

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre : 03/D34/2019
Série : 01/CH/2019

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

M^{elle} Ahlem-Linda BOULKEDID

Intitulée

« Synthèse, caractérisation et propriétés physiques de complexes d'entités 3d-4f incorporant des ligands type base de Schiff ».

Soutenue le : 07 janvier 2019.

Devant le jury composé de :

Mr Hocine MERAZIG

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Président

Mme Chahrazed RIHANE - BEGHIDJA

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Mr Jérôme LONG

Maitre de conférences. Université de Montpellier II. France

Examineur

Mr Adel BEGHIDJA

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur

Mr Abderrahim BENABBAS

Professeur. Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira

Examineur

Dédicace

À toute ma famille

et

Mes amis.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé à la Faculté des Sciences exactes de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, au sein de l'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement Moléculaire et Structurale (URCHEMS), en collaboration avec l'équipe d'Ingénierie Moléculaire et Nano Objets (IMNO) de l'Institut Charles Gerhardt de l'université Montpellier 2 (ICGM).

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse **Mme. CHAHRAZED RIHANE - BEGHIDJA**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour l'aide qu'elle m'a apporté durant ces années, pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir le domaine fascinant de la chimie de coordination. Je vous remercie pour tout ce que j'ai appris à vos côtés.

Ma plus profonde gratitude revient à **Mr. HOCINE MERAZIG**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse de doctorat.

J'exprime mes profonds remerciements à **Mr. ABDERRAHIM. BENABBAS**, professeur à université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, d'avoir accepté de faire partie du jury, qui, fort de ses connaissances et de son expérience dans le domaine des matériaux, a eu à juger ce travail.

Je remercie vivement **Mr. JERÔME. LONG**, Maître de conférences à l'université Montpellier II-France, pour sa constante disponibilité et sa collaboration technique efficace qui a beaucoup apporté à ma thèse ainsi qu'à mes connaissances scientifiques dans le vaste domaine du magnétisme moléculaire.

Outre sa présence dans ce jury, **Mr. ADEL BGHIDJA**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, m'a fait profiter de son savoir, de ses compétences et de ses conseils fort précieux tout au long de cette thèse. Je le remercie pour son appui et son aide, surtout en ce qui concerne toutes les longues manipulations réalisées au laboratoire de diffraction des rayons X.

Par la même occasion, je dis franchement merci à **Mr. YANICK GUARI**, docteur à l'université de Montpellier II, qui m'a accepté avec beaucoup de bienveillance dans son équipe de recherche, et a montré une parfaite disponibilité et m'a toujours facilité les procédures administratives.

Je remercie **Mme. JOULIA. LARIONOVA**, Professeur à l'université de Montpellier II, pour sa contribution effective à la réalisation des publications scientifiques, ainsi que le soutien moral, et l'agréable atmosphère qu'elle crée lors de ses visites au laboratoire de synthèse.

Un grand merci est destiné au BOSS de la résolution structurale et de la confection des figures des structures cristallines, **Mr. MEHDI BOUTEBDJA**, docteur à université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, pour ses formations continues et le grand savoir qui m'a transmis dans le domaine de la résolution structurale, ainsi que sa présence constante qui a beaucoup amélioré le fond et la forme de ce manuscrit.

Un autre grand merci est désigné à **Melle. NESRINE BENAROUS** qui a toujours été ma grande sœur au laboratoire. Merci pour ton aide, pour tes conseils, pour ton écoute. Je remercie également **ASMA LEHLEH, SOUMEYA MAZA, SAKINA OUIS, AHLEM LEILA ZERGUINI, FATIHA GUENIFA** pour leur soutien, leur conseils précieux dans le domaine de la chimie et de la vie quotidienne. Merci à vous tous pour tous les beaux moments gravés dans ma mémoire.

Un remerciement distingué à mon amie et ma collègue d'étude **Dr. OUAFA KHELFAOUI**, pour le soutien moral à chaque rencontre et à chaque discussion.

Je saisi l'occasion qui m'est offerte, pour remercier tous les membres de l'URCHEMS notamment **ROCHDI GHELLAB, ISSAM BOUDRAA** et **MOHAMMED ABDELLATIF BENSEGNI, AYADI HASSANE, HAMZA HADJADJ, DORAIR BENZEBEIRI, SOFIANE BOUHROUME, YASMINA BOUAOUD, HASSIBA BOUGUERIA** pour leur aide et leur sympathie qui ont contribué à faciliter mon travail en m'entourant d'une atmosphère chaleureuse et fraternelle.

Mes sincères remerciements sont destinés à tous les enseignants et les membres de l'unité de recherche (URCHEMS), qui ont contribué de près ou de loin à ma formation universitaire et doctorale.

Je remercie chaleureusement mes parents, ma sœur et mes frères qui m'ont soutenu tout au long de mes études, parfois au prix de quelques sacrifices. Je les remercie de m'avoir supporté tout au long de la période de rédaction et de m'avoir encouragé dans les moments difficiles. J'apprécie le grand effort fourni par ma chère sœur, et sa grande contribution la réalisation de ce manuscrit.

Au terme d'un tel labeur, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont toujours soutenu, cru en moi et m'ont encouragé à progresser mes capacités.

Liste des abréviations :

- **bS** : base de Shiff.
- **3d** : métal de transition de la première rangée.
- **Ln, 4f**: Les éléments de lanthanides.
- **Ln^{III}**: ion lanthanide trivalent.
- **IR** : Infrarouge.
- **DRX** : Diffraction des Rayons X.
- **SQUID** : Superconducting Quantum Interference Device.
- **CC** : Champ alternative.
- **DC** : Champ direct.
- **ZFS** : Zero Field Splitting (absence de champ magnétique appliqué).
- **SMM** : Single-Molecule Magnet (aimant monomoléculaire).
- **SIM** : Single-Ion Magnet (aimant mononucléaire).
- χ : La susceptibilité magnétique.
- τ : Le temps de relaxation.
- U_{eff} : La barrière énergétique effective.
- **QTM** : Quantum Tunneling Magnetization (Effet tunnel).
- **CSD**: Cambridge structural database.
- **Cg**: Centre de gravité (centroïde)
- **Å**: Angstrome.
- **Oe**: Orsted.
- **K** : kelvin.

SOMMAIRE

Introduction Générale	- 1-
Références bibliographiques :	- 7-

Chapitre I : COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES AIMANTS MONOMOLECULAIRE (SMMs)

I. Introduction	- 10 -
I.1. Types de matériaux magnétiques :	- 12 -
I.1.1. Les matériaux diamagnétiques ($\chi \leq 0$) :	- 12 -
I.1.2. Les matériaux paramagnétiques ($\chi \geq 0$):	- 12 -
I.1.3. Les matériaux ferromagnétiques ($\chi \gg 0$) :	- 13 -
II. Principes de base du comportement des SMMs :	- 17 -
II.1. L'anisotropie magnétique dans les SMMs :	- 19 -
II.1.1. Considérations fondamentales :	- 19 -
II.1.2. Approche théorique de l'anisotropie magnétique :	- 20 -
III. Relaxation de l'aimantation dans les SMMs :	- 22 -
III.1. Dynamique de relaxation dans les SMMs :	- 23 -
III.1.1. Définition de la susceptibilité magnétique alternative :	- 23 -
III.2. Évaluation de l'attitude de la relaxation magnétique dans les SMMs: -	31-
III.2.1. Le processus Orbach :	- 32 -
III.2.2. Le processus Raman :	- 33 -
III.2.3. Le processus direct :	- 34 -
IV. Effet tunnel de l'aimantation dans les SMMs :	- 35 -
IV.1.1. Stratégies suivies pour éviter QTM dans les SMMs :	- 38 -
a. Appliquer un champ continu :	- 38 -
b. Interaction magnétique :	- 39 -
c. Enrichissement isotopique centré sur le métal :	- 39 -
d. Dilution du site magnétique :	- 39 -
V. Conclusion :	- 40 -
VI. Références bibliographiques :	- 42 -

Chapitre II : APPROCHE CONCEPTUELLE DES AIMANTS MONOMOLECULAIRES (SMMs)

I. Introduction :	- 46 -
II. Complexes mono moléculaires des éléments du bloc d :	- 48 -
II.1. Complexes d polynucléaires :	- 48 -
II.2. Complexes d mononucléaires (aimants à ion unique (SIMs)) :	- 52 -
III. L'introduction d'éléments f dans le magnétisme monomoléculaire :	- 54 -
III.1. Molécules aimants mononucléaires 4f (Ln-SIM) :	- 54 -

III.2. Complexes 4f polynucléaires :.....	60 -
IV. La combinaison des ions 3d-4f pour obtenir des SMMs:.....	62 -
IV.1. SMMs contenant des ions métalliques diamagnétiques :	64 -
IV.2. Stratégies synthétiques des hétéro-structures 3d-4f :.....	67 -
V.Références bibliographiques :.....	69 -

Chapitre III : COMPLEXES DINUCLEAIRE MIXTES (Zn-Dy) SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE.

I. Introduction :.....	76 -
II. Le ligand N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2diamine : synthèse, caractérisation et étude structurale:	77 -
II.1. Procédures générales de la synthèse du ligand N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine :	77 -
II.2. Analyse du ligand H ₂ L par spectroscopie Infra rouge :	78 -
II.3. Analyse du ligand H ₂ L par diffraction des rayons X sur monocristal :-	80-
II.3.1. Collecte des données :	80 -
II.3.2. Descriptions structurales du ligand H ₂ L :	81 -
III. Complexes di-nucléaires mixtes à base de ligand H ₂ L :.....	86 -
III.1. Procédures générales de synthèse des complexes 1 - 3 de formule [Zn(L)Cl Ln(η ² -o-vanilline) (η ² NO ₃) (H ₂ O)]. H ₂ O:.....	86 -
III.2. Analyse des complexes 1 - 3 par spectroscopie Infra-rouge :.....	86 -
III.3. Analyse des composés 1, 2 et 3 par diffraction des rayons X sur monocristal :.....	87 -
III.3.1. Collecte des données :	87 -
III.3.2. Descriptions structurales des composés 1 - 3 :.....	89 -
III.4. Analyse des complexes 2 et 3 par diffraction des rayons X sur poudre:-	99-
III.5. Discussion et étude des propriétés magnétiques du complexe (2) [Zn(L)Cl Er (η ² -o-vanilline) (η ² NO ₃) (H ₂ O)]. H ₂ O:.....	100 -
III.5.1. Propriétés magnétiques du complexe 2 :.....	103 -
IV. Conclusion :	107 -
V. Références bibliographiques :.....	108 -

Chapitre IV : COMPLEXES MIXTES À DIFFERENTES NUCLEARITE DE ZINC(Zn_x-Dy) : SYNTHESE, ETUDE STRUCTURALE ET PROPRIETES MAGNETIQUES

I. Introduction :.....	111 -
II. Procédures générales de synthèse des complexes 4 - 7 :.....	112 -
II.1. Procédures de synthèse des complexes 4, 5 et 6 :.....	112 -
II.2. Procédures de synthèse du complexe 7 :.....	112 -
III. Analyse des complexes 4 - 7 par spectroscopie Infra rouge :.....	113 -

IV. Analyse des complexes 4, 5, 6 et 7 par diffraction des rayons X sur monocristal :	- 114 -
IV.1. Collecte des données :.....	- 114 -
IV.2. Descriptions structurales des composés 4 - 7 :	- 117 -
VI. Propriétés magnétiques des complexes 5, 6 et 7 :	- 138 -
VII. Les propriétés photoluminescentes de 7 :	- 150 -
VIII. Conclusion :	- 152 -
Conclusion générale :	- 156 -
Perspectives	- 160 -

Introduction générale

Les aimants à une seule molécule (SMM) sont des molécules qui présentent, en dessous de leur température de blocage, une lente relaxation de l'aimantation d'origine purement moléculaire, elles peuvent être aimantées par un champ magnétique extérieur et conserveront cette aimantation même après la coupure du champ magnétique. On appelle cela la mémoire magnétique. Lorsqu'un complexe présente un tel comportement, ne contenant qu'un seul ion métallique, il est souvent appelé aimant à un seul ion (SIM) ou aimant mono-moléculaire mononucléé (MSMM)¹⁻³.

De nos jours, ces systèmes sont à la pointe des recherches sur les matériaux nano-magnétiques, ils ont été proposés pour être utilisés dans diverses applications, y compris la spintronique moléculaire⁴, le stockage d'informations à haute densité⁵ et les qubits pour le traitement de l'information quantique.⁶⁻¹¹

L'architecture moléculaire est la clé pour comprendre les propriétés magnétiques des SMMs. Par conséquent, les études de diffraction des rayons X ont joué un rôle crucial dans la caractérisation des SMMs et nécessitent une optimisation de leurs conditions de synthèse / cristallisation. Ainsi, obtenir des informations sur leurs propriétés magnétiques, grâce aux études de magnétométrie ou de résonance paramagnétique électronique (RPE) de dispositifs d'interférence quantique supraconducteurs (SQUID), nécessite une interprétation théorique et des calculs souvent avancés. Les méthodes supplémentaires de caractérisation incluent la résonance magnétique nucléaire (RMN), le dichroïsme magnétique circulaire ou, dans certains cas, la spectroscopie Mössbauer.¹²

L'un des facteurs déterminants pour savoir si des aimants mono-moléculaires (SMMs) peuvent être utilisés en tant que composant le plus petit du stockage de données, est la taille de la barrière contre l'inversion de l'aimantation, U_{eff} . Cette quantité physique dépend de l'aimantation de l'anisotropie magnétique du complexe et de la valeur de son état fondamental de spin.

Les aimants à une molécule (SMMs) ont été découverts il y a plus de vingt ans dans un complexe polynucléaire à base de manganèse, appelé $(\text{Mn}_{12}\text{-OAc})$ ¹³⁻¹⁵. Dans cette molécule, les interactions ferrimagnétiques entre les spins des ions Mn^{III} et Mn^{IV} stabilisent un état fondamental de spin $S=10$ qui peut être piégé dans l'orientation du haut spin ($M_s = +S$) ou du bas spin ($M_s = -S$).

Suite à cette découverte, un grand nombre de complexes de métaux de transition mono et polynucléaires avec diverses topologies, qui se comportaient comme SMM, a été signalé. L'accent ensuite a été mis sur l'optimisation de l'anisotropie d'un seul ion 3d(SIM), générée par un champ de ligand approprié afin de créer des barrières plus élevées. Ici, le chimiste de synthèse a un rôle important à jouer, à la fois dans la conception des ligands pour imposer l'éclatement favorable des orbitales 3d et dans le choix judicieux de l'ion 3d.

Depuis la publication du premier SIM de type 3d, à base de Fe (II),¹⁶ de nombreuses autres contributions ont été apportées à ce domaine, en utilisant différents ions 3d de la première rangée et en explorant divers environnements de coordination pour les ions paramagnétiques.¹

En raison du couplage intrinsèque fort spin-orbite attribué aux ions lanthanides et de la grande anisotropie magnétique stabilisée par leurs nombreuses configurations, ces derniers représentent des candidats idéaux pour la construction de SMMs avec une barrière de relaxation (U_{eff}) et une température de blocage (T_B) élevées par rapport aux SMMs à base de métaux de transition. Même dans le système à centre 4f unique (SIM), les relaxations lentes significatives de l'aimantation avec des barrières à haute énergie pour l'inversion de l'aimantation ont été observées, en particulier avec l'ion Dy (III)¹⁷⁻²³.

Les propriétés magnétiques des SMMs de lanthanides sont dues aux électrons 4f qui sont moins exposés aux effets de champ du ligand que les électrons d, et un couplage spin-orbite est important pour les orbitales f que pour les orbitales d. Ensuite, le champ de ligand est considéré comme une perturbation du couplage spin-orbite pour les éléments du bloc f. Pour les éléments du bloc d, le couplage spin-orbite est partiellement, voire totalement, désactivé par le champ de ligand qui minimise ou supprime l'anisotropie magnétique. Pour les lanthanides, le couplage spin-orbite élimine la dégénérescence des termes ^{2S+1}L pour produire $^{2S+1}L_J$. En conséquence, l'anisotropie magnétique est maximisée en termes d'amplitude pour les éléments f par rapport aux éléments d. L'éclatement de l'état fondamental $^{2S+1}L_J$ peut être de l'ordre de plusieurs centaines cm^{-1} , alors qu'elle ne représente que quelques dizaines pour les ions de métaux de transition de première rangée.²⁴ En effet, la découverte du premier exemple de SMM à base de lanthanides (Ln-SMM), se considère comme un progrès révolutionnaire, qui a fortement incité les chercheurs à investir leurs efforts dans la conception de SMMs en introduisant des ions lanthanides qui ont toujours été considérés comme excellents dans ce domaine.

Cependant, une tendance croissante à la miniaturisation de la technologie, combinée à la volatilité des marchés des lanthanides et aux géopolitiques de la chaîne d'approvisionnement en terres rares, ont nécessité l'exploration de nouvelles approches pour la conception de solutions de remplacement plus petites et moins chères. Une méthode possible pour atteindre cet objectif serait d'adopter une approche moléculaire « ascendante » pour la conception de matériaux magnétiques.

De nombreuses tentatives de combinaison des ions **3d** et **4f** ont abouti à la formation de leurs propres composés de coordination **3d** ou **4f** avec peu de systèmes mixtes observés. De plus, vue la similarité des différentes propriétés des ions lanthanides, les chimistes de synthèse ne se sont pas immédiatement rendus compte que chacun de ces éléments nécessite une étude particulière de son comportement chimique et de ses modes de coordination. Ceci est la conséquence de la nature très différente de l'influence que le champ de ligand joue sur les métaux **3d** et **4f**. Pour un chimiste en coordination classique, les ions métalliques **3d** fournissent les archétypes qui peuvent être décrits à l'aide d'une description de la structure électronique du champ de ligand. Pour les ions métalliques **4f**, une telle description n'est plus vraiment utile et la compréhension de la distribution des électrons entre les orbitales *f* conjointement avec un couplage spin-orbite important, rend difficile la réponse claire fournie par la théorie des champs de ligands avec les ions métalliques **3d**. De plus, les ions de métaux de transition plus lourds ont des structures électroniques très différentes de ceux dont nous discutons ici, qui, pour essayer de comprendre leur interaction magnétique, nécessiteront encore un développement supplémentaire au-delà des simples schémas de couplage de type Russell Saunders.²⁵

Traditionnellement, la demande pour ces applications a été satisfaite par des intermétalliques de terres rares tels que SmCo₅ et Nd₂Fe₁₄B, qui comptent parmi les plus puissants aimants connus à ce jour.^{26,27} Néanmoins, les recherches menées ces dernières années ont fourni un bon nombre de composés contenant à la fois des ions **3d** et **4f** montrant une lente relaxation de l'aimantation.^{28,29} Dans le cas de molécules isolées, il fut possible de saisir le rôle joué par les deux sortes d'ions dans la production de molécules présentant un intérêt magnétique.

La relation entre le tunneling quantique de l'aimantation (QTM) et la symétrie autour du centre magnétique est l'une des principales motivations de la conception rationnelle des SIM / SMM, ce qui permet de cibler des systèmes très axiaux.

Cependant, le tunneling peut également résulter du mélange d'états fondamentaux, qu'il s'agisse d'une symétrie inhérente, d'interactions dipolaires ou hyperfines.^{30,31} La présence de QT accélère la relaxation magnétique et réduit la barrière d'énergie pour l'inversion de spin, ce qui empêche l'application matérielle pratique des SMMs en tant que composants de mémoire, QTM devra être supprimé ; sinon, il est impossible de stocker des données sans les perdre rapidement. En tant que tel, QTM reste un point d'investigation clé dans la recherche sur les SMMs.³²

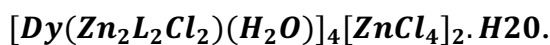
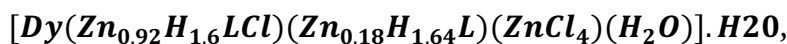
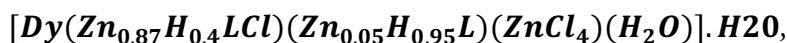
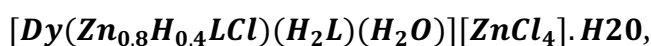
Du point de vue synthétique, comprendre les mécanismes de relaxation et les facteurs qui l'influence permet de concevoir des systèmes où l'aimantation est extrêmement importante et peut être bloquée pendant de plus longues périodes et récapitule les voies de relaxation possibles. Mais l'existence du (QTM) à basse température (<10 K) reste un problème dans la plus part des SMMs car ce processus de relaxation peut contourner (tunnel) la barrière thermique³³, en conséquence, les molécules peuvent perdre leurs capacités de relaxation magnétique lente.^{30,34,35} Le QT peut être mis en évidence sous forme d'étapes caractéristiques de la dépendance au champ des mesures de l'aimantation. Les étapes résultant des transitions entre les sous-niveaux mixtes peuvent être observées avec une magnitude subtile de l'intensité du champ.³⁶ Du point de vue dynamique, le tracé $\ln(\tau)$ par rapport à $1/T$ présente une série de points de données consécutifs pour lesquels le temps de relaxation est indépendant de la température et correspond au QTM. De plus, une queue à basse température est également considérée comme un indice de cet effet.³⁷

Cette thèse de doctorat est une présentation des divers résultats obtenus durant ces quelques années de recherche, par laquelle sept nouveaux complexes de coordination mixtes élaborés à partir du fameux ligand **N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine** connu par son caractère ambidentate, chélatant et pontant vont être ajouter à la bibliothèque des SMMs. Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres, retraçant les différentes étapes et l'évolution de notre travail.

Dans le premier chapitre, on a introduit des notions de base sur le magnétisme moléculaire ainsi que les étapes modernes suivies pour l'élucidation de la dynamique et les différents processus de la relaxation de l'aimantation. Alors qu'on a préféré que le deuxième chapitre ait un aspect légèrement historique, où on a décrit l'évolution des SMM dans le temps en soulignant les percées récentes diversifiant et modifiant la perspective de cet axe de

recherche et cela avec un accent particulier mis sur les efforts synthétiques déployés dans ce domaine fascinant et stimulant.

Le reste du manuscrit est consacré à la présentation des résultats ; dans le troisième chapitre on a présenté les procédures de synthèse, les résultats des analyses par diffraction de rayons X et spectroscopie IR ainsi que l'étude structurale détaillée du ligand **N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine** et une série de trois complexes binucléés isostructuraux avec un cœur [Zn-Ln], de formule générale [Zn(L)Cl Ln(η^2 -*o-vanilline*) (η^2 -NO₃) (H₂O)]. H₂O où (Ln : Dy, Er, Tb). Des mesures magnétiques ont été réalisées sur le deuxième composé. Alors qu'on a réservé le dernier chapitre à la présentation d'une nouvelle stratégie de synthèse de SMMs qui nous a abouti à une série de quatre complexes mixtes à un seul ion Dysprosium entouré par différents taux de Zinc de formule générale :



Dans ce chapitre on a présenté la stratégie de synthèse adoptée pour obtenir ces complexes, les résultats de l'analyse par diffraction de rayon X et spectroscopie IR de ces derniers ainsi qu'une étude structurale détaillée sur leurs structures cristallines. Les mesures magnétiques ont aussi leurs places ici, une étude détaillée du comportement magnétique et de la dynamique de relaxation lente de l'aimantation de trois parmi ces complexes est présentée. Les propriétés de luminescence du dernier complexe ont été rapportées.

On a terminé par une conclusion récapitulative de tous les résultats obtenus et les conclusions tirées ainsi que les hypothèses à poser qui feront l'objet de nos perspectives. Les résultats correspondants seront étudiés dans les chapitres postérieurs et les données des complexes obtenus sont résumés dans la partie annexes.

I. Références bibliographiques :

- 1 G. A. Craig and M. Murrie, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 2135–2147.
- 2 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **289–290**, 379–392.
- 3 M. Feng and M.-L. Tong, *Chemistry – A European Journal*, 2018, **24**, 7574–7594.
- 4 L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 2008, **7**, 179.
- 5 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- 6 P. Santini, S. Carretta, F. Troiani and G. Amoretti, *Physical Review Letters*, 2011, **107**, 230502.
- 7 A. Furrer and O. Waldmann, *Reviews of Modern Physics*, 2013, **85**, 367–420.
- 8 G. A. Timco, E. J. L. McInnes and R. E. P. Winpenny, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 1796–1806.
- 9 G. A. Timco, T. B. Faust, F. Tuna and R. E. P. Winpenny, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3067–3075.
- 10 L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 2008, **7**, 179.
- 11 R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer and F. Balestro, *Nature*, 2012, **488**, 357.
- 12 M. Holynska, *Single-Molecule Magnets: Molecular Architectures and Building Blocks for Spintronics*, Wiley, 2018.
- 13 A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel and M. Guillot, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**, 5873–5874.
- 14 T. Lis, *Acta Crystallographica Section B*, 1980, **36**, 2042–2046.
- 15 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- 16 W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long, C. J. Chang, U. States, C. Sciences, V. Di and L. Berkeley, 2010, 18115–18126.
- 17 Y.-Z. Tong, C. Gao, Q.-L. Wang, B.-W. Wang, S. Gao, P. Cheng and D.-Z. Liao, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 9020–9026.
- 18 N. C. Anastasiadis, C. D. Polyzou, G. E. Kostakis, V. Bekiari, Y. Lan, S. P. Perlepes, K. F. Konidaris and A. K. Powell, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 19791–19795.
- 19 B. Hussain, D. Savard, T. J. Burchell, W. Wernsdorfer and M. Murugesu, *Chemical Communications*, 2009, 1100–1102.
- 20 I. J. Hewitt, Y. Lan, C. E. Anson, J. Luzon, R. Sessoli and A. K. Powell, *Chemical Communications*, 2009, 6765–6767.
- 21 I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli and A. K. Powell, *Angewandte Chemie*, 2010, **122**, 6496–6500.
- 22 M. T. Gamer, Y. Lan, P. W. Roesky, A. K. Powell and R. Clérac, *Inorganic Chemistry*, 2008,

- 47, 6581–6583.
- 23 I. Cimatti, X. Yi, R. Sessoli, M. Puget, B. Le Guennic, J. Jung, T. Guizouarn, A. Magnani, K. Bernot and M. Mannini, *Applied Surface Science*, 2018, **432**, 7–14.
- 24 F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic and L. Ouahab, *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, **346**, 150–175.
- 25 R. Sessoli and A. K. Powell, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**, 2328–2341.
- 26 K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Springer US, 2003.
- 27 J. M. Frost, K. L. M. Harriman and M. Murugesu, *Chemical Science*, 2016, **7**, 2470–2491.
- 28 T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, H. Akashi, N. Re, N. Matsumoto, A. Pochaba and J. Mroziński, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 5736–5745.
- 29 S.-J. Liu, Y.-F. Zeng, L. Xue, S.-D. Han, J.-M. Jia, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2014, **1**, 200–206.
- 30 S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 31 S. Gao, *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- 32 J. T. Coutinho, B. Monteiro and L. C. J. Pereira, in *Advanced Nanomaterials*, eds. P. Martín-Ramos and M. B. T.-L.-B. M. M. Ramos Silva, Elsevier, 2018, pp. 195–231.
- 33 H. L. C. Feltham and S. Brooker, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, **276**, 1–33.
- 34 G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli, *MRS Bulletin*, 2000, **25**, 66–71.
- 35 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo and J. Tang, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 9953–9963.
- 36 J. Long, F. Habib, P.-H. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 5319–5328.
- 37 F. Habib, P.-H. Lin, J. Long, I. Korobkov, W. Wernsdorfer and M. Murugesu, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 8830–8833.

Chapitre I :
**Comportements magnétiques
des aimants monomoléculaires
(SMMs).**

I. Introduction

Le magnétisme est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, avec des charges électriques en mouvement. À l'échelle microscopique, la matière est de nature discontinue. Elle est constituée d'atomes liés entre eux. Un atome est composé d'un noyau dont l'ordre de grandeur de son rayon est de 10^{-3} pm, et d'un nuage électronique avec un rayon de l'ordre de 100 pm (1 Å). Le noyau renferme des protons qui possèdent des charges positives et des neutrons qui ont une charge nulle. Ils sont maintenus ensemble par une interaction forte. Le nuage atomique correspond à un ensemble d'électrons. Un électron est 1800 fois moins lourd qu'un proton avec une charge négative égale à celle de ce dernier. La charge globale d'un atome est nulle car il comporte autant d'électrons que de protons (**Figure 1**). Donc la masse d'un atome provient essentiellement de son noyau et son espace est occupé par les électrons.

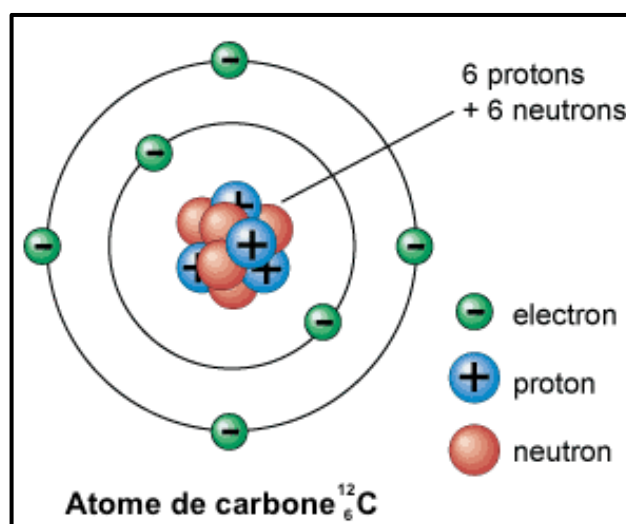


Figure 1. Représentation schématique de la constitution d'un atome de carbone.

En plus de son moment cinétique \vec{S} appelé spin qualifié d'un moment magnétique \vec{M}_S , un électron au sein d'un atome circule autour de son noyau à une distance r , cette circulation donne naissance à un moment magnétique \vec{M}_l . Pour avoir à la fin un moment magnétique égal à la somme vectorielle des moments magnétiques issus du mouvement de l'électron autour de son noyau et autour de lui-même $\vec{M} = \vec{M}_l + \vec{M}_S$. (**Figure 2**)

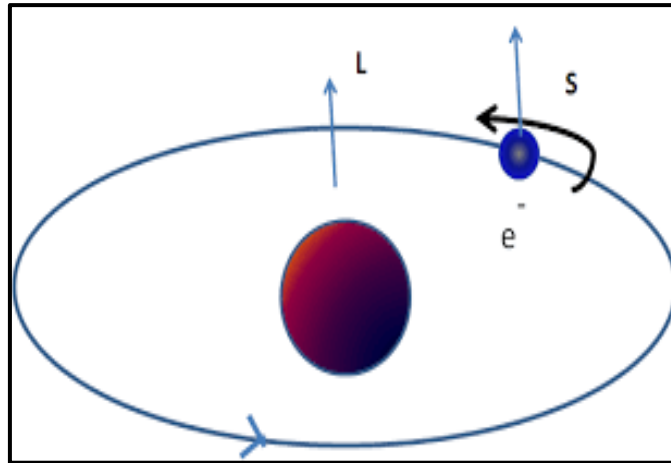


Figure 2. Représentation schématique de l'origine du moment magnétique d'un atome.

Les propriétés des matériaux et leur comportement sont liés à l'architecture atomique du matériau, c.à.d. à la répartition spatiale des atomes dans ce matériau. Dans un solide cristallin, chaque atome occupe une position bien déterminée. Les atomes sont arrangés dans un réseau bien défini.

Si l'on place un échantillon dans un champ magnétique homogène H (A/m), il acquiert une aimantation M dépendante du champ magnétique et de la température. L'aimantation est reliée au champ magnétique par la relation suivante qui définit la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (1)$$

Si le champ est assez faible, χ devient indépendant de H et peut être écrite sous la forme :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

Lorsqu'un matériau magnétique est plongé dans un champ magnétique extérieur H , l'induction magnétique B [T] s'écrit :

$$B = \mu_0(M + H) \quad (3)$$

Avec $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ (H/m) est la perméabilité magnétique du vide.

D'où :

$$B = \mu_0 H(1 + \chi) \quad (4)$$

Dans le domaine magnétique, la substance est caractérisée par sa perméabilité relative par rapport au vide, μ_r qui est déterminée par : $\mu_r = (1 + \chi)$

I.1. Types de matériaux magnétiques :

Selon la valeur de χ , les matériaux magnétiques sont divisés en trois grandes classes.^{1,2}

I.1.1. Les matériaux diamagnétiques ($\chi \leq 0$) :

À l'échelle atomique, le comportement de ce type de matériau est équivalent à des électrons en mouvement autour du noyau qui se comportent comme des spires de courant, qu'en les plongeant dans un champ magnétique ils vont, selon la loi de Lenz, générer un flux opposé à la variation de flux généré par l'application du champ H (Figure 3). Ces matériaux ont alors une susceptibilité magnétique négative, indépendante de la température et de l'intensité du champ magnétique excitateur.

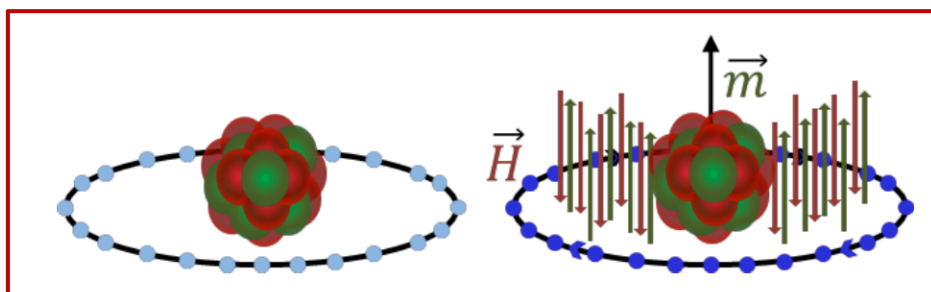


Figure 3. Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome dans un matériau diamagnétique.

I.1.2. Les matériaux paramagnétiques ($\chi \geq 0$) :

Les atomes de ce type de matériau possèdent un moment magnétique permanent \vec{m} qui, en le plaçant dans un champ magnétique H, tend à s'aligner dans la direction du champ appliqué (Figure 4). Toutefois, l'agitation thermique vient perturber cet alignement, d'autant plus que les atomes se comportent de façon isolée. Ces matériaux magnétiques présentent une susceptibilité magnétique faible mais positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques.

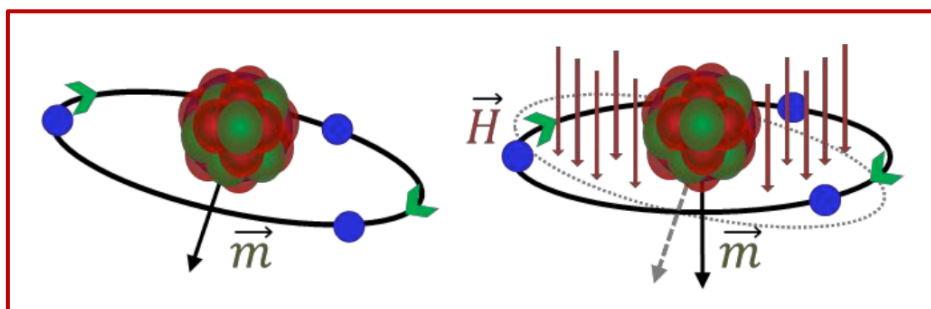


Figure 4. Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome paramagnétique.

La susceptibilité d'un composé paramagnétique varie en fonction de la température suivant la loi de **Curie** :

$$\chi^p = \frac{C}{T} \quad (5)$$

Où : **C**: est la constante de **Curie**, est définie par :

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k} \quad (6)$$

- **g**: est le facteur gyromagnétique ($g \approx 2$ pour un électron libre).
- μ_B : le magnéton de **Bohr**.
- **k**: la constante de **Boltzmann**.

