méthode Kemple^[32] aux complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺

Une comparaison quantitative des structures en solution et à l'état solide peut être finalement obtenue en calculant les facteurs structuraux G_i à partir de la structure cristalline moyennée de symétrie C_3 des cations (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ dans les complexes **(7)** et **(8)** en ajustant les déplacements chimiques paramagnétiques expérimentaux δ_{ij}^{para} par l'équation (Eq. 20) par des techniques de moindres carrés multi-linéaires^[32]. Deux techniques pour moyenner les valeurs des facteurs structuraux G_i des trois ligands ont été testées (θ_i et r_i sont moyennés pour les trois ligands puis G_i est calculé ou bien G_i est calculé pour chaque proton puis moyenné)^[30] et ne donnent pas de différences significatives. Les contributions de contact δ_{ij}^{cont} sont limitées aux protons éloignés de moins de cinq liaisons du Ln(III), menant seulement à cinq contributions significatives pour H⁹ et H¹¹⁻¹⁴ en accord avec les termes de contact obtenus avec la méthode indépendante de la structure à un noyau pour lesquels $|F_i'| \geq 0.07$ (Tableau 32). L'ajustage de l'équation (Eq. 20) est effectué pour chaque Ln(III) (excepté Sm(III) à cause de son faible paramagnétisme) et donne six paramètres pour chacun d'entre eux : l'anisotropie axiale magnétique $A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ et cinq contributions de contact pour douze déplacements chimiques expérimentaux (ajustage 12×6)^[32] qui sont résumés dans le Tableau 37 et le Tableau 38 avec les facteurs de corrélation de Wilcott^[47] ($0.002 \leq AF_j \leq 0.06$).

Les deux sets de paramètres ajustés correspondant respectivement à l'utilisation comme modèle structural de (HHH)-[LaCo(L⁴)₃]⁶⁺ **(7)** et (HHH)-[LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ **(8)** montrent seulement des différences mineures avec une meilleure corrélation lorsqu'on utilise le modèle structural (HHH)-[LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ qui tend plus vers le prisme trigonal tricoiffé idéal de symétrie C_3 et présente moins de déformation (Chapitre III).

Tableau 37 Valeurs des contributions de contact calculées (δ^{cont} en ppm) pour les protons H^n ($n = 9,11-14$) et paramètres de susceptibilité magnétique axiale anisotrope ($A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ en ppm·Å³) pour $[\text{LnCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD₃CN selon l'équation (Eq. 20) et la structure cristalline de **(8)** comme modèle structurel.

	$\delta^{\text{cont}}(H^{14})$	$\delta^{\text{cont}}(H^{13})$	$\delta^{\text{cont}}(H^{12})$	$\delta^{\text{cont}}(H^{11})$	$\delta^{\text{cont}}(H^9)$	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$	$\square AF_j$
Ce	-0.08(6)	0.21(6)	0.06(8)	0.07(5)	0.0(2)	413(10)	0.0024
Pr	0.09(8)	0.30(8)	0.5(1)	0.38(7)	-0.1(2)	666(13)	0.0012
Nd	0.61(5)	0.41(5)	0.90(6)	0.60(4)	0.3(1)	300(8)	0.0032
Eu	-1.33(5)	-0.67(6)	-1.92(7)	-1.22(5)	-0.7(1)	-342(9)	0.0024
Tb	-5.0(6)	-3.1(6)	-6.0(7)	-4.0(5)	-4.5(1.5)	4518(92)	0.0002
Dy	-4.2(9)	-3(1)	-5(1)	-3.0(8)	-6(2)	4941(150)	0.0002
Ho	-1.8(3)	-1.6(3)	-3.1(4)	-2.2(2)	-2.2(7)	2660(44)	0.0003
Er	-1.9(1)	-1.7(1)	-2.5(1)	-1.4(1)	-0.9(7)	-562(18)	0.0018
Tm	-0.4(3)	-1.4(3)	-0.4(4)	-0.7(2)	0.0(7)	-1614(44)	0.0007
Yb	0.3(1)	0.2(1)	0.2(2)	-0.2(1)	0.2(3)	-651(19)	0.0019

Tableau 38 Valeurs des contributions de contact calculées (δ^{cont} en ppm) pour les protons H^n ($n = 9,11-14$) et paramètres de susceptibilité magnétique axiale anisotrope ($A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ en ppm·Å³) pour $[\text{LnCo}(\mathbf{L}^4)_3]^{6+}$ dans CD_3CN selon l'équation (Eq. 20) et la structure cristalline de **(7)** comme modèle structural.

	$\delta^{\text{cont}}(H^{14})$	$\delta^{\text{cont}}(H^{13})$	$\delta^{\text{cont}}(H^{12})$	$\delta^{\text{cont}}(H^{11})$	$\delta^{\text{cont}}(H^9)$	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$	$\square AF_j$
Ce	0.2(1)	0.5(1)	0.3(1)	0.24(9)	-1.8(2)	379(15)	0.0041
Pr	0.4(2)	0.8(2)	0.9(2)	0.7(2)	-3.0(4)	611(28)	0.0027
Nd	0.80(9)	0.63(9)	1.1(1)	0.73(8)	-1.1(2)	275(13)	0.0059
Eu	-1.54(9)	-0.9(1)	-2.1(1)	-1.36(9)	0.8(2)	-313(15)	0.0043
Tb	-2(1)	0.0(1)	-3(2)	-2(1)	-24(2)	4143(180)	0.0004
Dy	-1(2)	0(2)	-2(2)	-1(2)	-28(3)	4518(260)	0.0005
Ho	-0.2(6)	0.3(6)	-1.5(8)	-1.1(6)	-14(2)	2440(96)	0.0006
Er	-2.2(2)	-2.2(2)	-2.9(3)	-1.6(2)	1.7(5)	-512(34)	0.0038
Tm	-1.4(6)	-2.6(6)	-1.4(8)	-1.3(6)	7(1)	-1473(92)	0.0016
Yb	-0.1(2)	-0.3(3)	-0.2(3)	-0.5(2)	3.1(5)	-594(38)	0.0041

Les constantes de couplage hyperfin F_i' ont été calculées à partir des déplacements de contacts grâce à l'équation (Eq. 1) et les valeurs moyennes pour $\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$ et $\text{Ln} = \text{Tb-Dy}$ sont résumées dans le Tableau 39 en bon accord avec les résultats obtenus à partir de la méthode à un noyau (Eq. 10 et Eq. 11) (Tableau 32).

Tableau 39 Constantes de couplage hyperfin F'_i et paramètres structuraux $G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$ selon l'équation (Eq. 20) des protons aromatiques et méthyls dans les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Ln = Ce-Eu et Ln = Tb-Yb) dans CD₃CN (298K).

Unité bidentée							
Complexes		H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Ln = Ce-Eu	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.082(2)	0.050(1)	0.074(2)	0.085(2)	0.069(2)	0.345(7)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Ln = Tb-Yb	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.048(1)	0.029(1)	0.043(1)	0.050(1)	0.039(1)	0.201(5)

Unité tridentée							
Complexes		H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	0.03(7)	0(0)	0.11(2)	0.15(3)	0.11(3)	0.05(3)
Ln = Ce-Eu	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	1.08(2)	0.068(3)	-0.021(3)	-0.402(9)	-0.249(6)	-0.206(4)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺	F'_i	0.07(6)	0(0)	0.10(2)	0.11(3)	0.08(3)	0.07(2)
Ln = Tb-Yb	$G'_i A_2^0 \langle r^2 \rangle$	0.62(2)	0.036(1)	-0.120(3)	-0.234(6)	-0.145(3)	-0.120(3)

Des informations géométriques supplémentaires peuvent être obtenues à partir des anisotropies magnétiques axiales et nous avons fixé arbitrairement $A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ à -100 pour Ln = Dy dans le but de comparer ces valeurs expérimentales aux C_j tabulés par Bleaney[18, 141] dont nous donnons les résultats dans le Tableau 40. La correction pour les grands Ln(III) Ln = Ce-Eu qui possède un effet du champ cristallin supérieur aux petits Ln(III) Ln = Tb-Yb $A_2^0 \langle r^2 \rangle_{Ln=Ce-Eu} / A_2^0 \langle r^2 \rangle_{Ln=Tb-Yb} = 1.6(2)$ a été effectuée.

Tableau 40 Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la susceptibilité magnétique axiale C_j dans les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ avec le modèle structurel $(\text{HHH})\text{-}[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (**8**).

$(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$			
	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ /ppm.Å ³	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ /ppm.Å ^{3 a}	C_j ^c
Ce	413(10) ^b	-5.2(1)	-6.3
Pr	666(13)	-8.0(2)	-11.0
Nd	300(8)	-3.8(1)	-4.2
Eu	-342(9)	4.3(1)	4.0
Tb	4518(92)	-91(2)	-86.0
Dy	4941(150)	-100(3)	-100.0
Ho	2660(44)	-53(1)	-39.0
Er	-562(18)	11.4(4)	33.0
Tm	-1614(44)	32.7(9)	53.0
Yb	-651(19)	13.2(4)	22.0

^a Les rapports relatifs à Dy(III) sont donnés pour $C_j = -100$ et les valeurs sont corrigées en fonction de l'effet du champ cristallin. ^b Erreur expérimentale trouvée durant l'ajustage des données. ^c Coefficients de Bleaney[18].

La corrélation entre les valeurs des anisotropies expérimentales et théoriques de Bleaney (AF=0.23) est nettement meilleure que (AF=0.44) pour $[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ étudié auparavant[62] et confirme que la structure cristalline $(\text{HHH})\text{-}[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (**8**) est un bon modèle géométrique structural pour les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ dans l'acétonitrile. La similitude entre les termes $G_1 A_2^0 \langle r^2 \rangle$ obtenus par la méthode indépendante de la structure (Eq. 10 et Eq. 11) et la méthode dépendante de la structure (Eq. 20) confirme qu'il n'existe pratiquement pas de déviation de l'axialité dans les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et que

l'axe principal magnétique (z) correspond à l'axe intermétallique en accord avec la symétrie C_3 observée en solution. Finalement, un ajustage par moindres carrés non-linéaires de l'équation (Eq. 20), pour lequel $A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$, θ_i et r_i sont variés simultanément (les termes de contact $\delta_{ij}^{\text{cont}}$ sont fixés et pris de la méthode Reilley Tableau 32^[21]), montre seulement des variations mineures de r_i (Tableau 41), θ_i (Tableau 42), et de l'anisotropie magnétique (Tableau 43) pour minimiser le carré de l'erreur entre les contributions de *pseudo*-contact expérimentales et calculées. Le facteur de corrélation final est légèrement amélioré entre les coefficients de Bleaney expérimentaux et théoriques (AF=0.20). Pour les deux types de ajustage, (HHH)-[ErCo(L⁴)₃]⁶⁺ présente la plus grande déviation et son retrait des calculs améliore l'ajustage à des facteurs de corrélation respectivement égaux à 0.18 et 0.16. Néanmoins, nous pouvons conclure que le cation (HHH)-[LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ (**8**) est un modèle satisfaisant pour rationaliser les données RMN paramagnétiques via la relaxation, les déplacements chimiques et l'anisotropie magnétique et que la dissolution de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ dans l'acétonitrile est associée à une légère augmentation de la flexibilité n'altérant pas la géométrie en solution.

Tableau 41 Distances Ln^{III}-Hⁱ (r_i, Å) et paramètres de susceptibilité magnétique anisotrope axiale ($A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ en ppm·Å³) obtenus pour (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ dans CD₃CN à partir d'un ajustage de moindres carrés non-linéaires de l'équation (Eq. 20).

r _{Ln-H}	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$	AF _j ^b
[LuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^a	11.84	12.92	11.04	8.18	7.15	6.97	3.86	7.40	6.89	5.49	6.24	5.45		
Ce ³⁺	11.61	13.17	11.11	8.27	7.06	6.82	3.83	6.71	7.33	5.62	6.15	5.78	390(10)	3.08E-06
Pr ³⁺	11.68	13.16	11.17	8.17	6.91	6.89	3.87	6.85	6.77	5.69	6.44	5.83	646(18)	2.35E-05
Nd ³⁺	11.48	13.24	11.08	8.23	6.92	6.91	4.19	6.69	6.34	5.95	7.13	5.65	296(5)	8.51E-07
Eu ³⁺	11.59	12.11	10.69	7.80	6.61	6.53	4.66	6.44	7.91	6.83	8.53	6.05	-283(16)	7.27E-05
Tb ³⁺	11.26	12.39	10.57	7.68	6.74	6.53	3.42	6.51	7.50	5.65	6.41	6.02	4448(52)	5.99E-08
Dy ³⁺	11.27	13.47	11.49	8.26	6.89	7.11	3.73	6.98	6.65	5.47	6.21	5.50	5126(85)	5.89E-08
Ho ³⁺	11.56	12.77	10.90	8.12	6.89	6.75	4.50	6.80	7.45	6.48	7.22	6.27	2428(35)	6.84E-07
Er ³⁺	12.71	13.27	11.72	8.09	6.70	7.21	2.96	7.35	6.33	4.22	4.78	4.08	-614(92)	1.25E-04
Tm ³⁺	11.90	13.03	11.16	7.82	6.56	6.92	3.90	7.54	9.88	5.71	6.25	5.30	-1719(120)	1.58E-04
Yb ³⁺	11.78	12.72	10.99	7.69	6.36	6.76	3.78	7.51	7.43	5.92	6.83	6.23	-637(55)	2.82E-05

^a Pris de la structure cristalline de **(8)**. ^b Facteur de corrélation de Wilcott^[47]

Tableau 42 Angles θ_i [°] obtenus pour (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ dans CD₃CN à partir d'un ajustage de moindres carrés non-linéaires de l'équation (Eq. 20).