Cependant, la loi de Curie peut être utilisée pour les matières dans lesquelles les centres paramagnétiques sont isolés les uns des autres par des atomes diamagnétiques, tels que des ions et des atomes libres. En outre, elle n'est pas valide dans les champs à hautes et à basses températures.

En 1932, dans le domaine de la mécanique quantique, **Van Vleck** a traduit la dépendance de la susceptibilité paramagnétique par rapport à la température [$\chi = f(T)$] par la formule de **Van Vleck** :

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{k_b T} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (7)$$

Où $E_n^{(0)}$ est l'énergie du niveau **n** en champ nul, et $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ sont appelés coefficients de **Zeemann** du premier et du deuxième ordre, respectivement.³

La méthode de **Van Vleck** ne s'applique que pour les champs faibles pour lesquels l'aimantation varie linéairement en fonction du champ.

I.1.3. Les matériaux ferromagnétiques ($\mathcal{X} \gg 0$) :

Les matériaux de type ferromagnétique présentent des distances interatomiques suffisamment petites pour que les centres métalliques interagissent, ils présentent, à l'échelle microscopique, une aimantation même en l'absence de champ magnétique extérieur, c'est une aimantation qualifiée alors de « **spontanée** ». Celle-ci est due au fait que les moments atomiques ont tendance à s'aligner spontanément et parallèlement les uns aux autres, donnant une

structuration ordonnée que l'on peut comparer à la mise en ordre géométrique caractéristique de l'état solide. (Figure 5)

Cet alignement peut être considéré comme la conséquence des forces de rappel entre les moments magnétiques exerçant une interaction mutuelle, et peut être perturbé par l'augmentation de la température qui conduit à sa destruction progressive.

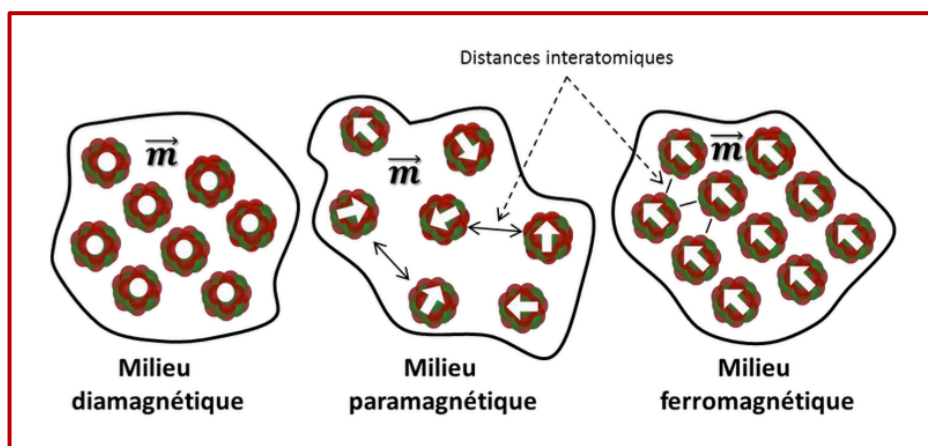


Figure 5. Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome dans un matériau ferromagnétique.

L'aimantation spontanée disparaît alors totalement à la température de Curie T_c . Ainsi, au-delà de T_c , on observe un comportement de type paramagnétique, appelé paramagnétisme de Curie-Weiss (T_c est spécifique à chaque matériau). La loi de Curie-Weiss est applicable comme suit :

$$M = C \frac{H}{T - \theta} \quad (8)$$

Où θ est la constante de Weiss, exprimée en Kelvin, intrinsèque au matériau.

La susceptibilité magnétique de ce type de matériau est fonction du champ magnétique extérieur appliqué, et la loi du comportement associée présente une forte non-linéarité.

On parle alors d'un aimant macroscopique traditionnel qui se compose de petits domaines d'aimantation homogènes ; des régions tridimensionnelles du matériau qui contiennent de nombreux atomes / molécules, à l'intérieur desquels l'aimantation est uniforme (les spins sont orientés dans la même direction). Ces domaines, appelés "les domaines de Weiss", possèdent des orientations aléatoires que leurs sommes annulent l'aimantation, et sont séparés par des parois de domaines appelées parois de Bloch, dont l'épaisseur est de quelques centaines à quelques milliers d'Angström ($10^{-10}m$), où l'aimantation bascule d'une direction dans un domaine vers une autre dans un domaine voisin. La rotation de cette aimantation s'effectue progressivement afin de minimiser son coût énergétique (Figure 6).

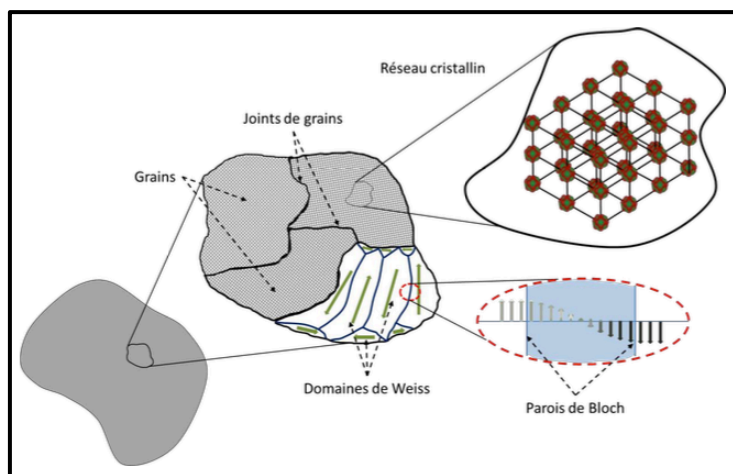


Figure 6. Représentation schématique d'un matériau ferromagnétique de l'échelle macroscopique vers l'échelle microscopique.

Dans un matériau à l'état désaimanté, les aimantations des domaines sont orientées dans les directions d'aimantation facile, et l'aimantation moyenne, calculée sur un nombre significatif de domaines, est nulle. L'application d'un champ magnétique extérieur H se traduit par la modification des termes déjà présentes qui modifie l'état primitif d'équilibre énergétique du matériau pour créer une nouvelle configuration dans laquelle tous les domaines dont l'orientation est proche de celle du champ se trouvent favorisés énergétiquement : l'énergie de **Zeeman** s'ajoute à l'énergie totale et permet l'augmentation de la taille des domaines. En outre, les moments des autres domaines participent à l'aimantation macroscopique du matériau et tentent de s'orienter dans la même direction que le champ appliqué. Si on augmente davantage ce dernier, les domaines se diffusent grâce aux déplacements de leurs parois, la substance tend alors vers un domaine unique qui a un coût énergétique associé et l'aimantation tend à la saturation (**Figure 7**).

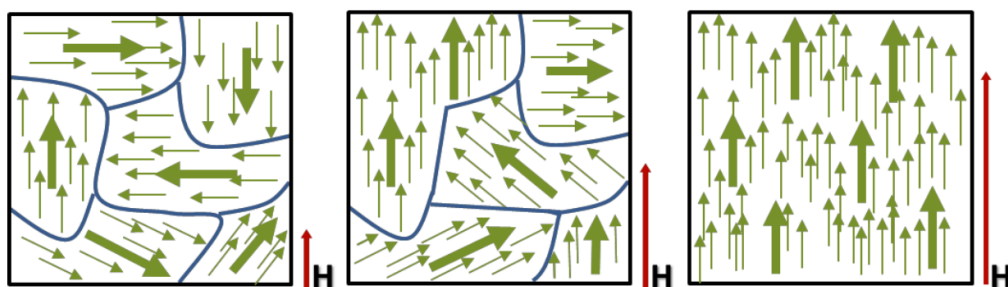


Figure 7. Évolution des domaines magnétiques et leur orientation à la suite de l'application d'un champ magnétique extérieur.

Dans le matériau, il existe de nombreuses imperfections qui bloquent les parois lors de leurs déplacements. Ces imperfections sont dues à des impuretés non magnétiques (carbures, nitrures, etc.) et ferromagnétiques (cémentite Fe_3C), ainsi qu'aux contraintes de dislocation et

de joints de grain. Ces points particuliers constituent des sites de coupure et donc, d'un point de vue énergétique, des puits de potentiel pour les parois qui, d'une autre part, ne sont pas rigides et peuvent se déformer sur les sites d'ancrage, elles reprennent leurs positions initiales progressivement avec la disparition du champ appliqué.

Quand on mesure les variations d'aimantation d'un matériau, on constate que le résultat acquis dépend non seulement des conditions expérimentales utilisées (le champ d'excitation, la température, la pression, etc..) mais aussi de tous les états d'aimantation antérieurs. Les matériaux magnétiques gardent en mémoire tous leurs états d'aimantation antérieurs par l'intermédiaire des domaines élémentaires. C'est **J-A. Ewing**, un expérimentateur remarquable, qui a montré ce comportement spécifique dans le cas du fer, et qui l'a appelé " **hystérésis**". (Figure 8)

L'hystérésis est donc observée avec les matériaux ferromagnétiques possédant une température de Curie élevée (typiquement supérieure à 300 K) dans leurs diagrammes d'aimantation en fonction du champ $[B(H)]$, qui traduit le déphasage de l'inversion de l'aimantation suite à l'inversion du champ magnétique.

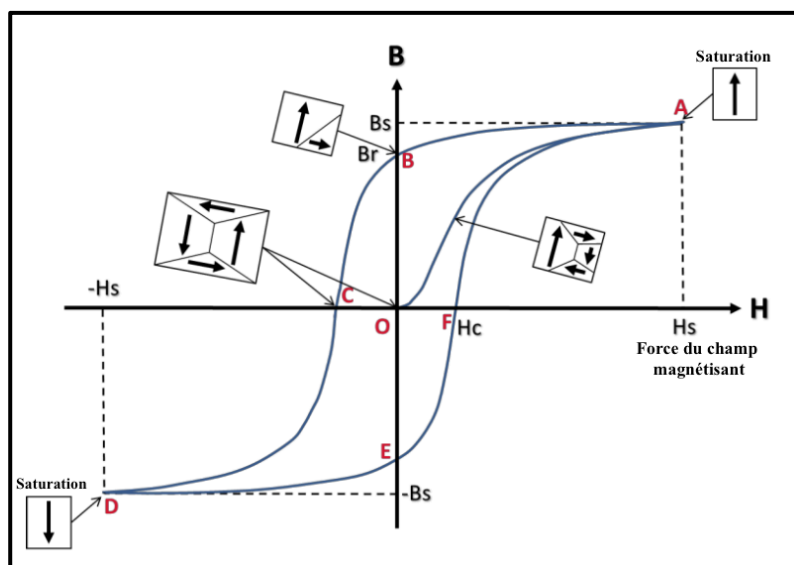


Figure 8. Courbe de la première aimantation (OA) et du cycle d'hystérésis (ABCDEFA).

À l'échelle macroscopique, les deux contributions précédentes (sauts et déformations de parois) donnent lieu à un comportement hystérétique du matériau ferromagnétique. Si l'état initial du matériau est désaimanté, la loi du comportement $[B(H)]$ va décrire la courbe de première aimantation tant que le champ d'excitation H sera croissant. Au-delà d'un champ H_s « **champ de saturation** », l'aimantation varie légèrement et tend vers une valeur B_s appelée « **induction de saturation** ». Dans cet état, il n'y a plus de domaines magnétiques ; tous les

moments magnétiques prennent la direction du champ extérieur. Une fois que le champ H commence à décroître, l'aimantation suit une courbe $[B(H)]$ qui s'écarte de la courbe de première aimantation.

Le parcours de B n'est pas le même selon que le champ est croissant ou décroissant. La totalité du parcours constitue le cycle d'hystérésis : En plus du couple de saturation (H_s ; B_s), il existe deux autres points remarquables du cycle d'hystérésis : le champ coercitif H_c ; champ pour lequel l'induction s'annule, et l'induction rémanente B_r ; induction pour laquelle le champ est nul.²

L'aimantation peut alors être conservée longtemps après la suppression du champ car les domaines persistent, on parle alors de la relaxation lente de l'aimantation. Cette hystérèse peut être plus ou moins ouverte en fonction du rapport de force entre l'interaction des moments magnétiques entre eux ou avec un champ magnétique externe : plus l'interaction des moments magnétiques entre eux est forte, plus ces derniers sont "désobéissants" à changer d'orientation sous l'effet du champ, et donc, plus l'ouverture de l'hystérèse sera plus importante. Le phénomène d'accrochage des parois contribue majoritairement au processus d'aimantation hystérétique.

II. Principes de base du comportement des SMMs :

Dans certain temps, le nom aimants (substances ferromagnétiques) était réservé aux composés de complexes de fer (Fe), Les électrons d des atomes de Fe provoquent des moments magnétiques localisés, ce qui est à l'origine du comportement magnétique. Ils sont classés comme des aimants inorganiques. En 1893, le concept de « **complexe métallique** » fut proposé par **Werner** (prix Nobel de 1913). Ces complexes métalliques possèdent une grande variété de fonctionnalités importantes du point de vue de l'activité biologique et des matériaux avancés, ce qui a fait de ces complexes métalliques des matériaux très utiles dans notre vie quotidienne. Les aimants moléculaires inorganiques sont basés sur les spins des ions métalliques occupant les orbitales délocalisées sur tout le complexe.³⁻⁵

D'autre part, les aimants moléculaires organiques utilisent des spins dans les orbitales p , ce qui les distingue des aimants moléculaires inorganiques. En plus, il est possible de contrôler les propriétés des complexes métalliques, tels que l'état électronique, le champ de ligand (CL), l'anisotropie magnétique, en modifiant les ions métalliques en un état électronique souhaité et / ou en modifiant rationnellement les ligands. Les aimants moléculaires composés de complexes métalliques peuvent présenter plusieurs caractéristiques magnétiques totalement

différentes des aimants inorganiques. Les aimants monomoléculaires (SMMs) représentent alors le fruit des études sur les complexes métalliques.⁶

Similairement aux aimants inorganiques, les SMMs sont liées les unes aux autres, mais leurs domaines magnétiques comprennent un nombre significativement inférieur de molécules individuelles. Bien qu'il n'y ait pas de parois de domaine entre les molécules en elles-mêmes, les complexes sont isolés magnétiquement et n'interagissent pas. Ils présentent donc des propriétés associées aux aimants macroscopiques traditionnels, spécifiquement la rétention de l'aimantation et donc l'hystérésis dans les courbes $[M(H)]$, mais à une échelle moléculaire, et à ce jour uniquement à très basse température.

Les SMMs ont un alignement préférentiel du moment magnétique sur une direction spécifique qui découle de la précession du spin dans un champ magnétique. Cela se produit normalement le long de la direction d'aimantation spontanée la plus favorable du point de vue énergétique dans un système, ce que l'on appelle l'axe facile. (Figure 9)

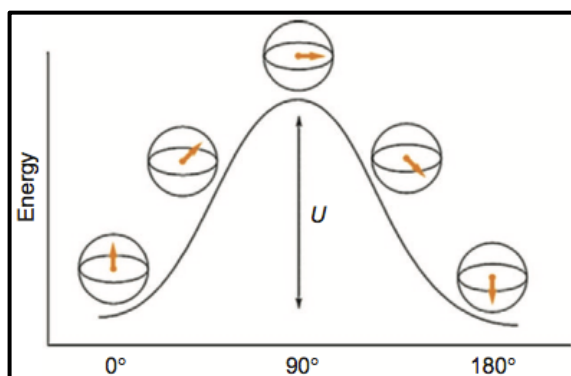


Figure 9. La relaxation lente de l'aimantation dans les SMMs à axe facile résulte d'une préférence énergétique pour que l'aimantation soit alignée le long de l'axe qui prédomine l'anisotropie magnétique.

Lorsque le SMM est mis sous un champ magnétique, les spins non appariés des molécules s'alignent sur la direction du champ magnétique appliqué, car c'est l'orientation la plus énergétiquement favorable de l'aimantation, stabilisant davantage un côté du puits en raison de l'interaction de **Zeeman**.

Dès que le champ est retiré, l'aimantation peut être maintenue dans cette direction pendant un certain temps à des températures inférieures à la température de blocage T_B , de sorte que plus la barrière d'énergie pour la réorientation des spins est importante, plus l'aimantation est longue et plus la température est élevée (Figure 10).⁷

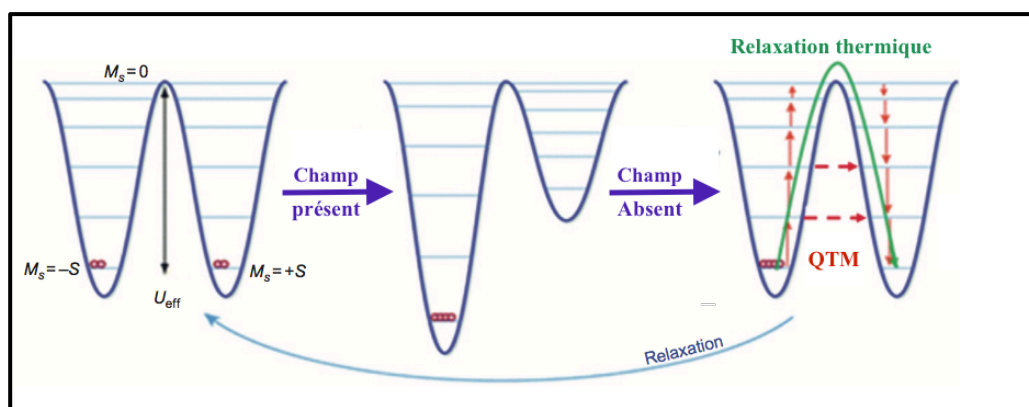


Figure 10. Schéma illustrant les processus d'aimantation et de relaxation magnétique dans un SMM.

Cette hystérésis (irréversibilité) magnétique, souvent appelée « **relaxation lente de l'aimantation** », est l'une des caractéristiques les plus fascinantes des systèmes SMMs. La barrière d'énergie nécessaire à la réorientation de l'aimantation de la molécule est l'un des points clés permettant aux SMM de fonctionner efficacement en tant que stockeurs de données, et prévenir les pertes d'information, chose inédite qui l'ont mis aujourd'hui à la pointe des recherches sur les matériaux nano-magnétiques destinés au stockage d'informations à haute densité⁸⁻¹¹. Les SMM ont été proposés pour être utilisés dans diverses applications, notamment les qubits pour le traitement de l'information quantique^{12,13} ainsi que la spintronique moléculaire¹⁴.

II.1. L'anisotropie magnétique dans les SMMs :

II.1.1. Considérations fondamentales :

L'anisotropie magnétique est la propriété qui confère une direction privilégiée au spin d'un système qui peut ne pas s'aligner sur un champ magnétique externe, comme le favorise l'effet Zeeman.

S'il existe une direction privilégiée, l'axe anisotrope est appelé « **axe facile** ». Cependant, s'il existe une région d'espace à deux dimensions dans laquelle le spin reste confiné, et il est préférable de trouver l'aimantation, la direction facile est un plan et non un axe, ce type de système est appelé « **plan facile** ». Il peut également y avoir des axes « **intermédiaires** ».

La plupart des SMMs adoptent un axe anisotrope le plus favorable énergétiquement pour orienter l'aimantation et un plan perpendiculaire à cet axe, qui est l'orientation la moins favorable pour l'aimantation, appelé « **plan dur** ». (Figure 11)

La mesure de l'aimantation dont l'axe anisotrope est « plus facile » influe sur le comportement SMM de la molécule ; plus la préférence pour l'axe facile est grande par rapport aux autres orientations, plus la magnétisation sera longue dans cette direction.¹⁵

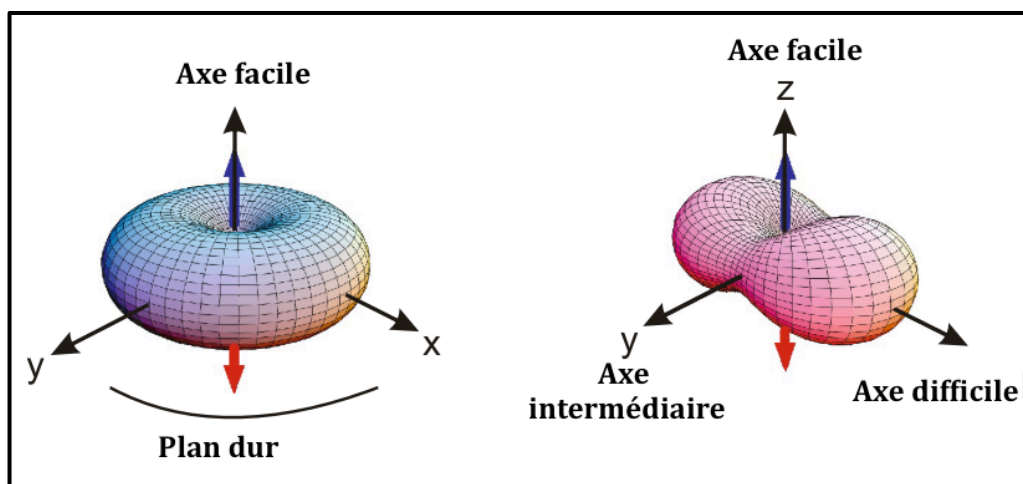


Figure 11. L'énergie potentielle classique d'un spin connaissant un champ cristallin uni axial avec D négatif.¹⁵

Il existe d'autres conditions structurales pour afficher le comportement SMM ; les molécules doivent être bien isolées à l'état solide, sinon un comportement magnétique global peut être observé. Ceci est généralement obtenu par l'utilisation de corps organiques volumineux (ligands) à la périphérie des centres magnétiques.^{16,17}

II.1.2. Approche théorique de l'anisotropie magnétique :

Le comportement magnétique des SMM est gouverné par les paramètres D et E de la division du champ nul anisotrope ZFS (zero-field splitting), conformément à l'hamiltonien simplifié suivant :

$$\hat{H} = \left[D\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right] \quad (9)$$

Ici, D et E sont les paramètres ZFS axial et latéral, reflétant respectivement le type de symétrie autour du centre magnétique, et \hat{S} est un opérateur de spin qui décrit la projection de spin le long d'un axe donné.¹⁸⁻²⁰

Lorsqu'une molécule a un état fondamental de spin ($S > 1/2$), ZFS peut survenir si la symétrie est inférieure à cubique. ZFS a pour effet de lever la dégénérescence des micro-états de spin $2S + 1$ en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

Pour la symétrie cubique, D et E sont tous deux nuls et les sous-niveaux M_s sont dégénérés. Dans le cas de la symétrie axiale, seul E est nul¹⁰. Le signe de D est important car il détermine

le type d'anisotropie magnétique associé au multiplet S , décrivant la séparation des états M_S dans l'état fondamental du spin.

- Une valeur positive de D (anisotropie dans le plan facile) : signifie que l'état $M_S = 0$ va avoir la plus faible énergie ($M_S = 0$ pour les systèmes à S entier cités ci-après « les systèmes non-Kramers » et $M_S = \pm 1/2$ pour les systèmes à S demi-entier cités ci-après « les systèmes Kramers »).
- Une valeur négative de D (anisotropie de l'axe facile) : signifie que l'état $M_S = \pm S$ avec la plus grande composante du vecteur de spin le long de l'axe de quantification sera le plus stable et donc $M_S = \pm S$ devient plus faible en énergie que les sous-niveaux intermédiaires M_S avec $S > M_S > -S$. Par conséquent, à faibles températures, l'aimantation peut rester piégée dans l'un des deux sous-niveaux les plus bas ($M_S = \pm S$) en raison du manque de l'énergie nécessaire pour passer à travers les états intermédiaires de haute énergie et par conséquent, au-dessus de la barrière de U_{eff} qui est supérieure à l'énergie thermique disponible (dont la taille est liée à la fois à D et à S). Dans ce cas, le système ne pourra pas réorienter son moment magnétique de manière aléatoire et restera ainsi piégé dans un minimum d'énergie potentielle. (Figure 12)

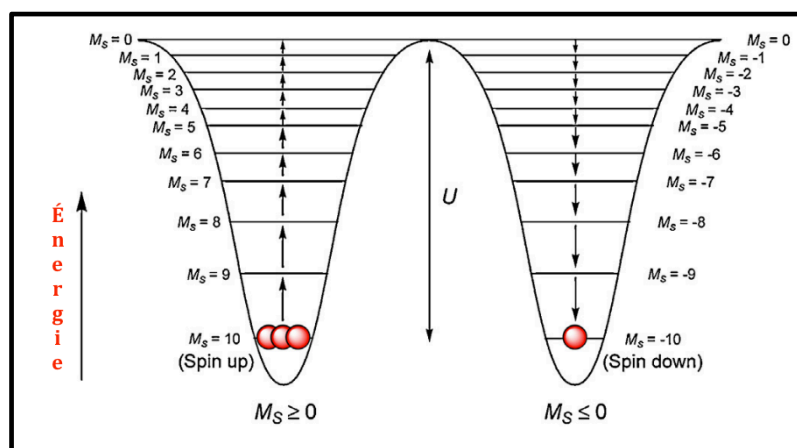


Figure 12. Représentation schématique du découpage de l'état fondamental $S = 10$ de $(Mn_{12}-OAc)$ en 21 sous-niveaux dû au ZFS et du relâchement de l'aimantation.²¹
De la rotation vers le haut ($M_S = 10$) à la rotation vers le bas ($M_S = -10$) à $H = 0$ et à basse température.

Cette dernière situation ($D < 0$) est une exigence fondamentale pour la plupart des SMMs établissant la condition nécessaire pour l'aimantation permettant un remplissage différentiel des états $\pm M_S$ de projection maximale sur l'axe z dégénérant et formant un état fondamental bistable^{10,22}.

La valeur théorique maximale de U_{eff} suppose qu'une espèce inverse le sens de l'aimantation en franchissant le sommet du double puits (**Figure 10**), peut être calculée à l'aide des équations suivantes :¹⁹

$$U_{\text{eff}} = S^2|D| \quad \text{Pour } S \text{ entier « systèmes non-Kramers» (10)}$$

$$U_{\text{eff}} = (S^2 - 1/4)|D| \quad \text{Pour } S \text{ demi-entier « les systèmes Kramers» (11)}$$

Dans ces conditions, si le système est aimanté sous un champ appliqué, il peut conserver cette aimantation lors de l'élimination de ce champ (à condition que leur énergie ne devienne jamais supérieure à U_{eff}). Cela donne lieu à un effet d'hystérésis magnétique à basse température, d'origine purement moléculaire, caractéristique des SMMs.^{23,24}

L'amplitude de la barrière énergétique de la relaxation de l'aimantation dans les SMMs est normalement déterminée par des mesures dynamiques, telles que des mesures de susceptibilité alternative, comme indiqué ci-dessus.

III. Relaxation le l'aimantation dans les SMMs :

Les techniques expérimentales dans lesquelles les caractéristiques d'un SMM sont mises en évidence sont les mesures de la susceptibilité alternative de l'aimantation (χ_{ac}), par le biais d'expériences en fonction de la température, du champ magnétique et de la fréquence. Des mesures complémentaires de la capacité thermique statique peuvent fournir des informations précieuses sur les niveaux électroniques et l'énergie des phonons. La caractérisation thermomagnétique globale sert également à déterminer les interactions magnétiques et le modèle physique des SMMs. Les méthodes spectroscopiques, à leur tour, sont devenues très importantes ces dernières années pour déterminer expérimentalement la structure électronique du multiplet de l'état fondamental.

Les variations de susceptibilité alternative de l'aimantation (χ_{ac}) en fonction de la température et du champ magnétique est la mesure macroscopique la plus utilisée, généralement réalisée sur des échantillons poly-cristallins où l'orientation aléatoire des cristaux est prise en compte et une valeur moyenne est obtenue. Les mesures sur des monocristaux sont moins courantes, en raison des difficultés de synthèse d'échantillons suffisamment grands et de la complexité expérimentale supplémentaire.²⁵

III.1. Dynamique de relaxation dans les SMMs :

Lorsqu'une substance paramagnétique est placée dans un champ magnétique statique, seuls les états d'équilibre sont pris en compte, et même le temps requis pour établir l'équilibre est négligé en raison de leurs faibles énergies. Cependant, lorsqu'un champ magnétique alternatif de fréquence suffisamment élevée est appliqué, l'aimantation du matériau est incapable de suivre les modifications du champ, elle est plutôt en retard, on parle alors de la relaxation magnétique de ce matériau dans un champ alternatif, dont sa mesure appelée dans certaines publications « **le modèle de relaxation en deux étapes** », représente, aujourd'hui, la méthode la plus importante pour détecter et caractériser le comportement du SMM (Figure 8 - 10).

Un champ magnétique alternatif à une fréquence angulaire (ω) est utilisé pour mesurer la susceptibilité alternative (ou la susceptibilité dynamique dans un champ magnétique alternatif) qui renvoie des informations sur la dynamique de l'aimantation et les composants déphasés de susceptibilité magnétique.²⁶

III.1.1. Définition de la susceptibilité magnétique alternative :

Dès qu'une substance paramagnétique est placée dans un champ magnétique statique H_{dc} , elle acquiert une aimantation (l'échantillon est aimanté) et la valeur du moment magnétique de l'échantillon à l'équilibre est mesurée. En normalisant le volume d'échantillon ou le nombre d'atomes, l'aimantation statique de l'échantillon, M , est obtenue en unités macroscopiques (A/m) ou atomiques ($\mu_B/f.u.$).

Dans les mesures en courant continu, on considère que l'échantillon est en équilibre thermodynamique après l'application du champ magnétique. Dans le cas des aimants moléculaires de lanthanide (Ln), la mesure de l'aimantation en courant continu permet d'obtenir les propriétés paramagnétiques des ions magnétiques à haute température et le passage à un état magnétique bloqué à basse température, où un état aimanté d'origine purement moléculaire est conservé pendant très longtemps.

Le comportement du SMM à des températures inférieures à une température de blocage (T_B), est l'apparition d'une boucle d'hystérésis ouverte dans la courbe de dépendance de l'aimantation au champ magnétique, $[M(H)]$.

Après un temps suffisamment long, l'équilibre est établi et les niveaux d'énergie sont peuplés selon la distribution de **Boltzmann**. La dépendance de l'aimantation à la température est une

mesure directe de la susceptibilité magnétique DC. La susceptibilité magnétique est définie par l'équation :

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H_{dc}} \quad (12)$$

La limite de température élevée du χ_{dc} tend à la constante de Curie du comportement paramagnétique du complexe étudié. L'aimantation en fonction de la température diminue lors du refroidissement suite à la dépopulation des niveaux de division du champ de ligand. Dans certains lanthanides, cette variation peut être ajustée dans le modèle de fractionnement en champ nul en fonction des opérateurs de Stevens.

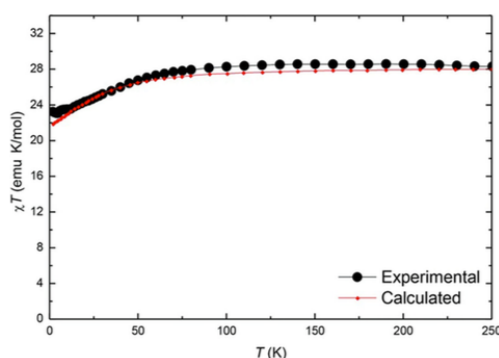


Figure 13. La dépendance en température de la susceptibilité (χ_{dc}) d'un échantillon en poudre $[\text{Dy}_2\text{Ba}(\alpha - \text{fur})_8]_n$ ²⁷

Outre la susceptibilité statique introduite précédemment, l'étude de la dynamique de susceptibilité différentielle (dM/dH) par l'application d'un champ magnétique alternatif harmonique identifié d'une manière macroscopique comme suit :

$$H(t) = H_0 + H_1 \cos \omega t \quad (13)$$

Nous considérons maintenant avec une période $T = 2\pi/\omega$, H_0 comme étant un champ statique (égal à zéro ou à une constante non nulle), qui indique la valeur du champ direct magnétique parallèle au champ oscillant H_1 .

H_1 et $\omega = 2\pi\nu$ indiquent l'amplitude et la fréquence angulaire d'oscillation du champ magnétique alternatif (ac) respectivement.

Le système de molécules magnétiques peut (ou non) être capable de suivre les changements de ce champ magnétique externe. Les moments magnétiques de la molécule sont excités à différents niveaux d'énergie et se relâchent à l'état d'énergie fondamentale via différents processus de relaxation.

Si la période du champ magnétique alternatif est comparable au temps de relaxation nécessaire à l'aimantation pour atteindre l'équilibre thermodynamique, l'aimantation est incapable de suivre en phase le champ magnétique alternatif appliqué, c'est-à-dire que le moment magnétique est en retard.

En considérant la réponse comme linéaire, l'aimantation est donnée par la relation :

$$M(t) = M_0 + M_1 \cos(\omega t - \phi) \quad (14)$$

$$M(t) = M_0 + M_1 \cos \omega t \cos \phi + M_1 \sin \omega t \sin \phi \quad (15)$$

M_0 est la valeur d'équilibre de l'aimantation dans le champ statique H_0 , M_1 est l'amplitude de l'aimantation alternative induite et ϕ est l'angle de phase qui représente la différence de phase (déphasage) entre l'aimantation alternative induite et le champ magnétique alternatif externe. Les équations ont été écrites sous forme scalaire, car le champ constant H_0 est généralement, bien que pas toujours, parallèle au champ oscillant H_1 .

Sachant que :

$$M = \chi \cdot H \quad \text{Et donc} \quad \chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$$

Dans ce cas, deux quantités peuvent être définies :

$$\chi' = \frac{M_0}{H_0} \cos \phi \quad \chi'' = \frac{M_0}{H_0} \sin \phi \quad \tan \phi = \frac{\chi''}{\chi'}$$

L'équation (15) devient :

$$M(t) = \chi_0 H + \chi' H_1 \cos(\omega t) + \chi'' H_1 \sin(\omega t) \quad (16)$$

Il est pratique d'utiliser une notation complexe de H et M, de sorte que :

$$H(t) = H + H_1 e^{i\omega t}$$

$$M(t) = M_0 + \chi H_1 e^{i\omega t}$$

Étant donné que M(t), H(t) ne sont pas en phase, la susceptibilité alternative mesurée $\chi_{ac}(\omega)$ à une température donnée peut-être écrite sous la forme d'une valeur complexe en fonction de la fréquence d'oscillation (ν) du champ magnétique alternatif. Cette valeur complexe contient les composantes réelle (χ') et imaginaire (χ'') souvent appelées absorption magnétique et dispersion magnétique respectivement.^{7,16,28} (Figure 14)

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = |\chi|e^{-i\phi} \quad (17)$$

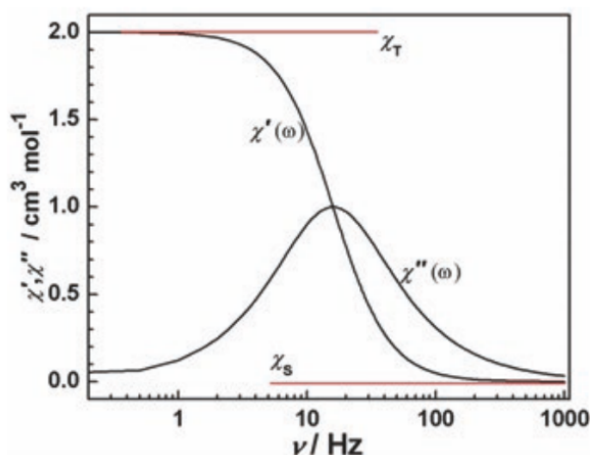


Figure 14. Composantes réelle (χ') et imaginaire (χ'') en fonction de la fréquence d'oscillation (ν) du champ magnétique alternatif.

En général, la diminution de la composante en phase $\chi'(\omega)$ est concomitante avec l'apparition de pics dans la composante $\chi''(\omega)$, ce qui indique clairement un comportement de relaxation magnétique lente. Pour mieux étudier le processus de relaxation magnétique, les tracés de $\chi''(\omega)$ en fonction de $\chi'(\omega)$ sont généralement réalisés, c'est-à-dire un diagramme dit d'**Argand** similaire au tracé de Cole-Cole utilisé pour les diélectriques, qui présente les résultats pour différentes fréquences²⁹. (**Figure 15**)

En fait, la théorie de Debye prédit que si le système magnétique subit un processus de simple relaxation où l'aimantation entière se détend avec un seul temps caractéristique $\tau = \omega^{-1} = 1/2\pi\nu$, le diagramme de Cole - Cole décrit un demi-cercle dont le centre est situé sur l'axe (χ')(**Figure 15**). La fréquence ω , à laquelle la dispersion atteint son maximum $\chi_{max} = 1/2(\chi_T - \chi_S)$, détermine le temps de relaxation (τ), du processus de relaxation pertinent ($\omega^{-1} = \tau$).

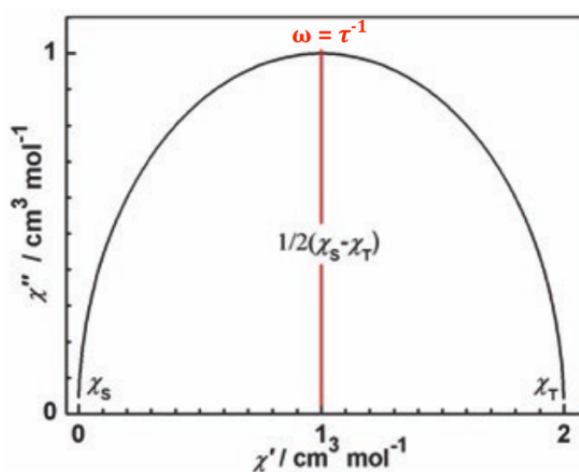


Figure 15. Variation de $\chi''(\omega)$ en fonction de $\chi'(\omega)$, le diagramme d'Argand (tracé de Cole - Cole) pour un processus de relaxation avec une constante de temps unique τ (processus de Debye).

Ce type de tracé est particulièrement utile pour quantifier le temps de relaxation et la largeur de sa distribution. Pour un processus de relaxation unique, on déduit facilement $\chi_{ac}(\omega)$ complexe à une valeur fixe de \mathbf{H} et \mathbf{T} selon l'équation suivante :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + (i\omega\tau)} \quad (18)$$

Où (χ_T) et (χ_s) sont respectivement les susceptibilités isotherme et adiabatique. χ_T est la susceptibilité différentielle dans la limite des fréquences les plus basses de champ, pour lesquelles l'équilibre de température est obtenu sur l'échelle de temps de l'expérience. Par contre, si les oscillations du champ alternatif sont rapides comparées à la constante de temps (τ), ($\omega \gg \tau^{-1}$), le système magnétique reste isolé de son environnement et la susceptibilité adiabatique (χ_s) est alors inférieure à (χ_T).¹⁶

Cependant, pour la plupart des échantillons magnétiques, le processus de relaxation ne se caractérise pas par un seul τ , mais plusieurs constantes de temps sont présentes, ce que l'on traite de la répartition des temps de relaxation. Dans ce cas la composante (χ'') n'atteint pas la valeur χ_{max} et le graphique d'Argand est ainsi aplati. (Figure 16)

Après l'application de plusieurs équations mathématiques on conclut que le diagramme d'Argand, pour un processus de relaxation unique avec une distribution étroite des temps de relaxation, présente un demi-cercle aplati (Figure 16) avec le maximum défini par les coordonnées:³⁰

$$\chi'_{max} = \chi_s + \frac{1}{2(\chi_T - \chi_s)}$$

$$\chi''_{max} = \frac{1}{2}(\chi_T - \chi_s) \tan\left(\frac{\pi}{4}(1 - \alpha)\right)$$

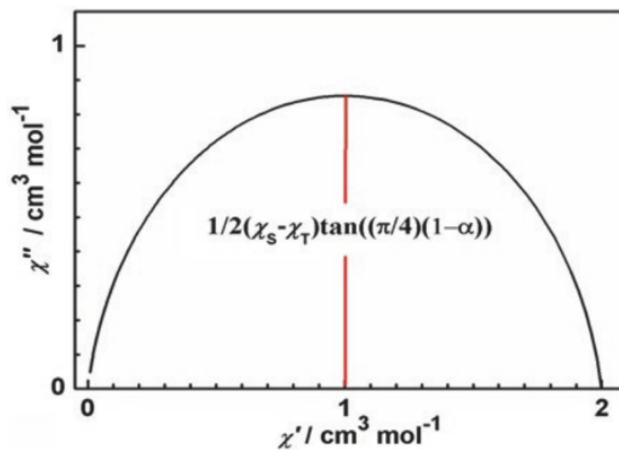


Figure16. Distribution des constantes de temps de relaxation selon Cole – Cole.

Dans ce cas, l'expression de $\chi_{ac}(\omega)$ est différente de celle dans le Cole – Cole (18) :³¹

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (19)$$

Ici, α représente le paramètre Cole – Cole, il est introduit pour décrire la distribution des temps de relaxation dans un système magnétique et sa valeur varie entre 0 et 1 ($0 < \alpha < 1$).

Plus la distribution des temps de relaxation est large, plus la valeur de α est grande, lorsque la valeur de α est égale à 0 zéro, la relaxation est caractérisée par une seule constante de temps τ et est liée au (processus de Debye Cole – Cole (18)).

Ces deux processus de relaxation simple, avec une distribution étroite des temps de relaxation, conviennent à l'interprétation du comportement de relaxation de la plupart des SMMs à métaux de transition à forte limite d'échange. Cependant, depuis 2006, une vaste étude sur les SMMs polynucléaires de lanthanides à faibles interactions magnétiques intramoléculaires révèle que la relaxation dans un système polynucléaire peut ainsi devenir plus compliquée du fait de la présence de plusieurs centres de spin faiblement couplés, où chacun a sa valeur caractéristique (τ), et montrant une anisotropie magnétique intrinsèque caractérisée par sa propre température de rotation^{32,33}.

Dans un tel système deux ou plusieurs processus de relaxation seraient présents, et si ces différentes contributions de l'aimantation se relâchent avec différents processus, il est possible d'obtenir plusieurs demi-cercles, parfois partiellement fusionnés. (Figure 17)

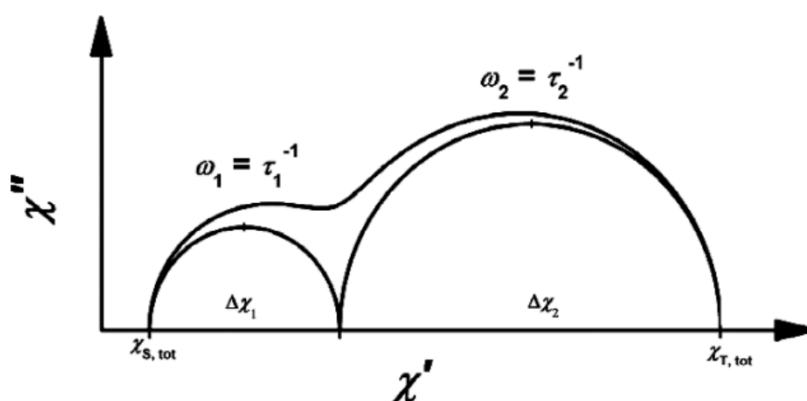


Figure 17. Processus de relaxation avec deux constantes de temps (τ_1) et (τ_2).

Afin de mieux comprendre la dynamique de relaxation des SMMs à base de lanthanides, l'équipe Chinoise de Jinkui Tang et ses collaborateurs ont réalisé une analyse plus approfondie de ces processus, ils ont développé le modèle de relaxation en deux étapes en faisant la somme de deux fonctions de Debye modifiées afin d'expliquer avec succès les processus de relaxation

multiples dans le modèle linéaire Dy4 SMM avec deux centres de spin cristallographiquement indépendants^{32,33}. L'équation obtenue peut être décrite comme suit :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_{S1} + \chi_{S2} + \frac{\chi_{T1} - \chi_{S1}}{1 + (i\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\chi_{T2} - \chi_{S2}}{1 + (i\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)}} \quad (20)$$

Comme il est impossible de déterminer χ_{Si} pour chaque relaxation, on définit :

$$\chi_{S,tot} = \chi_{S1} + \chi_{S2}$$

Qui représente la somme de la susceptibilité adiabatique des deux espèces relaxantes.

Ainsi :

$$\Delta\chi_1 = \chi_{T1} - \chi_{S1}$$

$$\Delta\chi_2 = \chi_{T2} - \chi_{S2}$$

Où $\Delta\chi_i$ est la différence entre la susceptibilité adiabatique (χ_S) et la susceptibilité isothermique (χ_T) de chaque espèce magnétique.

Finalement, nous obtenons l'équation suivante et la susceptibilité isothermique :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_{S,tot} + \frac{\Delta\chi_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\Delta\chi_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)}} \quad (21)$$

En divisant l'équation (21) sur la partie réelle et imaginaire, on obtient :

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \chi_{S,tot} + \Delta\chi_1 \frac{1 + (i\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)} \sin(\pi\alpha_2/2)}{1 + (\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)} \sin(\pi\alpha_1/2) + (\omega\tau_1)^{(2-2\alpha_1)}} \\ &\quad + \Delta\chi_2 \frac{1 + (i\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)} \sin(\pi\alpha_2/2)}{1 + (\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)} \sin(\pi\alpha_2/2) + (\omega\tau_2)^{(2-2\alpha_1)}} \\ \chi''(\omega) &= \Delta\chi_1 \frac{1 + (i\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)} \sin(\pi\alpha_1/2)}{1 + (\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)} \sin(\pi\alpha_1/2) + (\omega\tau_1)^{(2-2\alpha_1)}} \\ &\quad + \Delta\chi_2 \frac{1 + (i\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)} \sin(\pi\alpha_2/2)}{1 + (\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)} \sin(\pi\alpha_2/2) + (\omega\tau_2)^{(2-2\alpha_2)}} \end{aligned}$$

Comme la susceptibilité alternative est une quantité complexe, la susceptibilité alternative $\chi_1(\omega)$ et $\chi_2(\omega)$ pour deux phases de relaxation peut prendre les formes suivantes :

$$\chi_1(\omega) = \chi_1'(\omega) - i \chi_1''(\omega)$$

$$\chi_2(\omega) = \chi_2'(\omega) - i \chi_2''(\omega)$$

Chacune de ces relaxations détermine une phase de relaxation définie par un demi-cercle dans un tracé Cole – Cole. La susceptibilité alternative totale $\chi_{ac}(\omega)$ est la somme des deux nombres complexes :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_1(\omega) + \chi_2(\omega)$$

La construction géométrique de deux vecteurs χ_1 et χ_2 en utilisant la loi de parallélogramme pour l'addition donne (χ_{ac}) , et inversement, (χ_{ac}) peut être résolu en ses composantes χ_1 et χ_2 . Ainsi, les opérations décrites algébriquement ci-dessus peuvent être visualisées sur la **figure 18**.

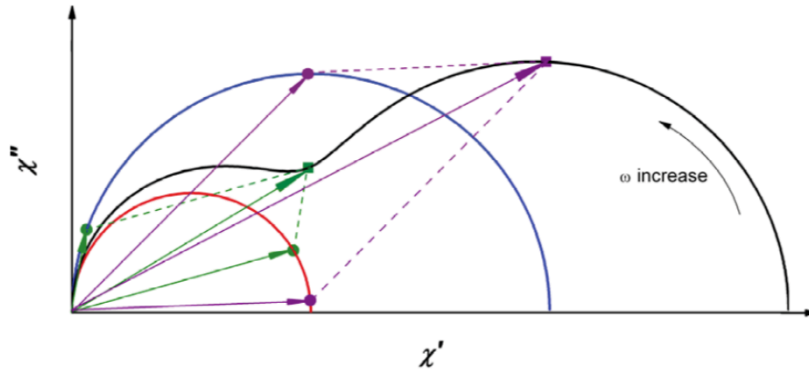


Figure 18. Résolution géométrique de la courbe de Cole – Cole pour la relaxation en deux temps en appliquant la loi du parallélogramme lorsque la fréquence augmente. La ligne noire représente la courbe expérimentale et les lignes bleues et rouges résolvent deux processus de relaxation χ_{Si} est prise à l'origine $\tau_2/\tau_1 = 20$.³³

Une telle analyse révèle que la forme des tracés de Cole-Cole pour le processus global est principalement déterminée par les différents temps de relaxation de chaque processus. Nous définissons ρ comme étant $\rho = \tau_2/\tau_1$, tel que, $\rho = 1$ correspond au processus de relaxation unique.

La (**Figure 19**) montre les courbes χ'' en fonction de χ' [$\chi''(\chi')$] pour $\rho = 2, 5, 10, 20, 100$ et 1000 .

À la suite de la simplification, α_i et χ_{Si} sont pris égaux à zéro. Lorsque ρ est petit, le tracé Cole – Cole présente un demi-cercle approximatif ou un demi-cercle asymétrique indiquant la distribution des temps de relaxation du matériau. Lorsque ρ est compris entre 10 et 100, il se produit deux relâchements confondus, comme l'a révélé le tracé Cole-Cole, prédisant la présence de deux phases de relâchement très rapprochées³⁴ et enfin, dans le cas où un relâchement est nettement plus lent que l'autre, lorsque $\rho > 100$, on observe clairement deux phases de relaxation bien séparées.³⁵

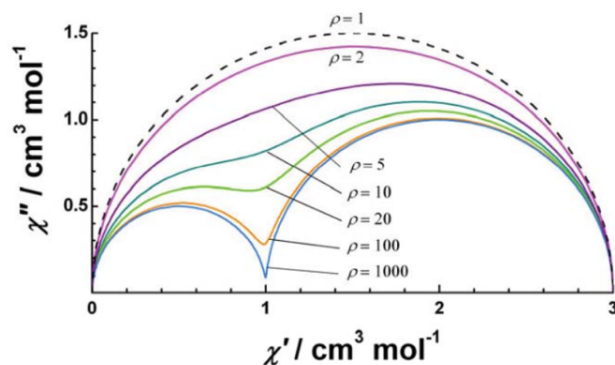


Figure 19. Diagramme Cole – Cole pour le processus de relaxation en deux temps pour différentes valeurs de ρ , où ρ est défini comme étant τ_2/τ_1 ($\rho = 1$ pour un processus de relaxation simple). Par souci de simplicité, α_i et χ_{Si} sont pris égaux à zéro, $\Delta\chi_2 = \Delta\chi_1$.³³

III.2. Évaluation de l'attitude de la relaxation magnétique dans les SMMs:

Le phénomène de relaxation se retrouve dans de nombreux aspects de la physique, il se produit lorsque l'excitation est désactivée, car le système tend à reprendre sa configuration d'énergie la plus basse possible (la distribution d'origine de Boltzmann). L'intensité d'un processus de relaxation est généralement décrite par un temps de relaxation nécessaire pour atteindre un nouvel équilibre, appelé aussi « le taux de relaxation » qui est plus long après l'élimination de la source de l'excitation. Les études relatives à ce procédé sont importantes dans de nombreux domaines tels que les procédés de RMN, les solides désordonnés et les matériaux diélectriques et magnétiques.²⁹

Dans un système magnétique, la relaxation fait référence à la réorientation du moment magnétique moléculaire après la suppression du champ externe. Selon la théorie, un système magnétique est considéré comme deux sous-systèmes à interaction faible, l'un est le « système de spin » indiquant le moment magnétique causé par le spin des électrons non appariés dans l'atome (le spin nucléaire et son influence sur la relaxation électronique sont négligés), et l'autre est « le système de réseau » se référant au réseau cristallin environnant.³⁶

En fait, il existe deux processus de relaxation dans les systèmes magnétiques :

- 1- Lors de l'application d'une perturbation externe, une communication d'énergie se produit entre le système de spin et le système de réseau fournissant le processus prédominant. L'énergie est rapidement dispersée dans le bain (un dissipateur thermique d'une capacité infinie) car le réseau et le bain ont un contact extrêmement étroit.
- 2- Lorsque la fréquence du champ magnétique oscillant augmente, une absorption supplémentaire, liée aux systèmes de spin et ne dépendant pas de la température, apparaît en

plus de celle due au couplage spin-réseau. C'est la relaxation spin – spin qui est toujours omise car elle est beaucoup plus rapide que la relaxation spin – réseau, mais également très importante car elle permet de maintenir le système de spin en équilibre interne grâce à l'échange d'énergie; une fois entre une espèce de spin X et une autre espèce de spin différent mais avec la même fréquence de résonance X', et une autre fois entre les spins résonants X et les autres spins Y qui tiennent une fréquence de résonance légèrement différente.⁷

Dans notre cas (SMM), et comme l'énergie que le système doit absorber pour surmonter la barrière potentielle est fournie par l'interaction du spin avec l'environnement³⁷, nous allons nous concentrer sur la théorie de relaxation spin – réseau, qui concerne l'établissement d'un équilibre thermique entre un système de spin et ses environs, après une perturbation de la population du système impliquant l'absorption et l'émission de phonons. Une onde dont la longueur est grande comparée aux distances atomiques, offre trois processus de relaxation , le processus direct, le processus de Raman et le processus d'Orbach^{7,38}. (Figure 20)

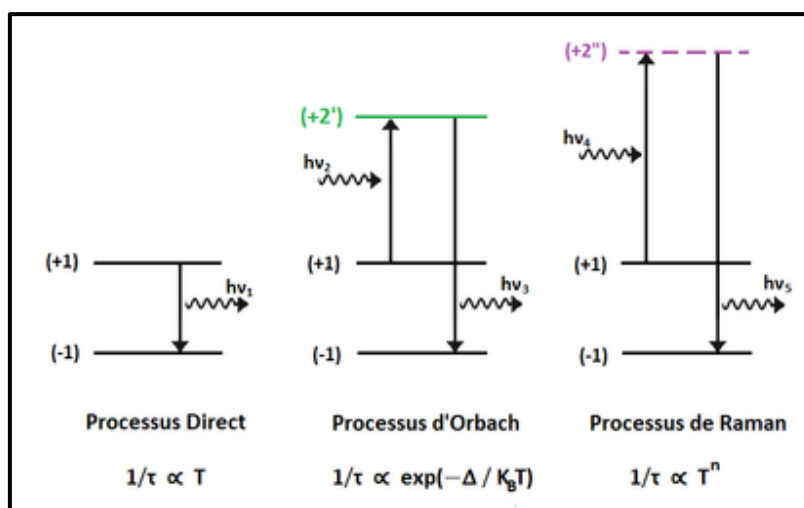


Figure20. Schéma des trois processus de la théorie de la relaxation spin – réseau.

III.2.1. Le processus Orbach :

Pour un SMM idéal, la relaxation de spin se produit via un mécanisme d'Orbach activé thermiquement. Un processus direct à deux phonons résonants via un état intermédiaire réel impliquant deux phonons liés l'un à l'autre par la relation $h(\nu_2 - \nu_1) = \Delta$.

La voie de relaxation d'**Orbach** est le seul processus qui dépend directement de l'écart d'énergie entre les niveaux M_J , nécessitant un échange d'énergie entre l'ion métallique et le réseau environnant. L'absorption d'un phonon excite le système de spin, qui est ensuite suivi par la relaxation du système de spin par rapport à l'état fondamental CC, accompagnée de l'émission

d'un phonon. L'efficacité de ce processus est déterminée par la disponibilité des phonons avec l'énergie requise.

En utilisant les temps de relaxation déterminés à partir des données expérimentales, \mathbf{U}_{eff} et le temps caractéristique pour la réorientation de l'aimantation τ_0 peuvent être calculés en supposant que cela se produit par un processus activé thermiquement utilisant l'expression de la loi d'Arrhenius que presque tous les chercheurs dans le domaine des SMMs veulent maximiser ^{30,32,39-41}

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_{\text{eff}}}{k_B T} \quad (22)$$

On constate ici que le temps de relaxation varie de manière exponentielle avec T^{-1} avec une pente U_{eff}/k . Vu que ce processus est activé thermiquement, la dépendance à la température donnée par une simple loi d'Arrhenius (22) peut être déterminée par un ajustement linéaire du tracé $[\ln(\tau) = f(T)]$. À des basses températures, des écarts de linéarité ont été observés expérimentalement dans des tracés d'Arrhenius, qui étaient, il y a quelques années, exclusivement attribués à des effets de tunnelage quantitatif ¹⁶, sont aujourd'hui attribués à la présence d'autres processus de relaxation.

Contrairement aux deux processus ci-dessous, la présence de processus d'Orbach à des températures élevées est très importante dans la caractérisation d'un SMM, car elle permet à un spin de se réorienter en franchissant la barrière d'anisotropie (\mathbf{U}_{eff}).

III.2.2. Le processus Raman :

Ce processus se produit par la diffusion de phonons sur des spins, où tous les phonons peuvent y participer et leurs fréquences sont reliées entre elles par la relation : $[h(\nu_2 - \nu_1) = \Delta]$, conduisant à la forte dépendance à la température et au même temps la non-dépendance au champ magnétique appliqué.

Dans le processus **Raman**, l'énergie libérée par le système de spin relaxant est absorbée par une superposition de deux ondes de réseau avec une différence de fréquence qui correspond exactement à celle de l'énergie libérée. Ce processus peut être considéré comme un processus à deux phonons via un état intermédiaire virtuel du réseau (**Raman** du premier ordre). Dans le processus **Raman** du second ordre, non seulement le réseau, mais également le système de spin subit une transition via un état intermédiaire virtuel.

Sa dépendance à la température est donnée dans l'équation :

$$\tau_{Raman}^{-1} = C_{Raman} \times T^{n_{Raman}} \quad (23)$$

Le coefficient **Raman** (C_{Raman}) est déterminé de manière empirique; l'exposant de **Raman** (n_{Raman}) dépend du type de système étudié^{38,40}: pour les systèmes non-Kramers avec des états fondamentaux isolés $n_{Raman} = 7$, pour les systèmes Kramers dans les mêmes conditions $n_{Raman} = 9$, et pour les systèmes avec des états très bas, c'est-à-dire des états excités peuplés thermiquement, $n_{Raman} = 5$, alors que $n_{Raman} = 2$ à des températures beaucoup plus élevées que la température de **Debye** θ_D ¹ du composé étudié ($\theta_D = h\nu_D/k_B$, où h est la constante de **Planck**, k_B est la constante de **Boltzmann** et ν_D représente la fréquence maximale de phonon acoustique d'un cristal). Ce processus contribue à la relaxation avec l'apparition d'une déviation du tracé linéaire d'**Arrhenius**.

Toutefois, n_2 peut varier en fonction des énergies exactes des doublets de l'état fondamental et, par conséquent, la valeur est raisonnable pour $n_2 \geq 4$. U_{eff} est généralement considéré comme le déficit énergétique à combler pour que la relaxation se produise.⁴²

III.2.3. Le processus direct :

La relaxation directe consiste en une transition directe d'un micro-état de champ cristallin à un autre, la différence d'énergie étant absorbée par le réseau sous la forme d'un phonon (un processus à un seul phonon) d'énergie $h\nu$ du spin \mathbf{x} . Cette énergie permet au spin de basculer sans franchir la barrière d'énergie dans un SMM⁷.

Ici, le τ^{-1} montre la dépendance non seulement à la température (T) mais aussi au dc appliqué (H), car la différence d'énergie entre les états de rotation et de ralentissement est fortement corrélée à ce dernier, ce qui signifie qu'à dc = 0, cette voie ne devrait pas être considérée :⁴⁰

$$\tau_{direct}^{-1} = A_{direct} \times H^{n_{direct}} \times T \quad (24)$$

Le coefficient direct (A_{direct}) est empirique et l'exposant de relaxation (n_{direct}) varie en fonction de la nature du système. Ainsi, pour les systèmes Kramers, $n_{direct} = 4$, tandis que pour

¹La température de Debye : est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles.

les systèmes non Kramers, $n_{\text{direct}} = 2$. Ce processus de relaxation devient plus pertinent pour les SMMs dits induits par le champ, où la relaxation lente n'est observée que dans un champ continu.⁴⁰

Ce processus n'est efficace qu'à basses températures en raison de la faible abondance des phonons nécessaires à la relaxation.²⁶ Avec l'augmentation de la température, d'autres processus (**Raman** et **Orbach**) deviennent plus efficaces. Ces deux relaxations ont besoins d'un niveau excité, elles sont donc des processus à deux phonons, un phonon étant absorbé et un autre émis, mais de types différents en fonction de la nature de l'état excité ; lorsque l'état excité est réel, le processus s'appelle le **processus d'Orbach**, l'inverse s'appelle **processus Raman**.

Tout cela repose de manière critique sur l'application du modèle **Debye**. Ce modèle suppose un milieu continu, c'est-à-dire sans atomes, mais uniquement avec des oscillateurs abstraits, ce qui est acceptable pour les vibrations du réseau dont les longueurs d'onde sont beaucoup plus longues que les distances interatomiques.⁴⁰

En plus des mécanismes de relaxation susmentionnés, le QTM pourraient également se produire s'il existe une anisotropie transversale dans le système, qui est introduite par des distorsions de symétrie purement axiale (pour lesquelles TM est formellement interdit). Cette voie devient dominante aux températures les plus basses et est régie par des facteurs environnementaux, tels que la présence de spins nucléaires et le couplage dipolaire.^{40,43,44} Les SMMs sont des objets quantiques et montrent un effet cohérent du tunneling quantique des spins moléculaires sur la barrière.

QTM commence à concurrencer le processus de relaxation thermique, de sorte que l'aimantation peut se détendre via un mécanisme de tunneling quantique. Le taux de QTM est généralement décrit par l'équation (25) où B_1 et B_2 sont des paramètres dépendants du système et peuvent être déterminés de manière empirique :

$$\tau_{QTM}^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2 \times H^2} \quad (25)$$

QTM est responsable de l'aplatissement de la courbe dans le tracé d'**Arrhenius** qui se traduit par une variation indépendante de τ avec la température.

La combinaison de tous les mécanismes de relaxation ci-dessus est à l'origine de l'équation suivante :

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2 \times H^2} + A_{\text{direct}} \times H^{n_{\text{direct}}} \times T + C_{\text{Raman}} \times T^{n_{\text{Raman}}} + \tau_0^{-1} \exp \frac{\Delta_{CF}}{k_B T}$$

IV. Effet tunnel de l'aimantation dans les SMMs :

Contrairement aux relaxations magnétiques résultantes des échanges d'énergie entre les ions paramagnétiques et les radiations de phonons, les relaxations magnétiques provoquées par les transitions entre doublets de l'état fondamental résultent d'une anisotropie induite par une distorsion de la symétrie axiale et sont appelées : « **Tunnelage Quantiques de l'aimantations** » (QTM: **Quantum Tunnelling of Magnetisation**).⁴⁵

En mécanique quantique, le tunneling est le nom donné à la pénétration des barrières de potentiel qui, en termes classiques, sont infranchissables et qui est également une conséquence du principe d'incertitude. Il est donc l'explication donnée lorsqu'un électron confiné dans un certain volume disparaît littéralement de l'intérieur de ce volume et réapparaît hors du volume. Un tel comportement peut avoir des conséquences importantes sur la durée de vie du stockage d'informations magnétiques lorsque des aimants à l'échelle nanométrique sont utilisés (Pour le moment magnétique des nanomètres, les particules ne se bloqueront jamais suite à un tunnel, ce qui, à son tour, limite la densité de stockage).²⁴

En règle générale, la relaxation QTM est très lente pour les SMM de métaux de transition polynucléaires en raison de ses interactions de couplage d'échange fortes entre les ions métalliques. Contrairement aux SMMs de lanthanides (un ion à forte anisotropie) qui risque des fois de perdre leurs capacités de relaxation lente par ce processus QTM, dont le temps de relaxation dépend principalement de l'ampleur de la déviation par rapport à l'axe d'anisotropie parfait très sensible à l'environnement de coordination. De plus, la présence d'interactions quadripolaires hyperfines et nucléaires entre les électrons $4f$ et le noyau et les interactions dipôle – dipôle entre différentes molécules jouent également un rôle important dans l'ouverture du chemin devant la relaxation efficace de type QTM.⁴⁶ Différemment aux procédés de relaxation cités ci-dessus, la relaxation QTM est indépendante de la température et ne montre qu'une dépendance au champ magnétique continu appliqué (H).^{45,47}

En théorie, la présence de QTM est déterminée par la bistabilité des ions lanthanides. Selon le théorème de parité de spin de **Kramers**, les systèmes à nombre de spin entiers affichent QTM, alors que ce dernier est interdit dans les systèmes de spin demi-entiers, ce qui indique que, quelle que soit la symétrie du champ cristallin, les ions avec un nombre impair d'électrons doivent présenter au moins un état fondamental doublement dégénéré. Mais dans le système réel, de nombreux facteurs peuvent briser cet état idéal, tels que les perturbations résultant de

l'interaction dipôle-dipôle, ainsi que de la symétrie non locale, rendant QT possible en permettant le mélange des deux états.⁴⁸ Mais l'origine réelle du QT reste encore incertaine.⁴⁹⁻⁵¹

Lorsque la température est abaissée et à partir d'une certaine température, le QTM commence à concurrencer le processus de relaxation thermique, et contribue de plus en plus à la relaxation globale. Lorsque les régimes thermique et quantique contribuent tous deux à la relaxation magnétique, on parle d'un régime thermique assisté par quantique « **quantum-assisted thermal regime** ». Au-dessous d'une certaine température, l'aimantation se relâchera presque entièrement par QTM, ce qu'on appelle le « **régime quantique** ».²⁴

Il se produit généralement à des températures <10 K dans les cas où les sous-niveaux intermédiaires de chaque côté du puits d'énergie sont dégénérés et se mélangent dans une certaine mesure, facilitant ainsi la transition d'un côté à un autre du puits d'énergie (**Figure 21**). En conséquence, le processus de relaxation peut contourner (tunnel) la barrière thermique et, la taille du composant déphasé (χ'') est réduite (la hauteur de la barrière est réduite de U à U_{eff}), ou dans le pire des cas, il tombe pratiquement à zéro.

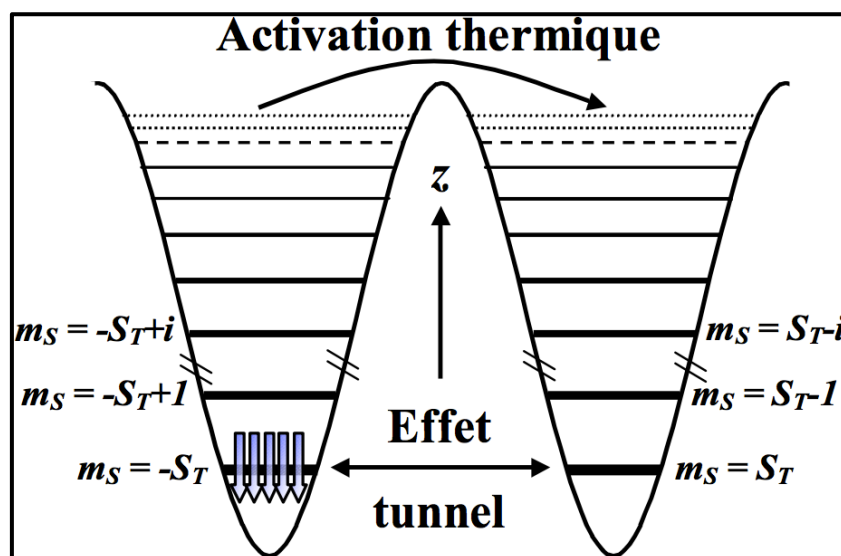


Figure 21. Schéma montrant les trois voies de relaxation.

Techniquement le QTM est détectable de plusieurs manières. Du point de vue statique, la présence de QTM peut être démontrée sous forme d'étapes caractéristiques de la dépendance au champ des mesures de l'aimantation. Les étapes résultant des transitions entre les sous-niveaux mixtes peuvent être observées avec une magnitude subtile de l'intensité du champ. Du point de vue dynamique, le tracé $\ln(\tau)$ par rapport à $1/T$ présente une série de points de données consécutifs pour lesquels le temps de relaxation est indépendant de la température et

correspondent bien au QTM. En outre, une queue à basse température est également considérée comme un indice de cet effet.^{49,51}

IV.1.1. Stratégies suivies pour éviter QTM dans les SMMs :

La présence de QTM accélère la relaxation magnétique et réduit la barrière d'énergie pour l'inversion de spin, ce qui empêche l'application pratique des SMMs. Jusqu'à nos jours, plusieurs stratégies de synthèse ont été développées pour éviter ou au moins réduire le QTM. Citant les plus connues et les plus courantes⁵¹ :

a. Appliquer un champ continu.

L'application du champ continu réduit l'ampleur du mélange des sous-niveaux, ce qui réduit le taux de tunneling et permet à l'aimantation de se détendre principalement dans un régime thermique jusqu'à des températures plus basses. Il faut savoir qu'un champ continu est appliqué pour supprimer le QT. Cependant, la création de tunnels peut également avoir lieu en présence de champs magnétiques. Si un champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe z, les énergies des niveaux de M_J changeront rapidement et perdront leur dégénérescence. La montée de l'état M_J d'un côté coïncide probablement avec la même énergie d'un certain état bas de l'autre côté et rétablit ainsi les conditions d'un tunneling résonnant. **(Figure 21)**⁵²

Par conséquent, le champ continu externe diminue le taux de relaxation global et améliore le signal déphasé. Cela a été observé dans un large éventail de complexes : la magnitude de χ'' augmente et des maxima peuvent apparaître dans les diagrammes $[\chi''(T)]$ ou $[\chi''(\nu)]$ (dans de tel cas U_{eff} peut être estimé)⁵³⁻⁵⁸. Lorsque le signal χ'' ne devient significatif qu'en présence d'un champ continu, le composé est appelé vaguement un SMM "induit par le champ" mais il s'agit d'un terme trompeur, car ces composés ne sont pas des aimants du fait qu'ils ne montrent aucune hystérésis ou relaxation lente en l'absence d'un champ. **(Figure 22)**

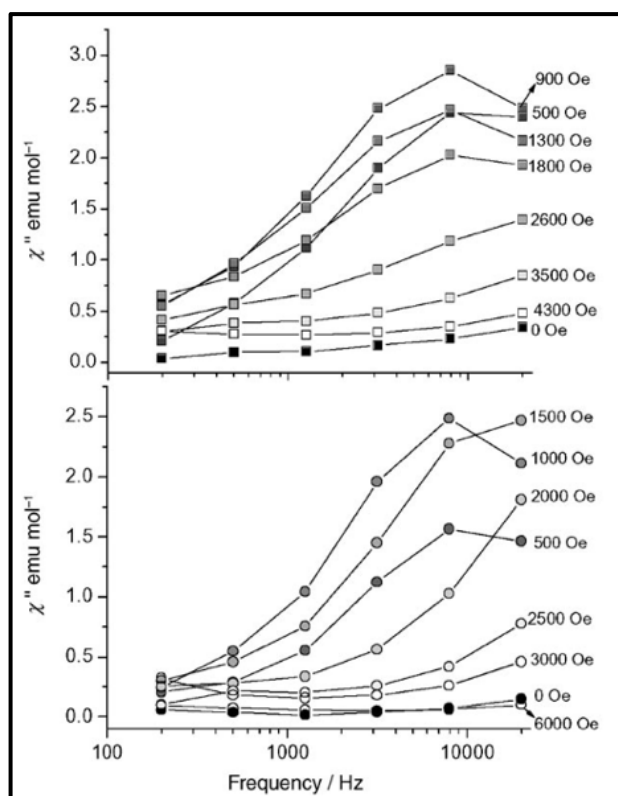


Figure 22. Dépendance de fréquence du composant imaginaire χ'' de la sensibilité alternative de $[\text{Dy}_2\text{Fe}]$ (haut, carré) et de $[\text{Dy}_2\text{Ni}]$ (bas, cercle) mesurée pour une force croissante du champ (de noir au blanc) à $T = 1,8 \text{ K}$.⁵³

b. Interaction magnétique :

Le couplage d'échange fort peut servir à isoler l'état fondamental de spin et à éteindre le QTM, puis à arrêter les processus de QT au sein d'une même variété d'état de spin. L'utilisation de ligand paramagnétique convient particulièrement à cette fin.

c. Enrichissement isotopique centré sur le métal :

Dans certains cas, le QTM est apporté par un couplage hyper fin et par un champ interne transverse créé en phases condensées par des molécules voisines.