	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴
[LuCo(L ⁴) ₃] ⁶⁺ ^a	8.91	23.47	26.33	42.07	47.87	20.05	37.76	47.70	56.74	84.65	100.96	114.66
Ce ³⁺	8.90	23.50	26.34	42.09	47.84	20.04	37.75	47.46	56.19	84.64	100.96	114.71
Pr ³⁺	8.90	23.49	26.35	42.07	47.79	20.04	37.76	47.51	56.87	84.64	100.97	114.71
Nd ³⁺	8.90	23.50	26.34	42.08	47.79	20.04	37.78	47.45	57.30	84.64	101.00	114.69
Eu ³⁺	8.90	23.38	26.30	41.98	47.68	20.02	37.80	47.37	55.33	84.62	101.07	114.75
Tb ³⁺	8.89	23.41	26.28	41.94	47.70	20.02	38.18	47.25	50.66	84.63	100.98	114.91
Dy ³⁺	8.89	23.53	26.38	42.08	47.78	20.05	37.75	47.54	57.00	84.65	100.96	114.67
Ho ³⁺	8.90	23.45	26.32	42.04	47.77	20.00	37.47	47.48	55.98	84.59	101.03	114.84
Er ³⁺	8.94	23.51	26.41	42.05	47.71	20.09	37.88	47.68	57.30	84.68	100.88	114.42
Tm ³⁺	8.91	23.48	26.34	41.93	47.47	20.04	37.75	47.71	41.06	84.65	100.94	114.62
Yb ³⁺	8.91	23.45	26.33	41.96	47.60	20.04	37.75	47.74	56.06	84.64	100.99	114.78

^a Pris de la structure cristalline de **(8)**.

Tableau 43 Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique axiale C_j pour (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺, obtenues par ajustage de moindres carrés linéaires (Tableau 40)^a et non-linéaires (Tableau 41).^b

	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ en ppm·Å ³ linéaires	$A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j / T^2$ en ppm·Å ³ non-linéaires	vs. C_j non-linéaires	Théorie[18]
Ce	413(10)	390(10)	-4.76	-6.30
Pr	666(13)	646(18)	-7.88	-11.00
Nd	300(8)	296(5)	-3.61	-4.20
Eu	-342(9)	-283(16)	3.45	4.00
Tb	4518(92)	4448(52)	-86.78	-86.00
Dy	4941(150)	5126(85)	-100.00	-100.00
Ho	2660(44)	2428(35)	-47.37	-39.00
Er	-562(18)	-614(92)	11.99	33.00
Tm	-1614(44)	-1719(120)	33.54	53.00
Yb	-651(19)	-637(55)	12.44	22.00

^a Rapports par rapport à Dy(III) ($C_j = -100$). ^b la structure moléculaire de (HHH)-[LuCo(L⁴)₃]⁶⁺ (**8**) est pris comme modèle.

*"Je crois à la chance. C'est la seule explication pour le succès
des gens qui nous sont antipathiques."*

Jean Cocteau

V. Extension des méthodes de déplacements hyperfins à d'autres complexes supramoléculaires de symétrie axiale C_3

A. (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺

1. Attribution et analyse des spectres ¹H-RMN

La présence de deux centres paramagnétiques Co(II) et Ln(III) dans le même podate (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ complique fortement l'analyse des déplacements chimiques ¹H-RMN paramagnétiques et le processus de relaxation car (i) Co(II) ne peut pas être considéré comme un point paramagnétique sans délocalisation de spin (ii) le couplage magnétique entre les deux métaux peut affecter le processus de relaxation et les constantes de couplage hyperfin, comme récemment décrit par Bertini, Luchinat et al.[25, 39, 43] et (iii) les grands moments magnétiques élargissent significativement les signaux RMN dans l'acétonitrile, empêchent l'interprétation fiable des spectres ¹H-RMN de Ln = Tb-Yb et mènent à d'importantes incertitudes pour Ln = Ce-Eu. Par conséquent, aucune séparation et aucun test concernant l'isostructuralité utilisant des techniques indépendantes de la structure ne peuvent être appliqués. Dans le but de palier à ces limitations, nous avons déterminé les moments magnétiques effectifs (Figure 49) de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ (Ln = La, Ce, Yb, Lu) dans l'acétonitrile (233-333K) en utilisant la méthode Evans[104, 105] (Figure 48) (voir Chapitre II.A.1) modifiée par Piguet pour des complexes supramoléculaires[106]. Tous les complexes étudiés présente un comportement de type Curie (μ_{eff} indépendant de T) avec $\mu_{\text{eff}}^{\text{LnCo}} = 5.0(1)$ (Ln = La), 5.57(8) Ln = Ce, 6.6(1) Ln = Yb, et 4.93(8) μ_B Ln = Lu. Les moments magnétiques de Ln = La ou Lu sont typiques d'un complexe monométallique *pseudo*-octaédrique haut spin Co(II) coordiné par trois unités bidentées benzimidazole-pyridine ($\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 4.8(1) \mu_B$)[128] et nous avons calculé $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ce}} = 2.4(1)$ et $\mu_{\text{eff}}^{\text{Yb}} = 4.4(1) \mu_B$ en utilisant l'équation (Eq. 34) pour deux métaux non couplés magnétiquement[93, 96]. Ces valeurs sont

en accord avec les valeurs attendues pour les ions libres $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ce}} = 2.54$ et $\mu_{\text{eff}}^{\text{Yb}} = 4.54 \mu_B$, ce qui implique que (i) chaque métal se comporte comme un centre paramagnétique indépendant dans (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ et (ii) les espaceurs méthylènes agissent comme des isoleurs entre les unités bidentées et tridentées coordinantes. Les déplacements chimiques observés sont alors donnés par les équations (Eq. 56 et Eq. 57) dans (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ et (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ respectivement dans lesquels $\Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^k)$ est le déplacement paramagnétique isotrope induit (LIS) par Ln_j sur un noyau *i* pour un complexe contenant le tripode non-covalent Co^k [42].

$$\delta_{ij}^{\text{LnCo}^{\text{II}}} = \delta_i^{\text{LaCo}^{\text{II}}} + \Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^{\text{II}}) \quad \text{Eq. 56}$$

$$\delta_{ij}^{\text{LnCo}^{\text{III}}} = \delta_i^{\text{LaCo}^{\text{III}}} + \Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^{\text{III}}) \quad \text{Eq. 57}$$

2. Application des méthodes RMN paramagnétiques

A partir du moment où les deux centres paramagnétiques sont magnétiquement indépendants et si nous considérons que les structures de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]^{(3+k)+} (k = 2 ou 3) sont similaires, on peut approximer que $\Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^{\text{II}}) \cong \Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^{\text{III}})$ et la combinaison des deux équations (Eq. 56 et Eq. 57) donne l'équation (Eq. 58) qui permet de prédire les spectres ¹H-RMN de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ à partir de ceux de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Tableau 10) dont les interprétations sont données dans le Tableau 44.

$$\delta_{ij}^{\text{LnCo}^{\text{II}}} = \left(\delta_i^{\text{LaCo}^{\text{II}}} - \delta_i^{\text{LaCo}^{\text{III}}} \right) + \delta_{ij}^{\text{LnCo}^{\text{III}}} \quad \text{Eq. 58}$$

Les déplacements chimiques calculés $\delta_{ij}^{\text{LnCo}^{\text{II}}}$ sont très proches des valeurs expérimentales et mènent à une bonne interprétation des spectres ¹H-RMN pour la série complète des Ln(III) (Tableau 44).

Tableau 44 Déplacements chimiques ^1H RMN expérimentaux^a et calculés^b (par rapport à SiMe_4) de $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ dans CD_3CN à 298K.

Complexes	Unité bidentée							
	Me^1	Me^2	H^1	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.70	18.70	64.00	13.50	81.50	36.30	4.86	-26.50
$[\text{YCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	2.05	18.70	64.50	13.70	82.70	37.00	4.71	-28.40
$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.45	18.43	64.00	13.49	81.66	36.48	4.69	-27.80
$[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.29	18.60	64.00	13.40	82.80	36.60	4.40	-30.30
$[\text{CeCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	1.44	18.28	63.52	13.24	81.10	35.85	4.47	-28.52
$[\text{PrCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.14	18.33	64.00	13.29	82.50	36.30	4.21	-31.70
$[\text{PrCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	1.32	18.04	63.22	13.07	80.85	35.53	4.17	-29.74
$[\text{NdCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.38	18.54	64.00	13.38	82.24	36.50	4.52	-29.60
$[\text{NdCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	1.51	18.39	63.63	13.31	81.20	35.96	4.55	-27.95
$[\text{EuCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.51	18.90	64.50	13.65	81.50	36.73	5.14	-25.00
$[\text{EuCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	2.26	19.03	64.85	13.94	83.03	37.39	5.06	-26.73
$[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	-1.60	13.86	58.50	10.17	77.67	31.63	0.56	-55.00
$[\text{TbCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	-0.66	14.06	59.48	10.72	78.26	31.58	0.36	-50.39
$[\text{DyCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	-1.04	13.83	58.35	10.18	78.36	31.65	-0.20	-57.00
$[\text{DyCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	-0.73	13.60	57.57	10.49	77.92	31.04	-0.88	-51.97
$[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	0.46	16.02	61.00	11.72	80.57	34.11	2.07	-45.00
$[\text{HoCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	0.43	15.94	61.47	11.92	80.05	34.03	2.07	-41.39
$[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.84	19.47	64.58	14.12	83.66	37.82	5.41	-25.00
$[\text{ErCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	1.79	19.03	64.58	13.88	82.20	37.24	5.43	-25.10
$[\text{TmCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	2.67	20.65	66.60	14.95	84.47	39.08	6.34	-17.62
$[\text{TmCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	2.42	20.13	65.79	14.57	83.25	38.64	6.75	-20.00
$[\text{YbCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$	1.87	19.41	65.00	14.13	83.42	37.75	5.44	-24.40
$[\text{YbCo}(\text{L}^4)_3]^{5+ \text{ b}}$	1.86	19.11	64.70	13.93	82.29	37.34	5.53	-24.64

Unité tridentée

Complexes	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	Me ³	Me ⁴	Me ⁵
[LaCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-8.27	6.25	5.78	5.89	6.62	5.90	2.29	-0.85	-0.40
[YCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-8.99	5.90	5.34	5.79	6.50	5.82	2.05	-0.39	-1.03
[LuCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-9.00	5.90	5.31	5.83	6.50	5.85	2.05	-1.02	-0.35
[CeCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-14.90	5.65	5.80	8.36	8.43	7.10	3.20	-0.10	-3.00
[CeCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-14.55	5.77	5.97	8.30	8.28	7.02	3.23	0.09	-2.93
[PrCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-18.60	5.35	6.12	10.43	9.46	8.09	3.88	0.40	-4.60
[PrCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-18.55	5.51	6.35	10.14	9.26	7.93	3.93	0.59	-4.43
[NdCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-12.90	5.73	6.26	8.66	8.19	7.47	2.89	0.03	-2.60
[NdCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-12.57	5.89	6.47	8.49	8.08	7.39	2.95	0.23	-2.53
[EuCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-4.05	6.49	4.24	1.85	4.56	3.46	2.13	-1.00	1.05
[EuCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-4.49	6.30	4.02	1.93	4.63	3.49	1.44	-1.29	1.06
[TbCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-85.50	0.89	2.03	29.75	21.66	16.10	16.07	3.85	-30.04
[TbCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-82.41	0.75	2.63	25.41	19.26	13.99	14.67	2.99	-25.44
[DyCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-95.00	0.65	2.90	32.40	22.80	17.20	17.53	5.85	-34.00
[DyCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-90.41	0.35	3.78	28.36	20.91	15.99	16.40	5.40	-30.10
[HoCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	-54.50	2.80	3.43	15.75	12.95	8.10	11.08	3.06	-19.85
[HoCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-51.81	3.05	3.89	17.76	14.21	11.79	10.10	0.86	-16.40
[ErCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	0.32	6.68	3.86	-3.51	-0.10	0.70	0.97	-1.16	2.65
[ErCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	-1.31	6.45	3.78	0.10	2.79	2.36	1.01	-0.68	1.71
[TmCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	19.80	7.76	4.41	-8.91	-6.28	-1.86	-2.74	-2.74	10.54
[TmCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	15.69	7.21	4.18	-3.76	-0.54	0.79	-1.59	-2.11	7.12
[YbCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	3.35	6.52	4.98	-0.34	1.55	3.67	0.08	-1.58	3.91
[YbCo(L ⁴) ₃] ^{5+ b}	1.09	6.40	4.90	2.32	4.41	4.27	0.46	-1.11	2.37

^a Sm(III) n'est pas inclus à cause de son faible paramagnétisme. ^b Déplacements chimiques calculés avec l'équation (Eq. 59).

L'application de la méthode à un noyau dépendante du champ cristallin (Eq. 10 et Eq. 11)[21] aux déplacements paramagnétiques induits (LIS) de $\Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^{\text{II}})$ présente des résultats très similaires à ceux trouvés auparavant pour $\Delta_{ij}^{\text{Ln}}(\text{Co}^{\text{III}})$ avec une cassure systématique pour tous les protons autour de Tb(III) et mène à de nouveaux sets de valeurs de F_i' et $G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$ (Tableau 45) comparable à ceux observés pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (Figure 80). Pour H¹⁻⁴, les déplacements paramagnétiques sont essentiellement influencés par le Co(II) et le faible effet du Ln(III) éloigné de ces protons implique une plus grande incertitude.