Pour minimiser les deux facteurs, une stratégie peut être réalisée en utilisant l'enrichissement isotopique au centre du métal. Cette approche peut offrir la possibilité d'améliorer intrinsèquement la bistabilité magnétique des SMMs existantes en diminuant le nombre de voies de relaxation.⁵⁹

d. Dilution du site magnétique :

La dispersion des porteurs de spin paramagnétiques dans une matrice diamagnétique isomorphe, où il n'y a pas de distribution de la géométrie moléculaire et où le couplage dipolaire, souvent considéré comme une perturbation pour améliorer le processus de tunneling, est de loin la meilleure optimisation.

L'augmentation des espèces diamagnétiques détermine une relaxation plus efficace, améliorant ainsi l'effet de mémoire. Mais cette méthode peut parfois être inutile si la relaxation est de nature intermoléculaire plutôt que moléculaire. Bien que très rare, elle peut entraîner le rétrécissement de la boucle d'hystérésis lors d'une dilution supplémentaire.^{59,60}

V. Conclusion :

Nous avons préféré que la clôture de ce chapitre soit par une remarque très importante signalée en 2016 par **Jamie M. Frost** et ces collaborateurs dont ils ont éclairci quelques points qui facilitent la distinction entre les systèmes qui présentent un comportement SIM induit par le champ ou non.¹⁸

Le groupe de chercheurs a affirmé que sans une attention particulière portée à son utilisation, le terme aimant à molécule unique (SMM) / aimant à ion unique (SIM) peut rapidement devenir dépourvu de sens. Par exemple, il existe une tendance croissante dans la littérature à étudier la susceptibilité dynamique de systèmes sous des champs continus appliqués, afin de supprimer le QTM, qui est par ailleurs fort pour les systèmes dans des environnements cristallins à faible symétrie. Si de tels systèmes ne présentent pas d'hystérésis en champ nul (en d'autres termes, en l'absence de coercivité), il faut se demander, s'ils peuvent ou non être correctement classés en tant qu'aimants. Cette question est particulièrement d'actualité compte tenu de plusieurs rapports récents de systèmes SMMs avec des valeurs énormes d' U_{eff} (certains pouvant aller jusqu'à 900 K), mais pas de coercivité correspondante dans les études de l'aimantation par rapport aux études sur le terrain.^{61,62} Bien entendu, l'application de faibles champs continus peut être utile pour élucider les mécanismes impliqués dans les processus de relaxation, il est toutefois important que les chercheurs restent prudents dans l'interprétation des résultats. L'application de champs étendus pour supprimer le QTM favorise invariablement les interactions intermoléculaires.

Ceci est particulièrement problématique pour les échantillons séchés ou sans solvant dont les structures peuvent déjà être différentes de celles résolues par cristallographie aux rayons X, ainsi que pour les échantillons qui ont été soumis à une contrainte mécanique excessive (par exemple, un broyage) en vue des études de magnétométrie.^{63,64}

En l'absence de caractérisation minutieuse et rigoureuse, on peut donc se demander si les propriétés magnétiques de ces systèmes sont vraiment de nature moléculaire, et non pas simplement une conséquence d'interactions à l'état solide. L'utilisation de champs alternatifs de haute fréquence, c'est-à-dire des fréquences jusqu'à 10 000 Hz, pose d'autres problèmes. Encore

une fois, si de telles hautes fréquences doivent être appliquées afin d'observer toute réponse significative d'un système, le terme SMM / SIM peut ne pas être tout à fait approprié. Un certain nombre d'études récentes a été rapporté, dans lesquelles de telles conditions expérimentales ont été utilisées.^{65,66}

Selon les auteurs, l'augmentation récente de la popularité de l'utilisation de grands champs continus appliqués et / ou de champs alternatifs de haute fréquence, souligne plutôt la nécessité de débattre la signification précise des termes aimant à molécule unique et aimant à ion unique, et où la limite réside dans le fait de pouvoir raisonnablement appliquer de telles étiquettes. Cette perspective n'est, toutefois, pas le support approprié pour une telle discussion.¹⁸

VI. Références bibliographiques :

- 1 M. BOUTEBDJA, Université Freres Mentouri Constantine 1, 2018.
- 2 M. El Youssef and S. G. Mécanique, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2017.
- 3 O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, 1993.
- 4 A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Elsevier Science, 1968.
- 5 J.S. Miller and M. Drillon, *Magnetism : Molecules to Materials I*, 2002.
- 6 B. Sieklucka and D. Pinkowicz, *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley, 2017.
- 7 R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, 1986.
- 8 R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 181–190.
- 9 W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 2007, **6**, 174.
- 10 F. Neese and D. A. Pantazis, *Faraday Discussions*, 2011, **148**, 229–238.
- 11 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- 12 A. Furrer and O. Waldmann, *Rev. Mod. Phys.*, 2013, **85**, 367–420.
- 13 P. Santini, S. Carretta, F. Troiani and G. Amoretti, *Physical Review Letters*, 2011, **107**, 230502.
- 14 L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 2008, **7**, 179.
- 15 E. Barco, A. D. Kent, S. Hill, J. M. North, N. S. Dalal, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, N. Chakov and G. Christou, , DOI:10.1007/s10909-005-6016-3.
- 16 D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, 2006, vol. 376.
- 17 R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, 2010.
- 18 J. M. Frost, K. L. M. Harriman and M. Murugesu, *Chemical Science*, 2016, **7**, 2470–2491.
- 19 G. A. Craig and M. Murrie, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 2135–2147.
- 20 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **289–290**, 379–392.
- 21 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- 22 F. Moro, D. P. Mills, S. T. Liddle and J. Van Slageren, 2013, 1–5.
- 23 L. Ungur, in *Advanced Nanomaterials*, eds. P. Martín-Ramos and M. B. T.-L.-B. M. Ramos Silva, Elsevier, 2018, pp. 1–58.
- 24 H. L. C. Feltham and S. Brooker, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, **276**, 1–33.
- 25 E. Bartolomé, A. Arauzo, J. Luzón, J. Bartolomé and F. Bartolomé, ed. E. B. T.-H. of M. M. Brück, Elsevier, 2017, vol. 26, pp. 1–289.
- 26 C. Benelli and D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley, 2015.
- 27 E. Bartolomé, J. Bartolomé, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzón, L. Badía-Romano, F. Luis and C. Turta, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 14178.
- 28 A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, 2001.
- 29 W. Haase and S. Wróbel, *Relaxation Phenomena: Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- 30 J. Tang and P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, 2015.
- 31 K. S. Cole and R. H. Cole, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**, 341–351.
- 32 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, P. Gamez, L. Zhao, S.-Y. Lin, R. Deng, J. Tang and H.-J. Zhang, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 8538–8539.
- 33 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo and J. Tang, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 9953–9963.
- 34 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L.

- F. Chibotaru and A. K. Powell, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 11948–11951.
- 35 P. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer and M. Murugesu, 2009, **48**, 9489–9492.
- 36 K. J. Standley, *Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids*, Springer US, 1st edn., 1969.
- 37 A. Lunghi, F. Totti, R. Sessoli and S. Sanvito, *Nature Communications*, 2017, **8**, 14620.
- 38 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, OUP Oxford, 2012.
- 39 N. Domingo, F. Luis, M. Nakano, M. Muntó, J. Gómez, J. Chaboy, N. Ventosa, J. Campo, J. Veciana and D. Ruiz-molina, 2009, 1–9.
- 40 S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 41 R. Orbach, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1961, **264**, 458 LP-484.
- 42 A. Dey, P. Kalita and V. Chandrasekhar, *ACS Omega*, 2018, **3**, 9462–9475.
- 43 S. G. McAdams, A.-M. Ariciu, A. K. Kostopoulos, J. P. S. Walsh and F. Tuna, *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, **346**, 216–239.
- 44 S. Gao, *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- 45 T. Fukuda, K. Matsumura and N. Ishikawa, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**, 10447–10454.
- 46 N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer, 2005, 2931–2935.
- 47 D. Gatteschi and R. Sessoli, *Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials*, 2003, vol. 42.
- 48 V. E. Campbell, R. Guillot, W. Wernsdorfer and T. Mallah, .
- 49 J. Long, F. Habib, P. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, 2011, 5319–5328.
- 50 K. Liu, X. Zhang, X. Meng, W. Shi, P. Cheng and A. K. Powell, *Chemical Society Reviews*, , DOI:10.1039/C5CS00770D.
- 51 G. Huang, INSA Rennes, 2018.
- 52 N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 3650–3651.
- 53 F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Chemistry – A European Journal*, 2007, **13**, 1602–1609.
- 54 M. Ferbinteanu, T. Kajiwarra, K.-Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi and M. Yamashita, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 9008–9009.
- 55 G. Poneti, K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, R. Sessoli, W. Wernsdorfer and D. Gatteschi, *Chemical Communications*, 2007, 1807–1809.
- 56 P.-H. Lin, T. J. Burchell, R. Clérac and M. Murugesu, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8848–8851.
- 57 F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 4355–4361.
- 58 A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwarra, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 4016–4019.
- 59 F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab and O. Cador, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **54**, 1504–1507.
- 60 G. Cosquer, F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador and L. Ouahab, *Chemistry – A European Journal*, 2013, **19**, 7895–7903.
- 61 R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E.

- J. L. McInnes, L. F. Chibotaru and R. E. P. Winpenny, *Nature Chemistry*, 2013, **5**, 673.
- 62 C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and T. Torres, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **19**, 1457–1465.
- 63 B. Parks, L. Vacca, E. Rumberger, D. Hendrickson and G. Christou, *Effect of mechanical stress on the line width of single photon absorptions in Mn 12-acetate*, 2003, vol. 329.
- 64 G. Redler, C. Lampropoulos, S. Datta, C. Koo, T. C. Stamatatos, N. E. Chakov, G. Christou and S. Hill, *Physical Review B*, 2009, **80**, 94408.
- 65 A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha and J.-P. Sutter, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 3616–3619.
- 66 S.-S. Liu, J. W. Ziller, Y.-Q. Zhang, B.-W. Wang, W. J. Evans and S. Gao, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 11418–11420.

Chapitre II :

Approche conceptuelle des
aimants monomoléculaires
(SMMs)

I. Introduction :

Le phénomène curieux du magnétisme a été observé pour la première fois (900 av.J.-C.) par les Grecs à Magnétia (Grèce) lorsqu'une pierre d'un aimant naturel a attiré un morceau de fer.¹ En 1269, *Petrus Peregrinus* de Maricourt a constaté que les aimants avaient des pôles qu'il appelait « Nord » et « Sud », qui sont maintenus lors de la rupture d'un aimant, et que les pôles opposés s'attiraient tandis que les pôles magnétiques similaires se repoussaient.² Au début du XXe siècle, le physicien français *Pierre-Ernest Weiss* a mis la pierre de fondation du magnétisme des cristaux, et développa la théorie du ferromagnétisme en partant du principe que l'interaction entre centres magnétiques pouvait être décrite de manière empirique en considérant un champ moléculaire interne.³ Plus tard, le physicien danois *Niels Bohr* a souligné la nature en rotation d'un électron dans le cadre de ses travaux sur la structure atomique.^{4,5}

Quelques décennies plus tard, et exactement en 1980, *Tadeusz Lis* a décrit le groupe de coordination à valence mixte $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12} (\text{CH}_3\text{COO})_{16} (\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, (généralement abrégé en $\text{Mn}_{12}\text{-OAc}$) en essayant d'oxyder les ions Mn (II) dans le $[\text{Mn} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 (\text{H}_2\text{O})]$ par du permanganate de potassium (KMnO_4) dans l'acide acétique, et a interprété les différentes variations dans les valeurs du moment magnétique en termes de distances Mn-Mn et de super-échange via des atomes pont oxygène.⁶ Les mesures de susceptibilité magnétique dynamique sur ce complexe représentent le point de départ du domaine du magnétisme moléculaire lorsque le moment magnétique est maintenu dans la molécule (**Figure 1** à gauche) même après l'élimination du champ magnétique externe.⁷

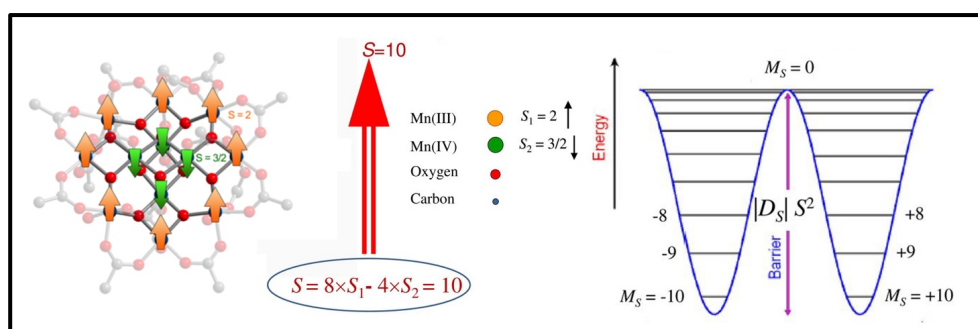


Figure 1. À gauche : la molécule ($\text{Mn}_{12}\text{-OAc}$) à $S=10$. À droite : diagramme d'énergie à double puits de ($\text{Mn}_{12}\text{-OAc}$) de valeur de D négative (SMM).

Cette démonstration de la relaxation magnétique lente dans un matériau à dimension presque zéro a constitué une avancée majeure dans le domaine du nano-magnétisme, apportant la preuve de la coexistence des effets classiques et quantiques dans la dynamique de l'aimantation.^{8,9}

Ce complexe a eu une très grande attention des chercheurs chimistes et physiciens, en partie au fait qu'il s'agit du premier système découvert de ce type, et en partie parce qu'il maintient la barrière d'énergie record permettant l'inversion de spin pendant la majeure partie de la durée de vie de l'aimantation. Cependant, et mises à part ses applications pratiques, son omniprésence peut aussi être pour des raisons pédagogiques, il existe un intérêt académique inhérent à l'étude du comportement magnétique de tels matériaux, car ils représentent des systèmes modèles idéaux pouvant être facilement décrits à l'aide d'un modèle à double puits (Figure 1) et qui peuvent être très utiles pour découvrir et explorer une nouvelle physique fascinante, en particulier à l'interface entre les régimes classique et quantique¹⁰.

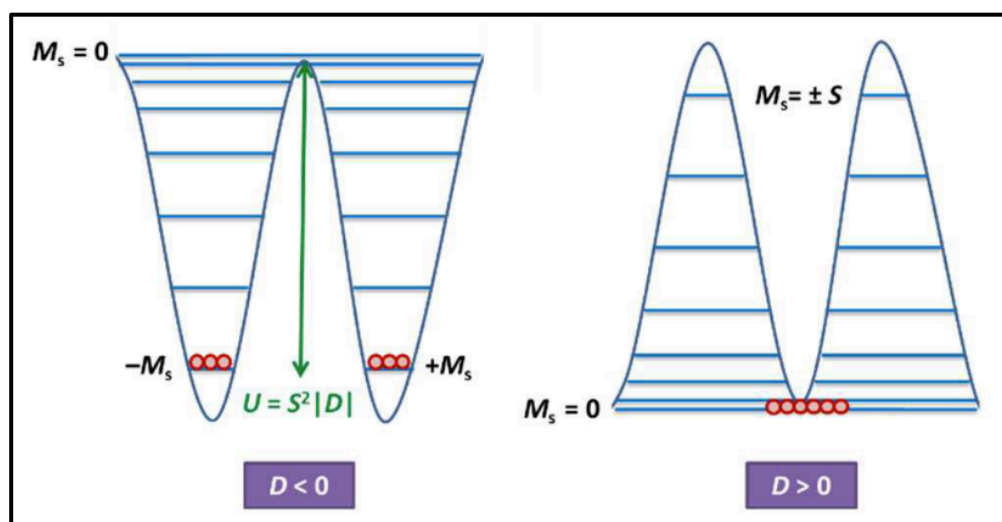


Figure 2. Diagramme d'énergie à double puits pour un D négatif (à gauche) et un D positif (à droite).

Depuis, les noyaux polynucléaires pontés en oxo, étant entourés de ligands organiques diamagnétiques, sont considérés comme un simple aimant moléculaire (SMM) et ont permis d'observer une lente relaxation de l'aimantation, alors que leurs hystérésis ne se révélaient qu'à basse température (inférieurs à 2 K)^{8,11,12}. La molécule (Mn_{12} -OAc) est devenue son "drosophile"¹³, menant à des centaines de publications sur ses propriétés magnétiques, sans négliger la beauté saisissante de la structure moléculaire de ces complexes (Figure 3).

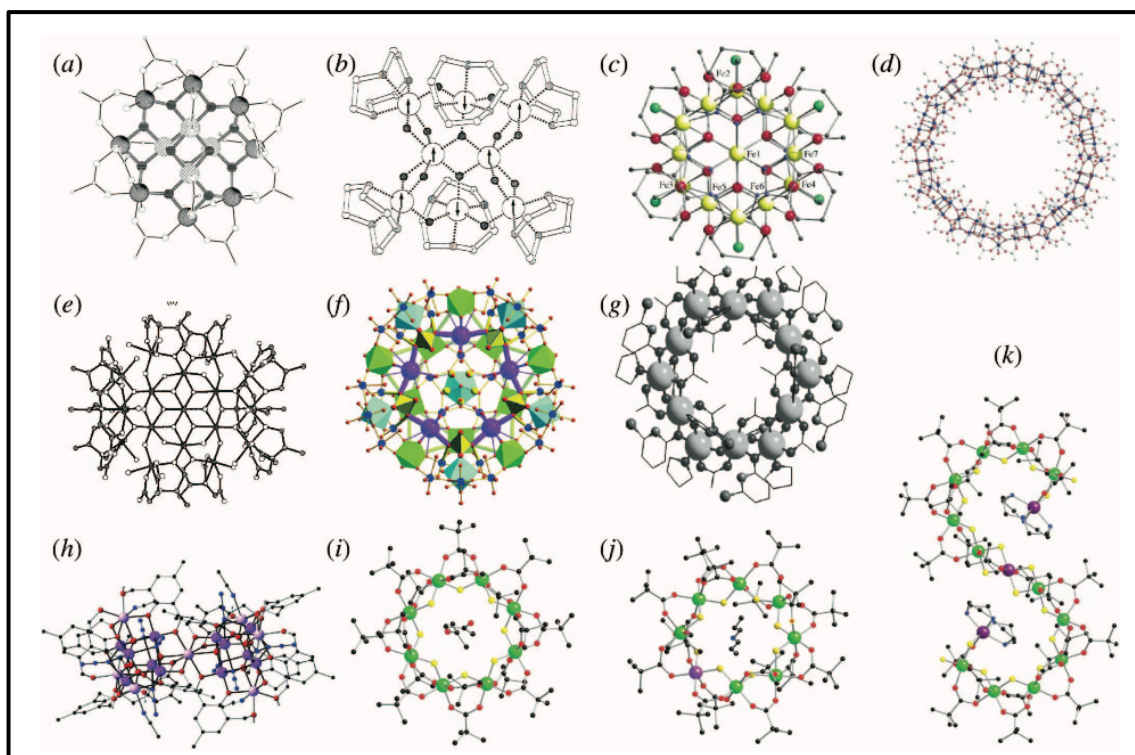


Figure 3. Exemples d'aimants moléculaires : (a) $Mn_{12}(Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4)$ ($S = 10$)^{8,9,13}; (b) $[Fe_8([(tacz)_6 Fe_8O_2(OH)_{12}]^{8+})]$ ($S = 10$)¹⁴; (c) $[Mn_9(Mn_9O_7(OAc)_{11}(py)_3(H_2O)_2)]$ ($S = 17/2$)¹⁵; (d) $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6] xH_2O.yCHCl_3$ ($S \approx 6$)¹⁶; (e) $[Fe_{19}(metheidi)_{10}(OH)_{14}O_6(H_2O)_{12}NO_3 \cdot 24H_2O]$ ($S = 33/2$)¹⁷; (f) keplerate contenant douze $[(Mo^{VI})Mo_5^{VI}]$ unités fixées par trente linkers V^{IV} ¹⁸; (g) $[Ni(chp)(thf)(H_2O)]$ ($S = 12$)¹⁹; (h) $[Mn_{12}^{III}Mn_7^{II}(\mu_4 - O)_8(\mu_3, \eta^1 - N_3)_8(HL)_{12} - (MeCN)_6]Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN$ ($S = 83/2$)²⁰; (i) couronne homométallique de Cr $[CrF(O_2C^tBu)_2]_8$ ²¹; (j) Cr_7Ni couronne hétérométallique de "Cr-Ni" $[(H_2N^iPr_2)[Cr_7NiF_8(Bu)_{16}]]$ ²¹; (k) $[Ni(cyclen)]_2Cr_{12}NiF_{18}(O_2CCMe_3)_{24}$, une couronne qui n'a pas pu se fermer, produisant une molécule en forme de S²¹.

II. Complexes mono moléculaires des éléments du bloc d :

II.1. Complexes d polynucléaires :

L'étude des SMMs a commencé en 1991 par l'exploration du magnétisme du fameux cluster Mn_{12} -OAc, élaboré en 1980 par *Lis* et ses collègues⁶, quand *Gatteschi* et ses collègues ont rapporté que Mn_{12} -OAc était une molécule super-paramagnétique avec $S = 10$ ¹¹. Presque dans la même période *Christou & al* ont rapporté la molécule $[Mn_{12}O_{12}(PhCOO)_{16}(H_2O)_4]$ avec un spin de l'état fondamental $S = 14$.²²

Dans un premier temps, ils se concentraient sur la détermination de ses états fondamentaux par la mesure de susceptibilité alternative, l'aimantation en champ haut et la RPE sur la bande millimétrique^{7,11}. Jusqu'en 1993, la bistabilité magnétique d'origine moléculaire expliquait les effets d'hystérésis de la molécule de (Mn_{12} -OAc) en dessous de la température de blocage (T_B), similaires à ceux d'un ferromagnétique en vrac¹³.

Ici, la bistabilité découle du grand état fondamental magnétique S et de l'anisotropie négative D de la molécule (Mn_{12} -OAc), ce qui entraîne une lente relaxation de l'aimantation, analogue à celle utilisée pour les molécules super-paramagnétiques, qui permet de surmonter la barrière d'anisotropie (ΔE).

En 1996, *Tejada* et ses collègues ont suggéré que les étapes de l'hystérésis magnétique des complexes SMMs étaient dues à l'inversion de spin causée par le tunneling quantique ⁹. À cette époque, les propriétés SMMs des complexes polynucléaires de Fer (F8) avec un $S=5/2$ et un comportement magnétique traduit par une hystérésis magnétique progressive semblable à celle de (Mn_{12} -OAc), a été observée dans sa courbe d'aimantation à 0,3 K.^{23,24}

L'idée dans la première génération de SMMs était d'augmenter l'aimantation de S , dans l'espoir de maximiser considérablement la barrière énergétique U_{eff} . La méthode la plus couramment utilisée pour atteindre cet objectif impliquait la synthèse de clusters polynucléaires en allant à des nucléarités de plus en plus supérieure via des réactions d'auto-assemblage spontanées. La première interprétation des équations 10 et 11 (Chapitre I), a montré que cette nucléarité supérieure ne garantissait pas nécessairement des états fondamentaux de spin supérieurs, chose qui a créé une sorte d'obsession autour de la conception des SMMs et, par conséquent, de la meilleure méthode pour synthétiser de nouveaux composés.

Dans cette fin les ions acétate de (Mn_{12}) ont été remplacés par divers dérivés d'acide carboxylique. Plusieurs tests de synthèses ont été réalisés selon cette approche et ont conduit à un nombre impressionnant de cluster analogues à (Mn_{12}) et d'autres complexes SMMs supramoléculaires avec de grand de spin ²⁵ comprenant (Mn_{25})²⁶ et (Mn_{84})¹⁶.

Le complexe $[Mn_{25}O_{18}(OH)_2(N_3)_{12}(pdm)_6(Hpdm)_6]Cl_2$ avec (pdm = pyridine-2,6-dimethanol), synthétisé en 2004 par *Murugesu & al*, est qualifié d'un très grand spin ($S = 51/2$) à l'état fondamental et une petite valeur de D négative ($D = -0.022cm^{-1}$), présentant une hystérésis à une température inférieure à 0,6 K avec une barrière ($U_{\text{eff}} = 8.3cm^{-1}$) révélant ainsi son comportement SMM (Figure 4)²⁷

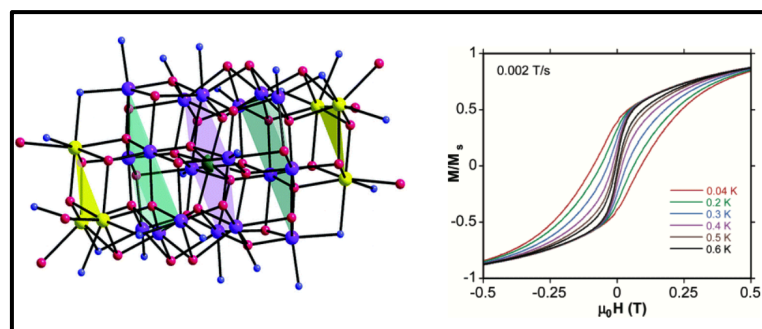


Figure 4. Comportement magnétique du complexe $[Mn_{25}O_{18}(OH)_2(N_3)_{12}(pdm)_6(Hpdm)_6]Cl_2$.
 $S=51/2$, $D= -0.22cm^{-1}$, $U_{eff}=8.3cm^{-1}$.

L'hypothèse largement accueillie selon laquelle le développement de SMMs plus efficaces doit impliquer des valeurs de spin totales toujours plus élevées a poussé les efforts de synthèse vers des groupes moléculaires de plus en plus nucléaires. La chimie des SMMs a connu une croissance presque sans précédent non seulement avec les éléments **3d** (manganèse^{16,28,29}, Fe^{30,31}, cobalt³²) mais aussi avec autres éléments **4d** tel que le molybdène³³, **5d** tel que le rhénium^{34,35}. En plus, des SMMs mixtes élaborés par la combinaison des métaux **3d** $\{(Cu^{II}Fe^{III})$ $(Fe^{III}Ni^{II})_n$, $(Fe_2^{III}Ni_3^{II})$, $(Fe_4^{III}Ni_2^{II})$, $(Fe_4^{III}Ni_4^{II})$, $(Mn_6^{III}Cr^{III})$ } ou des métaux **3d** avec autres métaux **4d** $\{(Mo_6^{III}Mn^{II})\}$ ou **5d** $\{(Mn_4^{II}Re_4^{II})$, $(Mn_4^{II}Re^{IV})$, $(Mn_4^{II}Re^{III})$, $(Ni_9^{II}W_6^V)$ $(Fe^{II}Re^{IV})\}$ ont été rapportés³⁶.

Si on regarde dans la bibliographie des SMMs, on trouve que dès le départ, presque tous les efforts visant à générer des SMMs avec des valeurs U_{eff} élevées se sont concentrés sur la synthèse de cages avec un couplage d'échanges et une valeur maximale possible de spin. Ce manque de progrès dans de la valeur de la barrière d'anisotropie, l'une des ambitions principales du magnétisme monomoléculaire, rendait impératif l'exploitation des approches complètement différentes du problème. Un autre exemple très intéressant publié en 2006 par l'équipe de *W. Wernsdorfer* a encore dévié les notions déjà connues sur les SMMs. C'est le complexe de coordination de formule générale $[Mn_{19}O_8(N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN$, qui selon les mots des auteurs, «Avec ce composé **Mn19**, nous avons retrouvé le record mondial de spin». Mais malgré sa valeur record de spin ($S = 83/2$) il ne se comporte pas comme un SMM en raison de sa valeur D positive de $D = 0.004cm^{-1}$. (Figure 5)

Les auteurs ont attribué ce phénomène à la distorsion de **Jahn-Teller**, les arrangements géométriques et les fortes interactions ferromagnétiques entre les porteurs de spin conduisent à un système à très faible anisotropie traduite par une hystérésis magnétique observée à des températures très basses probablement dû aux interactions dipolaires intermoléculaires.^{20,37}

À partir de ce moment les auteurs ont déclaré un nouveau défi qui consiste à trouver un moyen d'introduire non seulement une valeur de spin S maximale, mais également une anisotropie accrue.

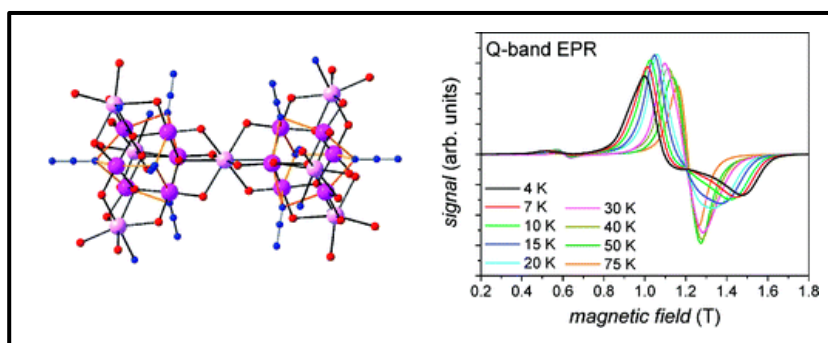


Figure 5. Comportement magnétique du complexe $[Mn_{19}O_8(N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6] Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN$, $S=84/2$, $D= 0.004 \text{ cm}^{-1}$ (pas de U_{eff}).

Une étude complète visant à corrélérer les paramètres qui améliorent la barrière d'anisotropie (S et D) a été réalisée par *Waldmann* en 2007³⁸, dont il a déclaré que la barrière d'anisotropie n'augmente pas avec S^2 ; en fait, $|D|$ est proportionnel à S^{-2} , ce qui compense le S^2 dans l'équation (10) et (11)(chapitre 1- page 22), l'augmentation de la barrière U_{eff} n'est donc pas proportionnelle à S en tant que S^2 mais en tant que S^0 . Cela a entraîné l'échec de la première approche à prendre en compte la nature interdépendante de S et D ³⁹. Ainsi, pour augmenter l'état fondamental S , l'incorporation d'un grand nombre de centres paramagnétiques dans une molécule pourrait être contre-productive en termes de génération d'anisotropies de cluster de grande taille et, par conséquent, de « meilleures SMM »⁴⁰.

Dans le même contexte, En 2011, *Neese* et ces collègues ont consolidé cette approche dans leurs publication intitulée « **What is not required to make a single molecule magnet** ». Ils ont fourni des preuves théoriques et expérimentales qui suggèrent que la course aux complexes polynucléaires à spin total plus élevé pourrait ne pas être nécessairement fructueuse en tant que stratégie pour maximiser la barrière de relaxation magnétique. D'avantage, ils ont proposé que des efforts soient consacrés à la compréhension des paramètres impliqués dans la maximisation de l'anisotropie de petites molécules, peut-être même mononucléaires. En utilisant des calculs ab initio multi-références, ils ont démontré la théorie qui peut être appliquée et les principes de l'approche informatique pour des complexes mononucléaires représentatifs. Ils ont déclaré que de telles petites unités peuvent ensuite être utilisées comme blocs de construction pour l'assemblage contrôlé d'aimants monomoléculaires plus grands et maximalement anisotropes. Effectivement, de nos jours, la communauté scientifique a commencé à prendre, d'avantage, en compte l'anisotropie axiale et ce qui conduit à son amélioration^{20,37,39,41-43}.

En 2013 *Layfield* et ses collègues ont suggéré que cette très petite valeur de barrière découle de la symétrie élevée des molécules qui conduisent à l'annulation des anisotropies sur les centres individuels de Mn (III).⁴⁴

II.2. Complexes d mononucléaires (aimants à ion unique (SIMs)) :

Il est donc bien connu maintenant que l'un des facteurs déterminants pour savoir si des aimants à une seule molécule SMM peuvent être utilisés en tant que la plus petite composante du stockage des données, est la taille de la barrière contre l'inversion de l'aimantation, (U_{eff}). Cette quantité physique dépend de l'aimantation, de l'anisotropie magnétique et de l'état fondamental de spin d'un complexe monomoléculaire. Au cours des dernières années, l'accent a été mis sur l'optimisation de l'anisotropie générée pour un seul ion de métal de transition 3d, par un champ de ligand approprié, afin de créer des barrières plus élevées. Étant donné que les propriétés magnétiques de ces composés proviennent d'un seul ion dans un champ de ligand, ils sont souvent appelés aimants à un seul ion (SIM). Ici, le chimiste de synthèse a un rôle important à jouer, à la fois dans la conception des ligands pour imposer la division favorable des orbitales 3d et dans le choix judicieux de l'ion.⁴⁵

Récemment, des complexes mononucléaires de métaux 3d avec des anisotropies magnétiques uniaxiales négatives ($D < 0$) caractéristiques des SMM ont été synthétisés. En 2010, les propriétés SMM du complexe mononucléaire $K[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$ ont été rapportées (Figure 6)⁴⁶. L'ion Fe^{II} à spin élevé dans ce complexe adopte une géométrie pyramidale trigonale dont le site de coordination en position axiale est bloqué par le biais des ligands volumineux. Il présente une grande anisotropie magnétique car le moment angulaire orbital n'est pas figé en raison de l'occupation inégale des orbitales doublement dégénérées xz et yz . D et E ont été estimés à -39.0 cm^{-1} dans la direction axiale et à -0.4 cm^{-1} dans la direction latérale avec une légère distorsion des ions Fe^{II} environnants, respectivement.

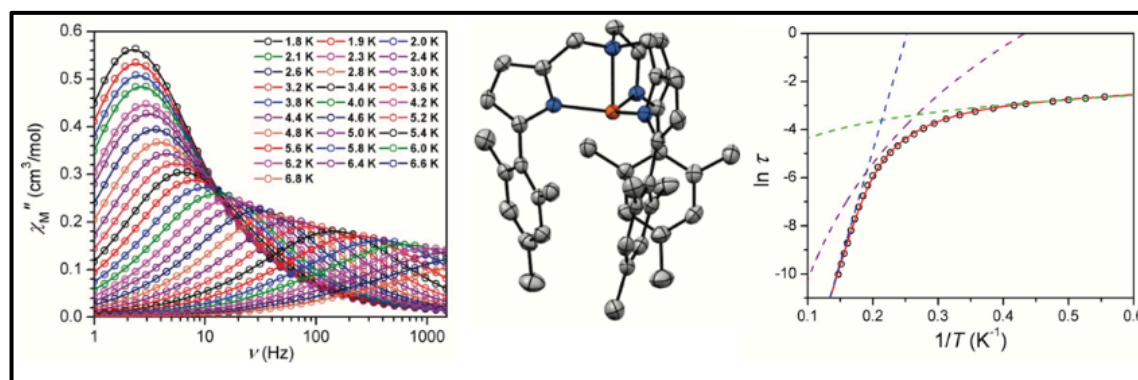


Figure 6. Comportement magnétique du complexe $K[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$.

Les courbes $[\chi''(T)]$ pour $K[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$ dans la plage de 1–996 Hz ont à peine montré une perte, et une valeur maximale de blocage (T_B) n'a pas pu être observée à $H_{dc} = 0$ Oe. Les pics χ' et χ'' ont été clairement décalés dans différentes gammes T dépendant de ν dans un $H_{dc} = 1500$ Oe indiquant que $K[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$ était une SMM induite par le champ (Figure 6). D'après la mesure de la susceptibilité alternative, il a été déterminé que ΔE était de 42 K avec $\tau_0 = 2 \times 10^{-9}$ s.

L'ion Mn (III) aussi a été largement utilisé dans le domaine des nano-aimants moléculaires. Pour cet ion d^4 , l'effet **Jahn – Teller** entraîne une distorsion tétragonale s'éloignant de la symétrie Oh vers D4h, le plus souvent un allongement le long de l'axe z. Ceci donne lieu à la division ZFS où D est presque toujours négatif dans un environnement allongé en tétragonale. Une étude intéressante sur un SIM de Mn (III) réalisée par *Vallejo* et ses collaborateurs sur le complexe $\text{Ph}_4\text{P} [\text{Mn}(\text{opbaCl}_2)(\text{py})_2]$ où $\text{H}_4\text{opbaCl}_2$ est le N, N'-3,4-dichloro-o-phenylenebis (acide oxamique).⁴⁷ Ce composé contient un ion Mn (III) allongé axialement, avec un groupe donneur mixte de N2O2 placé dans les positions équatoriales, fourni par le ligand, et deux atomes d'azote axiaux fournis par des molécules de pyridine. La coordination du ligand forme trois anneaux chélates qui imposent une distorsion autour du centre métallique. (Figure 7)

Ce complexe présente une anisotropie magnétique axiale principalement due au couplage spin-orbite avec un $D = 2,97 \text{ cm}^{-1}$ et une contribution de spin-spin plus faible. À ZFS la valeur $D = -3,421 \text{ cm}^{-1}$ et d'une composante transversale $E = -0,152(2) \text{ cm}^{-1}$

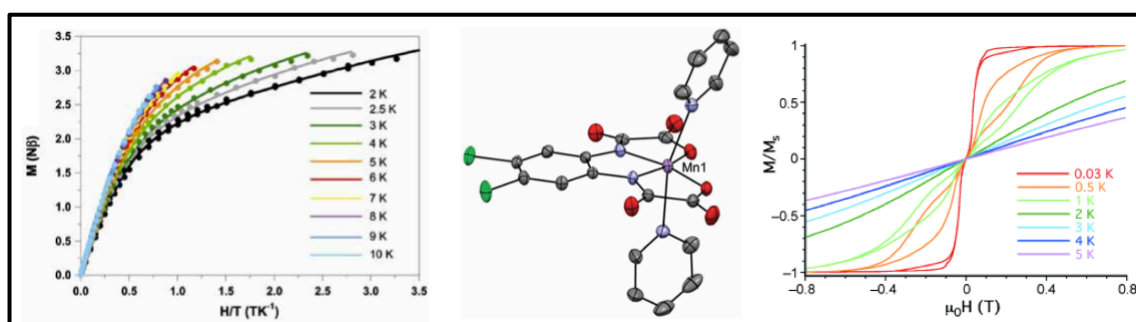


Figure 7. Comportement magnétique du complexe $\text{Ph}_4\text{P} [\text{Mn}(\text{opbaCl}_2)(\text{py})_2]$.

Plusieurs autres contributions ont été apportées au domaine des SMMs mononucléaires 3d, en utilisant différents ions de première rangée d (Mn^{III} , Fe^{I} , Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} et Ni^{I}) par l'exploration de divers environnements de coordination à ces ions paramagnétiques⁴⁵. Cependant, il a été démontré que les complexes Fe^{I} , Fe^{III} et Co^{II} sont des SMMs induites par le champ en raison de QTM rapide, et que les complexes de Co^{II} sont des SMMs à paramètres

D positifs.^{45,48} De son côté, et malgré sa très grande anisotropie magnétique, le Ni^{II}, n'a jamais montré expérimentalement une lente relaxation de l'aimantation dans ses complexes monométalliques.

III. L'introduction d'éléments *f* dans le magnétisme monomoléculaire :

L'introduction des lanthanides dans les SMMs semblait une approche évidente en raison de leur grand nombre de spins par ion, en plus de l'anisotropie à un seul ion qui n'a pas d'égal sur le tableau périodique, résultante du grand moment angulaire orbital non étouffé et du fort couplage spin-orbite.⁴⁹⁻⁵¹ De leurs part, les composés d'actinides ont été les derniers à rejoindre cette classe de composés et, étant donné les défis relevés par leur préparation, il est normal que leur nombre soit de loin dépassé par les composés à base de lanthanides. De plus, la possibilité de covalence et donc la désactivation partielle du moment angulaire orbital, associées à une réactivité accrue, rendent encore plus difficile la rationalisation de leur structure électronique. Les SIMs basées sur les lanthanides (Ln) et les actinides (Ac) font partie des avancées les plus pertinentes et les plus récentes du magnétisme moléculaire.

III.1. Molécules aimants mononucléaires 4*f*(Ln-SIM) :

Depuis la découverte du complexe phtalocyaninato à deux niveaux (double-decker [LnPc₂]) en 1936,⁵² plusieurs complexes [MPc₂] à système π , qualifiés d'une grande stabilité chimique et physique, ont été utilisés comme composants dans les capteurs électroniques moléculaires, les affichages électro-chromiques, et les dispositifs à transistors à effet de champ et autres.^{53,54} La découverte du premier aimant à une seule molécule de lanthanide a eu lieu au cours de la détermination des paramètres du champ de ligand dans les complexes de phtalocyanine à base de lanthanides, par **Ishikawa** et ses collaborateurs.^{55,56}

Le premier rapport a été publié en 2003 contenant les résultats des travaux de recherche révolutionnaires intitulés : « **Les complexes de lanthanides à deux niveaux (Lanthanoid double-Decker Complexes)** »⁴³ de formule [LnPc₂]⁰ : [(LnPc₂)⁻(TBA)⁺] avec (Ln : Tb^{III} et TBA: tetrabutylammonium) qui consistent en un ion Ln^{III} et deux ligands phtalocyaninato (Pc) possédant un système fermé d'électrons π ayant une charge formelle de -2 chacun. Il est connu qu'une oxydation de l'ion Ln^{III} se produit au niveau du ligand, ce qui donne un complexe neutre [LnPc₂]⁰ à deux systèmes de spin : les électrons non appariés π délocalisés sur les ligands de Pc et un ion Ln^{III} avec des électrons 4*f* (**Figure 8**).

Dans ce complexe, l'état fondamental de Tb est 7F_6 avec $S = 3$, $L = 3$ et $g = 3/2$. Il se comporte comme un SMM avec un long (τ) dû au champ de ligand (CC) et une barrière efficace élevée est $U_{\text{eff}} = 230 \text{ cm}^{-1}$, dépassant de loin celle de $(\text{Mn}_{12}\text{-OAc})$.

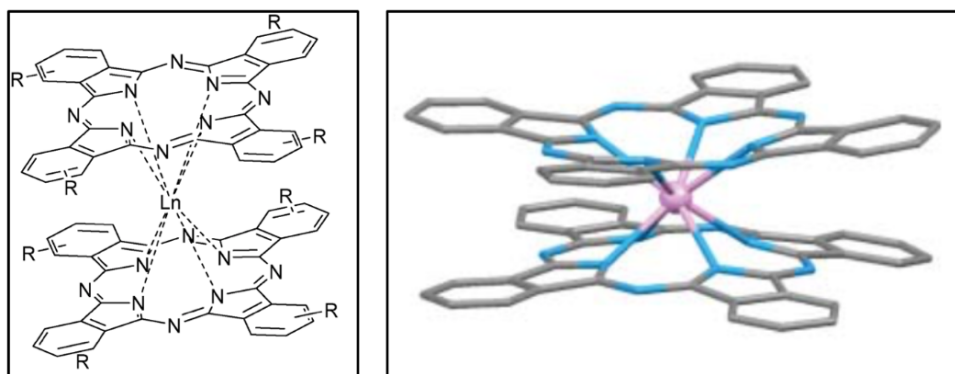


Figure 8. Les complexes phthalocyaninato à deux niveaux à base de lanthanides. (double-decker $[\text{LnPc}_2]^{0-}$).

Au début, la valeur de la barrière d'anisotropie déterminée pour $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$, presque quatre fois supérieure au record de l'époque, avait été reçue avec une certaine défiance. De plus, cette incertitude était favorisée par le manque d'étapes dans l'hystérésis $M(H)$ et par la présence d'un seul ion magnétique. Au cours de la dernière décennie, ce scénario a profondément changé et ce système à base de phthalocyanine est devenu le système Ln-SIM le plus étudié et le plus compris, similaire au $\text{Mn}_{12}\text{-OAc}$ pour la première génération de SMM, et les Ln-SIM sont celles qui présentent le plus de potentiel à développer pour le dépôt en surface et donc pour les applications de dispositifs.⁵⁷⁻⁶³

Des phénomènes physiques remarquables ont résulté de ces travaux, notamment l'utilisation de $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]^-$ comme transistor à base de molécules utilisé pour mesurer un seul spin nucléaire⁶⁴ et le développement potentiel de nouveaux dispositifs moléculaires de spintronique en utilisant la même molécule avec les nanotubes de carbone à paroi simple en tant que « vanne de spin supramoléculaire ».⁶⁵ Jusqu'à présent, plusieurs Ln-SIM (Yb^{III} , Er^{III} , Ce^{III} , Sm^{III} , U^{III} et Np^{IV}) et en particulier, des Dy-SIM ont été rapportés.^{44,50,66,67}

En effet, la direction et la force de CC influent fortement les propriétés magnétiques des complexes Ln-SIM, il est donc possible de concevoir des SMM en modifiant le CC via la distribution de la densité de charge des métaux de terres rares. À cette fin, en plus de la molécule mère non substitué bis-Pc, un grand nombre de dérivés de Pc sont obtenus en substituant complètement, ou partiellement, la périphérie des macrocycles de Pc, comme le montre la (Figure 9).

les solvants organiques. Le complexe électriquement neutre $[\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2\text{Tb}]^0$ a tout d'abord été préparé, ce qui pourrait ensuite être réduit pour obtenir un complexe anionique $[\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2\text{Tb}] (\text{nBu}_4\text{N})^+$ ou oxydé pour donner le complexe cationique $[\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2\text{To}]^+(\text{SbCl}_6)^-$. Par conséquent, ce ligand pourrait présenter une oxydation de deux électrons, conduisant à une contraction longitudinale de l'espace de coordination. Il a été déterminé que la barrière d'énergie du cation $[\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2\text{To}]^+$ était de 550 cm^{-1} , soit 8% de plus que celle de $[\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2\text{To}]$, et plus du double de la valeur des non substitués $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$. C'était la première preuve que le magnétisme dynamique des Ln-SIM pourrait être contrôlé par une réaction d'oxydoréduction du ligand sans introduire de site magnétique supplémentaire ni de système de spin.⁷⁵

Depuis, les chercheurs ont adopté l'idée de substituants pour améliorer le caractère SIM des complexes de Pc. Un nombre important de complexe Ln-SIM a été élaboré en incorporant des ligands Pc portant des groupes de différentes électronégativités et leur comportement magnétique a été étudié et toujours comparé à celui des composés parents non substitués.^{50,76,77} Un exemple important a été caractérisé dans le même contexte est l'espèce $(\text{F}_{64}\text{Pc}_2\text{Tb})^{-x}$ ($x = 1, 2, 3$) super-réduite, où les ligands Pc étaient complètement fluorés et ne contenaient aucun atome d'hydrogène. La relaxation magnétique de ce composé était similaire à celle d'autres composés $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$ et suivait un processus d'Orbach activé thermiquement à haute température avec une barrière d'activation $U_{\text{eff}} = 365 \text{ cm}^{-1}$. (Figure 10)⁷⁸

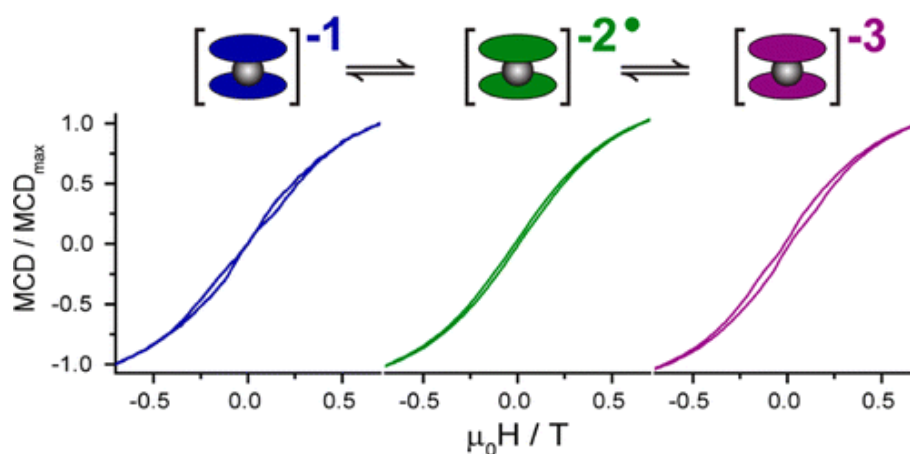


Figure 10. Courbes d'hystérésis $[M(H)]$ enregistrée à 1,8–1,9 K et à une vitesse de balayage de 1 T min^{-1} pour les complexes $(\text{F}_{64}\text{Pc}_2\text{Tb})^{-1}$ (à gauche), $(\text{F}_{64}\text{Pc}_2\text{Tb})^{-2}$ (au milieu) et $(\text{F}_{64}\text{Pc}_2\text{Tb})^{-3}$ (à droite).

Afin de confirmer l'importance de l'environnement de coordination de l'ion lanthanide pour la conception de Ln-SIMs à haute performance, des études intéressantes ont été menées sur les complexes pseudo-linéaires au cours de la dernière année.

Une famille de composés Dy^{III} présentant une symétrie bipyramidale pseudo-pentagonale D_{5h} (à l'exception de [Dy^{III}(BIPMTMS)₂], présentant une symétrie O_h pseudo-octaédrique) et des atomes donneurs d'oxygène chargés négativement occupant les sites axiaux ont été caractérisés (Figure 11). La mise en place d'atomes de coordination chargés négativement le long des axes principaux (C4 ou C5) s'est avérée avantageuse pour un certain nombre de raisons, notamment la suppression de QTM, la stabilisation du multiplet de l'état fondamental M_j = ±15/2 et l'amélioration de la division de niveau.⁷⁹⁻⁸²

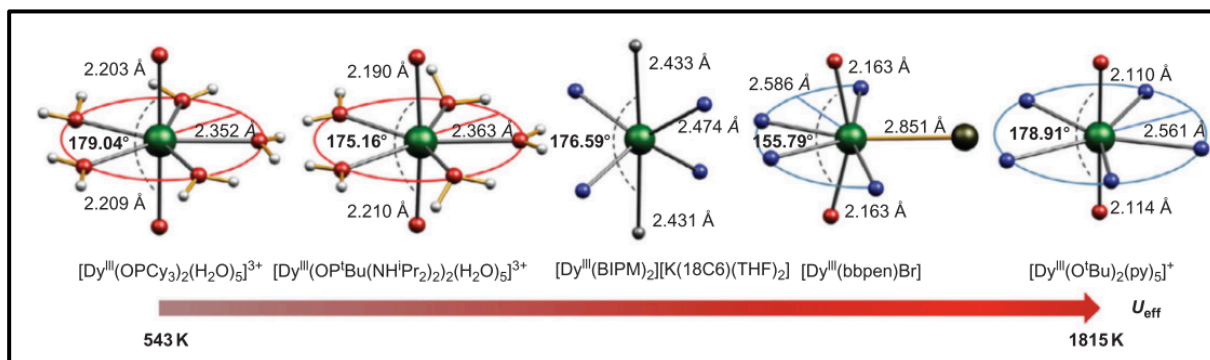


Figure 11. Corrélation structurelle de l'axialité et de l'environnement de coordination des composés 8-12 avec leurs comportements magnétiques.

En 2017, *Mills* et ses collègues ont signalé un Dy linéaire présentant une température record de blocage magnétique, T_B, de 60K, avec ouverture de l'hystérésis à une vitesse de balayage de champ de 22Oes⁻¹.⁸³

Cette valeur a été comparée par *Layfield* et ses collègues⁸⁴, qui ont étudié un métallocène similaire au dysprosium linéaire avec une barrière anisotropique record allant jusqu'à 1277 cm⁻¹ (1837 K) en champ nul et une vitesse de balayage de champ de 39 Oe s⁻¹.

D'après cette étude, les auteurs ont soutenu l'idée mentionnée ci-dessus, selon laquelle les complexes linéaires offrant des environnements locaux approchant une axialité parfaite présentent des candidats idéaux à la SIM, en déclarant que le fait de retirer les ligands équatoriaux pour obtenir un cation de métallocénium discret du type [(Cp)₂Dy]⁺ devrait considérablement augmenter le U_{eff} et de T_B.

En 2008, l'équipe de *AIDamen*⁷⁰ a rapporté une nouvelle famille basée sur des ligands de polyoxométalate abrégé en POM aux Ln-SIMs, dont l'ion Ln(III) est encapsulé entre deux unités de ce ligand fournissant une symétrie D_{4d} carrée anti-prismatique de l'ion métallique similaire à celle des complexes LnPc₂.⁴¹

Le candidat le plus prometteur parmi ces dérivés de type **Lindqvist** était $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($U_{\text{eff}} = 38.5 \text{ cm}^{-1}$), valeur proche de celle observée à $(\text{Mn}_{12}\text{-OAc})^{85}$. (**Figure 12**) Étant la deuxième famille rapportée avec un comportement SIM, c'est une étape importante pour montrer que ce comportement n'était pas limité aux complexes bis (phtalocyanine), ce qui a motivé la recherche d'autres SMMs mononucléaires.

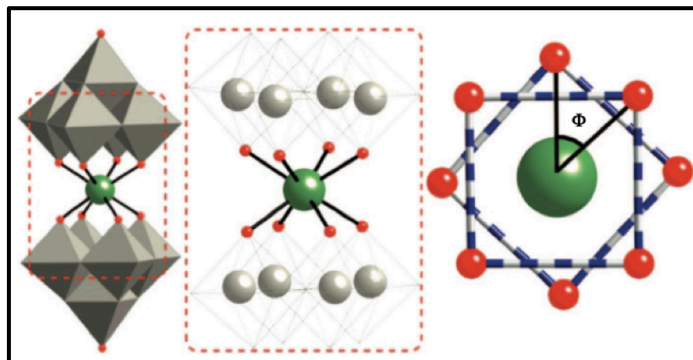


Figure 12. Structure de la $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ POM et la projection montrant le site de coordination carré anti-prismatique à ions Er^{3+} .

Contrairement aux complexes $[\text{LnPc}_2]^-$, dans les **Lindqvist** c'était le dérivé Er et non pas le dérivé Tb qui a présenté le comportement d'une SIM. La raison de cette différence a été attribuée à la distorsion différente du site carré anti-prismatique comprimé dans cette famille de POM, alors qu'il était allongé axialement dans les $[\text{LnPc}_2]^-$. Ces différences géométriques mineures dans les champs cristallins suffisent à provoquer des différences significatives dans les propriétés magnétiques. Le composé présente une dynamique d'aimantation lente avec une barrière U_{eff} de 56 K, alors que $[\text{ErPc}_2]^-$ ne montre pas du tout le comportement de la carte SIM. (**Figure 13**)⁸⁵

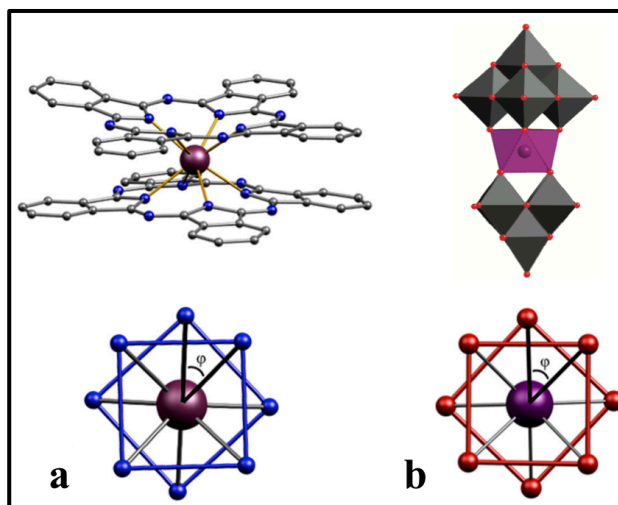


Figure 13. Représentation de la structure cristalline, et la projection sur le plan *ab* montrant la coordination quadratique anti-prismatique de l'ion Ln^{III} et l'angle de torsion φ dans $[\text{LnPc}_2]^-$ (a) et $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (b)⁸⁶.

Une autre famille de Ln-SIM à base de POM, utilisant l'anion bien connu de **Preyssler**, a également été caractérisée. Les complexes dans cette famille adoptent la formule $K_{12} [LnP_5W_{30}O_{110}] \cdot n H_2O$ abrégée en $(Ln-W_{30})$ et présente une symétrie axiale quintuple C_5 dont l'effet a été étudié sur des complexes de Dy(III) et Ho(III) qui ont présenté un comportement SIM.⁸⁷ La symétrie inférieure de cet anion a donné lieu à une anisotropie non diagonale plus importante, qui affecte la dynamique du spin, en particulier à basse température, facilitant ainsi les processus QTM. Le dérivé de Dy présentait une barrière d'activation de $U_{eff} = 24$ K avec une hystérésis observable inférieure à 2 K. Une relaxation magnétique entre 5 K et 10 K se produit par excitation thermique du premier doublet excité, et une relaxation entre 2 K et 5 K est dominée par une relaxation de processus QTM pure.

Une autre importance des POM est la permission de modifier la symétrie locale des ions lanthanides et, par conséquent, la division du champ cristallin avec leurs différents environnements de coordination rigides et hautement symétriques. De plus, ils peuvent fonctionner comme isolant magnétique pour l'ion métallique, permettant un environnement sans spin nucléaire à l'ion métallique en raison de la coordination via des donneurs d'oxygène^{85,88}. Cela peut être intéressant pour minimiser la non cohérence lors de la conception d'un qubit de spin basé sur POM.⁸⁵

Aussi, la découverte de ce comportement dans l'ErW10 à base de POM a donné une motivation supplémentaire à la poursuite de ces études en prouvant que le magnétisme à un ion unique n'était pas limité aux ligands de Pc.^{70,87,89}

En fin, nous constatons que l'utilisation de ligands de type Pc n'a pas seulement permis de donner les SIM les plus impressionnants, mais ces études ont également inspiré la nouvelle chimie de coordination des lanthanides et la ré-investigation de certains composés de lanthanides bien connus, dans le but de développer de nouveaux SMMs de manière rationnelle et bien définie⁴⁴. Au cours de la dernière décennie, des centaines de Ln-SIMs incorporant différents types de ligand ont été rapportés simultanément aux nouvelles découvertes de SIM de type double niveaux.^{73,74,76}

III.2. Complexes 4f polynucléaires :

L'inversion de spin dans les complexes Ln est susceptible de se produire dans un champ magnétique nul en raison des fortes interactions spin-orbite, par conséquent, une méthode efficace pour supprimer le QTM a été recherchée.

En 2005, **Ishikawa** et ses collaborateurs ont présenté une série d'études sur les propriétés magnétiques des SMMs à trois étages $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Pc}]$, $[(\text{Pc})\text{Ln}(\text{Pc})\text{Ln}(\text{obPc})]$ ($\text{obPc} = 2,3,9,10,16,17,23,24$ -octabutoxyphthalocyaninato ; $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}$ et Y^{III}), qui ont été les premiers rapports sur le magnétisme dynamique d'un système $4f$ couplé⁹⁰. Depuis lors, plusieurs SMM dinucléaires $4f$ ont été rapportés^{66,91}

En 2011, **Katoh** et ses collaborateurs ont signalé que le SMM $[\text{Tb}_2(\text{obPc})_3]$ à trois étages $[\text{Tb}^{\text{III}}\text{-Pc}]$ montrait un double processus de relaxation magnétique à basse température dans un champ magnétique à courant continu. (**Figure 14**)⁹²

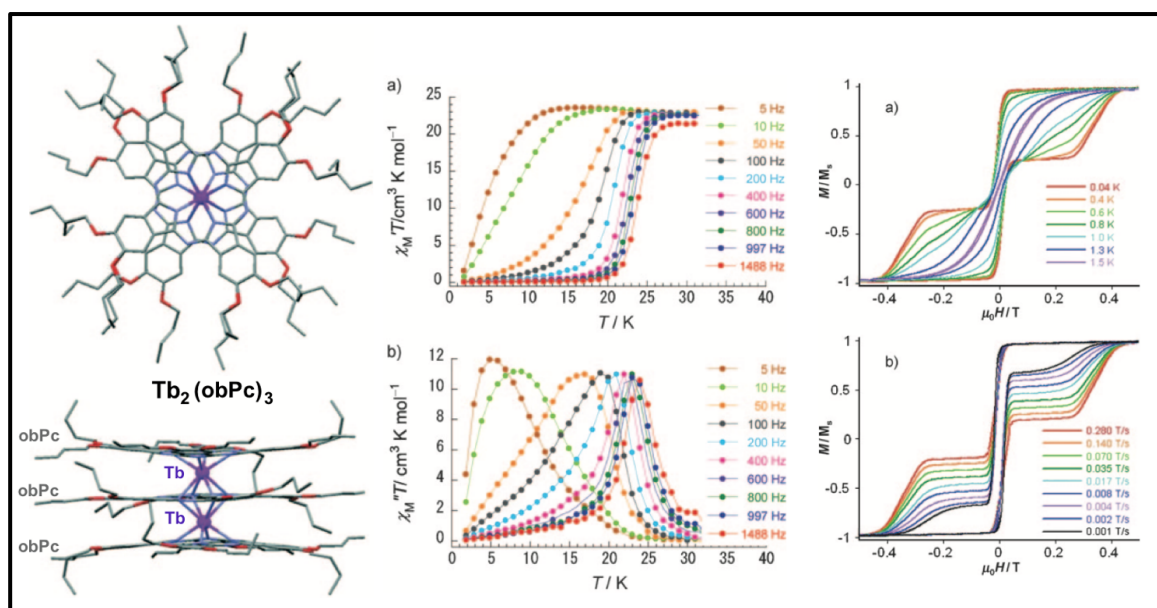


Figure 14. Structures cristallines, vues de dessus et de côté et comportements magnétique du complexe $[\text{Tb}_2(\text{obPc})_3]$ à trois étages.

Le comportement de double relaxation magnétique a été observé non seulement pour $[\text{Tb}_2(\text{obPc})_3]$, mais également pour les complexes $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-Pc}$ spatialement fermés. Plusieurs SMMs avec des processus de double relaxation ont été rapportés et il a été démontré que des processus de double relaxation sont observés pour les SMMs quel que soit le type et le nombre d'ions métalliques dans les complexes. Il est bien connu que les taux de relaxation reflètent la symétrie moléculaire locale et les interactions magnétiques dipôle-dipôle.^{93,94}

En 2011, **Long** et ses collègues ont signalé que le complexe dinucléaire à base d'ion Ln^{III} $[\text{K}(18\text{-couronne-6})(\text{thf})_2][\text{Dy}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4(\text{thf})_2(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]$ dont deux ions Dy^{III} ont été réduits par le ligand $[\text{N}23]^-$ (radical à $S = 1/2$) a montré une hystérésis magnétique à 8,3 K ($\Delta E = 177\text{K}$ et $\tau_0 = 8 \times 10^{-9}\text{s}$)⁹⁵. Le QTM entre les états fondamentaux des ions Dy^{III} est fortement inhibé par le couplage d'échange J important entre les ions Dy^{III} .

Dans la même année, ils ont signalé une SMM du même type avec un ion Tb^{III} (5), et une hystérésis magnétique a été observée même à 14 K ($\Delta E = 327$ K avec $\tau_0 = 8,2 \times 10^{-9}$ s) ⁹⁶. De leur part, les interactions magnétiques entre les ions Ln^{III} sont très importantes pour la suppression du QTM.

Il est relativement facile de synthétiser divers SMMs polynucléaires avec des ions Ln^{III}. Des complexes de nucléarité différente ont été préparés, tétranucléaires avec les ions Tb^{III}, Dy^{III} et Er^{III}, pentanucléaires avec Dy^{III} et Ho^{III} et hexanucléaires avec Tb^{III} et Dy^{III}. Enfin, des complexes heptanucléaires et plus avec des ions Dy^{III} ont été rapportés.^{44,50,66,91,97-99}

IV. La combinaison des ions 3d-4f pour obtenir des SMMs:

Dans les clusters métalliques SMMs¹¹, les cycles d'hystérésis résultent d'un fort état magnétique fondamental avec une grande anisotropie axiale négative ($D < 0$)¹⁰⁰ qui induit les orientations ascendantes et descendantes où l'aimantation fluctuera entre les deux. Le taux de cette fluctuation ou, en d'autres termes, de la relaxation magnétique dépend de la valeur U_{eff} .

En comparaison avec les ions métalliques 3d, dans lesquels les seules perturbations des composants orbitaux sont dues à un moment angulaire orbital largement atténué par le champ du ligand (par exemple, les distorsions de **Jahn-Teller**), les métaux 4f sont bien connus par leurs fort couplage spin-orbite et par un grand moment angulaire orbital non étouffé qui fournit des moments magnétiques et une anisotropie magnétique plus importants^{68,101}, ce qui en fait de meilleurs candidats pour les SMMs.

Leurs propriétés magnétiques sont influencées par le nombre quantique, J. Pour les lanthanides, ayant plus que la moitié des orbitales 4f⁷⁻¹⁴ remplies, (à savoir, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu), J a une valeur maximale, $J = |L + S|$, tandis que les lanthanides ayant des orbitales 4f¹⁻⁷ moins qu'à moitié remplies (à savoir, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm et Eu) ont $J = |L - S|$. Contrairement aux éléments 3d, le couplage spin-orbite dans les éléments f est subordonné aux effets de champ de ligand (**Figure 9**) en raison de la nature interne de ces orbitales, qui diffère principalement par la nature de leur état fondamental bistable⁴⁴. Par conséquent, pour les SMMs basées sur 4f, la bistabilité à l'état fondamental provient des sous-niveaux m_J du terme $^{2S+1}L_J$ plutôt que du double puits des niveaux $\pm M_S$, ce qui n'est pas approprié. En raison du moment orbital des lanthanides, les Ln-SMMs peuvent atteindre des barrières d'énergie plus élevées contre l'inversion de l'aimantation⁷⁶.

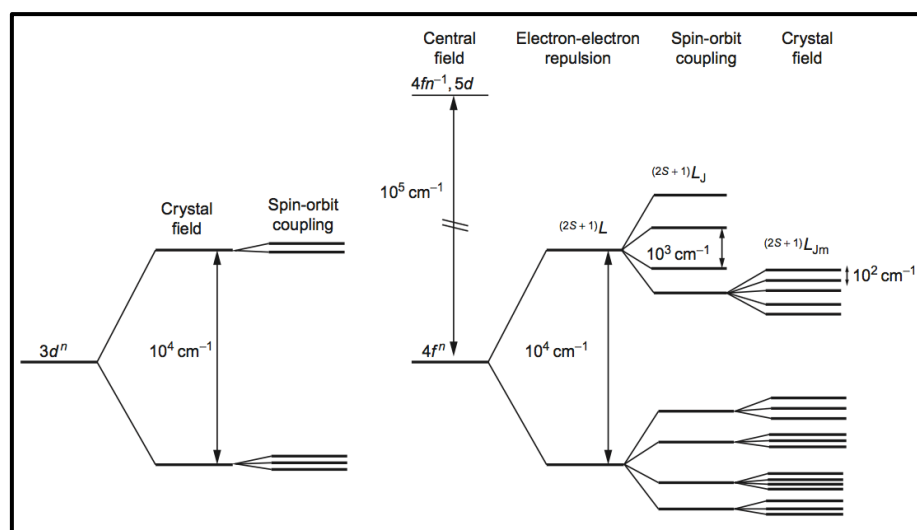


Figure 15. Représentation schématique de la structure électronique des ions $3d^n$ et $4f^n$ avec les échelles d'énergie simplifiées correspondantes.

Il y a cinq ans, **Rinehart** et **Long** ont proposé des règles simples pour la conception rationnelle des Ln-SMMs⁵¹. Pour maximiser l'anisotropie des ions oblates (à savoir, Ce^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} et Ho^{III}), le champ cristallin devrait être tel que les électrons du ligand se concentrent au-dessus et au-dessous du plan (xy). Par contre, pour les ions prolates (à savoir, Pm^{III} , Sm^{III} , Er^{III} , Tm^{III} et Yb^{III}), la géométrie de coordination équatoriale est préférée (**Figure 16**). Cette prévision est particulièrement utile pour les Ln-SMMs mononucléaires (Ln-SIMs).

Dans les groupes polynucléaires $3d-4f$, la relation entre l'arrangement du ligand autour de l'ion lanthanide et son anisotropie axiale n'est pas aussi simple que dans le Ln-SIM, mais les règles peuvent être considérées de manière qualitative afin de déterminer si un ion lanthanide contribuera fortement à l'anisotropie de ces complexes $3d-4f$.¹⁰²

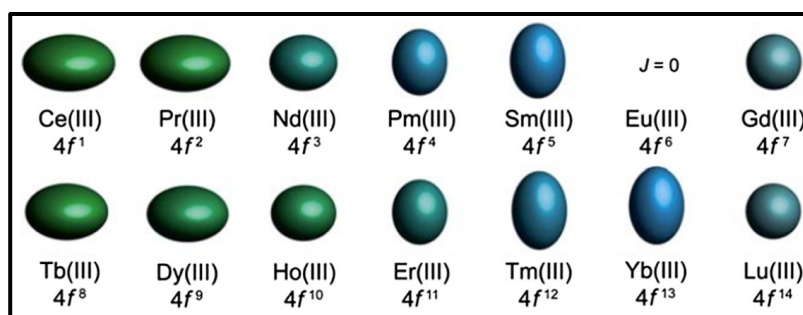


Figure 16. Représentation d'approximations quadripolaires de la distribution des électrons des orbitales $4f$ pour tous les Ln (III) sauf La (III). Eu (III) n'est pas non plus représenté en raison d'un état fondamental $J=0$. Pour la densité électronique oblate (vert), un champ cristallin axial de type «sandwich» minimise l'énergie de l'état $m_J = J$ (moment fort), ce qui en fait la cible idéale pour la conception SMM, tandis que dans le cas de la densité électronique élevée (bleu), une configuration électronique équatoriale est préférable.⁵¹

Cependant, cette barrière d'énergie contre l'inversion de l'aimantation peut être surmontée ou raccourcie par d'autres voies de relaxation, telles que les couplages QTM¹⁰³ ou spin-phonon, qui accélèrent le processus de relaxation global, de sorte qu'il est souvent impossible d'obtenir des boucles d'hystérésis ouvertes ou même une relaxation magnétique lente sans l'application d'un champ statique en continu. Étant donné que ces effets sont moins prononcés dans les 3d-SMMs, il semble approprié de combiner l'anisotropie des métaux 4f avec le taux de relaxation lente des systèmes 3d couplés par des échanges.¹⁰⁴

Au début des recherches sur le magnétisme moléculaire, il avait été prédit que le mélange des ions 3d et 4f pourrait conduire en général à des systèmes montrant un comportement magnétique intéressant grâce aux interactions magnétiques d-f attendues qui peuvent également augmenter l'état de spin fondamental.¹⁰⁵ Cependant, les premiers tests se sont avérés décevants puisque, d'une part, les interactions étaient plutôt faibles et, d'autre part, la synthèse de ces composés de métaux mixtes était plus compliquée que prévu. En fait, depuis 1985 et jusqu'à une date relativement récente, l'intérêt porté aux propriétés magnétiques des édifices moléculaires renfermant simultanément des ions 3d et 4f s'est essentiellement focalisé sur le couple (Cu²⁺ / Gd³⁺).^{30,106-111}

La Combinaison des métaux 3d avec les métaux 4f est l'une des méthodes utilisées pour éteindre le QTM dans les métaux 4f. Cette méthode a conduit à la synthèse de plusieurs complexes polynucléaires 3d-4f avec de grandes hauteurs de barrières énergétique effectives (U_{eff}) et des températures de blocage (T_B) intéressantes.¹¹² En effet, de manière similaire aux ions 4f, les ions métalliques 3d peuvent offrir une anisotropie magnétique, et un choix correct des ions métalliques peut conduire à une amélioration de l'anisotropie magnétique totale et, par conséquent, des valeurs (U_{eff}) plus grandes. Pour toutes ces raisons, les efforts de synthèse de nouveaux complexes hybrides 3d-4f présentent, à nos jours, un grand intérêt pour le développement de nouveaux SMMs.¹¹³

IV.1. SMMs contenant des ions métalliques diamagnétiques :

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques de tels composés, il est souvent nécessaire d'utiliser d'autres méthodes, telles que les calculs de la chimie quantique ou des méthodes spectroscopiques complémentaires. Il est également possible d'étudier la contribution des ions métalliques 3d aux propriétés des SMMs 3d-4f, en employant dans leur préparation des ions diamagnétiques, tels que Y^{III}, La^{III} et Lu^{III}, ou Gd^{III}, magnétiquement isotropes. D'autre part, l'utilisation de métaux de transition diamagnétiques dans les SMMs 3d-4f peut

également être une clé importante pour supprimer le QTM en diluant les ions 4f paramagnétiques dans une matrice diamagnétique (bloquant ainsi la relaxation de l'aimantation par des mécanismes moléculaires d'échange couplé). De plus, l'utilisation d'ions 3d diamagnétiques permet également d'isoler la contribution de l'ion 4f.