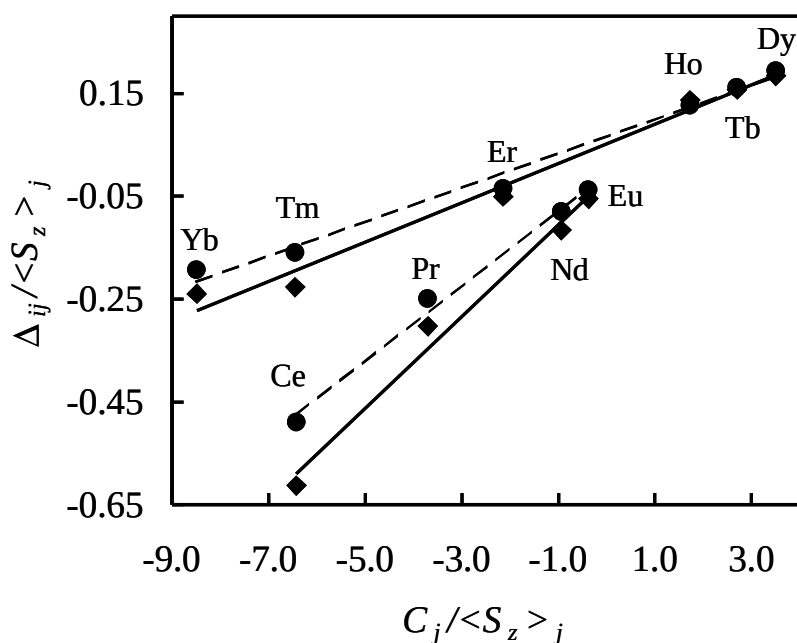


Figure 80 Droite de linéarisation $\Delta_{ij}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $C_j/\langle S_z \rangle_j$ (Eq. 10) pour H¹⁰ dans (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ (?) et (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ (u) (CD₃CN, 298K).

Tableau 45 Constantes de couplage hyperfin F_i' et paramètres structuraux $G_i'A_2^0\langle r^2 \rangle$ selon les équations (Eq. 10, Eq. 11^a et Eq. 21^b) des protons aromatiques et méthyls dans les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ (Ln = Ce-Eu et Ln = Tb-Yb) dans CD₃CN (298K).

		Unité bidentée							
Complexes		Me ¹	Me ²	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ' ^a	0.07(2)	-0.01(1)	0(0)	0.01(1)	0.07(5)	0.02(2)	-0.02(1)	-0.15(7)
Ln = Ce-Eu	G _i 'A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^a	0.08(2)	0.027(6)	0(0)	0.022(5)	-0.10(4)	0.01(2)	0.058(6)	0.48(6)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ' ^a	0.03(1)	0.03(1)	0.05(1)	0.026(5)	-0.01(2)	0.02(1)	0.04(1)	0.30(5)
Ln = Tb-Yb	G _i 'A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^a	0.026(3)	0.044(2)	0.050(3)	0.030(2)	0.053(6)	0.051(3)	0.037(2)	0.20(2)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ' ^b	-	-	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Ln = Ce-Eu	G _i 'A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^b	-	-	0.12(3)	0.08(2)	0.11(3)	0.19(3)	0.10(3)	0.5(1)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ' ^b	-	-	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Ln = Tb-Yb	G _i 'A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^b	-	-	0.057(3)	0.035(2)	0.052(3)	0.060(3)	0.047(2)	0.24(1)

Unité tridentée

		H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	Me ³	Me ⁴	Me ⁵
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ^{'a}	-0.11(5)	-0.03(1)	0.10(1)	0.24(2)	0.09(2)	0.17(1)	-0.06(2)	0.02(2)	-0.06(3)
Ln = Ce-Eu	G _i ['] A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^a	0.94(4)	0.080(7)	0.001(6)	-0.35(1)	-0.24(2)	-0.16(1)	-0.16(1)	-0.11(2)	0.38(3)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ^{'a}	0.76(7)	0.05(1)	0.10(1)	0.02(1)	0.08(3)	0.06(3)	-0.16(2)	-0.06(2)	0.31(4)
Ln = Tb-Yb	G _i ['] A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^a	0.64(2)	0.041(2)	-0.001(2)	-0.276(5)	-0.20(1)	-0.133(9)	-0.109(6)	-0.038(6)	0.24(1)
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ^{'b}	1.1(1)	0(0)	0.0(4)	-0.2(6)	-0.1(5)	-0.1(5)	-	-	-
Ln = Ce-Eu	G _i ['] A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^b	1.6(4)	0.09(6)	-0.03(5)	-0.6(2)	-0.4(1)	-0.31(7)	-	-	-
[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺	F _i ^{'b}	0.0(2)	0(0)	0.10(6)	0.36(8)	0.38(7)	0.17(6)	-	-	-
Ln = Tb-Yb	G _i ['] A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩ ^b	0.75(4)	0.044(2)	-0.015(1)	-0.28(1)	-0.174(9)	-0.144(7)	-	-	-

^a Méthode à un noyau dépendante du champ cristallin pour séparer les contributions de contact et de *pseudo*-contact. ^b Méthode Kemple à partir des susceptibilités de l'anisotropie magnétique axiale.

L'application de la méthode indépendante du champ cristallin^[27] présente systématiquement des droites et démontre l'isotructuralité dans les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ pour la série entière des Ln(III) Ln = Ce-Yb (Figure 81). Les cassures observées avec la méthode à un noyau au niveau de Ln = Tb pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ est associée à une variation du champ cristallin identique aux complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ suivant le même rapport $A_2^0 \langle r^2 \rangle_{Ln=Ce-Eu} / A_2^0 \langle r^2 \rangle_{Ln=Tb-Yb} = 1.6(3)$.

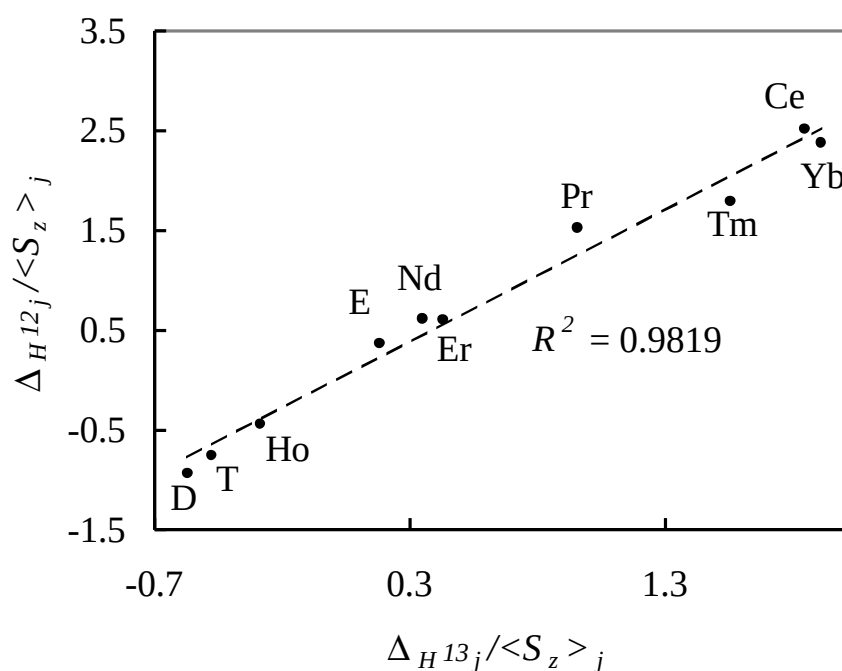


Figure 81 Droite de linéarisation de $\Delta_{H12j} / \langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{H13j} / \langle S_z \rangle_j$ selon l'équation (Eq. 15) pour la paire H¹²-H¹³ dans [LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ (CD₃CN, 298K).

Les pentes des facteurs structuraux R_{ik} et les ordonnées $F'_i - F'_k R_{ik}$ sont résumées dans le Tableau 46 et sont comparables à celles trouvées pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ comme démontré par la droite (Figure 82) entre les $R_{ik}^{LnCo^{III}}$ et $R_{ik}^{LnCo^{II}}$ pour chaque paire de protons (pente = 1.03 et $R^2=0.9482$).

Tableau 46 Rapports géométriques $R_{ik} = \frac{G_i}{G_k}$ et ordonnées $(F'_i - F'_k R_{ik})$ obtenus à partir des droites de $\frac{\Delta_{ij}}{\langle S_z \rangle_j}$ vs $\frac{\Delta_{kj}}{\langle S_z \rangle_j}$ selon l'équation (Eq.

15) pour $[LnCo(L^4)_3]^{5+}$ (CD₃CN, 298K).

	H¹-H²	H¹-H³	H¹-H⁴	H¹-H⁵	H¹-H⁶	H¹-H⁹	H¹-H¹⁰	H¹-H¹¹	H¹-H¹²	H¹-H¹³	H¹-H¹⁴
R_{ik}	1.6(2)	0.2(1)	0.7(1)	0.6(3)	0.07(4)	0.04(2)	0.4(2)	-2(2)	-0.13(3)	-0.18(4)	-0.27(9)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$	0.03(2)	-0.04(6)	-0.02(3)	0.04(6)	0.03(7)	0.04(5)	0.03(6)	0.2(2)	0.08(5)	0.09(4)	0.08(6)
	H²-H³	H²-H⁴	H²-H⁵	H²-H⁶	H²-H⁹	H²-H¹⁰	H²-H¹¹	H²-H¹²	H²-H¹³	H²-H¹⁴	H³-H⁴
R_{ik}	0.106(8)	0.4(1)	0.5(1)	0.06(2)	0.033(6)	0.4(1)	-1(2)	-0.09(1)	-0.12(1)	-0.20(4)	1.8(4)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$	-0.04(4)	-0.03(3)	0.01(3)	0.00(3)	0.00(2)	0.00(3)	0.0(1)	0.04(2)	0.04(2)	0.04(2)	0.1(1)
	H³-H⁵	H³-H⁶	H³-H⁹	H³-H¹⁰	H³-H¹¹	H³-H¹²	H³-H¹³	H³-H¹⁴	H⁴-H⁵	H⁴-H⁶	H⁴-H⁹
R_{ik}	-0.7(9)	-0.2(1)	-0.03(6)	-0.9(7)	-15(3)	0.0(29)	0.0(2)	0.2(3)	0.3(4)	0.01(6)	0.03(2)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$	0.1(2)	0.0(2)	0.1(2)	0.0(2)	1.6(3)	0.1(2)	0.1(2)	0.1(2)	0.03(9)	0.00(9)	0.02(8)
	H⁴-H¹⁰	H⁴-H¹¹	H⁴-H¹²	H⁴-H¹³	H⁴-H¹⁴	H⁵-H⁶	H⁵-H⁹	H⁵-H¹⁰	H⁵-H¹¹	H⁵-H¹²	H⁵-H¹³
R_{ik}	0.1(3)	-6(2)	-0.09(6)	-0.14(8)	-0.2(1)	0.14(1)	0.062(2)	0.82(5)	2(3)	-0.16(1)	-0.21(2)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$	0.01(9)	0.5(2)	0.07(8)	0.08(8)	0.06(9)	0.00(2)	-0.010(6)	0.00(1)	-0.3(2)	0.03(2)	0.03(3)
	H⁵-H¹⁴	H⁶-H⁹	H⁶-H¹⁰	H⁶-H¹¹	H⁶-H¹²	H⁶-H¹³	H⁶-H¹⁴	H⁹-H¹⁰	H⁹-H¹¹	H⁹-H¹²	H⁹-H¹³
R_{ik}	-0.36(3)	0.43(5)	6.0(2)	22(16)	-1.1(2)	-1.4(3)	-2.5(3)	13(1)	24(39)	-2.6(1)	-3.4(3)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$	0.05(2)	-0.1(2)	0.00(4)	-3(2)	0.1(3)	0.1(3)	0.3(2)	0.1(3)	-4(4)	0.7(2)	0.7(3)
	H⁹-H¹⁴	H¹⁰-H¹¹	H¹⁰-H¹²	H¹⁰-H¹³	H¹⁰-H¹⁴	H¹¹-H¹²	H¹¹-H¹³	H¹¹-H¹⁴	H¹²-H¹³	H¹²-H¹⁴	H¹³-H¹⁴
R_{ik}	-5.9(4)	3(3)	-0.18(3)	-0.24(4)	-0.43(5)	-0.03(8)	0.00(1)	0.01(2)	1.33(6)	2.2(1)	1.6(1)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$	0.9(2)	-0.4(3)	0.03(4)	0.03(4)	0.05(3)	0.10(1)	0.10(1)	0.10(1)	-0.01(7)	-0.09(9)	-0.04(9)

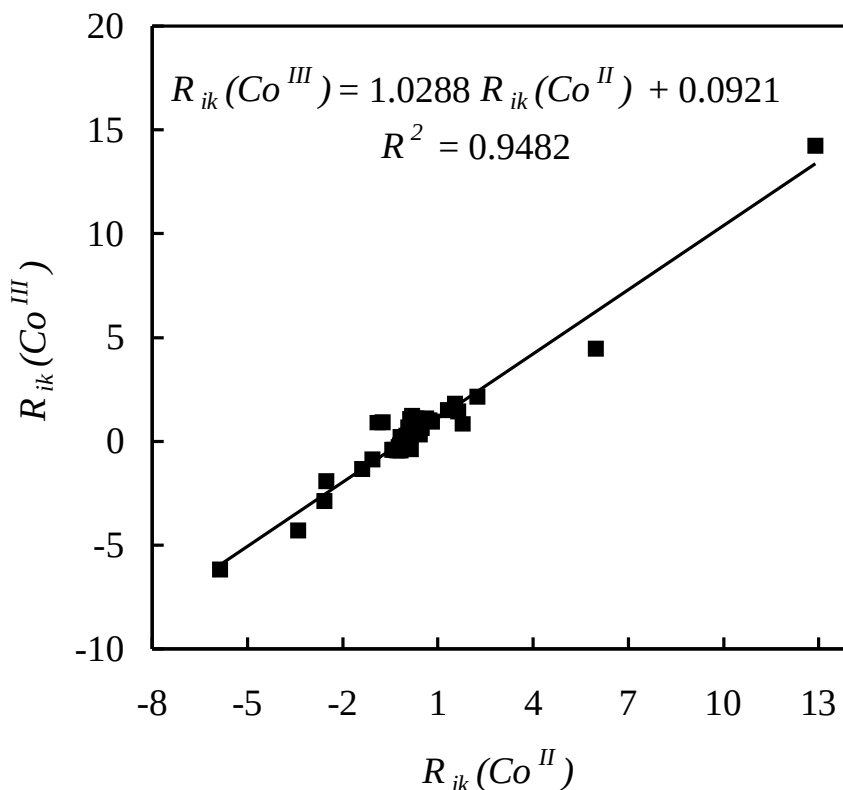


Figure 82 Droite de linéarisation de $R_{ik}^{LnCo^{III}}$ vs. $R_{ik}^{LnCo^{II}}$ pour toutes les paires de protons (sauf H^{11}) dans les complexes $(HHH)-[LnCo^m(L^4)_3]^{(3+m)+}$ ($m = 2$ ou 3) dans CD_3CN à 298K.

Les paires incluant H^{11} ont été retirées à cause de la position particulière de ce proton proche de l'angle magique (54.74°) qui rend les facteurs R_{ik} excessivement sensible à de faibles changements^[30]. Néanmoins, la bonne corrélation entre les points montre que les structures de $(HHH)-[LnCo(L^4)_3]^{6+}$ et $(HHH)-[LnCo(L^4)_3]^{5+}$ sont similaires. Il est intéressant de remarquer que les plus grandes différences concernent les protons de l'unité bidentée H^{1-4} , ce qui peut être justifié selon (i) la partie du podate la plus sensible au changement structural lors de l'oxydation du Co(II) en Co(III) pour laquelle une contraction des distances de liaison est attendue de l'ordre de $0.19\text{\AA}$ ^[142, 143] et (ii) $\Delta_{ij}^{Ln}(Co^{II})$ est petit et fortement dominé par le paramagnétisme de Co(II). L'application de la méthode Kemple dépendante de la structure en utilisant comme modèle, la structure cristalline de $(HHH)-[LuCo(L^4)_3]^{6+}$ (**8**) et un ajustement des déplacements chimiques induits (LIS) par la méthode des moindres carrés multi-linéaires

de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ Ln = Ce-Yb donne des F_i' (Tableau 45) et des susceptibilités magnétiques axiales (Tableau 47) très similaires à ceux trouvés pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ en solution avec une incertitude globale légèrement plus importante.

Tableau 47 Comparaison (Tableau 1) entre les valeurs théoriques et expérimentales de la susceptibilité magnétique axiale C_j dans les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ ^a.

(HHH)-[LnCo(L ⁴) ₃] ⁵⁺			
	A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩C _j /T ² /ppm.Å ³	A ₂ ⁰ ⟨r ² ⟩C _j /T ² /ppm.Å ³ ^a	C _j ^c
Ce	597(185) ^b	-6(2)	-6.3
Pr	866(196)	-10(2)	-11.0
Nd	501(131)	-5.5(1.4)	-4.2
Eu	-532(169)	6(2)	4.0
Tb	5330(126)	-94(3)	-86.0
Dy	5668(189)	-100(3)	-100.0
Ho	3258(143)	-57(3)	-39.0
Er	-664(113)	12(2)	33.0
Tm	-2107(54)	37(1)	53.0
Yb	-764(81)	13(2)	22.0

^a Les rapports relatifs à Dy(III) sont donnés pour C_j = -100 et les valeurs corrigées en fonction de l'effet du champ cristallin, ^b erreur expérimentale trouvée durant l'ajustage des données, ^c coefficients de Bleaney[18].

Le facteur de corrélation entre l'anisotropie magnétique axiale corrigée selon les effets du champ cristallin et les facteurs C_j de Bleaney s'élève à AF = 0.23, lequel est identique à

celui trouvé pour les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$. Nous concluons que les deux podates non-covalents avec Co(II) et Co(III) occupant le site octaédrique du tripode non-covalent possèdent des structures de symétrie C_3 similaires et que le cation $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ (**8**) est un modèle aussi satisfaisant pour les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ Ln = Ce-Yb. Finalement, l'application des méthodes RMN paramagnétiques est donc possible pour un système moins rigide que les complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et possèdent deux centres paramagnétiques indépendants.

B. Application des méthodes RMN paramagnétiques aux complexes homodimétalliques triple-hélice $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$

Les études RMN ont montré que les complexes diamagnétiques $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ (Ln(III) = La, Y, Lu) dans D_2O adoptent une structure triple-hélice cinétiquement inerte de symétrie D_3 similaire à la structure cristalline $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ (Figure 29)[65, 144]. Cependant, l'analyse des déplacements chimiques RMN selon les équations (Eq. 10 et Eq. 11) de H^i ($i = 3\text{-}5, 4', 6', 7'$), b-CH_2 et Me (Figure 28) montre systématiquement des cassures (Figure 31) entre les grands Ln (III) (Ln = Ce-Tb) et les petits Ln (III) (Ln = Er-Yb) suggérant un possible changement de structure le long de la série. Ce travail a déjà été présenté dans la partie bibliographique introductive de cette thèse aux pages 38-41 et dans le but de confirmer un changement des facteurs structurels G_i , nous avons appliqué la méthode indépendant du champ cristallin à ce type de complexes $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ [30].

L'influence du paramètre de champ cristallin peut être éliminée comme pour les complexes monométalliques et le terme de *pseudo*-contact est défini selon l'équation (Eq.29). Les équations (Eq. 15 et Eq. 16) sont modifiées ainsi, du fait de la présence de deux ions Ln (III) :

$$\frac{\Delta_{ij}}{\langle S_z \rangle_j} = \left[F'_i - F'_k \cdot \frac{(G_i^1 + G_i^2)}{(G_k^1 + G_k^2)} \right] + \frac{(G_i^1 + G_i^2)}{(G_k^1 + G_k^2)} \cdot \frac{\Delta_{kj}}{\langle S_z \rangle_j} \quad \text{Eq. 59}$$

$$R_{ik} = \frac{(G_i^1 + G_i^2)}{(G_k^1 + G_k^2)} = \left[\frac{(r_i^2)^3 \cdot (1 - 3\cos^2\theta_i^1) + (r_i^1)^3 \cdot (1 - 3\cos^2\theta_i^2)}{(r_k^2)^3 \cdot (1 - 3\cos^2\theta_k^1) + (r_k^1)^3 \cdot (1 - 3\cos^2\theta_k^2)} \right] \cdot \left[\frac{(r_k^1)^3 \cdot (r_k^2)^3}{(r_i^1)^3 \cdot (r_i^2)^3} \right] \quad \text{Eq. 60}$$

Les droites de linéarisation de $\Delta_{ij}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{kj}/\langle S_z \rangle_j$ selon l'équation (Eq. 59) pour différentes paires incorporant $H^{3-5,4',6',7'}$, b-CH₂ et Me dans [Ln₂(L⁵-2H)₃] montrent trois comportements différents selon les protons (Figure 83).

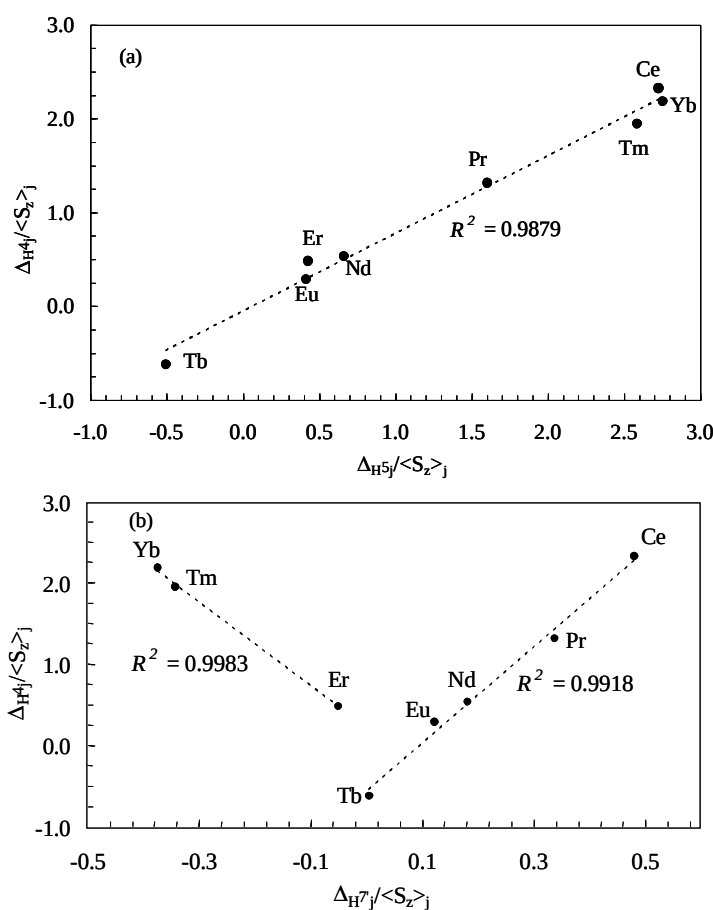


Figure 83 Droites de linéarisation de $\Delta_{ij}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{kj}/\langle S_z \rangle_j$ selon l'équation (Eq 15) pour les paires (a) H⁴-C⁵ et (b) H⁴-H^{7'} dans les complexes [Ln₂(L⁵-2H)₃] dans D₂O à 298K.

Aucune corrélation sérieuse n'a été observée avec les paires impliquant H^{6'} à cause de sa position particulière dans la triple-hélice. Selon la structure cristalline *D*₃ moyennée de

$[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$, les coordonnées axiales montrent que $\text{H}^{6'}$ est proche de l'angle magique et qu'un changement structural mineur entraîne de grandes erreurs sur le rapport des facteurs structuraux ($\theta_{\text{H}^{6'}}^1 = 54^\circ 1$ et $\theta_{\text{H}^{6'}}^2 = 55^\circ 0$) le long de la série des Ln(III) comme pour H^{11} dans $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$ et C^4 dans $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$. Néanmoins, le comportement des paires contenant $\text{H}^{6'}$ varie d'un Ln(III) à un autre et nous ne pouvons pas conclure qu'il s'agit d'un changement de structure le long de la série des Ln(III) et par conséquent $\text{H}^{6'}$ a été retiré de l'étude statistique finale. En revanche, les paires de protons impliquant $\text{H}^{3-5,4'}$, b-CH_2 et Me présentent une droite pour la série complète des Ln(III) (Figure 83 (a)) comme observé pour les complexes $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, et indiquent : (i) aucune variation structurale significative le long de la série des Ln(III), (ii) les changements du paramètre de champ cristallin sont responsables des cassures observées entre Tb et Er (Figure 31) et (iii) les constantes de couplage hyperfin similaires pour tous les Ln(III) sont en accord avec une seule structure le long de la série des Ln(III).

Finalement, les droites suivant l'équation (Eq. 59) impliquant $\text{H}^{7'}$ présentent clairement deux droites distinctes : une pour les grands Ln(III) $\text{Ln} = \text{Ce-Tb}$ et une seconde pour les petits Ln(III) $\text{Ln} = \text{Er-Yb}$ avec un changement abrupt entre elles (Figure 83 (b)). Ce comportement contraste avec celui observé pour les protons $\text{H}^{3-5,4'}$, b-CH_2 et Me et mène apparemment à des conclusions opposées dans lesquelles deux arrangements structuraux différents pourraient être invoqués. Cependant, les deux centres métalliques contribuent significativement au déplacement paramagnétique de $\text{H}^{7'}$ ($G_{\text{H}^{7'}}^1 / G_{\text{H}^{7'}}^2 = 0.58$) et les deux valeurs des angles $\theta_{\text{H}^{7'}}^i$ ($i = 1,2$) sont distribués des deux côtés de l'angle magique ($49^\circ 1$ et $63^\circ 0$) selon la structure cristalline de $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$. Nous avons donc suspecté que le déplacement paramagnétique de $\text{H}^{7'}$ est particulièrement sensible à des variations de structures mineures du fait de sa position géométrique particulière. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les facteurs structuraux R_{ik} pour toutes les paires ($\text{H}^i\text{-H}^k$) lorsque la distance $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ varie par pas de $\approx 0.2\text{\AA}$ entre $8.4\text{\AA}$ à $9.2\text{\AA}$ et que les ligands sont maintenus dans leurs conformations trouvées dans la structure cristalline $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ pour laquelle $\text{Eu}\cdots\text{Eu} = 8.81\text{\AA}$ (Tableau 48).

Tableau 48 Rapports géométriques $R_{ik} = \frac{(G_i^1 + G_i^2)}{(G_k^1 + G_k^2)}$ observés en solution (Eq. 13)^a et calculés à partir de la structure cristalline de $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ ^b.