Pour la majorité des complexes 3d-4f, des ions métalliques 3d et 4f paramagnétiques ont été utilisés en vue d'augmenter le spin S de l'état fondamental. Par contre, des complexes hétéro-métalliques contenant des ions métalliques diamagnétiques tels que Zn^{II}, Mg^{II}, Ca^{II}, Al^{III}, Co^{III} à bas spin, et Ni^{II} plan carré avec des ions Ln^{III}, ont été étudiés.¹¹⁴

Il est intéressant de noter que ces cations diamagnétiques influencent sur la distribution de la densité électronique des ligands de coordination autour de l'ion Ln et contribuent à augmenter les propriétés SMM de tels complexes.¹¹⁵ Des travaux théoriques, en particulier sur les complexes Zn^{II} / Ln^{III} ont révélé que l'ion métallique diamagnétique augmente la charge négative sur les centres oxydes pontants (entre l'ion métallique diamagnétique et l'ion métallique 4f) et stabilise l'état fondamental du métal lanthanide. En conséquence, la barrière d'énergie pour l'inversion de l'aimantation augmente.^{51,116-119}

Le **tableau 1** résume quelques exemples représentatifs des complexes Zn^{II} / Ln^{III} et les barrières effectives ainsi que les temps de relaxation correspondants.

Tableau 1. Résumé des exemples représentatifs des complexes Zn^{II} / Ln^{III} SMMs¹¹⁴

Formule générale du complexe	U _{eff} (K)	τ ₀ (s)	Réf
[Zn ^{II} (μ-L) (μ-NO ₃) Yb ^{III} (NO ₃) ₂]	(0 Oe) : 27.0	8.80 x 10 ⁻⁷	120
[Zn ^{II} (μ-L) (μ-9-An)Dy ^{III} (NO ₃) ₂].2CH ₃ CN (An : Anthracene carboxylic acid)	(0 Oe) : 32.1	1.90 x 10 ⁻⁶	121
[Zn ^{II} (μ-L)(μ-NO ₃)Er ^{III} (NO ₃) ₂]	(1000 Oe): 22	2.00 x 10 ⁻⁶	121
[Zn ^{II} (μ-L) (μ-OAc)Ln ^{III} (NO ₃) ₂].CH ₃ CN. (Ln ^{III} = Nd ^{III} , Dy ^{III} , Er ^{III} , Yb ^{III}) (L = N,N-dimethyl-N,N-bis (2-hydroxy-3-formyl-5-bromobenzyl ethylenediamine)	Nd: (0 Oe) : 14.12 (1000 Oe) : 17.10 Dy : (1000 Oe) : 41.55 Er : (1000 Oe): 21.0 Yb : (0 Oe): 18.9 K (1000 Oe): 23.65.	Nd : 8.57 x 10 ⁻⁷ 4.71 x 10 ⁻⁷ Dy : 1.79 x 10 ⁻⁸ Er : 2.28 x 10 ⁻⁷ Yb : 4.59 x 10 ⁻⁶ 3.79 x 10 ⁻⁶	122

Formule générale du complexe	$U_{\text{eff}}(\text{K})$	$\tau_0(\text{s})$	Réf
$[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ $(\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}})$	Dy : (1000 Oe): 33.14.	Dy : 4.60×10^{-7}	124
	Er : (1000 Oe): 20.81.	Er : 7.48×10^{-7}	
$[\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}'')(\text{AcO})\}_2\text{Ln}^{\text{III}}]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ (L'' = Schiff base of ethylene diamine + two equivalents of o-vanillin)	Tb : (0 Oe) : 35. (1000 Oe) : 7.0.	Tb : 1.6×10^{-6} 4.9×10^{-5}	125
	Dy : (0 Oe) : 22.4. (1000 Oe) : 6.4.	Dy : 5.3×10^{-7} 2×10^{-5}	
	Er : (0 Oe) : 42. (1000 Oe) : 8.6.	Er : 9×10^{-10} 1.2×10^{-5}	
	Yb : (0 Oe) : 38.2. (1000 Oe) : 11.0.	Yb : 7.0×10^{-8} 4.7×10^{-5}	
$[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{NO}_3)_2]$ (L = 2-methoxy-6-[(E) phenyliminomethyl] phenol)	(3500 Oe) : 83	1.36×10^{-8}	116
$[\text{Zn}_2^{\text{II}}\text{Dy}_2^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{EtOH})_6][\text{ClO}_4]_2$ (L* = 3-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)- 2-phenol)	(3000 Oe) : 10.2.	7.1×10^{-6}	126
$[\{\text{Zn}(\text{L}'')(\text{SCN})\}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)]$ $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{La}^{\text{III}}$, (DL1) : $\text{Tb}_{0.14}^{\text{III}}\text{La}_{0.86}^{\text{III}}$ (DL2) : $\text{Dy}_{0.21}^{\text{III}}\text{La}_{0.79}^{\text{III}}$ L'' = Schiff base of ethylene diamine + two equivalents of o-vanillin) DL= dilution magnétique de l'échantillon	DL1 : (1000 Oe) : 41.2.	DL1 : 7.3×10^{-7}	127
	DL2 : (0 Oe) 133. (1000 Oe) 156.	DL2 : 3.14×10^{-8} and 1.0×10^{-8}	
$[\text{Zn}_2^{\text{II}}\text{Dy}_2^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ L = [(E)-2-ethoxy-6-(((2- hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol)].	(0 Oe) : 54.1. (1000 Oe) : 66.6.	4.59×10^{-6} 3.79×10^{-6}	128
$[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(0 Oe) : 25.8 K	1.2×10^{-6}	129
$[\text{Zn}^{\text{II}}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_2]$ L = N, N', N''-trimethyl-N, N''-bis (2-hydroxy-3- methoxy-5 methylbenzyl) diethylenetriamine.	(1000 Oe) : 22	5.60×10^{-7}	121

IV.2. Stratégies synthétiques des hétéro-structures 3d-4f :

Bien que la combinaison des ions 3d et 4f dans un seul composé de coordination semble être une tâche facile, l'expérience a montré que le simple mélange des composants ne conduit pas à un auto-assemblage des nouveaux composés désirés. Ceci est probablement dû au fait que la stabilisation du champ de ligand pour les composés 3d agit comme une force motrice et certainement au fait que les lanthanides ont une nature acide plus dure que les ions de métaux de transition plus doux. Cela signifie que des ligands donneurs plus mous (par exemple, des ligands N) seront capables de former des composés 3d principalement purs et que des ligands donneurs plus durs (par exemple, des ligands O) formeront principalement des complexes 4f purs. Par conséquent, il n'est pas surprenant que l'une des stratégies les plus efficaces consiste à utiliser des ligands capables d'être simultanément pontés et de fournir différents sites de coordination pour différents types de centres d'ions métalliques. Quelques revues concernant la préparation de complexes 3d-4f ont déjà été rapportées^{130,131} en mettant un accent particulier sur les polyalcools et les amino-polyalcools et les acides aminés en tant que ligands.¹³²

Deux approches principales sont couramment utilisées pour la synthèse rationnelle de complexes 3d-4f ; la première est dite « **approche d'assemblage conçu** », qui consiste à utiliser des ligands conçus pour posséder différents types de poches de coordination pour les ions métalliques 3d et 4f.

La deuxième est appelée « **approche d'auto-assemblage assisté** », dans laquelle plusieurs ligands multidentate combinent les ions 3d et 4f dans un processus d'auto-assemblage assisté par des co-ligands capables de fournir une stabilisation appropriée pour conduire la réaction. Ces co-ligands peuvent combler ou compléter les sphères de coordination des ions métalliques, en influençant le comportement magnétique des complexes résultants.

Les ligands les plus largement utilisés pour préparer des complexes 3d-4f sont les ligands base de Schiff de type salen (**voir chapitre III**). Ces ligands peuvent être facilement adaptés en faisant varier les diamines ou les groupes substituants sur les cycles aromatiques. D'autres types de ligands sont couramment utilisés tels que les acides aminés, qui sont d'excellents ligands pour les agrégats 3d-4f hautement nucléaires ou les complexes sont largement étendus en raison de leur flexibilité et diversité d'atomes donneurs de coordination, les salicylaldoximes et les pyridonates, qui ont des poches de coordination potentielles et des atomes d'oxygène extérieurs pour une liaison ultérieure avec d'autres centres métalliques, et les alkylolamines qui sont utilisés

pour synthétiser des clusters polynucléaires, grâce à la présence de plusieurs atomes donneurs et de leur capacité à chélater et ponter efficacement différents ions métalliques (Figure 17)

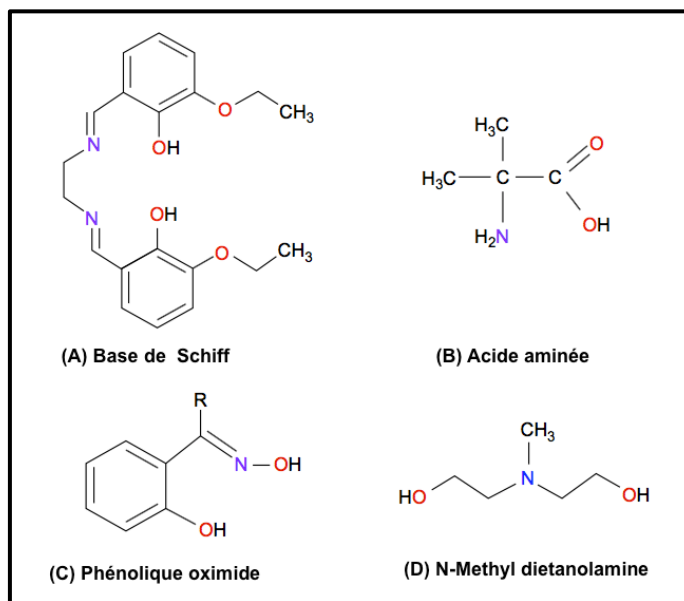


Figure 17. Les principales familles de ligands utilisées dans l'élaboration des complexes 3d-4f.

La procédure souvent suivie d'auto-assemblage fortuit est la plus courante dans la préparation de tout complexe de coordination polynucléaire. Elle est donc considérée comme la meilleure méthode pour obtenir de nouveaux SMMs 3d-4f avec une riche diversité structurale. L'inconvénient est le manque de contrôle de la structure cristalline des complexes préparés et, par conséquent, de leurs propriétés physiques. C'est pourquoi la tentative de rationalisation de leurs propriétés magnétiques revêt une importance primordiale. Dans une SMM, l'interaction d'échanges magnétiques entre un métal 3d et un métal 4f fortement couplés spin-orbite pose souvent des problèmes difficiles pour la détermination de sa structure électronique, et toutes les contributions à la détermination de l'anisotropie magnétique doivent être prises en compte.

Vu la grande importance des complexes 3d-4f dans le domaine des SMMs et essentiellement ceux avec un ion 3d diamagnétique, on s'est intéressé dans notre travail de thèse à la synthèse et l'étude structurale de complexes Zn^{II} -Ln à base de N,N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)-éthylène-1,2-diamine. Le ligand utilisé est de type bis-bases de Schiff qui est, dans la plupart des cas, utilisé autant que ligand pontant entre les centres métalliques afin de réaliser la nucléarité et la topologie appropriées des complexes 3d-4f contenant des ions métalliques diamagnétiques. Les deux chapitres ultérieurs rassemblent les résultats obtenus au cours de ce travail de recherche.

V. Références bibliographiques :

- 1 G. Cantor, *Isis*, 1994, **85**, 125–126.
- 2 B. Arnold, "Letter of Petrus Peregrinus on the magnet" A.D. 1269, McGRAW PUBLISHING COMPANY, 1904.
- 3 P. Weiss, *Notice sur les travaux scientifiques de M. Pierre l'Institut, professeur à l'Université de [...]*, Strasbourg, 1926.
- 4 J. S. Rigden, *American Journal of Physics*, 2013, **81**, 237–238.
- 5 A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, 2001.
- 6 T. Lis, *Acta Crystallographica Section B*, 1980, **36**, 2042–2046.
- 7 R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 1804–1816.
- 8 L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nature*, 1996, **383**, 145.
- 9 J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, *Physical Review Letters*, 1996, **76**, 3830–3833.
- 10 D. Gatteschi and R. Sessoli, *Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials*, 2003, vol. 42.
- 11 A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel and M. Guillot, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**, 5873–5874.
- 12 R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 1804–1816.
- 13 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- 14 C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Physical Review Letters*, 1997, **78**, 4645–4648.
- 15 E. K. Brechin, M. Soler, J. Davidson, D. N. Hendrickson, S. Parsons and G. Christou, *Chemical Communications*, 2002, 2252–2253.
- 16 A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *Angewandte Chemie*, 2004, **116**, 2169–2173.
- 17 J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell and S. L. Heath, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000, 1835–1840.
- 18 A. Müller, A. Maria Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtman, M. Luban, L. Engelhardt and M. Rusu, *Triangular Geometrical and Magnetic Motifs Uniquely Linked on a Spherical Capsule Surface*, 2005, vol. 44.
- 19 H. Andres, R. Basler, A. J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C. M. Grant, H.-U. Güdel, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chemistry – A European Journal*, 2002, **8**, 4867–4876.
- 20 A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clørac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, 2006, 4926–4929.
- 21 M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Chemical Communications*, 2007, 1789–1797.
- 22 K. Folting, H. Chang and I. W. E. Streib, 1988, 8537–8539.
- 23 B. K. Wieghardt, K. Pohl and I. Jibril, 1984, **97**, 77–78.
- 24 C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli and D. Gatteschi, 1997, 4645–4648.
- 25 T. N. Nguyen, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, 2011, **4**, 4–7.
- 26 T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer and G. Christou, 2007, **1**, 884–888.

- 27 M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, 2004, 4766–4767.
- 28 S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. Tsai, G. Christou and D. N. Hendrickson, 1996, 1, 7746–7754.
- 29 N. E. Chakov, S. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. S. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, V. Gaines and L. L. Ne, 2006, 12, 6975–6989.
- 30 J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis and J.-P. Laurent, *Inorganic Chemistry*, 1997, 36, 3429–3433.
- 31 H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito and M. Nakano, 2004, 8805–8812.
- 32 M. Murrie, D. Collison and M. Murrie, , DOI:10.1039/b913279c.
- 33 K. Qian, X. Huang, C. Zhou, X. You, X. Wang and K. R. Dunbar, 2013, 1–4.
- 34 F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Inorganic Chemistry*, 2010, 49, 4355–4361.
- 35 E. J. Schelter, A. V Prosvirin and K. R. Dunbar, 2004, 15004–15005.
- 36 J. S. Miller, D. Gatteschi, X. Wang and C. Avendan, , DOI:10.1039/c0cs00188k.
- 37 O. Waldmann, A. M. Ako, H. U. Gu and A. K. Powell, 2008, 47, 3486–3488.
- 38 O. Waldmann and D.- Freiburg, 2007, 46, 10035–10037.
- 39 F. Neese and D. A. Pantazis, *Faraday Discussions*, 2011, 148, 229–238.
- 40 A. V Pali, E. Coronado, S. I. Klokishner, S. M. Ostrovsky and O. S. Reu, 2010, 8073–8077.
- 41 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 8694–8695.
- 42 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 289–290, 177–214.
- 43 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 8694–8695.
- 44 D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenney and R. A. Layfield, *Chemical Reviews*, 2013, 113, 5110–5148.
- 45 G. A. Craig and M. Murrie, *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 2135–2147.
- 46 W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long, C. J. Chang, U. States, C. Sciences, V. Di and L. Berkeley, 2010, 18115–18126.
- 47 J. Vallejo, A. Pascual-Álvarez, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, G. De Munno, D. Armentano, W. Wernsdorfer, R. Ruiz-García and E. Pardo, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52, 14075–14079.
- 48 J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-garc, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer and E. Pardo, 2012, 70, 1–4.
- 49 R. A. Layfield, *Organometallics*, 2014, 33, 1084–1099.
- 50 R. A. Layfield and M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley, 2015.
- 51 J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chemical Science*, 2011, 2, 2078–2085.
- 52 P. A. Barrett, C. E. Dent and R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1936, 1719–1736.
- 53 H. S. Nalwa, *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, Elsevier Science, 2001.
- 54 T. Basova, I. Jushina, A. G. Gürek, V. Ahsen, A. K. Ray, J. R. S. Interface, T. Basova, I. Jushina and A. G. Gu, , DOI:10.1098/rsif.2007.1241.

- 55 N. Ishikawa, T. Iino and Y. Kaizu, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 9543–9550.
- 56 N. Ishikawa, T. Iino and Y. Kaizu, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 11440–11447.
- 57 A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer and M. Affronte, *Nano Letters*, 2011, **11**, 2634–2639.
- 58 S. Klyatskaya, J. R. Galán Mascarós, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer and M. Ruben, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 15143–15151.
- 59 S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T.-C. Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben and K. Kern, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 11900–11901.
- 60 L. Vitali, S. Fabris, A. M. Conte, S. Brink, M. Ruben, S. Baroni and K. Kern, *Nano Letters*, 2008, **8**, 3364–3368.
- 61 K. Katoh, T. Komeda and M. Yamashita, *Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide(III)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices*, 2010, vol. 39.
- 62 K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda and M. Yamashita, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 2124–2148.
- 63 A. Cornia, M. Mannini, P. Sainctavit and R. Sessoli, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3076–3091.
- 64 R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer and F. Balestro, *Nature*, 2012, **488**, 357.
- 65 M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben and W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, 2011, **10**, 502.
- 66 R. E. P. Winpenny, *Molecular Cluster Magnets*, WORLD SCIENTIFIC, 2011, vol. Volume 3.
- 67 C. Benelli and D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley, 2015.
- 68 J. Tang and P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, 2015.
- 69 J. T. Coutinho, B. Monteiro and L. C. J. Pereira, in *Advanced Nanomaterials*, eds. P. Martín-Ramos and M. B. T.-L.-B. M. M. Ramos Silva, Elsevier, 2018, pp. 195–231.
- 70 M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo and A. Gaita-Ariño, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 8874–8875.
- 71 S.-D. Jiang, B.-W. Wang, G. Su, Z.-M. Wang and S. Gao, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 7448–7451.
- 72 G. Chen, Y. Guo, J. Tian, J. Tang and W. Gu, 2012, 2484–2487.
- 73 S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang and S. Gao, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 4730–4733.
- 74 M. Jeletic, P.-H. Lin, J. J. Le Roy, I. Korobkov, S. I. Gorelsky and M. Murugesu, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 19286–19289.
- 75 S. Takamatsu, T. Ishikawa, S. Koshihara and N. Ishikawa, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 7250–7252.
- 76 H. L. C. Feltham and S. Brooker, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, **276**, 1–33.
- 77 M. Gonidec, D. B. Amabilino and J. Veciana, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 13632–13639.
- 78 M. Gonidec, I. Krivokapic, J. Vidal-Gancedo, E. S. Davies, J. McMaster, S. M. Gorun and J. Veciana, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 4464–4471.

- 79 M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and S. T. Liddle, *Chemical Science*, 2016, 7, 155–165.
- 80 J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 5441–5450.
- 81 Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 2829–2837.
- 82 Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny and Y.-Z. Zheng, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55, 16071–16074.
- 83 C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, 548, 439.
- 84 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 11445–11449.
- 85 J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and A. Gaita-Ariño, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 7464–7478.
- 86 S. G. McAdams, A.-M. Ariciu, A. K. Kostopoulos, J. P. S. Walsh and F. Tuna, *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 346, 216–239.
- 87 S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Camón, M. Evangelisti, F. Luis, M. J. Martínez-Pérez and J. Sesé, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 14982–14990.
- 88 S. McAdams, A.-M. Ariciu, A. Kostopoulos, J. Walsh and F. Tuna, *Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies*, 2017.
- 89 M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis and O. Montero, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 3467–3479.
- 90 N. Ishikawa, S. Otsuka and Y. Kaizu, *The Effect of the f-f Interaction on the Dynamic Magnetism of a Coupled 4f8 System in a Dinuclear Terbium Complex with Phthalocyanines*, 2005, vol. 44.
- 91 C. Benelli and D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism. From Transition Metals to Lanthanides By Cristiano Benelli and Dante Gatteschi.*, Wiley-Blackwell, 2016, vol. 55.
- 92 K. Katoh, T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, N. Ishikawa, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chemistry – A European Journal*, 2010, 17, 117–122.
- 93 K. Katoh, Y. Horii, N. Yasuda, W. Wernsdorfer, K. Toriumi, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Dalton Transactions*, 2012, 41, 13582–13600.
- 94 Y. Horii, K. Katoh, N. Yasuda, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorganic Chemistry*, 2015, 54, 3297–3305.
- 95 J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans and J. R. Long, *Nature Chemistry*, 2011, 3, 538.
- 96 S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 18546–18549.
- 97 O. Khalfaoui, A. Beghidja, J. Long, C. Beghidja, Y. Guari and J. Larionova, *Inorganics*, 2018, 6.
- 98 O. Khalfaoui, A. Beghidja, J. Long, A. Boussadia, C. Beghidja, Y. Guari and J. Larionova, *Dalton Transactions*, 2017, 46, 3943–3952.
- 99 A. Zouzou, A. Beghidja, J. Long, C. Beghidja, F. Gándara, Y. Guari and J. Larionova, *Dalton Transactions*, 2018, 47, 13647–13656.

- 100 D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 268–297.
- 101 D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, 2006, vol. 376.
- 102 L. Rosado Piquer and E. C. Sañudo, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 8771–8780.
- 103 S. Demir, I.-R. Jeon, J. R. Long and T. D. Harris, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **289–290**, 149–176.
- 104 S. F. M. Schmidt, C. Koo, V. Mereacre, J. Park, D. W. Heermann, V. Kataev, C. E. Anson, D. Prodius, G. Novitchi, R. Klingeler and A. K. Powell, *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**, 4796–4806.
- 105 C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.-F. Jacquot and D. Luneau, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 4659–4662.
- 106 A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei and D. Gatteschi, *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107**, 8128–8136.
- 107 M. Andruh, O. Kahn, J. Sainton, Y. Dromzee and S. Jeannin, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 1623–1628.
- 108 J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis and J.-P. Laurent, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 2400–2402.
- 109 R. E. P. Winpenny, *Chemical Society Reviews*, 1998, **27**, 447–452.
- 110 J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis and J.-P. Laurent, *New Journal of Chemistry*, 1998, **22**, 1525–1529.
- 111 J.-P. Costes, F. Dahan and A. Dupuis, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**, 165–168.
- 112 S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru and K. S. Murray, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 12014–12019.
- 113 T. Gupta, M. F. Beg and G. Rajaraman, *Inorganic Chemistry*, 2016, **55**, 11201–11215.
- 114 A. Chakraborty, J. Goura, P. Kalita, A. Swain, G. Rajaraman and V. Chandrasekhar, *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 8841–8864.
- 115 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo and J. Tang, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 9953–9963.
- 116 A. Upadhyay, C. Das, S. Vaidya, S. K. Singh, T. Gupta, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chemistry – A European Journal*, 2017, **23**, 4903–4916.
- 117 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nature Communications*, 2013, **4**, 2551.
- 118 C. Das, A. Upadhyay, S. Vaidya, S. K. Singh, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 6137–6140.
- 119 A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 8838–8841.
- 120 J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope and E. Colacio, *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**, 3586–3594.
- 121 M. A. Palacios, S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J. M. Herrera, S. J. A. Pope, E. K. Brechin and E. Colacio, *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**, 1465–1474.
- 122 I. Oyarzabal, B. Artetxe, A. Rodríguez-Diéguez, J. Á. García, J. M. Seco and E. Colacio, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 9712–9726.
- 123 M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**, 5646–5656.
- 124 I. Oyarzabal, J. Ruiz, J. M. Seco, M. Evangelisti, A. Camón, E. Ruiz, D. Aravena and E. Colacio, *Chemistry – A European Journal*, 2014, **20**, 14262–14269.
- 125 M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwara, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 13640–13648.

- 126 K. Griffiths, J. Mayans, M. A. Shipman, G. J. Tizzard, S. J. Coles, B. A. Blight, A. Escuer and G. E. Kostakis, *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**, 1524–1538.
- 127 P. L. Then, C. Takehara, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwara, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 18038–18048.
- 128 J. Li, R.-M. Wei, T.-C. Pu, F. Cao, L. Yang, Y. Han, Y.-Q. Zhang, J.-L. Zuo and Y. Song, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, **4**, 114–122.
- 129 H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell and S. Brooker, *Chemistry – A European Journal*, 2011, **17**, 4362–4365.
- 130 R. Sessoli and A. K. Powell, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**, 2328–2341.
- 131 K. Liu, W. Shi and P. Cheng, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **289–290**, 74–122.
- 132 J. W. Sharples and D. Collison, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, **260**, 1–20.

Chapitre III :

Complexes di-nucléaires mixtes
(Zn-Dy) et ligand constitutif :
Synthèse et étude structurale.

I. Introduction :

L'objectif de ce travail de recherche est focalisé sur la synthèse de complexes mixtes basée sur l'auto-assemblage des métaux **3d** et **4f** à partir de ligands compartimentés, ayant la capacité de capturer et de lier différents types de centres métalliques afin de produire des systèmes simples qualifiés de comportements magnétiques intéressants (SMM). Dans cette approche, on a choisi un ligand appartenant à la célèbre famille des ligands de type bases de Schiff, une famille de composés organiques obtenus pour la première fois en 1864 par **H. Schiff**, elle représente les produits d'une simple condensation entre amines primaires et aldéhyde ou cétone (**Schéma 1**).^{1,2} Structuellement, la base de Schiff (bS) est l'analogue azoté d'un aldéhyde ou cétone, dans lequel le groupement carbonyle (C = O) est remplacé par un groupement imine. La formule générale de cette famille de composés est $R=N-R_1$, où **R** et **R1** sont des alkyles, aryles, cyclo des groupes alkyles ou des hétérocycles, qui peuvent être diversement substitués. Ces composés sont appelés aussi imines ou azométhines.

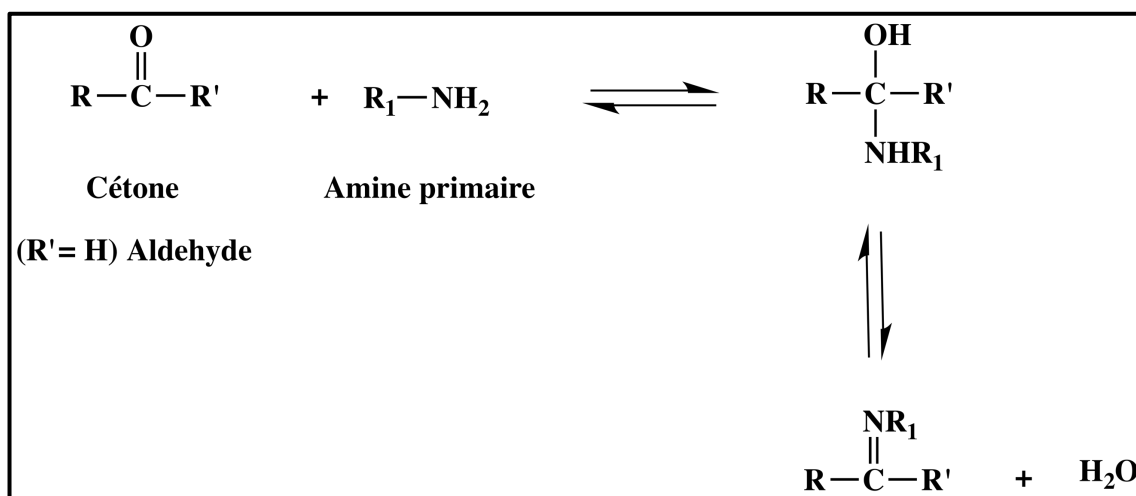


Schéma 1. Mécanisme réactionnel de la formation d'une base de Schiff.

La formation d'une bS à partir d'un aldéhyde (ou cétone) est une réaction réversible qui se produit généralement sous catalyse acide ou basique, ou par chauffage. La réaction peut être amenée à l'achèvement par la séparation du produit ou l'élimination de l'eau, ou les deux.

De nombreuses bS peuvent être hydrolysées en leurs aldéhydes ou cétones et amines par des acides ou des bases aqueuses.^{3,4} Les bS des aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisables^{5,6}, tandis que celles des aldéhydes aromatiques, ayant une conjugaison efficace, sont plus stables⁷. Les bS préparées à partir d'amines aromatiques sont appelées anils.

En raison de la facilité relative de leur préparation, la flexibilité de leurs molécules et la diversité de leurs modes de coordination, les bS sont considérées comme " *des ligands privilégiés*"⁸; ils sont généralement d'excellents agents de chélation ; grâce à leur pouvoir de coordination des métaux par le biais de l'azote de la fonction imine et d'un autre groupement habituellement lié à l'aldéhyde, pour former des complexes de coordination mono, bi et polymétalliques, homo ou hétéro-nucléaires.

Les bS constituent aujourd'hui une famille de composés organiques largement utilisés en chimie inorganique, et précisément les ligands de types salen (imine-bisphenolates). Une classe de ligands très connue, adoptant les mêmes caractéristiques des bS, produite par la condensation de deux équivalents d'un ortho-hydroxy aldéhyde et d'une diamine primaire (bis-base de Schiff), et célèbre pour la possession des cavités de liaison dissemblables ; N_2O_2 (environnement de coordination relativement riche en N favorisé par un métal **3d**). La substitution de l'un des atomes d'hydrogènes aromatiques de la bS par une fonction alcoxy génère une deuxième cavité O_2O_2 (environnement de coordination relativement riche en O favorisé par les métaux « dur » tels que Fe^{III} et tous les Ln^{III}). Ce type de composés est habituellement utilisé comme des unités de raccordement endogènes pour coordiner les ions lanthanides avec ceux de métaux de transition, conduisant à la formation de complexes de métaux di-ou polynucléaires. **Ils appartiennent à la classe des ligands polydentates et classés parmi les meilleurs ligands chélatants en chimie inorganique.**

En raison des propriétés suscitées, on a choisi le ligand de type salen (**N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**) d'être la matrice organique hôte qui recevra les différents centres métalliques et formera des complexes mixtes, dont l'étude structurale et l'analyse de leurs comportements magnétiques feront l'objectif de notre travail.

II. Le ligand N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine : synthèse, caractérisation et étude structurale:

II.1. Procédures générales de la synthèse du ligand N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine :

Le ligand hexadentate **N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**, abrégé en **H₂L**, a été synthétisé par condensation de deux équivalents de l'o-vanilline avec un équivalent de l'éthylène diamine selon la méthode rapportée dans la littérature⁹. La réaction a eu lieu sous reflux dans un ballon de 50 ml équipé d'une barre d'agitation, par l'addition de

(1 mmole, 60 mg) d'éthylène diamine, à (2 mmole, 304 mg) d'*o*-vanilline dissout dans 30 ml de méthanol. Un produit jaune sous forme de poudre cristalline commence à apparaître dès l'ajout de la première goutte de la diamine, le mélange est chauffé pendant 2h à 45°. Après refroidissement à température ambiante, le précipité jaune insoluble a été filtré. Le filtrat est soumis à l'évaporation lente loin de toute perturbation pendant 48h, au bout desquelles il se forme de beaux cristaux adaptés pour la diffraction de rayons X sur monocristal. R = 90 % (Schéma 2).

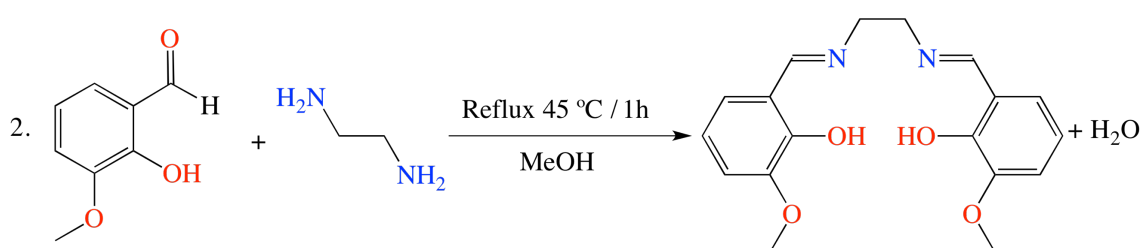


Schéma 2. Schéma réactionnel de la synthèse du ligand H_2L .

Pour confirmer la correspondance et identifier la structure des deux phases obtenues (précipité jaune et cristaux obtenus à partir du filtrat) on a fait appel aux méthodes d'analyse classiques, économiques, telle que la spectroscopie infrarouge.

II.2. Analyse du ligand H_2L par spectroscopie Infra rouge :

Les spectres ont été enregistrés en mode ATR dans la plage de nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} sur un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier de type « Spectrum two FT-IR ». Les bandes spectrales les plus importantes obtenues dans le spectre FT-IR (Figure 1) sont en accord avec ceux des composés analogues indiqués dans la littérature.¹⁰⁻¹²

Dans ce spectre on s'intéresse essentiellement à la bande caractéristique de la double liaison C=N, observée généralement au-dessus de 1600 cm^{-1} , qui apparaît dans notre cas sous forme de bande nette et intense à 1632 cm^{-1} , confirmant ainsi la formation de la bS.^{13,14}

Les fréquences $\nu(O-H)$ se trouvent généralement entre 3500 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} , cependant, dans les bS *o*-hydroxy, cette bande est généralement déplacée vers les basses fréquences (3200 – 2500 cm^{-1}) en raison de la présence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire O – H...N = C¹⁵. Lorsque la liaison hydrogène devient plus forte, le pic de $\nu(O-H)$ devient plus large et parfois non détecté¹⁶⁻²¹.

La bande large entre 3500 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} est donc attribuée à la présence de molécules d'eau d'hydratation et / ou de coordination.²²

Dans notre cas, cette bande est observée à 2843 cm^{-1} , juste en dessous des fréquences attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons $\nu(C-H)$ dans les groupements CH , CH_2 et CH_3 .

Les vibrations entre 3500 et 3300 cm^{-1} sont donc appropriées aux vibrations $\nu(O-H)$ des molécules d'eau ou de solvant dont la source est l'humidité de l'échantillon et la largeur est attribuée à l'intégration de ces molécules à des liaisons hydrogène.²²

Les vibrations d'élongation $\nu(C=C)$ des carbones dans les cycles aromatiques et $\nu(C-N)$ aliphatiques sont observées sous forme de pics intenses dans la région 1410 cm^{-1} - 1472 cm^{-1} respectivement²³. En plus de deux bandes relativement intenses à 790 cm^{-1} et 730 cm^{-1} caractéristiques aux vibrations des déformation des liaisons C-H aromatiques hors plan.