R_{ik}	$\text{bCH}_2\text{-H}^3$	$\text{bCH}_2\text{-H}^4$	$\text{bCH}_2\text{-H}^5$	$\text{bCH}_2\text{-H}^{4'}$	$\text{bCH}_2\text{-H}^{6'}$	$\text{bCH}_2\text{-H}^{7'}$	$\text{H}^3\text{-H}^4$
(Ce-Yb) obs. ^a	-0.32(1)	-0.33(1)	-0.27(1)	0.049(2)	2.3(4)	^d	1.03(3)
$d = 8.81 \text{ \AA}^b$	-0.250	-0.296	-0.210	0.051	4.433	-2.048	1.183
$d = 8.44 \text{ \AA}^c$	-0.200	-0.246	-0.183	0.042	13.175	-1.273	1.234
$d = 8.62 \text{ \AA}^c$	-0.150	-0.193	-0.151	0.032	-5.977	-0.788	1.285
$d = 8.99 \text{ \AA}^c$	-0.303	-0.344	-0.233	0.059	3.053	-3.500	1.134
$d = 9.18 \text{ \AA}^c$	-0.389	-0.389	-0.253	0.068	2.488	-7.241	1.085
	$\text{H}^3\text{-H}^5$	$\text{H}^3\text{-H}^{4'}$	$\text{H}^3\text{-H}^{6'}$	$\text{H}^3\text{-H}^{7'}$	$\text{H}^4\text{-H}^5$	$\text{H}^4\text{-H}^{4'}$	$\text{H}^4\text{-H}^{6'}$
(Ce-Yb) obs. ^a	0.84(2)	-0.15(1)	-7(1)	^d	0.82(1)	-0.15(1)	-7(1)
$d = 8.81 \text{ \AA}^b$	0.839	-0.202	-17.713	-2.210	0.709	-0.171	-14.968
$d = 8.44 \text{ \AA}^c$	0.917	-0.208	-66.035	6.379	0.743	-0.169	-53.520
$d = 8.62 \text{ \AA}^c$	1.003	-0.215	39.797	5.247	0.781	-0.167	30.963
$d = 8.99 \text{ \AA}^c$	0.769	-0.195	-10.076	11.551	0.678	-0.172	-8.887
$d = 9.18 \text{ \AA}^c$	0.705	-0.189	-6.945	20.209	0.650	-0.174	-6.401
	$\text{H}^4\text{-H}^{7'}$	$\text{H}^5\text{-H}^{4'}$	$\text{H}^5\text{-H}^{6'}$	$\text{H}^5\text{-H}^{7'}$	$\text{H}^{4'}\text{-H}^{6'}$	$\text{H}^{4'}\text{-H}^{7'}$	$\text{H}^{6'}\text{-H}^{7'}$
(Ce-Yb) obs. ^a	^d	-0.18(1)	-8.7(1.2)	^d	46(7)	^d	^d
$d = 8.81 \text{ \AA}^b$	6.915	-0.015	0.004	0.005	87.771	-40.549	-0.462
$d = 8.44 \text{ \AA}^c$	5.170	-0.227	-72.040	6.959	316.962	-30.620	-0.097
$d = 8.62 \text{ \AA}^c$	4.082	-0.214	39.667	5.230	-185.049	-24.398	0.132
$d = 8.99 \text{ \AA}^c$	10.187	-0.254	-13.105	15.023	51.576	-59.123	-1.146
$d = 9.18 \text{ \AA}^c$	18.625	-0.268	-9.848	28.656	36.760	-106.967	-2.910

^a Sm(III) a été enlevé à cause de son faible paramagnétisme. ^b Distances calculées à partir de la structure cristalline de $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ d'après la symétrie D_3 moyennée. ^c Distances calculées à partir de la structure cristalline de $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ en fixant la distance intermétallique et d'après la symétrie D_3 moyennée. ^d Les valeurs de R_{ik} ne peuvent être déterminées (voir texte).

Les valeurs de R_{ik} trouvées en solution sont en bon accord avec celles calculées à partir de la structure cristalline moyennée de symétrie D_3 de $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$, (facteur de corrélation de $\text{AF}_{R_{ik}} = 0.17$), ce qui conduit à la conclusion que le modèle structural appliqué est satisfaisant le long de la série des Ln(III). Les R_{ik} calculés en variant la distance intermétallique montrent de très faibles variations pour les protons $\text{H}^{3-5,4'}$, b- CH_2 et Me alors que les paires impliquant $\text{H}^{7'}$ présentent des changements très importants, ce qui confirme l'extrême sensibilité de ce proton à de faibles variations de structure (Figure 84)^[30] qui ne sont pas détectées par les autres noyaux, en accord avec l'existence d'une seule série isostructurale pour les complexes $[\text{Eu}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ (Ln = Ce-Yb) modulée par de faibles variations structurales associées à la contraction des Ln(III).

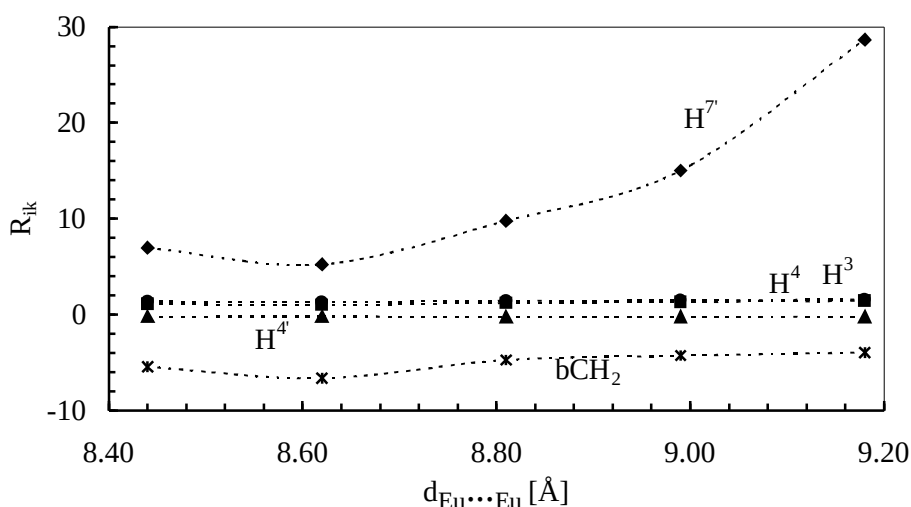


Figure 84 Rapports R_{ik} calculées pour les paires $\text{H}^5\text{-H}^k$ ($k = 3, 4, 4', 7'$) et $\text{H}^5\text{-b-CH}_2$ dans la structure cristallographique de $[\text{Ln}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$. (La distance intermétallique varie de 8.4 à 9.2Å)

La structure cristalline de $[\text{Yb}_2(\text{L}^5\text{-2H})_3]$ confirme ces conclusions puisque cette structure est très proches de celles trouvées avec Eu et Tb^[65, 144], exceptée la distance intermétallique plus grande ($\text{Yb}\cdots\text{Yb} = 9.11\text{\AA}$), en raison d'un allongement de l'hélice et du rapprochement des groupements carboxylates.

C. Application des méthodes RMN paramagnétiques aux complexes monométalliques triple-hélice $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3+}$

Après avoir montré des exemples de complexes dimétalliques d-f $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{6+}$, $[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ et f-f $[\text{Ln}_2(\text{L}^5-2\text{H})_3]$ où les cassures observées après linéarisation de l'équation (Eq. 9) ne représentent pas un défaut d'isostructuralité, mais une variation du champ cristallin. Nous présentons un système monométallique plus simple où l'étude à l'état solide ainsi que l'étude ^1H -RMN ont démontré l'existence de deux séries isostructurelles $\text{Ln} = \text{Ce-Tb}$ et $\text{Ln} = \text{Er-Yb}$.

L'analyse détaillée des déplacements RMN isotropes paramagnétiques de ces complexes ($\text{Ln} = \text{Ce-Tb}$, Er-Ho) dans l'acétonitrile, selon la méthode Reilley à un noyau (Eq. 9, Eq. 10, Eq. 11) et une étude des données à température variable, a démontré [57] qu'il existait deux séries isostructurelles distinctes entre les grands Ln (III) $\text{Ln} = \text{Ce-Tb}$ et les petits Ln (III) $\text{Ln} = \text{Er-Yb}$ (Figure 25). Ce travail a déjà été présenté dans l'introduction de cette thèse (pages 36-38) et dans le but de confirmer un changement des facteurs structuraux G_i , nous avons appliqué la méthode indépendante du champ cristallin à ce type de complexes $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ [30].

Les graphiques $\Delta_{ij}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{kj}/\langle S_z \rangle_j$ pour toutes les paires de noyau H^i/H^k , C^i/C^k et H^i/C^k (Tableau 49) ($i \neq k$) selon l'équation (Eq. 15) montrent systématiquement deux droites distinctes ($\text{Ln} = \text{Ce-Tb}$ et $\text{Ln} = \text{Er-Yb}$) (Figure 85) confirmant sans ambiguïté que l'origine des cassures observée avec les équations (Eq. 10, Eq. 11) était liée à un changement géométrique s'effectuant entre Tb(III) et Er(III) . Les pentes expérimentales $R_{ik} = \frac{G_i}{G_k}$ et les ordonnées

$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ sont résumées pour $i, k = 1-4$ dans le Tableau 49 avec les valeurs attendues à partir de la structure cristalline moyennée de symétrie D_3 de $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ et les constantes de couplage hyperfin F'_i et F'_k obtenues à partir de l'équation (Eq. 9) [57]. Les données pour $i, k = 5-8$ n'ont pas été considérées parce que les chaînes éthylys sont très flexibles et leur arrangement à l'état solide dépend fortement des forces de "packing" qui n'ont pas de contre-partie en solution. De plus, la position particulière de C^4 ($\theta_{\text{C}^4} = 54^\circ 9'$) dans la structure cristalline de $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ est proche de l'angle magique et empêche de bonnes prédictions pour calculer les R_{ik} impliquant ce noyau.

Tableau 49 Rapports géométriques $R_{ik} = \frac{G_i}{G_k}$ et ordonnées $F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ obtenues à partir

des droites de linéarisation de $\sum_{ij} \langle S_z \rangle_j$ vs. $\sum_{kj} \langle S_z \rangle_j$ selon l'équation (Eq. 15)

pour $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ (CD_3CN , 298 K).

	$\text{H}^2\text{-H}^3$	$\text{H}^2\text{-C}^1$	$\text{H}^2\text{-C}^2$	$\text{H}^2\text{-C}^3$	$\text{H}^2\text{-C}^4$
R_{ik} (Ln = Ce-Tb) ^a	0.93(5)	0.33(3)	0.39(3)	0.91(4)	-0.7(3)
R_{ik} (Ln = Er-Yb) ^b	1.02(9)	0.14(8)	1.38(6)	0.65(4)	0.08(2)
R_{ik} ($[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$) ^c	1.018	0.213	0.499	0.591	16.321
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ (Ln = Ce-Tb) ^a	0.02(4)	0.04(6)	-1.1(1)	1.10(4)	0.6(2)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ (Ln = Er-Yb) ^b	0.01(4)	0.1(2)	-3.3(2)	0.68(2)	0.11(9)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ ($[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$) ^c	0.030	0.046	-1.037	1.063	0.578
	$\text{H}^3\text{-C}^1$	$\text{H}^3\text{-C}^2$	$\text{H}^3\text{-C}^3$	$\text{H}^3\text{-C}^4$	$\text{C}^1\text{-C}^2$
R_{ik} (Ln = Ce-Tb) ^a	0.35(4)	0.41(4)	0.97(8)	-0.8(3)	1.16(6)
R_{ik} (Ln = Er-Yb) ^b	0.15(6)	1.3(2)	0.64(1)	0.08(1)	7(4)
R_{ik} ($[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$) ^c	0.209	0.490	0.580	16.025	2.339
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ (Ln = Ce-Tb) ^a	0.03(9)	-1.1(2)	1.14(8)	0.7(2)	-3.3(3)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ (Ln = Er-Yb) ^b	0.1(1)	-3.2(5)	0.66(7)	0.09(6)	-17(11)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ ($[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$) ^c	0.019	-1.127	1.094	0.595	-3.242
	$\text{C}^1\text{-C}^3$	$\text{C}^1\text{-C}^4$	$\text{C}^2\text{-C}^3$	$\text{C}^2\text{-C}^4$	$\text{C}^3\text{-C}^4$
R_{ik} (Ln = Ce-Tb) ^a	2.7(3)	-2(1)	2.3(3)	-1.8(8)	-0.8(3)
R_{ik} (Ln = Er-Yb) ^b	4(2)	0.5(1)	0.47(5)	0.06(2)	0.13(2)
R_{ik} ($[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$) ^c	2.772	76.527	1.185	32.717	27.607
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ (Ln = Ce-Tb) ^a	3.1(3)	1.7(7)	5.6(3)	4.4(5)	-0.5(2)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ (Ln = Er-Yb) ^b	3.5(7)	0.1(5)	2.87(2)	2.46(8)	-0.9(1)
$F'_i - F'_k \cdot R_{ik}$ ($[\text{Eu}(\text{L}^2)_3]^{3+}$) ^c	2.994	1.465	5.363	4.107	-0.530

^a Valeurs pour la 1^{ère} série isostructurale (Sm(III) a été enlevé à cause de son faible paramagnétisme)[57]. ^b Valeurs pour la 2^{ème} série isostructurale. ^c Calculées à partir de la structure cristalline de $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ moyennée en symétrie D_3 [57].

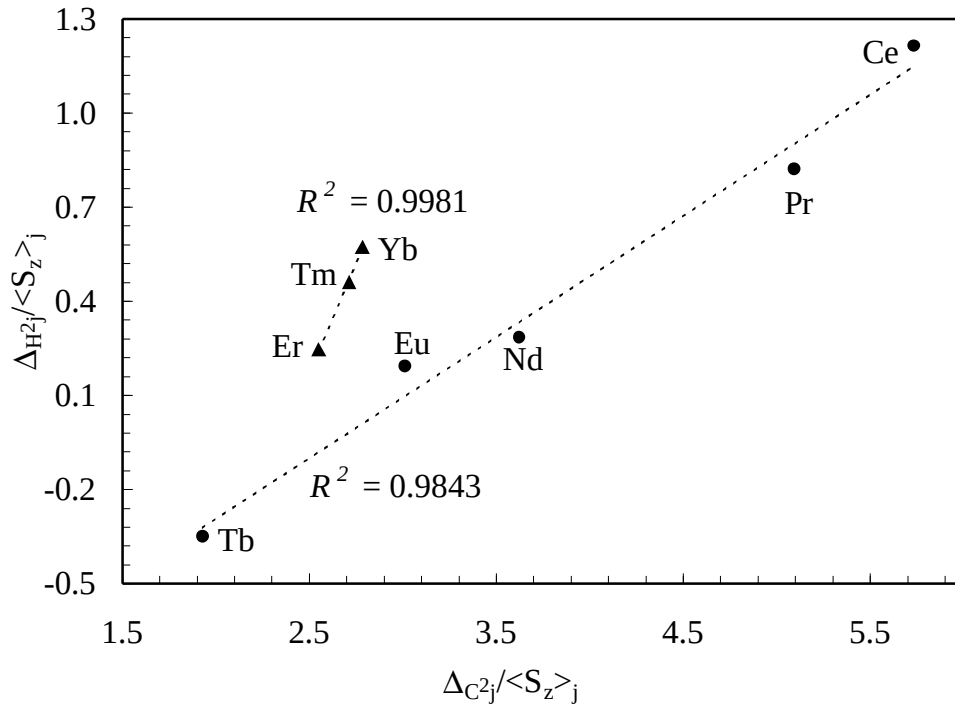


Figure 85 Droites de linéarisation de $\Delta_{ij}/\langle S_z \rangle_j$ vs. $\Delta_{kj}/\langle S_z \rangle_j$ selon l'équation (Eq. 15) pour la paire H²-C² dans les complexes $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ dans CD₃CN à 298K.