Le ligand H_2L montre aussi une bande à 1250 cm^{-1} qui est assignée à la vibration d'élongation $\nu(C-O)$ du groupement phénolique.

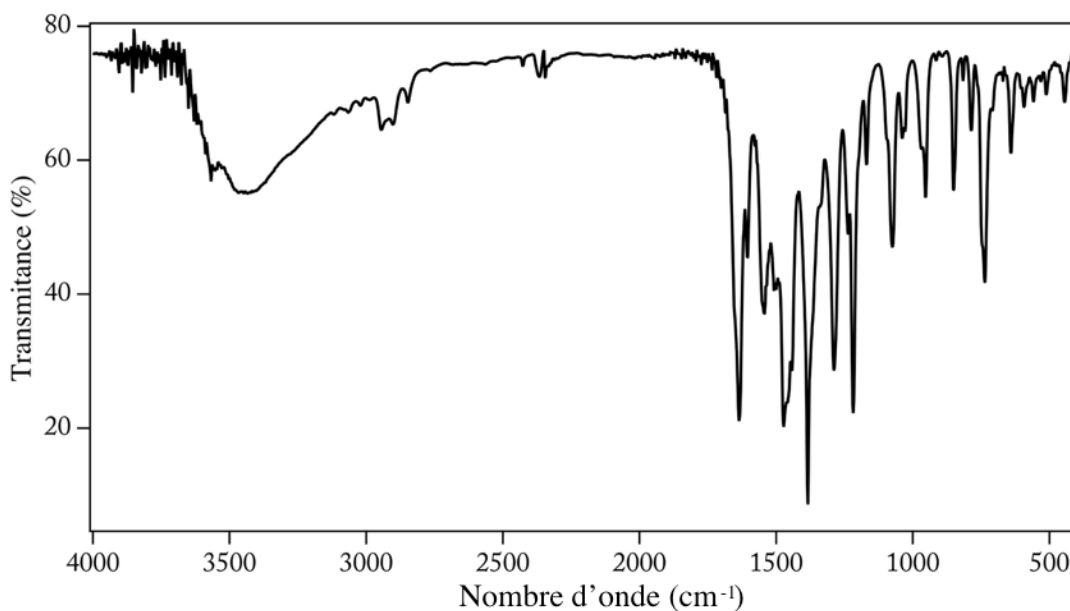


Figure 1. Spectre IR du Ligand H_2L .

Le spectre IR expérimental est en accord avec le calculé réalisé grâce à l'utilisation des ressources de la base des calculs de hautes performances situées au plateau technique HPC à l'université Frères Mentouri Constantine 1. Les bandes les plus importantes dans les deux spectres sont présentées dans le **tableau 1**.

Tableau 1. Données des spectres IR calculé et expérimental du ligand H₂L.

Fonction	Calculé (cm ⁻¹)	Expérimental (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C} = \text{N})$	1680	1632
$\nu(\text{O} - \text{H})(\text{hydroxy})$	2843	2848
$\nu(\text{O} - \text{H})(\text{H}_2\text{O})$	-	3438
$\nu(\text{C} - \text{H})$	3000-3300	2894-3100
$\nu(\text{C} - \text{O})$	1290	1250
$\nu(\text{C} - \text{H})(\text{Aromatique hors plan})$	807-757	730-792
$\nu(\text{O} - \text{H})(\text{Hors plan})$	932	962
$\nu(\text{C} - \text{H})(\text{Aromatique dans le plan})$	1100	1082
$\nu(\text{C} = \text{C})$	1404 - 1510	1410-1472

Maintenant, et après avoir confirmé la présence de la fonction imine, une étude cristallographique est primordiale pour pouvoir déterminer la structure et les différents paramètres cristallographiques du ligand, afin d'entamer la synthèse des complexes de coordinations mixtes à base de H₂L. Pour cela, on a choisi de réaliser une étude structurale de H₂L à l'aide des analyses de leurs cristaux par diffraction des rayons X sur monocristal.

II.3. Analyse du ligand H₂L par diffraction des rayons X sur monocristal :

II.3.1. Collecte des données :

Les cristaux du ligand H₂L ont été analysés par un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD (MoK_{α1λ} = 0.71073Å),²⁴ en utilisant des scans de type ($\omega - 2\theta$) à 296 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT²⁴. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées et collectées. En utilisant le programme (SHELXS-2018/3)²⁵, la structure cristalline a été résolue par les méthodes directes puis affinée sur la base de F². Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON.²⁶

Toutes ces opérations sont réalisées sur l'interface du programme Olex²⁷ qui est aussi utilisé avec le programme Mercury²⁸ et CrystalMaker²⁹ pour la confection des figures.

L'ensemble des conditions d'enregistrements et les résultats d'affinement structural du ligand H₂L sont reportées dans le **tableau 2**.

Tableau 2. Données Cristallographiques de ligand H₂L.

Type de données	H2L
Formule	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄
La masse molaire [g/mole]	328.36
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	Pc (7)
a [Å]	9.4177 (7)
b [Å]	6.2523 (5)
c [Å]	14.4150 (11)
β [°]	93.196 (2)
Volume [Å ³]	847.47 (11)
Z / Z'	2 / 1
ρ [g/cm ³]	1.287
μ [mm ⁻¹]	0.09
F(000)	348
θmin - θmax [°]	2.17 / 27.1
Limites hkl	-12 ≤ h ≤ 12
	-8 ≤ k ≤ 7
	18 ≤ l ≤ 16
Réflexions mesurées	8064
Réflexions utilisées [I>=2σ (I)]	2613
Réflexions Indépendantes	3164
Restreints	0
Paramètres	224
Goof (S)	1.02
Rint observé	2613
R1, wR2 [I>=2σ (I)]	0.038, 0.100
R1, wR2 [all data]	0.021, 0.641
Dens resd min / max [e Å ⁻³]	-0.11 / 0.11

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; \quad wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

II.3.2. Descriptions structurales du ligand H₂L :

Le ligand H₂L, dont la vue en perspective de la structure moléculaire est présentée dans la **figure 2**, cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace Pc. La résolution structurale de H₂L à partir des données collectées a confirmé la structure du produit attendu dans le **schéma 2**. Un ligand hexadentate de type salen convient parfaitement à la modulation des ions 3d et 4f afin de préparer des complexes mixtes bi ou tri-métalliques.

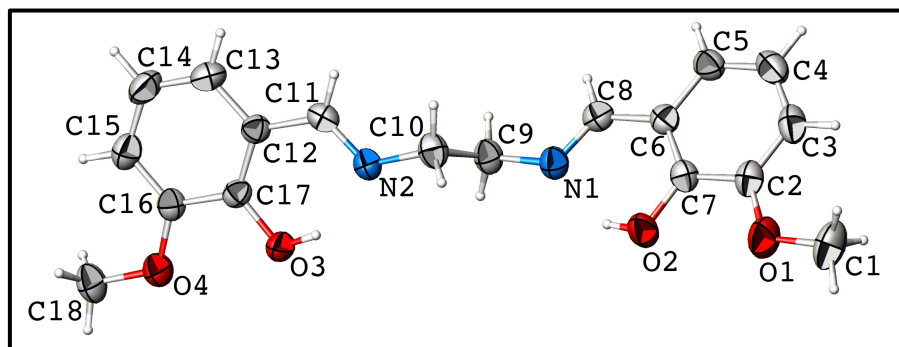


Figure 2. Ortep de l'unité asymétrique du ligand H_2L .

Les longueurs de liaisons C=N de 1.273 (4) Å, la moyenne des distances entre les atomes de carbone dans les cycles aromatique C(sP²)-C(sP²) de 1,382 Å, ainsi que tous les angles et les longueurs des liaisons ne montrent aucun changement significatif par rapport aux valeurs de leurs analogues dans des composés similaires, au contraire ils sont en excellent accord avec les tabulations récentes descriptives de ce type de composés.^{30,31}

Comme présenté dans la **figure 3** le N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-éthylène-1,2-diamine libre n'est pas une molécule plane, tel qu'il est montré dans certains complexes décrits dans la littérature, mais il est constitué de deux compartiments plans contenant l'*o*-vanilline et la fonction imine de chaque côté du ligand, liés par la partie constituée de l'éthylène diamine (N1C9C10N2), formant ainsi deux plans qui se croisent au milieu de la liaison C9-C10 créant un angle dièdre de 37°. La forme générale de la molécule peut être décrite comme deux marches planes liées par une liaison simple C-C.

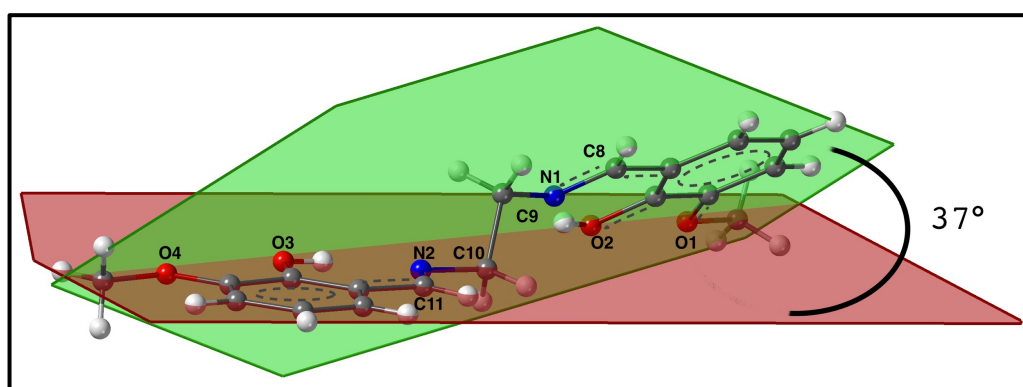


Figure 3. Planéité dans la molécule du ligand H_2L .

La planéité observée dans chaque compartiment revient à la conjugaison des électrons π qui se rupture au niveau de la molécule l'éthylène diamine où toutes les liaisons sont simples avec les distances 1.456(3) Å, 1.451(3) Å et 1.516(4) pour les liaisons N2-C10, N1-C9 et C9-C10 respectivement.

Le ligand H_2L , comme ses analogues bS symétriques polyvalents, est largement utilisé en chimie de coordination dans l'élaboration de complexe mono, bi ou trinucéaires. Ce ligand à deux compartiments avec deux cavités de liaison différentes, est capables de recevoir sélectivement des ions $3d$ dans sa petite cavité interne (N_2O_2) et des ions de terres rares dans son grand site de coordination externe (O_2O_2), ce qu'il lui offre une stabilité accrue induite par l'effet chélate qui permet de lier deux ions métalliques différents pontés par des atomes d'oxygène phénoxo. (Figure 4)

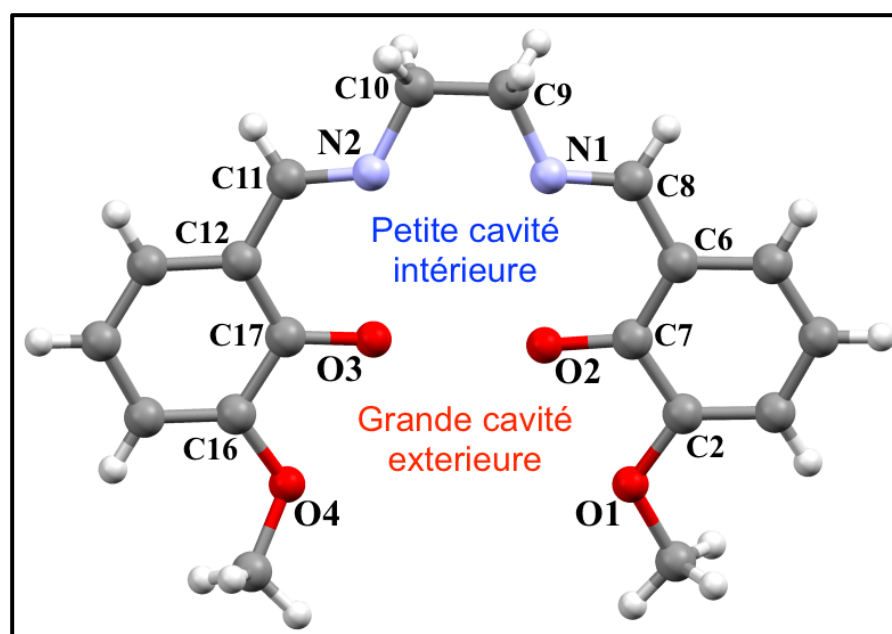


Figure 4. Les sites de coordination du ligand H_2L .

En plus des liaisons covalentes, il existe, au sein de l'unité asymétrique de H_2L , deux fortes liaisons hydrogène intramoléculaires de type $[O-H\dots N]$, caractéristiques de ce type de ligand, qui se situent dans les deux côtés de la molécule entre les atomes d'azote N_1 et N_2 des deux fonctions imine et les deux atomes d'oxygène phénoxo voisins O_2 et O_3 via les atomes d'hydrogène H_2 et H_3 avec les distances 2.607 \AA et 2.579 \AA respectivement, générant ainsi deux cycles intramoléculaires de graphe de motif $S(6)$. (Figure 5)³²

Ces deux liaisons jouent un rôle très important dans la stabilité moléculaire du ligand et dictent un angle de torsion $N - C - C - N$ de $-163.2(2)^\circ$ qui constitue la partie flexible de la molécule. Les deux angles autour de l'atome d'azote sont voisins de 120° .⁹

Une vue plus vaste de la structure cristalline de H_2L , montre l'existence d'un réseau tridimensionnel (Figure 7) basé sur des chaînes sous forme d'escalier qui se déploient

parallèlement à la rangée $[1\bar{1}2]$ créée par la jonction des molécules de H_2L par le biais d'une liaison hydrogène faible entre les atomes C5 et O3 via l'hydrogène H5 avec une distance $C5...O3 = 2.550 \text{ \AA}$, qui adopte un graphe de chaîne infinie C (12). (Figure 5)

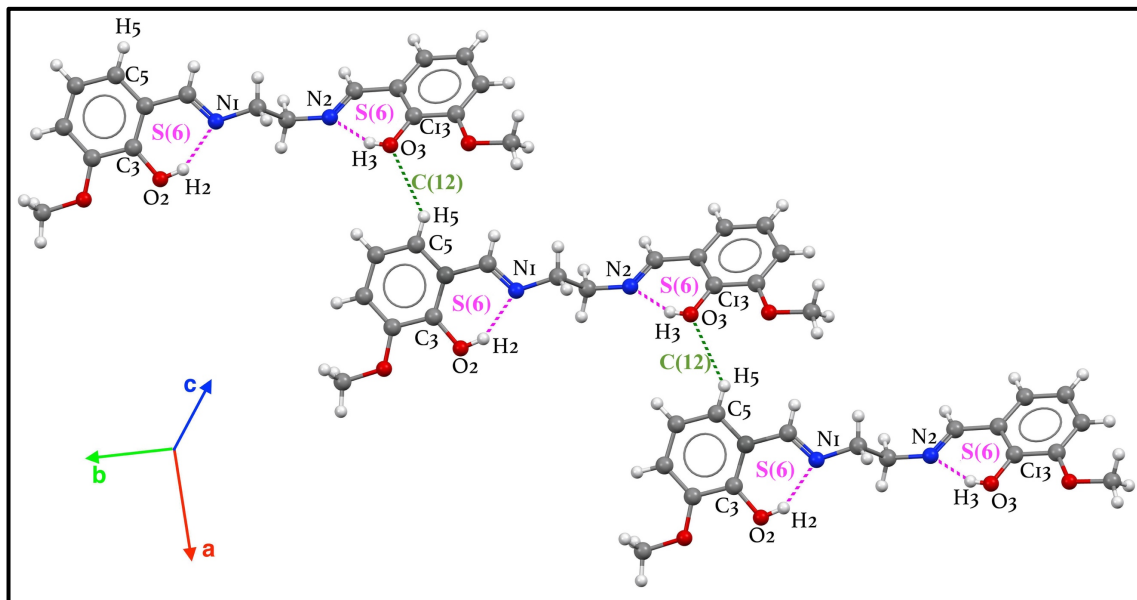


Figure 5. Propagation de la liaison $O5-H5...O3$ selon la rangée $[1\bar{1}2]$.

La jonction entre les chaînes ainsi que leurs répétitions dans la troisième direction de l'espace est assurée par une deuxième liaison hydrogène faible du même type, entre les atomes C11 et O2 via l'hydrogène H11 avec une distance $C11...O2 = 2.550 \text{ \AA}$ qui se développe parallèlement à l'axe \vec{c} selon un graphe de chaîne infinie C (10).

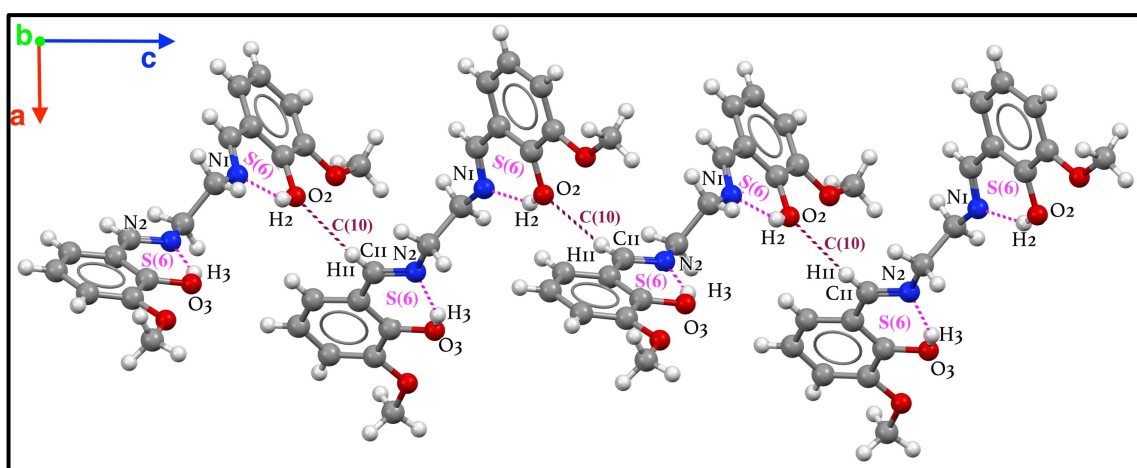


Figure 6. Propagation de la liaison $C11-H11...O2$ selon la rangée $[001]$.

L'étude des graphes binaires des liaisons hydrogène dans H_2L montre que la combinaison des quatre liaisons existantes dans la molécule crée un motif $R_8^8(28)$. (Figure 7)

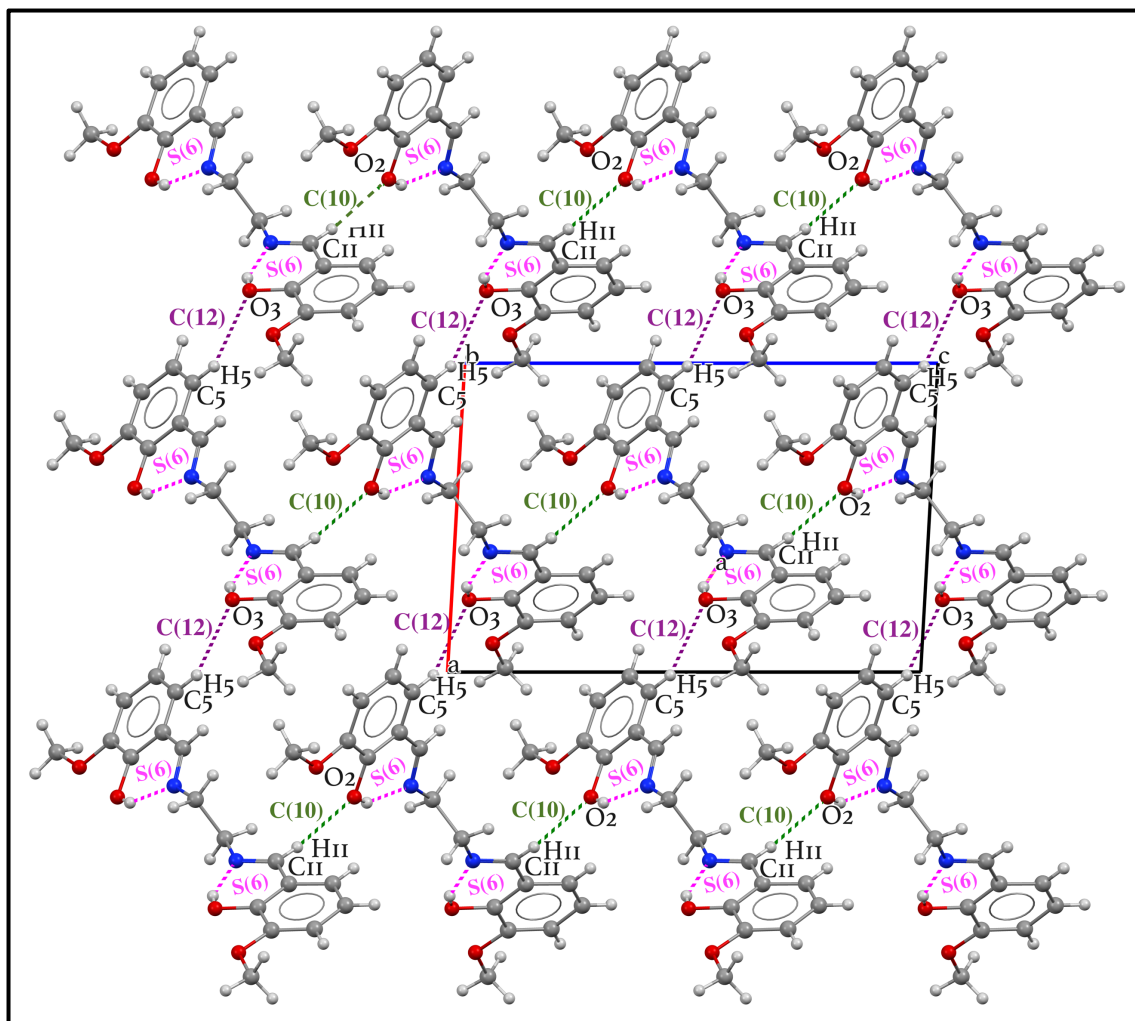


Figure 7. Propagation des différentes liaisons présentes dans la structure de H_2L .

L'ensemble des liaisons hydrogène qui existent dans la structure cristalline de H_2L est résumé dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Liaisons hydrogène dans le ligand H_2L .

N°	D – H ... Accepteur	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)	Motif
01	O2–H2...N1	0.820	1.890	2.607(3)	146.00	S (6)
02	O3–H3...N2	0.710	1.930	2.579(3)	153.00	S (6)
03	O5– H5...O3 ⁱ	0.930	2.560	3.313(3)	139.00	C (12)
04	O11– H11...O2 ⁱⁱ	0.930	2.520	3.436(4)	168.00	C (10)

Code de symétrie : *i* : 1+x, 1+y, z ; *ii* : x, 1-y, 1/2+z

Après avoir identifié le ligand H_2L et obtenu toutes les données cristallographiques de sa structure moléculaire, on va l'utiliser dans la réalisation de l'objectif de ce travail de recherche, de façon qu'il va constituer la partie organique de nos complexes mixtes. Pour cela, on a introduit différents modes opératoires pour étudier l'effet des conditions opératoires sur la nucléarité des complexes mixtes.

Différents complexes de coordination regroupés en deux familles ont été obtenues ; la première, présentée dans la deuxième partie de ce chapitre, est une famille de complexes di-nucléaires isostructuraux à base de Zn^{2+} et trois ions Ln^{3+} différents, alors que la deuxième, présentée dans le prochain chapitre, est composée de quatre complexes ayant des squelettes très proches à base de Zn^{2+} et Dy^{3+} , mais avec des taux de Zn^{2+} qui diffèrent d'un complexe à un autre. En parallèles, des mesures magnétiques ont été réalisées sur certains de ces complexes afin d'étudier l'influence de leur nucléarité sur leur comportement SMM.

III. Complexes di-nucléaires mixtes à base de ligand H_2L :

III.1. Procédures générales de synthèse des complexes 1 - 3 de formule $[Zn(L)Cl Ln(\eta^2\text{-}o\text{-vanilline})(\eta^2\text{-NO}_3)(H_2O)] \cdot H_2O$:

Les complexes 1 - 3 ont été synthétisés au reflux dans 15 ml de méthanol à une température de 60°C dans le rapport stoechiométrique ligand : sel de métal de transition : sel de lanthanide 2 : 2 : 1. Cela en faisant réagir un équivalent (0.1 mmol) de sels de Ln ($DyCl_3 \cdot 5H_2O$, $ErCl_3 \cdot 5H_2O$, $TbCl_3 \cdot 5H_2O$ pesés 37.6 mg, 38.1 mg et 37.3 mg pour les complexes 1, 2 et 3 respectivement) avec une solution équimolaire de H_2L (0.2 mmol, 65.6 mg) et $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (0.2 mmol, 59.4 mg). Les mélanges réactionnels sont laissés au reflux sous agitation magnétique pendant 6h avant d'être refroidi à température ambiante et mis loin de toutes perturbations pour une cristallisation des produits résultants par évaporation lente. Après plusieurs jours, des cristaux jaunes adaptés pour la diffraction des rayons X sur monocristal ont été obtenus. Rendement basé sur Ln^{III} = 41.9%, 41.5%, 41.9% pour 1, 2 et 3 respectivement.

Les procédures de synthèse des complexes 1 - 3 sont résumés dans le schéma 3.

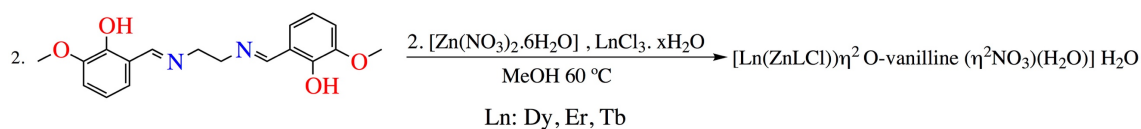


Schéma 3. Schéma réactionnel de la synthèse des complexes 1 - 3.

III.2. Analyse des complexes 1 - 3 par spectroscopie Infra-rouge :

Des analyses par spectroscopie IR ont été réalisées sur les trois complexes, et nous ont fourni trois spectres (Figure 8) dont la comparaison avec le spectre FT-IR du ligand montre la présence de la plupart des pics dans les deux spectres mais avec un décalage d'environ 10 cm^{-1} vers des fréquences plus basses des pics des fonctions imine, phénoxo et méthoxy indiquant une

coordination via les sites de ces fonctions. En plus d'une nouvelle forte absorption remarquée dans les trois spectres à 1220 cm^{-1} attribuée généralement aux vibrations des ions NO_3^- .

En outre, les nouvelles bandes caractéristiques existantes dans les régions des basses fréquences et qui n'existent pas sur le spectre du ligand correspondent à la formation des complexes et sont affectées aux vibrations $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$ respectivement.

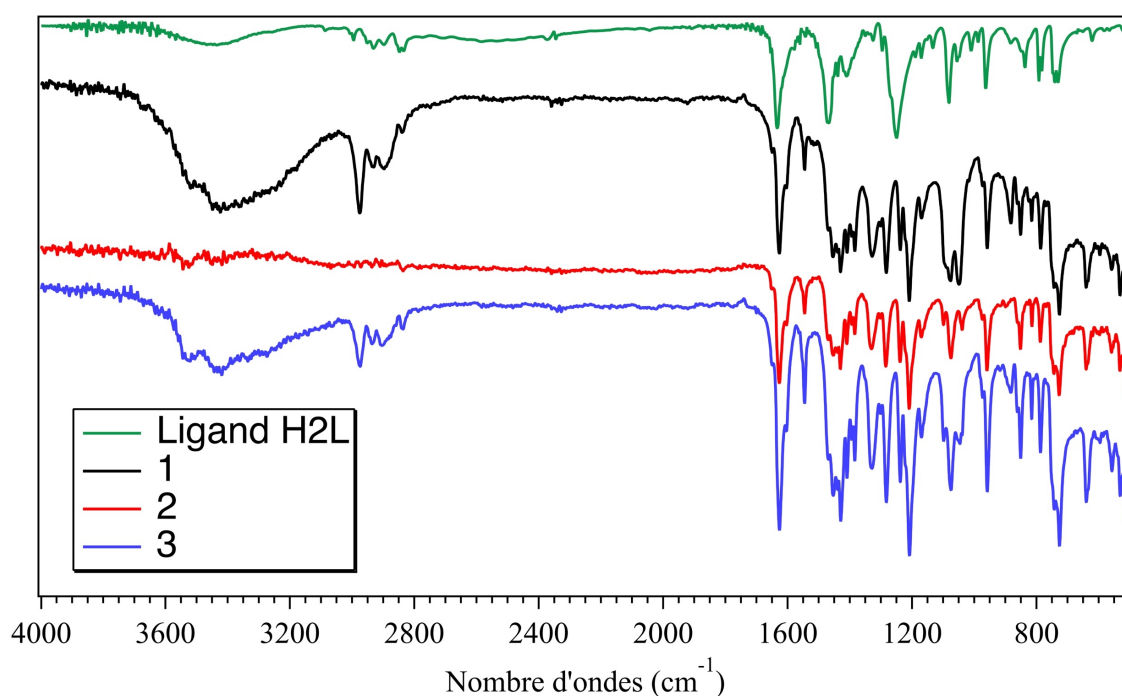


Figure 8. Superposition des Spectre FTIR du H_2L et complexes 1 - 3.

III.3. Analyse des composés 1 - 3 par diffraction des rayons X sur monocristal :

III.3.1. Collecte des données :

Les cristaux des trois composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ($\text{Mo K}_{\alpha 1} \lambda = 0,7103 \text{ \AA}$), en utilisant des scans de type $\omega - 2\theta$ à $T = 296 \text{ K}$. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT.²⁴ Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de $0,5^\circ$ en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme (SHELXS-2018/3),²⁵ puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2018/3.²⁵ L'absorption n'a pas été corrigée.

Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec le programme SHELXL-2018/3. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON.²⁶

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le **tableau 4**.

Tableau 4. Données Cristallographiques des Complexes 1(Dy), 2(Er) et 3(Tb).

Type de données	Complexe (1)	Complexe (2)	Complexe (3)
Formule	C ₂₆ H ₂₉ ClDyN ₃ O ₁₂ Zn	C ₂₆ H ₂₈ ClErN ₃ O ₁₂ Zn	C ₂₆ H ₂₈ ClTbN ₃ O ₁₂ Zn
La masse molaire [g/mole]	838.84	842.59	834.25
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	8.764(2)	8.7916(5)	8.7869(2)
b [Å]	14.599(5)	14.7051(7)	14.7296(3)
c [Å]	23.079(8)	22.9881(13)	23.0656(4)
β [°]	91.124(15)	90.723(2)	90.5950(10)
Volume [Å ³]	2952.3(16)	2971.7(3)	2985.16(10)
Z	4	4	4
ρ [g/cm ³]	1.887	1.883	1.856
μ [mm ⁻¹]	3.483	3.769	3.310
F(000)	1660.0	1664.0	1652
θ _{min} - θ _{max} [°]	7.5 / 50.052	5.996 / 52.736	4.636 / 56.546
Limites hkl	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 8 -27 ≤ l ≤ 27	-10 ≤ h ≤ 10 -18 ≤ k ≤ 18 -28 ≤ l ≤ 28	-11 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 19 -30 ≤ l ≤ 30
Réflexions mesurées	15499	26115	54472
Réflexions utilisées [I ≥ 2σ(I)]	4902	5160	5701
Réflexions indépendantes	5787	6028	6061
Restreints	0	0	0
Paramètres	404	401	404
Goof (S)	1.04	1.08	1.10
R _{int} observé	4902	5160	5701
R1, wR2 [I ≥ 2σ(I)]	0.025, 0.059	0.054, 0.151	0.023, 0.059
R1, wR2 [all data]	0.027, 0.625	0.092, 0.625	0.023, 0.062
Dens resd min / max [eÅ ⁻³]	0.48 / -0.41	-1.33 / 1.50	-0.64 / 0.65

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

III.3.2. Descriptions structurales des composés 1 - 3 :

La diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de trois composés hétéro-bimétalliques isostructuraux qui cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ et des paramètres de mailles presque identiques, possédant chacun une entité constitutive composée d'un complexe neutre $[Zn(L)Cl Ln(\eta^2-o\text{-vanilline})(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. H_2O où $L_n = \text{Dy}, \text{Er}$ ou Tb pour **1**, **2** et **3** respectivement, et une molécule d'eau de solvation. L'unité asymétrique des trois complexes est présentée sur la **figure 9**.

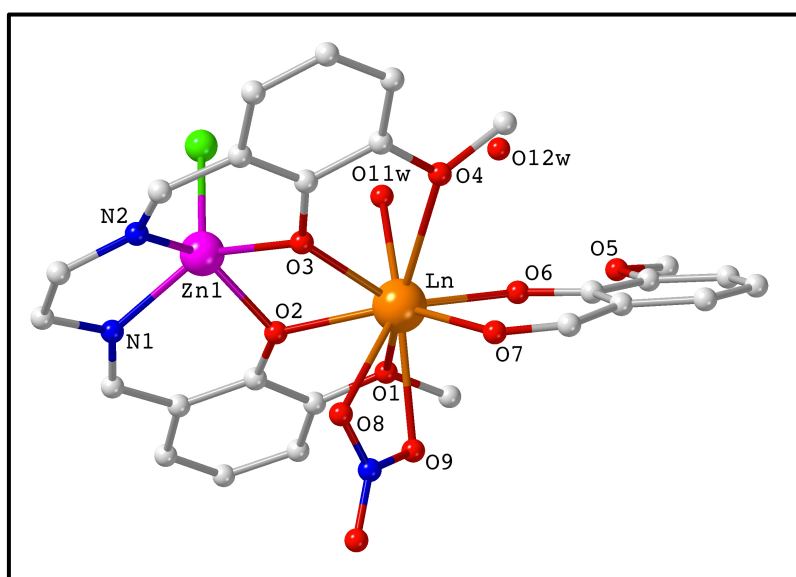


Figure 9. Représentation du complexe **1 - 3** $[Zn(L)Cl Ln(\eta^2\text{-}o\text{-vanilline})(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. H_2O . (Les hydrogènes sont omis pour souci de clarté).

Dans la structure di-nucléaire (**Figure 9**), l'ion Zn^{2+} avec un rayon ionique relativement faible occupe le site de coordination interne N_2O_2 du ligand H_2L , alors que l'ion Ln^{III} se situe dans sa cavité externe O_2O_2 et est entouré des autres cotés par un ligand *o-vanillin*, résultant de la décomposition des molécules du ligand, une molécule de nitrate, dont la source est le $[Zn(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, et une molécule d'eau de coordination. Les ions Ln^{III} et Zn^{II} sont deux fois pontés par deux atomes d'oxygène phénoxo ($\mu_2\text{-O}_2$ et $\mu_2\text{-O}_3$) du ligand L^{2-} , conduisant à la formation de la structure hétéro-bimétallique.

L'ion Zn^{2+} est situé dans un environnement pyramidal à base carrée légèrement déformé, dont les atomes donneurs N_2O_2 du ligand L^{2-} définissent le plan de base tandis que l'ion chlorure occupe la position apicale avec une longue liaison Zn-Cl (2.26Å, 2.27Å et 2.28 Å dans les complexes **1**, **2** et **3** respectivement). Les distances de coordination Zn-N et Zn-O sont proches et de l'ordre de (2.01 Å - 2.04 Å) (**Figure 10**).