Comme nous l'avons déjà vu auparavant, Peters et al^[24] ont montré qu'un changement géométrique mineur avait des effets importants sur le facteur structurel G_i lorsque θ_i est proche de l'angle magique et mène à de grandes erreurs lorsqu'on compare la structure en solution à un modèle structural solide. Pour les autres paires de noyau, les valeurs de R_{ik} obtenues sont en relativement bon accord avec celles calculées à partir de la structure cristalline de $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$, et un test de facteur de corrélation de Wilcott^[47] entre les deux structures en solution selon l'équation (Eq. 61) s'élève à :

$$AF_{\text{pente}} = \sqrt{\frac{\sum_{i,k} [R_{ik}^{\text{exp}} - R_{ik}^{\text{calc}}]^2}{\sum_{i,k} (R_{ik}^{\text{exp}})^2}}$$

$$AF_{\text{ordonnée}} = \sqrt{\frac{\sum_{i,k} [(F'_i - F'_k R_{ik}^{\text{exp}}) - (F'_i - F'_k R_{ik}^{\text{calc}})]^2}{\sum_{i,k} (F'_i - F'_k R_{ik}^{\text{exp}})^2}}$$

Eq. 61

$AF_{\text{pente}} = 0.42$ (Ce-Tb), $AF_{\text{pente}} = 0.61$ (Er-Yb), $AF_{\text{ordonnée}} = 0.06$ (Ce-Tb), $AF_{\text{ordonnée}} = 0.14$ (Er-Yb). Les facteurs AF sont significativement plus petits pour la 1^{ère} série isostructurale et nous concluons que la structure cristalline de $[Eu(L^2)_3][CF_3SO_3]_3$ est un meilleur modèle pour la structure en solution des complexes $[Ln(L^2)_3]^{3+}$ avec les grands Ln(III) (Ln = Ce-Tb) alors que les petits Ln(III) (Ln = Er-Yb) impliquent une structure plus compacte qui est légèrement aplatie le long de l'axe de symétrie C_3 , comme démontré par l'analyse qualitative des facteurs $A_2^0 \langle r^2 \rangle G_1$ [57]. De plus, la faible corrélation globale (facteurs AF élevés) entre la structure cristalline $[Eu(L^2)_3][CF_3SO_3]_3$ et la structure en solution était attendue à cause de l'interconversion dynamique rapide observée entre les énantiomères hélicoïdaux sur l'échelle de temps RMN en solution qui produit une structure moyennée significativement différente de celle trouvée à l'état solide et qui montre une structure moins enroulée pour les complexes avec les gros lanthanides (symétrie D_{3h}) contrairement aux complexes avec les petits lanthanides (symétrie D_3).

"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi !"

Albert Einstein

VI. Conclusions

L'auto-assemblage quantitatif des podates labiles (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ démontre que la contrainte stéréochimique du Co(II) est compatible avec son introduction dans le site *pseudo*-octaédrique du tripode non-covalent. En comparaison avec les podates flexibles (HHH)-[LnZn(L⁴)₃]⁵⁺ [62] contenant l'ion métallique Zn(II) de symétrie sphérique (3d¹⁰) n'entraînant pas de contraintes stéréochimiques et les podates [LnFe(L⁴)₃]⁵⁺ [93, 96] possédant des propriétés d'équilibre de spin, le tripode du Co(II) est géométriquement plus rigide et impose un contrôle structurel plus important sur le site voisin occupé par Ln(III). La post-modification par oxydation du Co(II) en Co(III) (3d⁶ bas spin) augmente encore la rigidité pour donner les podates (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ de symétrie C₃ idéaux pour tester les techniques RMN dépendantes et indépendantes du champ cristallin en solution à partir du moment où des changements mineurs de structure, entre l'état solide étudié par diffraction RX et les structures en solution, sont attendus. De plus, les structures de **(7)** et **(8)** ne montrent pas des variations géométriques majeures le long de la série des lanthanides à l'état solide, confirmant la rigidité des édifices de type triple-hélice. Ceci contraste fortement avec les analyses RMN paramagnétiques de ces complexes en solution qui présentent des cassures systématiques autour du milieu de la série des Ln(III) (Ln = Tb) selon la méthode classique Reilley^[21] indépendante de la structure, mais dépendante du champ cristallin (Eq. 10 et Eq. 11). Des changements structurels peuvent être suggérés, mais ces hypothèses sont contredites par l'application de la méthode Geraldès^[10, 26] indépendante de la structure et du champ cristallin (Eq. 15), qui établit indéniablement l'isostructuralité le long de la série des Ln(III) pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ et explique les cassures observées par la méthode Reilley, par une variation simultanée du paramètre de champ cristallin et des constantes de couplage hyperfin. Par conséquent, une nouvelle stratégie pour résoudre les structures en solution des complexes de Ln(III) a été établie avec les techniques de la RMN paramagnétique.

(1) L'isostructuralité et la prédiction des spectres RMN pour les complexes fortement paramagnétiques dont l'interprétation est rendue impossible par l'augmentation de la relaxation nucléaire, sont obtenues par la méthode Geraldès à deux noyaux (Eq. 15)^[27, 132].

Les variations géométriques le long de la série des Ln(III) sont facilement détectées par les changements des valeurs des rapports des facteurs structuraux R_{ik} alors que les variations électroniques^[27] sont parfois plus difficiles à établir à cause des effets de compensation^[132].

(2) Le même set de données RMN est alors analysé selon la méthode Reilley (Eq. 10 et Eq. 11), laquelle combinée avec la connaissance des séries isostructurales, donne accès à (i) l'origine précise des cassures (changements géométriques, variation du champ cristallin et variations des constantes de couplage hyperfin) et (ii) au rapport quantitatif relatif des paramètres et des constantes hyperfines de Fermi entre les différentes séries. Pour notre système rigide (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺, une seule série isostructurale est trouvée pour Ln = Ce-Yb avec l'équation (Eq. 15)^[30, 42] mais les changements des constantes de couplage hyperfin échappent à cette technique. L'analyse avec les équations (Eq. 10 et Eq. 11) démontre une variation abrupte du paramètre de champ cristallin et des constantes de couplage hyperfin autour de Ln = Tb, ce qui est en accord avec le comportement anormal des propriétés physiques au milieu de la série des Ln (III), qui est souvent appelé : effet du "Gadolinium Break", résultant de l'introduction du 8^{ème} électron dans la demi-couche des orbitales 4f. L'extension aux hélicates homodimétalliques f-f triple-hélice mène aux mêmes conclusions que pour les complexes (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ ^[30, 145], ce qui suggère fortement qu'un travail théorique supplémentaire soit nécessaire dans le but de rationaliser ces effets électroniques. L'application des points (1) et (2) aux complexes précurseurs (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ ^[42] possédant deux centres paramagnétiques indépendants confirme notre hypothèse que les tripodes non-covalents de Co(II) sont aussi assez rigides pour contrôler la sphère de coordination du Ln(III) et mènent à une structure en solution très proche de celle de (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺.

(3) La dernière étape de l'analyse structurale concerne l'élucidation de la géométrie moléculaire. Le processus de relaxation paramagnétique (Eq. 22 et Eq. 23) dépend de plusieurs paramètres qui sont difficiles à estimer (temps de relaxation électronique τ_e et le temps de corrélation rotationnel τ_r) mais permettent d'avoir accès aux distances Ln-noyau sans avoir recours à un modèle structural. La combinaison de ces distances avec les anisotropies magnétiques et les facteurs structuraux résultant de l'application de la méthode Kemple^[32] ou Forsberg^[34, 103] aux déplacements chimiques, permet d'analyser quantitativement et d'ajuster les données RMN à un modèle structural proposé. De nouveau, l'application des ces techniques aux complexes rigides (HHH)-[LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ démontre que la

structure en solution est très similaire à la structure solide sauf pour quelques changements mineurs associés à la plus grande flexibilité des complexes en solution.

Finalement, l'hypothèse classique qui consiste à penser que le paramètre de champ cristallin est essentiellement constant le long de la série des Ln(III) est systématiquement fausse pour les complexes en triple-hélice que nous avons étudiés et aucune prédiction concernant l'isostructuralité ne peut être émise quand on utilise la méthode Reilley à un noyau (Eq. 9). Par contre, la méthode Geraldès à deux noyaux indépendante du paramètre de champ cristallin (Eq. 15) permet d'étudier sans ambiguïté l'isostructuralité et ouvre de nouvelles perspectives dans le but d'étudier les complexes polymétalliques de lanthanide en solution ainsi que de prédire les complexes fortement paramagnétiques ($\text{Ln} = \text{Tb-Er}$)^[132] pour lesquels les effets classiques de la RMN (couplages scalaires COSY et dipolaires NOE) ne sont d'aucune utilité. Cette nouvelle approche jette un doute quant aux conclusions portées pour des systèmes axiaux précédents comme $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnZn}(\text{L}^4)_3]^{5+}$ ^[62], les hélicates triple-hélice dimétallique f-f^[64, 65, 146], les podates covalents^[59] et les complexes triple-hélice monométalliques^[55, 57].

Néanmoins, le rapport du champ cristallin entre les gros Ln (III) ($\text{Ln} = \text{Ce-Eu}$) et les petits Ln (III) ($\text{Ln} = \text{Tb-Yb}$) égal à $A_2^0 \langle r^2 \rangle_{\text{Ln=Ce-Eu}} / A_2^0 \langle r^2 \rangle_{\text{Ln=Tb-Yb}} = 1.6(2)$, malgré l'isostructuralité des complexes $(\text{HHH})\text{-}[\text{LnCo}(\text{L}^4)_3]^{n+}$ ($n = 5,6$), reste non élucidé et non-attribué explicitement à un phénomène physique ou chimique précis pour expliquer ce comportement paradoxal. Cependant, une première approche consisterait à évaluer l'impact exact (terme du 3^{ème} ordre) de la complexation des lanthanides sur les termes C_j de Bleaney^[18] et $\langle S_z \rangle_j$ de Golding et Halton^[13] même si une étude de McGarvey^[20] a montré que le terme en T^{-3} négligé dans l'approche de Bleaney, ne correspond qu'à une correction inférieure à 10% pour $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

"L'art est long et le temps est court"

Charles Baudelaire, Les fleurs du mal

VII. Partie expérimentale

Solvants et matériels de départ ont été commandés chez Fluka AG (Buchs, Switzerland) et utilisés sans purification supplémentaire sans spécification particulière. L'acétonitrile a été distillé deux fois sur CaH₂. Les sels de perchlorate Ln(ClO₄)₃·nH₂O ont été préparés à partir de l'oxyde correspondant (Rhodia 99.99%) selon la littérature^[3]. Le ligand **L**⁴ est préparé selon un procédé publié^[62].

Préparation des complexes [LnCo(L⁴)₃]⁵⁺ : [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·0.25C₄H₁₀O·1.5H₂O (**1**), [YCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·0.5C₄H₁₀O·2H₂O (**2**), [LuCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·0.5C₄H₁₀O·H₂O (**3**).

Une solution de 12.2 μmol de Ln(ClO₄)₃·nH₂O et 36.5 mg (12.2 μmol) de Co(ClO₄)₂·6H₂O dans l'acétonitrile (5 ml) sont additionnés lentement à une solution du ligand **L**⁴ (20 mg, 36.6 μmol). Le ligand **L**⁴ est préalablement solubilisé dans le dichlorométhane (2 ml), puis l'acétonitrile (2 ml). Après agitation, à température ambiante dans un ballon de 10 ml, la solution est évaporée à sec et le solide résiduel est séché sous vide pendant deux heures à 10⁻²[Torr], puis redissout dans un minimum d'acétonitrile (~2 ml) et on fait diffuser de l'éther durant 24 heures. Le complexe solide est filtré et séché à 10⁻²[Torr]. Ces réactions donnent entre 73% et 80% de complexe [LnCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·xC₄H₁₀O·yH₂O.

Préparation des complexes [LnCo(L⁴)₃]⁶⁺ : [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·(Br)·0.5H₂O (**4**) et [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₆·0.1C₄H₁₀O·2.4H₂O (**5**).

10 μl de brome dans l'acétonitrile (3.11 M, 65.4 μmol, 3 équivalents de brome) sont ajoutés lentement à 50 mg de [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·0.25C₄H₁₀O·1.5H₂O (**1**) (21 μmol) dans 1.75 ml de

CH₃CN. L'oxydation dure 3 heures à 323 K. La solution est évaporée pour éliminer le brome ; le solide résiduel est séché sous vide (10⁻²[Torr]) et repris dans un mélange 2.1 ml de CH₃CN + 85 µl d'H₂O. L'addition d'eau solubilise le complexe et la concentration d'eau est égale à 2.30M. La solution est filtrée et on fait diffuser durant 24 heures de l'éther pour recristalliser le complexe [LnCo(L⁴)₃](ClO₄)₅·(Br)·0.5H₂O qui est filtré puis séché à 10⁻²[Torr] durant trois heures. L'anion bromure a été remplacé par (ClO₄)⁻ par traitement avec AgClO₄. On dissout 20 mg (8.1 µmol) de **(4)** dans 1.75 ml de CH₃CN + 75 µl d'H₂O et on traite la solution par 1 équivalent de AgClO₄ (405 µl d'une solution 2·10⁻²M) pour faire précipiter AgBr. Si la précipitation ne se fait pas facilement, on concentre le milieu. La solution est ensuite centrifugée pour séparer les deux phases qui se forment. On prélève la phase liquide qui est filtrée, et on fait diffuser de l'éther durant 24 heures pour recristalliser [LaCo(L⁴)₃](ClO₄)₆·0.1C₄H₁₀O·2.4H₂O **(5)** qui est filtré puis séché à 10⁻²[Torr] pendant deux heures. Une lente diffusion du diisopropyle éther dans une solution d'acétonitrile contenant 30 mg de **(4)** permet d'obtenir après 7 jours des monocristaux prismatique [LaCo(L⁴)₃][ClO₄]_{5.5}[OH]_{0.5}·4CH₃CN·2H₂O **(7)** [99] mais la même procédure a échoué avec Ln = Lu. Des cristaux oranges fragiles de [LuCo(L⁴)₃][CF₃SO₃]₆·2CH₃CN·H₂O **(8)** ont été obtenus en faisant diffuser très lentement du diisopropyle éther dans une solution d'acétonitrile contenant 30 mg de **(5)** et après ajout de 30 équivalents (0.2450g) de NBu₄(CF₃SO₄). Après 7 jours, on obtient des monocristaux. Tous ces complexes donnent des spectres IR compatibles avec leur formulation.

Préparation du récepteur $fac-[Co(L^4)_3]^{3+}$ (**6**).

On dissout 8 mg (3.23 μ mol) de (**4**) dans 700 μ l de CD_3CN et on ajoute 1 équivalent de $EDTA(NBu_4)_4 \cdot 6.62 \cdot H_2O$ (7 μ l dans l'acétonitrile à 0.45 M). On élimine le précipité qui se forme par filtration et on obtient $fac-[CoL_3](ClO_4)_3 \cdot 0.4C_4H_{10}O \cdot 6H_2O$ (**6**).

$[LnCo(L^4)_3][ClO_4]_5$ et $[LnCo(L^4)_3][ClO_4]_5Br$ ($Ln = La-Lu$ et Y). Ces complexes ont été préparés *in situ* pour les études magnétiques et RMN. 280 μ mol (5.6 μ mol) d'une solution équimolaire 0.12M de $Ln(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La-Lu$ et Y) et $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans l'acétonitrile ont été ajoutés à L^4 (9.1 mg, 16.8 μ mol) dissout dans un mélange dichlorométhane-acétonitrile (1:1, 4 cm^3) sous atmosphère inerte. Après évaporation de la solution, le solide résiduel a été séché sous vide, puis dissout dans 700 μ l de CD_3CN pour donner $[LnCo(L^4)_3][ClO_4]_5$ $8 \cdot 10^{-3}$ M ($Ln = La-Lu$ et Y) dont la pureté a été vérifiée par spectroscopie ^1H -RMN. L'addition du brome (16.8 μ mol, 3 équivalents) suivi par chauffage à 323K pendant trois heures oxyde quantitativement $Co(II)$ en $Co(III)$. Les solvants ont été évaporés et les complexes $[LnCo(L^4)_3][ClO_4]_5Br$ ($Ln = La-Lu$ et Y) ont été séchés sous vide, puis redissout dans CD_3CN (700 μ l) et utilisés pour les mesures RMN.

Mesures physiques

Les spectres ^1H -RMN ont été réalisés à 298K grâce à un spectromètre *Varian-Gemini-300* ; les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au $SiMe_4$. Pour le titrage du ligand L^4 par le cobalt, 8 mg de Ligand L^4 (14.7 μ mol) sont dissouts dans un mélange 300 μ l de $CDCl_3$ + 300 μ l de CD_3CN (solution A) puis 35.86 mg (0.1M) de $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sont dissouts dans 1 ml de CD_3CN (solution B). En ajoutant 150 μ l de la solution B à la solution

A, l'équivalence (1:1 Co/L⁴) est obtenue. Les rapports (1:3), (1:2), (2:3) sont obtenus pour des ajouts de solution B à la solution A, respectivement égaux à 50 µl, 75 µl et 100 µl. Les spectres IR ont été effectués à partir de pastilles de KBr et d'un spectromètre IR *Perkin-Elmer-883*. Les spectres UV-VIS ont été effectués à température ambiante à partir de solution 7·10⁻⁴ M dans l'acétonitrile avec un spectrophotomètre *Perkin-Elmer-Lambda 2*. Des cellules de quartz de 0.1 cm et 1 cm ont été utilisées. Les titrages spectrophotométriques ont été réalisés avec un spectrophotomètre *Perkin-Elmer-Lambda 2* relié à un ordinateur externe. 50 ml de ligand L⁴ dans l'acétonitrile (10⁻⁴M) ont été titrés avec une solution équimolaire (solution C) 3.30·10⁻⁴ M de Ln(ClO₄)₃·nH₂O et Co(ClO₄)₂·6H₂O dans l'acétonitrile à température ambiante. Après chaque addition de solution C de 0.20 ml, les absorbances sont enregistrées à 50 longueurs d'onde différentes, en utilisant des cellules de quartz de 0.1cm. Ces données sont transférées dans *EXCEL*® et l'extinction molaire et le rapport au quotient stœchiométrique métal/ligand. Cette fonction donne une première indication sur le nombre d'espèces formées en solution et la stœchiométrie de la réaction. Finalement, un modèle de distribution des espèces est ajusté avec un algorithme de moindres carrés non linéaires pour calculer les constantes de stabilité des complexes^[147]. Les analyses élémentaires (C,H,N) ont été réalisées par Dr. H. Eder du laboratoire de microchimie de l'Université de Genève. Le bromure a été caractérisé par combustion en vase clos, suivie d'un dosage par chromatographie ionique (CI). La voltamétrie cyclique a été enregistrée en utilisant un système potentiométrique Cypress relié à un ordinateur externe ATMA386SX. Un système comprenant une électrode de Pt de travail, une contre-électrode de Pt, et une électrode de référence Ag/Ag⁺, est utilisé pour les mesures. Le NBu₄PF₆ (0.1 M dans CH₃CN) sert d'électrolyte inerte de fond. Le potentiel de référence a été standardisé à partir du potentiel connu du [Ru(bipy)₃](ClO₄)₂. La vitesse de balayage utilisée est 0.2V/s, et les voltamogrammes ont été analysés selon des procédures établies^[148]. Les spectres de masse

ont été effectués par electrospray à partir de solutions dans l'acétonitrile de concentration $2 \cdot 10^{-4}$ M avec un spectromètre de masse *API-III*, par infusion de 4-10 μ l/min. Les spectres sont obtenus avec une différence $\Delta V = 0-30$ V entre l'orifice et le premier quadripôle du spectromètre^[117]; on détermine la charge totale (z) des complexes en utilisant le profil isotopique ($z \leq 3$) ou par addition d'ions avec les anions perchlorates ($z > 3$)^[149]. Les données RX de $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_{5.5}[\text{OH}]_{0.5} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été acquises avec un diffractomètre *Nonius CAD4*, et les paramètres suivants : T=200K, mode de balayage : ω -2 θ , largeur de balayage= $1.05+0.35\text{tg } \theta$ (°), limite angulaire $3^\circ < 2\theta < 104^\circ$, vitesse de balayage : 0.13 (°/sec), irradiation : Cu-K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), 15658 réflexions mesurées ($-53 < h < 53$, $0 < k < 23$, $0 < l < 22$), 15138 réflexions uniques (R_{int} pour 520 réflexions équivalentes = 0.095), 8318 réflexions observables ($|F_0| > 4\sigma(F_0)$), 6820 réflexions non observables, et une diminution d'intensité des références de 15.3%. L'analyse et l'affinage de la structure ont été réalisés par une méthode directe MULTAN 87^[150] et tous les autres calculs par XTAL^[151] et ORTEP II^[124]. Les données RX de $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été acquises avec un diffractomètre **MAR345**, et les paramètres suivants : T=190K, mode de balayage : ω -2 θ , largeur de balayage= $1.05+0.35\text{tg } \theta$ (°), limite angulaire $2^\circ < 2\theta < 55^\circ$, irradiation : Mo-K α ($\lambda=0.7107\text{\AA}$), 73377 réflexions mesurées ($-27 < h < 27$, $-25 < k < 25$, $-30 < l < 30$), 18944 réflexions uniques (R_{int} pour 54433 réflexions équivalentes = 0.078), 45989 réflexions observables ($|F_0| > 4\sigma(F_0)$), 27388 réflexions non observables. L'analyse et l'affinage de la structure ont été réalisés par une méthode directe MULTAN 87^[150] et tous les autres calculs par XTAL^[151] et ORTEP II ^[124].

Tableau 50 Résumé des données du cristal, mesures et affinements pour
 $[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3][\text{ClO}_4]_{5.5}[\text{OH}]_{0.5} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Formule	$[\text{LaCo}(\text{L}^4)_3](\text{ClO}_4)_{5.5}[\text{OH}]_{0.5} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)
Poids moléculaire	2593.1 en g mol^{-1}
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C 2/c$
a, Å	53.638 (7)
b, Å	23.068 (5)
c, Å	21.885 (7)
β , deg	92.78 (1)
V, Å ³	27047 (11)
Z	8
D_{calc} , g cm^{-3}	1.27
μ , mm^{-1}	4.986
R, $\square$	0.125, 0.128
F_{000}	10676
Couleur	orange
Dimensions, mm	0.28 x 0.30 x 0.32
Nombre d'atomes affinés "iso"	13
Nombre d'atomes affinés "aniso"	157
"Goodness of fit"	2.73

Tableau 51 Résumé des données du cristal, mesures et affinements pour
 $[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**).

Formule	$[\text{LuCo}(\text{L}^4)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)
Poids moléculaire	2859.4 en g mol^{-1}
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a, Å	21.949 (4)
b, Å	20.864 (4)
c, Å	25.809 (5)
β , deg	95.61 (3)
V, Å ³	11762 (4)
Z	4
D _{calc} , g cm^{-3}	1.61
μ , mm^{-1}	1.18
R, $\square$	0.061, 0.063
F ₀₀₀	5816
Couleur	jaune
Dimensions, mm	0.25 x 0.27 x 0.30
Nombre d'atomes affinés "iso"	31
Nombre d'atomes affinés "aniso"	163
"Goodness of fit"	2.06

VIII. Références

- [1] C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5160.
- [2] A. D. Sherry, C. F. G. C. Geraldès, in J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin (Eds.): *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 93.
- [3] G. R. Choppin, In *Lanthanide Probes in Life, Vol. Chapter 1*, Eds.; Elsevier, Amsterdam 1989.
- [4] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [5] S. P. Babailov, Y. G. Krieger, *J. Struct. Chem.* 39 (1998) 580.
- [6] A. Aime, M. Botta, G. Ermondi, *Anal. Chem.* 92 (1991) 572.
- [7] V. Wing-Wah Yam, K. Kam-Wing Lo, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 157.
- [8] L. Thunus, R. Lejeune, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 125.
- [9] D. E. Reichert, J. S. Lewis, C. J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 3.
- [10] C. F. G. C. Geraldès, in M. Pons (Ed.): *NMR in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publ., Amsterdam 1999, p. 133.
- [11] B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1972) 791.
- [12] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance, Vol. 2*, Ltd London 1986.
- [13] R. M. Golding, M. P. Halton, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 2577.
- [14] R. M. Golding, P. Pyykkö, *Mol. Phys.* 26 (1973) 1389.
- [15] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, The Benjamin/ Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California 1986.
- [16] H. M. Mc Connell, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 1361.
- [17] J. P. Jesson, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 579.
- [18] B. Bleaney, *J. Magn. Res.* 8 (1972) 91.
- [19] E. W. Stout, H. S. Gutowsky, *J. Magn. Res.* 24 (1976) 389.
- [20] B. R. McGarvey, *J. Mag. Res.* 33 (1979) 445.
- [21] C. N. Reilley, B. W. Good, R. D. Allendoerfer, *Anal. Chem.* 48 (1976) 1446.
- [22] C. N. Reilley, B. W. Good, J. F. Desreux, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2110.
- [23] J. A. Peters, *J. Magn. Res.* 68 (1986) 240.

- [24] J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber, *Prog. in Nucl. Magn. Res. Spectr.* 28 (1996) 283.
- [25] I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* 150 (1996) 29.
- [26] J. Reuben, *J. Magn. Res.* 50 (1982) 233.
- [27] C. Platas, F. Avecilla, A. De Blas, C. F. G. C. Geraldes, T. Rodriguez-Blas, H. Adams, J. Mahia, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3190.
- [28] J. Ren, A. D. Sherry, *J. Magn. Res. Series B* 111 (1996) 178.
- [29] P. C. M. Van Zijl, R. P. Van Wezel, C. Mac Lean, A. A. Bothner-By, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 204.
- [30] S. Rigault, C. Piguet, J. C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2045.
- [31] C. F. G. C. Geraldes, S. Zhang, C. Platas, T. Rodriguez-Blas, A. de Blas, A. D. Sheery, *J. Alloys and Compounds* (2000) in press.
- [32] M. D. Kemple, B. D. Ray, K. B. Lipkowitz, F. G. Prendergast, B. D. Nageswara Rao, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8275.
- [33] J. Lisowski, J. L. Sessler, T. D. Mody, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4336.
- [34] J. H. Forsberg, R. M. Delaney, Q. Zhao, G. Harakas, R. Chandran, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3705.
- [35] I. Solomon, *Phys. Rev.* 99 (1955) 559.
- [36] I. Solomon, N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 261.
- [37] N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 572.
- [38] N. Bloembergen, L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 842.
- [39] M. Allegrozzi, I. Bertini, M. B. L. Janik, Y.-M. Lee, G. Liu, C. Luchinat, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4154.
- [40] S. Aime, L. Barbero, M. Botta, G. Ermondi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 225.
- [41] P. D. Burns, G. N. La Mar, *J. Magn. Res.* 46 (1982) 61.
- [42] S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 4587.
- [43] V. Clementi, C. Luchinat, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 351.
- [44] E. Toth, L. Helm, A. E. Merbach, R. Hedinger, K. Hegetschweiler, A. Janossy, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4104.
- [45] J. F. Desreux, C. N. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2105.
- [46] H. J. Donato, R. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4129.
- [47] M. R. Wilcott, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1742.
- [48] J. M. Harrowfield, Y. Kim, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 48 (1995) 807.

- [49] P. A. Brayshaw, J. C. G. Bünzli, P. Froidevaux, J. M. Harrowfield, Y. Kim, A. N. Sobolev, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 2068.
- [50] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 454.
- [51] J. A. Peters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 961.
- [52] C. F. G. C. Geraldès, A. D. Sherry, G. E. Kiefer, *J. Magn. Res.* 97 (1992) 290.
- [53] M. R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux, M. F. Loncin, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 359.
- [54] A. D. Sherry, E. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5871.
- [55] S. Petoud, J. C. G. Bünzli, F. Renaud, C. Piguet, K. J. Schenk, G. Hopfgartner, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5750.
- [56] C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4139.
- [57] F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1646.
- [58] C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2575.
- [59] F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9326.
- [60] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. of Alloys and Compounds* 225 (1995) 324.
- [61] C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Hopfgartner, J. C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Act.* 78 (1995) 1541.
- [62] C. Piguet, J. C. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, S. Petoud, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6681.
- [63] J. C. G. Bünzli, S. Petoud, C. Piguet, F. Renaud, *J. Alloys Compounds* 249 (1997) 14.
- [64] N. Martin, J. C. G. Bünzli, V. McKee, C. Piguet, G. Hopfgartner, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 577.
- [65] M. Elhabiri, R. Scopelliti, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10747.
- [66] J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave, J. P. Laurent, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 153.
- [67] K. Ajisaka, M. Kainosho, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 330.
- [68] A. A. Pinkerton, W. L. Earl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1978) 267.

- [69] B. M. Alsaadi, F. J. C. Rossotti, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 2151.
- [70] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [71] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* 24 (1977) 179.
- [72] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York 1977.
- [73] A. E. Martell, R. D. Hancock, R. J. Motekaitis, *Coord. Chem. Rev.* 133 (1994) 39.
- [74] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 29 (1990) 1304.
- [75] J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* 27 (1988) 89.
- [76] D. J. Cram, *Angew. Chem., Int. Ed.* 27 (1988) 1009.
- [77] V. Alexander, *Chem. Rev.* 95 (1995) 273.
- [78] P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* 139 (1995) 17.
- [79] J. C. G. Bünzli, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 9, Ed. K. A. Gschneidner and L. Eyrings, Amsterdam 1987.
- [80] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim 1995.
- [81] D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3613.
- [82] F. Arnaud-Neu, *Chem. Soc. Rev.* (1994) 235.
- [83] D. A. Koshland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2375.
- [84] C. Piguet, B. Bocquet, G. Hopfgartner, *Helv. Chim. Acta* 77 (1994) 931.
- [85] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, C. G. Bochet, P. Froidevaux, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 83.
- [86] C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J. C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 491.
- [87] C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9092.
- [88] C. Piguet, C. Edler, S. Rigault, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3999.
- [89] S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, Q. Xiang, R. Thummel, *J. Luminesc.* 82 (1999) 69.
- [90] S. Amin, D. A. Voss, Jr., W. D. Horrocks, C. H. Lake, M. R. Churchill, J. R. Morrow, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3294.
- [91] C. Piguet, *Chimia* 50 (1996) 1.

- [92] C. Edder, C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 4657.
- [93] C. Edder, C. Piguet, G. Bernardinelli, J. Mareda, C. Bochet, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5059.
- [94] J. G. Gordon, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *Inorg. Chem. Act* 5 (1971) 381.
- [95] M. R. Grace, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5597.
- [96] C. Piguet, Rivara-Minten, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 421.
- [97] O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.* 43 (1995) 179.
- [98] J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J. P. Laurent, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 1616.
- [99] S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 169.
- [100] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* 32 (1985) 95.
- [101] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4112.
- [102] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New-York, Chichester, Brisbane and Toronto 1980.
- [103] J. H. Forsberg, in K. A. Gschneider Jr., L. Eyring (Eds.): *Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 23, Elsevier Science B. V., Amsterdam 1995, p. 1.
- [104] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* (1959) 2003.
- [105] D. H. Grant, *J. Chem. Edu.* 72 (1995) 39.
- [106] C. Piguet, *J. Chem Edu.* 74 (1997) 815.
- [107] E. R. Malinowski, D. G. Howery, *Factor analysis in Chemistry*, John Wiley, New-York, Chichester, Brisbane and Toronto 1980.
- [108] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New-York, Chichester, Brisbane and Toronto 1972.
- [109] R. Jagannathan, S. Soundararajan, *Ind. J. Chem.* 18A (1979) 319.
- [110] C. Piguet, C. Edder, H. Nozary, F. Renaud, S. Rigault, J. C. G. Bünzli, *J. Alloys and Compounds* 303-304 (2000) 94.
- [111] S. Margel, W. Smith, F. C. Anson, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 241.
- [112] B. R. Serr, K. A. Andersen, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4499.
- [113] S. Ferrere, M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* 34 (1995) 5818.

- [114] C. M. Elliott, D. L. Derr, S. Ferrere, M. D. Newton, Y. P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 5221.
- [115] D. K. Lavalley, M. D. Baughman, M. P. Philipps, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 718.
- [116] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3673.
- [117] G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, A. F. Williams, *Helv. Chim. Acta* **76** (1993) 1759.
- [118] P. Kebarle, L. Tang, *Inorg. Chem.* **65** (1993) 972.
- [119] L. J. Charbonnière, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1419.
- [120] M. E. Starjack, *Mathematical Methods in Chemistry and Physics Kinetics*, New-York 1989.
- [121] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Weinheim, New-York, Basel and Cambridge 1991.
- [122] M. Yamamoto, Y. Yamamoto, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **11** (1975) 691.
- [123] R. D. Shannon, *Act. Cryst* **32** (1976) 751.
- [124] C. K. Johnson, O. II, , *Vol. TN*, Oak Ridge National Laboratory : Oak Ridge 1976.
- [125] A. G. Orpen, N. G. Connelly, M. W. Whiteley, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1751.
- [126] S. Amin, J. R. Morrow, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33** (1994) 773.
- [127] P. Thakur, V. Chakravorty, K. C. Dash, *Polyhedron* **16** (1997) 1417.
- [128] L. Charbonnière, A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, E. Rivara Minten, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 488.
- [129] I. Bertini, P. Turano, A. J. Vila, *Chem. Rev.* **93** (1993) 2833.
- [130] H. Friebolin, *Basic One- and Two Dimensionnel NMR Spectroscopy*, VCH Publishers, New York 1991.
- [131] J.-P. Costes, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta* **268** (1998) 125.
- [132] S. Rigault, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9304.
- [133] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1982.
- [134] T. A. Hopkins, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 1401.
- [135] R. E. Washlyshen, *NMR Spectroscopy*, Dekker, New York/Basel 1987.
- [136] I. Bertini, F. Capozzi, C. Luchinat, G. Nicastro, Z. Xia, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6351.

- [137] H. D. Powell, O. M. Ni Dhubhghaill, D. Pubanz, Y. Lebedev, W. Schaefer, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 9333.
- [138] A. Arduini, V. Böhmer, L. Delmau, J. F. Desreux, J. F. Dozol, M. A. G. Carrera, B. Lambert, C. Musigmann, A. Pochini, A. Shivanyuk, F. Ugozzoli, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 2135.
- [139] I. Bertini, O. Galas, C. Luchinat, G. Parigi, *J. Mag. Res.* **113** (1995) 151.
- [140] R. Ruloff, R. N. Muller, D. Pubanz, A. E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta* **275-276** (1998) 15.
- [141] J. Reuben, G. A. Elgavish, *J. Magn. Res.* **39** (1980) 421.
- [142] B. S. Brunshawig, C. Creutz, D. H. Macartney, T. K. Sham, N. Sutin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **74** (1982) 113.
- [143] K. Yanagi, Y. Ohashi, Y. Sasada, Y. Kaizin, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 118.
- [144] M. Elhabiri, R. Scopelliti, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 2347.
- [145] C. Platas, M. Elhabiri, M. Hollenstein, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2031.
- [146] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8197.
- [147] C. Piguet, Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 7440.
- [148] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Application*, Wiley, J., New-York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore 1980.
- [149] G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, *Am. Soc. Mass. Spectrom.* **5** (1994) 748.
- [150] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, , Universities of York, England and Louvain La Neuve, Belgium 1987.
- [151] S. R. Hall, J. M. Stewart, , Eds XTAL 3.2 User's Manual, Universities of Western Australia and Maryland 1992.

IX. Résumé

La complexation du ligand segmentiel $\mathbf{L}^4$ avec Ln(III) et Co(II) produit quantitativement (HHH)-[LnCo($\mathbf{L}^4$)₃]⁵⁺ (Ln = La-Lu et Y). L'oxydation du Co(II) en Co(III) donne des complexes supramoléculaires rigides (HHH)-[LnCo($\mathbf{L}^4$)₃]⁶⁺ idéaux pour étendre les méthodes RMN aux complexes dimétalliques en solution. Seule la combinaison des méthodes indépendantes et dépendantes du champ cristallin permet (i) la séparation des contributions de contact et de *pseudo*-contact, (ii) la prédiction des spectres RMN de (HHH)-[LnCo($\mathbf{L}^4$)₃]⁶⁺ et (iii) l'analyse de la délocalisation de spin et de l'isostructuralité pour la série des Ln(III) en solution. L'extraction de la structure moléculaire en solution démontre que la structure cristalline du cation (HHH)-[LnCo($\mathbf{L}^4$)₃]⁶⁺ est maintenue dans l'acétonitrile, confirmant la rigidité considérable de ces assemblages supramoléculaires. Une extension de cette approche RMN pour la caractérisation de complexes fortement paramagnétiques présente des conclusions identiques. Finalement, l'application de cette approche au système f-f démontre la potentialité de ces techniques pour des systèmes compliqués.

X. Publications et communications

Publications :

- [1] **S. Rigault**, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998), 169-172.
- [2] C. Piguet, C. Edder, H. Nozary, F. Renaud, **S. Rigault**, J. C. G. Bünzli, *J. Alloys and Compounds*, **303-304** (2000), 94-103.
- [3] **S. Rigault**, C. Piguet, J. C. G. Bünzli, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* (2000) 2045-2053.
- [4] **S. Rigault**, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 9304-9305.
- [5] C. Piguet, C. Edder, **S. Rigault**, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3999-4006.
- [6] **S. Rigault**, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 4587-4600.
- [7] N. Ouali, B. Bocquet, **S. Rigault**, C. Piguet, *submitted* (2001).

Communications écrites :

- [1] Design of self-Assembled Non-Covalent Lanthanide Podates with Predetermined Structural, Physical and Magnetic Properties.
C. Piguet, G. Bernardinelli, **S. Rigault**, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, Autumn Assembly NSSC, Basel (1996). Abstract : *Chimia*, **50**, 335 (1996).
- [2] Toward Stable and Selective Non-Covalent Lanthanide Podates.
C. Edder, C. Piguet, **S. Rigault**, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, Autumn Assembly NSSC, Lausanne (1997). Abstract: *Chimia*, **51**, 612 (1997).
- [3] Paramagnetic Lanthanide Metal Ions as Intramolecular Structural Probes in Supramolecular Complexes in Solution.

- S. Rigault**, C. Piguet, G. Bernardinelli, Autumn Assembly NSSC, Zürich (1998).
Abstract: *Chimia*, 52, 454 (1998).
- [4] Paramagnetic Lanthanide Metal Ions as Intramolecular Structural Probes in Supramolecular Complexes in Solution.
S. Rigault, G. Bernardinelli, C. Piguet, July 10-15, 22nd Rare Earth Research Conference Argonne National Laboratory APS, Illinois, USA (1999).
- [5] Application of Crystal-Field Independent Paramagnetic NMR Techniques in Supramolecular Lanthanide Triple Helices.
S. Rigault, C. Piguet, J. C. G. Bünzli, July 9-14, ICC34, Edinburgh, UK (2000).
- [6] Predictions and Assignments of NMR Spectra for Strongly Paramagnetic Supramolecular Lanthanide Complexes.
S. Rigault, C. Piguet, September 15-19, Icf4, Madrid, Spain (2000).
- [7] The Effect of the Gadolinium Break on Paramagnetic NMR Spectra of Lanthanide Complexes.
S. Rigault, C. Piguet, Autumn Assembly NSSC, Lausanne (2000). Abstract: *Chimia*, 54, 423 (2000).

Communications orales :

- [1] Unités tridentées dissymétriques contrôlées par des tripodes non-covalents.
Université Joseph Fourier, 01/07/97, Grenoble, France.
- [2] Structure of Lanthanide Complexes in Solution : An Interplay between Magnetism and NMR.
1^{ère} rencontre sur la chimie métallosupramoléculaire des lanthanides, 07/07/98, Lausanne, Suisse.
- [3] Structures en solution d'interrupteurs électrochimiques.
2^{ème} rencontre sur la chimie métallosupramoléculaire des lanthanides, 19/10/99, Genève, Suisse.

XI. Appendice