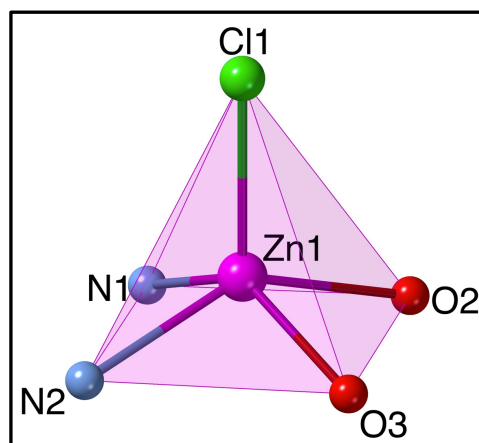


Figure 10. Sphère de coordination de l'ion Zn^{2+} .

L'ion Zn^{2+} est situé à une distance de 0.687 Å, 0,705 Å et 0.696 Å au-dessus du plan de base N2O2 des trois complexes 1, 2 et 3 respectivement.

La légère déformation de la sphère de coordination pyramidale à base carrée autour du Zn^{2+} se traduit par l'ensemble des longueurs de liaisons et angles résumées dans les tableaux 5 et 6 respectivement.

Tableau 5. Longueurs de liaisons autour de l'ion Zn^{2+} (Å) au sein des complexe 1, 2 et 3.

Liaison (Å)	Complexe 1 (Dy)	Complexe 2 (Er)	Complexe 3 (Tb)
Zn1-Cl1	2.26195	2.28004	2.27911
Zn1-N1	2.04561	2.03530	2.04155
Zn1-N2	2.03610	2.04600	2.04392
Zn1-O2	2.01724	2.03680	2.03522
Zn1-O3	2.05215	2.04732	2.04896

Tableau 6. Angles de liaisons autour de l'ion Zn^{2+} (°) au sein des complexe 1, 2 et 3.

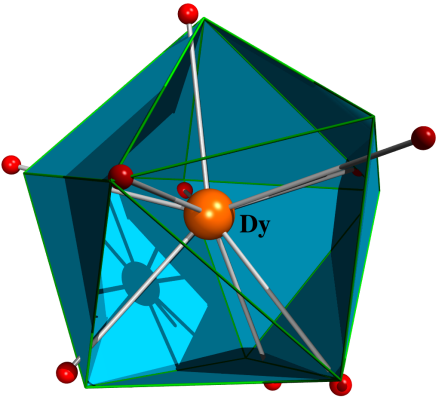
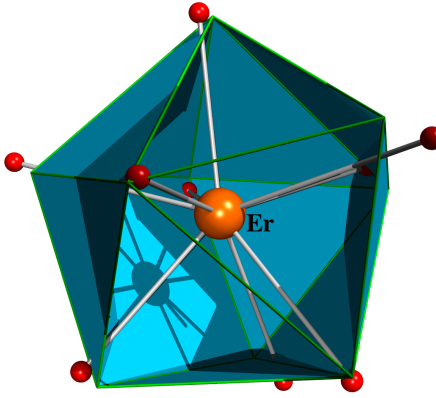
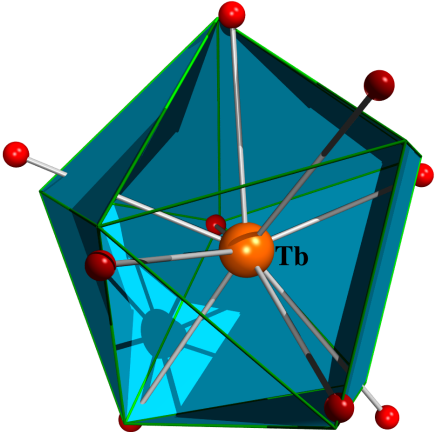
Angle (°)	Complexe 1 (Dy)	Complexe 2 (Er)	Complexe 3 (Tb)
Cl1- Zn1-N1	114.62(9)	114.54(17)	114.68(8)
Cl1- Zn1-N2	110.37(9)	111.3(2)	110.50(9)
Cl1- Zn1-O2	107.87(7)	108.25(14)	108.19(6)
Cl1- Zn1-O3	105.61(7)	106.31(14)	106.05(6)
N1- Zn1-O3	139.74(10)	139.1(2)	139.22(9)
N2- Zn1-O2	141.37(10)	140.1(2)	140.91(10)
N1- Zn1-N2	81.48(11)	81.9(3)	81.97(11)
N2- Zn1-O3	86.42(10)	85.9(2)	85.92(9)
O3- Zn1-O2	78.22(8)	77.93(16)	78.31(8)
O2- Zn1-N1	87.74(10)	86.9(2)	87.05(9)
O2- Zn1-N2	87.74(10)	86.9(2)	87.05(9)

Dans chacun des trois complexes l'ions Ln^{3+} est nona-coordiné à neuf atomes d'oxygène (**Figure 9 et figures tableau 7**) dont; quatre atomes provenant du ligand principal ($\eta^4\text{L}^{2-}$) chélateur de l'ion Ln^{III} via deux oxygènes des fonctions phénoxo (**O2, O3**) et deux autres des fonctions méthoxy (**O1, O4**), deux autres oxygènes de la molécule de l'*o-vanilline* qui chélate l'ion Ln^{3+} en mode η^2 via l'oxygène (**O6**) de sa fonction phénoxo et celui de la fonction aldéhyde (**O7**). La sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène appartenant à la molécule de nitrate (**O8, O9**) qui chélate le Ln^{3+} en mode η^2 et un dernier oxygène, celui de la molécule d'eau de coordination (**O11W**).

Les atomes d'oxygène des phénoxydes **O2, O3** et **O6** sont localisés dans trois différentes directions par rapport à Ln^{3+} avec des longueurs de liaisons de (2.19 Å - 2.30 Å) dans **1**, (2.18 Å - 2.27 Å) dans **2** et (2.22 Å - 2.29 Å) dans **3**, ces liaisons de coordination sont plus courtes que les autres liaisons $\text{Ln}^{3+} - \text{O}$ (2.33 Å - 2.69 Å) dans **1**, (2.34 Å - 2.69 Å) dans **2** et (2.37 Å - 2.69 Å) dans **3**. La liaison entre l'oxygène phénoxyde de l'*o-vanillin* $\text{Ln} - \text{O} = (\text{Ln} - \text{O}_{\text{moy}} = 2,20\text{Å})$ est plus courte que celle du même type appartenant au ligand principal (2.27 Å et 2.30 Å). Les longueurs de liaisons méthoxy $\text{Ln}-\text{O}$ (2.69 Å et 2.67 Å pour le complexe (**1**), 2.68 et 2.69 Å pour le complexe (**2**) et 2.69 et 2.67 Å pour le complexe (**3**)) sont les plus grandes. Toutes ces distances sont comparables à celles trouvées dans la littérature.

Le Calcul du degré de distorsion du polyèdre de coordination DyO_9 dans **1, 2** et **3** par rapport aux polyèdres idéaux à neuf sommets, à l'aide de la théorie de la mesure de forme continue adoptée par le programme SHAPE³⁴, a montré que l'arrangement DyO_9 dans les trois composés est intermédiaire entre divers polyèdres de coordination (**Tableau 7**), dont les valeurs les plus basses correspondent dans les trois cas à une géométrie anti-prisme carré cappée sphérique (**Spherical capped square antiprism-CSAPR**) .

Tableau 7. Analyse des formes des polyèdres de coordination des ions Ln³⁺ dans les complexes 1 – 3 réalisés par le programme Shape.³⁴

	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3
Formes des polyèdres de coordination des ions Ln ³⁺ .			
JCCU	7.655	7.753	7.666
CCU	6.929	7.106	6.908
JCSAPR	2.847	2.780	2.874
CSAPR	2.467	2.457	2.466
JTCTPR	3.363	3.049	3.452
TCTPR	3.399	3.316	3.400

JCCU: Capped cube

CCU: Spherical-relaxed capped cube

JCSAPR: Capped square antiprism

CSAPR: Spherical capped square antiprism

JTCTPR: Tricapped trigonal prism

TCTPR: Spherical tricapped trigonal prism

L'ensemble des distances de liaisons autour des ions Ln³⁺ est rassemblé dans le **Tableau 8**. Toutes les l'angles de liaisons sont résumés dans la partie annexe respectivement.

Tableau 8. Longueurs de liaisons Ln-Oxygène (Å) au sein des complexe 1 (Dy), 2(Er) et 3(Tb).

Liaison (Å)	Dy-O	Er-O	Tb-O
Ln1-O11W	2.33959	2.34133	2.37264
Ln1-O1	2.69282	2.68239	2.69980
Ln1-O2	2.30955	2.27207	2.31361
Ln1-O3	2.27275	2.26596	2.29843
Ln1-O4	2.67489	2.69320	2.67561
Ln1-O6	2.19951	2.18946	2.22207
Ln1-O7	2.41506	2.37751	2.42829
Ln1-O8	2.58870	2.58857	2.48856
Ln1-O9	2.45696	2.43701	2.60965

Il est aussi important de noter qu'après l'incorporation des centres métalliques le ligand H₂L s'est transformé de la forme trans à la forme cis. Cette transformation est accompagnée par des changements au niveau des différents paramètres autour des sites de coordination, montrés dans la **Figure 4**, qui ont abouti à la fin à l'élargissement du petit site intérieur et au rétrécissement du grand site O2O2.

Ces changements peuvent être traduits par les valeurs des distance et d'angles de torsions répertoriés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9. Une sélection des distances et angles de torsions autour des sites de coordinations dans le ligand H₂L et les complexes 1 - 3.

	Paramètre	H2L	1 (Dy)	2 (Er)	3 (Tb)
Distances [Å]	N1-O2	2.606	2.815	2.796	2.809
	N2-O3	2.579	2.799	2.794	2.788
	O1-O2	2.604	2.546	2.555	2.564
	O3-O4	2.614	2.576	2.592	2.571
Angles de torsions [°]	N1-C9-C10-N2	-163.2(2)	12.4 (9)	18.5(17)	-13.2(9)
	C8-C6-C7-O2	-1.2(4)	-1.0(5)	-1.7(10)	0.6(5)
	C11-C12-C17-O3	-2.7(4)	-3.2(5)	-4.7(9)	3.9(4)
	O1-C2-C7-O2	1.5(4)	-2.5 (4)	-1.3(8)	1.8(4)
	O3-C17-C16-O4	1.1(3)	1.0(4)	2.1(8)	-0.7(4)

Continuant toujours avec les noyaux centraux des trois complexes où chacun est caractérisé par des liaisons Zn-O et Ln-O très similaires qui varient entre (2.01 et 2.05 Å) et (2.1 et 2.7 Å) respectivement. Les distances Zn-Ln sont aussi voisines de l'ordre de 3.444 Å pour le complexe 1, 3.460 Å pour le complexe 2 et 3.421 Å pour le complexe 3 (Figure 11)

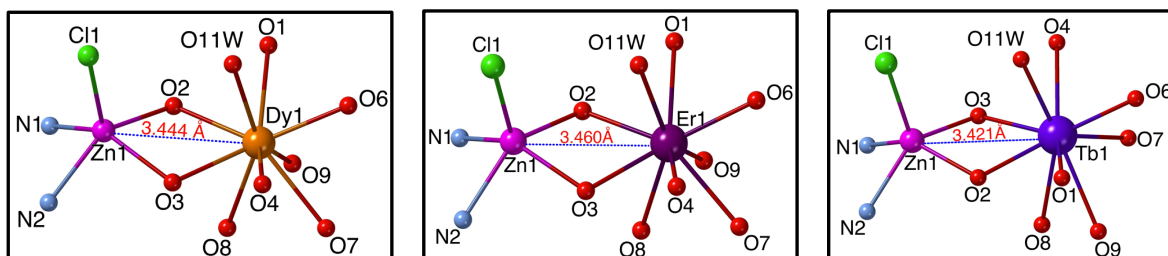


Figure 11. Distance entre les ions Ln^{3+} et Zn^{2+} dans les complexes 1 - 3.

Notant aussi que les quatre atomes de ZnO_2Ln ne sont pas coplanaires, de ce fait il existe un angle dièdre (θ) entre les plans Zn-O2-O3 et Ln-O2-O3 étant égal à 15.80°, 16.57° et 16.25° pour les complexes 1, 2 et 3 respectivement. (Figure 12)

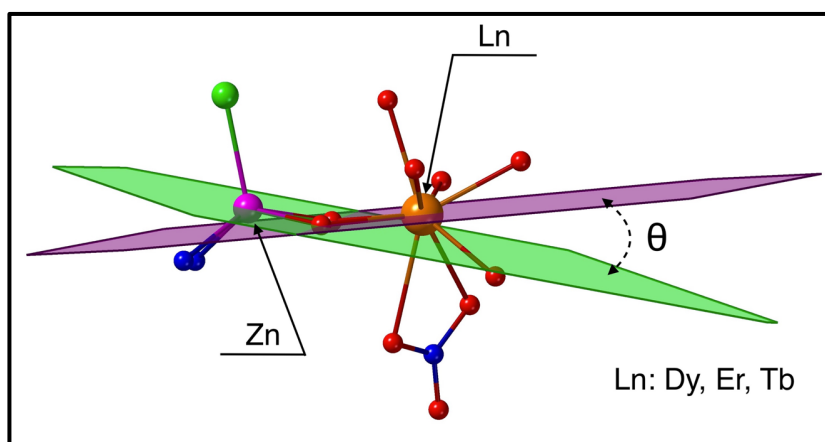


Figure 12. Angle entre les plans (O1ZnO2) et (O1LnO2).

La jonction entre les polyèdres de coordination des deux ions métalliques est assurée par l'arête formée par les deux atomes d'oxygène pontants des deux fonctions phénoxo comme le montre la figure 13.

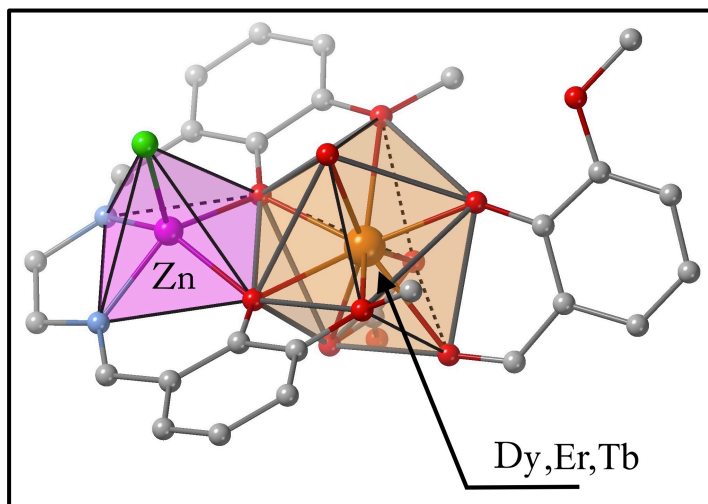


Figure 13. Contact entre les polyèdres de coordination des ions Zn^{2+} et Ln^{3+} .

La stabilité dans l'unité asymétrique dans les trois complexes est renforcée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type $[O-H\cdots Cl]$, et deux autres intermoléculaires de type $[O-H\cdots O]$. La première entre l'oxygène de la molécule d'eau de coordination (O11W) et celui de la molécule d'eau de solvation (O12W), via l'hydrogène (H11B), et la deuxième entre l'oxygène de la molécule d'eau de solvation (O12W) et l'oxygène (O5) de la fonction méthoxy du ligand *o-vanilline* via l'hydrogène H12A.

Le graphe unitaire de la structure est : DDDD S(6) $R_2^2(18)$ $R_2^2(18)$.

L'étude des graphes binaires des trois composés montre que la combinaison de la liaison 2 et 3 crée un motif $R_2^2(9)$.

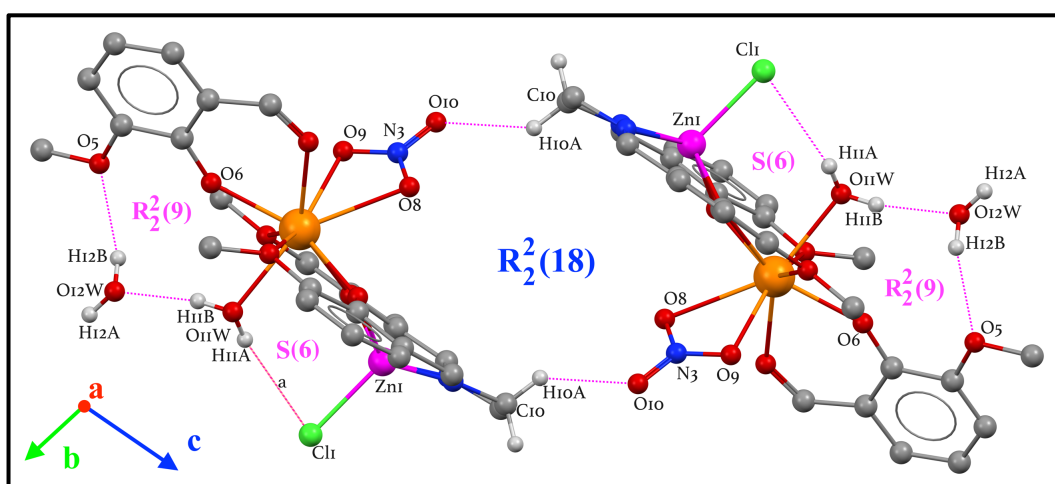


Figure 14. Jonction de deux chaînes adjacentes de molécules di-nucléaires qui se propage dans qui se développent parallèlement à l'axe \vec{a} .

La répétition de ce couple de chaîne dans le plan (b c) se fait via la molécule d'eau de solvation, par le biais du premier cycle de motif $R_2^2(9)$ (combinaison entre 2 et 3) et un deuxième cycle de motif $R_1^2(4)$ généré par la combinaison de la liaisons 4 et 5. (Figure 15)

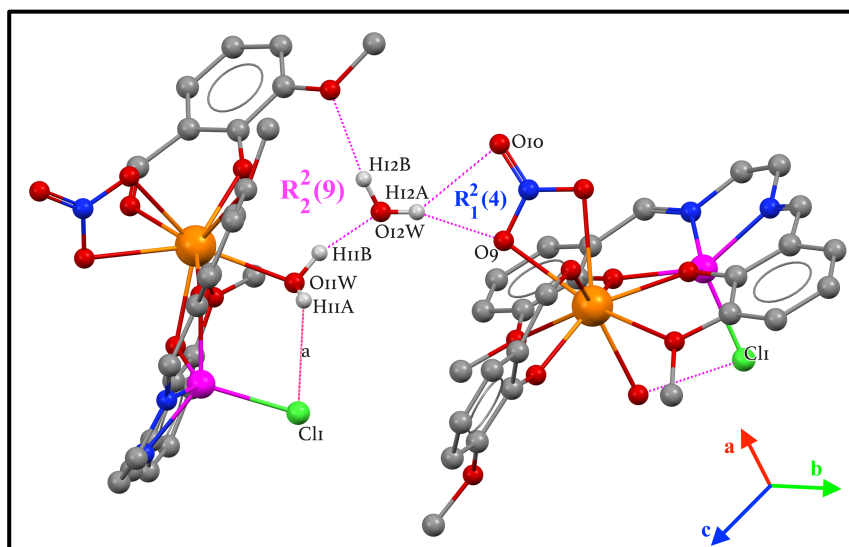


Figure 15. La répétition de couple de chaînes adjacentes de molécules di-nucléaires dans le plan (b c).

La cohésion de la structure dans l'ensemble des complexes est assurée par un réseau de liaisons intra et intermoléculaires de types [O-H...O] et [C-H...O], l'ensemble de liaisons hydrogène observées dans ce complexe, généré par le programme PLATON²⁶, est montré sur la figure 16 et résumé dans le tableau 10.

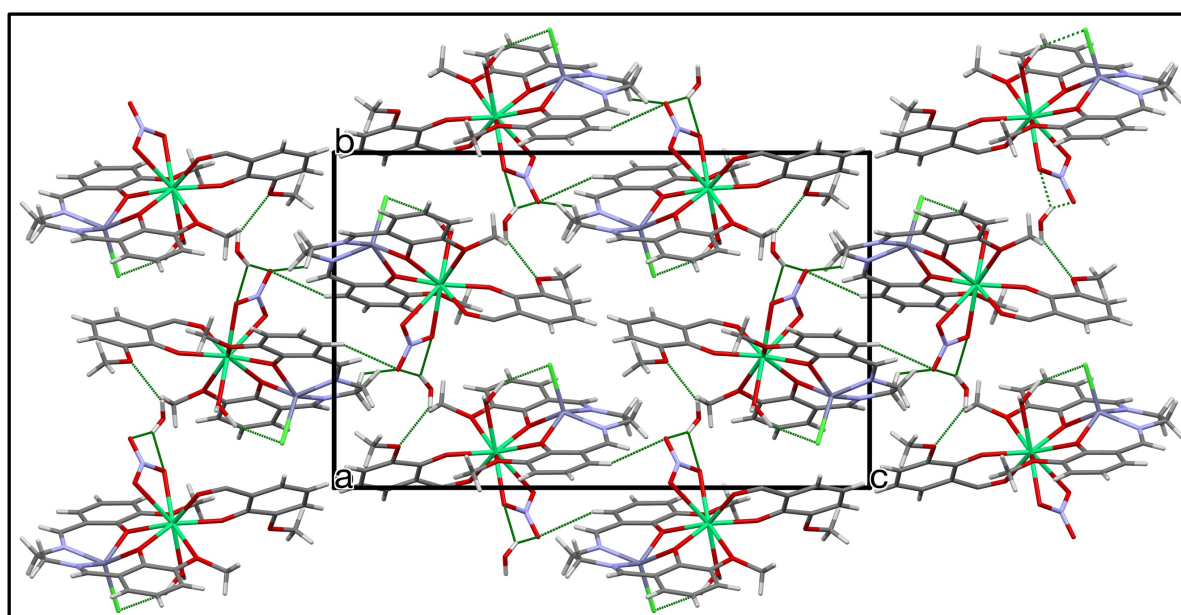


Figure 16. Réseau tridimensionnel formé par les liaisons hydrogène dans les composés 1 - 3.

Tableau 10. Liaisons hydrogène du composé 1 - 3.

N°	Donneur-H...Accepteur	Complexe	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	Motif
1	O11W-H11A...C11	1	0.86	2.58	3.204(3)	130.00	R (6)
		2	0.89	2.39	3.211(5)	154.00	R (6)
		3	0.87	2.63	3.209(2)	126.00	R (6)
2	O11W-H11B...O12W	1	0.86	1.85	2.641(5)	151.00	D
		2	0.89	1.78	2.639(8)	164.00	D
		3	0.86	1.88	2.651(4)	148.00	D
3	O12W-H12A...O5	1	0.85	2.14	2.924(4)	152.00	D
		2	1.04	1.98	2.934(8)	152.00	D
		3	0.85	2.19	2.937(4)	133.00	D
4	O12W-H12B...O9 ⁱ	1	0.85	2.16	2.979(4)	163.00	D
		2	0.85	2.30	3.029(8)	143.00	D
		3	0.85	2.16	2.990(4)	166.00	D
5	O12W-H12B...O10 ⁱ	1	0.85	2.44	3.146(5)	141.00	D
		2	0.85	2.36	3.159(9)	157.00	D
		3	0.85	2.49	3.173(4)	138.00	D
6	C1-H1A...O6	1	0.96	2.50	3.182(5)	128.00	$R_2^2(18)$
		2	0.96	2.48	3.159(9)	127.00	$R_2^2(18)$
		3	0.96	2.51	3.188(4)	127.00	$R_2^2(18)$
7	C10-H10A...O10 ⁱⁱ	1	/	/	/	/	/
		2	/	/	/	/	/
		3	/	/	/	/	/
8	C11W-H11A...O6	1	/	/	/	/	/
		2	/	/	/	/	/
		3	0.87	2.63	3.209(2)	126	D

Code de symétrie : i : -x,1/2+y,1/2-z ; ii : 1-x,1-y,1-z.

Les trois composés présentent aussi des interactions de type $\pi \dots \pi$ qui sont observées entre les cycles aromatiques du salen H₂L, dont les centres de gravité Cg1 et Cg2 présentent les centres des cycles C2-C3-C4-C5-C6-C7 et C12-C13-C14-C15-C16-C17, respectivement. La distance Cg1...Cg2 pour le composé 2 du Er est égale à 3.787 (4) Å, supérieure par rapport à ses analogues dans les composés 1 et 3 qui sont égales à 3.744 (2) et 3.7585 (18) Å, respectivement. (Tableau 11)

Ces interactions se développent formant des chaînes qui se déploient le long de l'axe \vec{a} et contribuent aussi à la stabilité de la structure cristalline. (Figure 17)

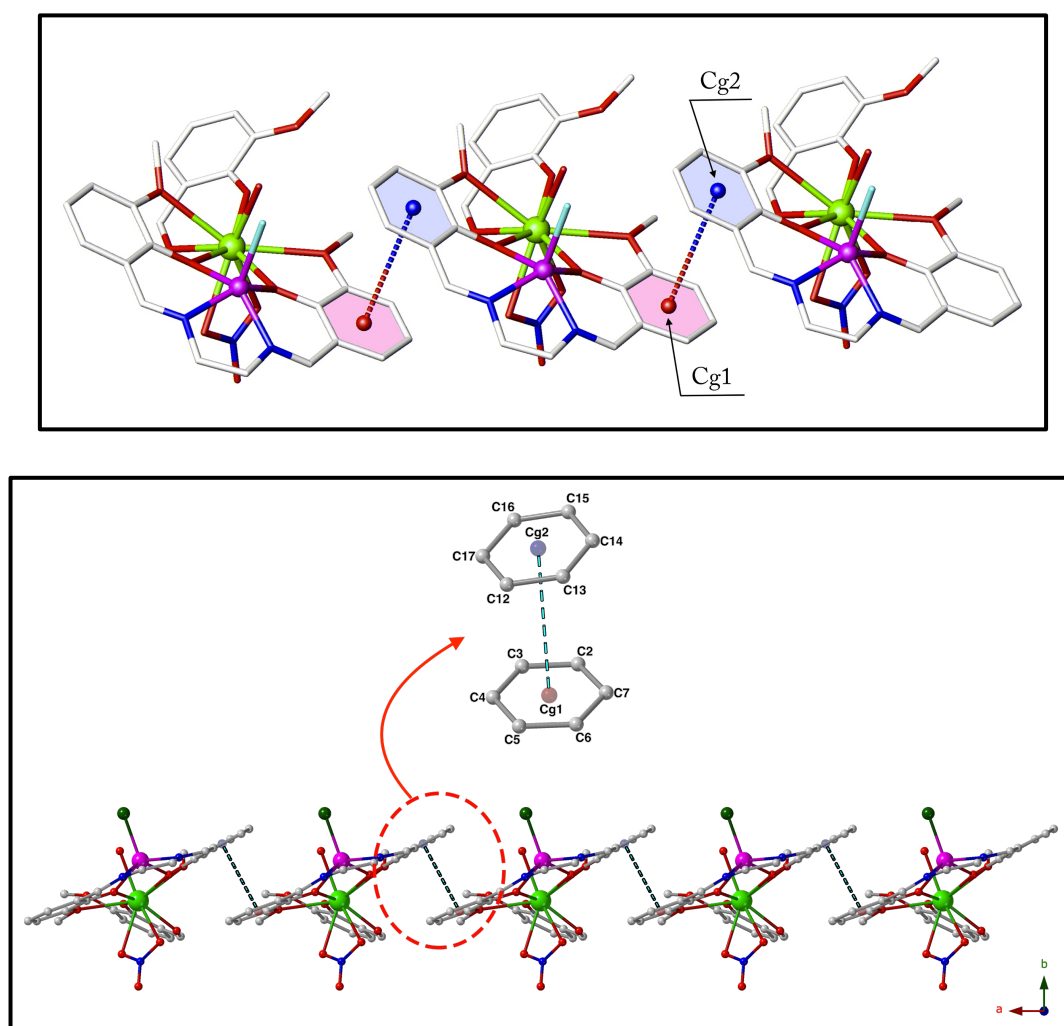


Figure 17. interactions $\pi \dots \pi$ dans les trois complexes 1, 2 et 3.

Tableau 11. Les interaction $\pi \dots \pi$ dans les complexes 1, 2, et 3.

Composés	Cg1-Cg2 (Å)	Cg2-Cg1(Å)	Angle Dièdre (°)	Code de symétrie
1	3.744 (2)	3.744 (2)	9.58 (17)	-1+X,Y,Z ; 1+X,Y,Z
2	3.787 (4)	3.787 (4)	10.4 (3)	-1+X,Y,Z ; 1+X,Y,Z
3	3.7586 (18)	3.7585 (18)	9.66 (14)	-1+X,Y,Z ; 1+X,Y,Z

III.4. Analyse des complexes 2 et 3 par diffraction des rayons X sur poudre :

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, présentés sur les figures 18 et 19 ont été enregistrés pour les complexes 2 et 3 afin de vérifier la pureté de nos composés. Les diffractogrammes mesurés sont bien adaptés au simulés générés à partir des résultats obtenus des données de diffraction des rayons X sur un monocristal.

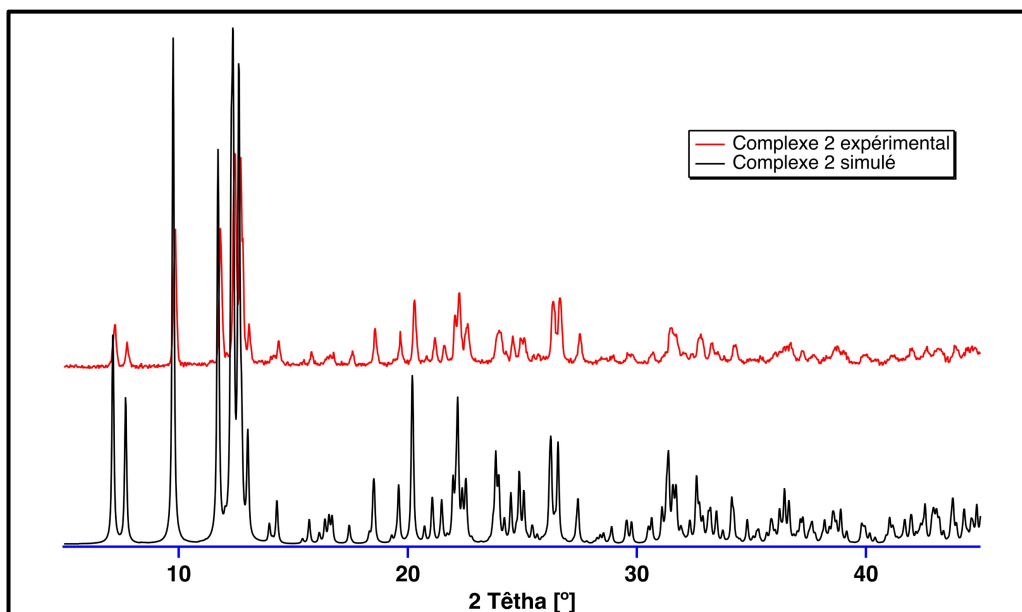


Figure 18. *Diffractogramme de poudre du complexe 2 expérimental vs simulé.*

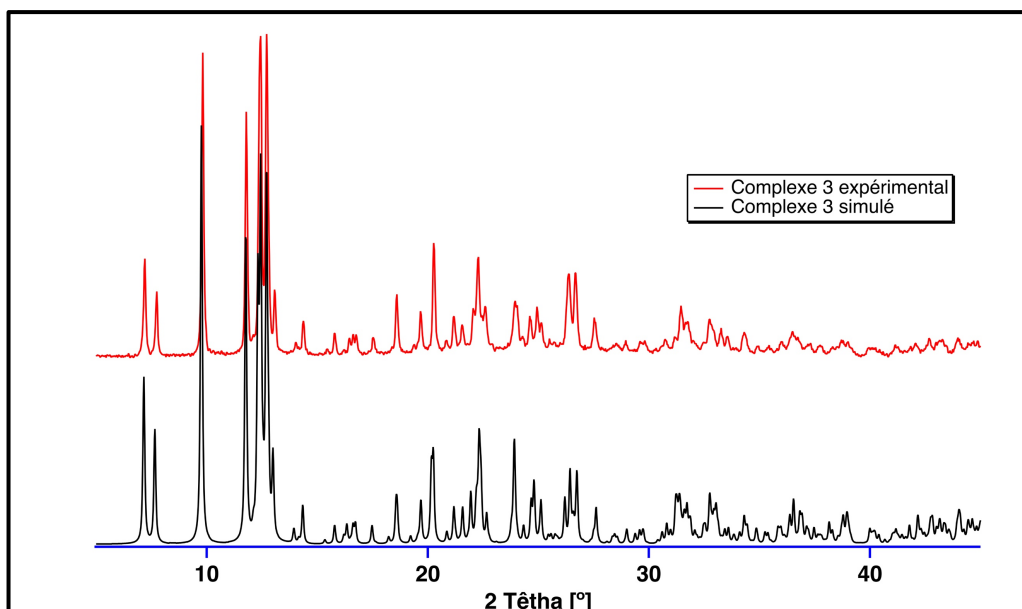


Figure 19. *Diffractogramme de poudre du complexe 3 expérimental vs simulé.*

III.5. Discussion et étude des propriétés magnétiques du complexe 2 [Zn(L)Cl Er (η^2 -*o*-vanilline) (η^2 -NO₃) (H₂O)]. H₂O:

Comparés aux ions de métaux de transition de la série fer, les ions lanthanides, en particulier les derniers lanthanides ($4f^n$, $n > 7$), présentent des interactions de couplage spin – orbite plus fortes, principalement en raison de leur charge nucléaire effective plus élevée et des effets de pénétration des électrons 5d et 6s extérieurs.

L'énergie d'un aimant dépend de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. Cette propriété importante, connue sous le nom d'anisotropie magnétique, est à l'origine de l'hystérésis et de la coercivité. La modélisation de l'anisotropie aborde un certain nombre de questions, telles que l'existence et l'orientation d'axes simples, la symétrie et la force de l'anisotropie, ainsi que leur dépendance importante à la composition chimique et à la structure cristalline.³⁵

L'origine magnéto-cristalline de l'anisotropie est intrinsèque au matériau magnétique et se situe au niveau atomique.³⁶

La recherche de structures électroniques conduisant à un fort aimant mono-moléculaire à base d'un élément f dépend de deux termes impératifs :

Premièrement, l'état fondamental doit être doublement dégénéré et d'un nombre quantique de magnitude le plus élevé $\pm m_j$: Cela garantit qu'un moment magnétique élevé est maintenu à des températures où seul l'état fondamental est fortement rempli. La double dégénérescence est impérative car les SMMs sont définis par la bistabilité de leur état fondamental ; un état fondamental singulet n'aurait que peu d'intérêt magnétique.

La deuxième exigence d'une forte anisotropie à un seul ion est la large séparation entre l'état bistable fondamental $\pm m_j$ et le premier état excité. Cette séparation définit l'énergie nécessaire pour la relaxation du spin en supposant un mécanisme de relaxation dépendant de la température.

La vérification de ces deux conditions nous garantit la présence d'un moment magnétique élevé à des températures où seul l'état fondamental est peuplé de manière significative, et la limitation du taux de QTM car, à mesure que l'aimantation du changement de moment angulaire augmente entre les états énergétiques dans les deux côtés du puits, le taux de tunnelage devrait diminuer.

Pour déterminer si ces conditions seront remplies pour une molécule particulière, la forme la plus simple du hamiltonien électronique peut être utilisée :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{cf}$$

Où \mathcal{H}_{ion} est l'hamiltonien d'un ion libre et \mathcal{H}_{cf} est l'hamiltonien de la symétrie du champ cristallin.

Les formes de base des états J les plus bas peuvent être décrites mathématiquement par le moment quadripolaire du nuage de charges à électrons f , qui est prolate (développé axialement), ou oblat (équatorialement développé) ou isotrope (sphérique). Les formes des densités d'électrons $4f$ sont illustrées dans la **figure 20** (à droite). Ils fournissent une visualisation simple mais puissante de la contribution des ions libres à la structure électronique $4f$.

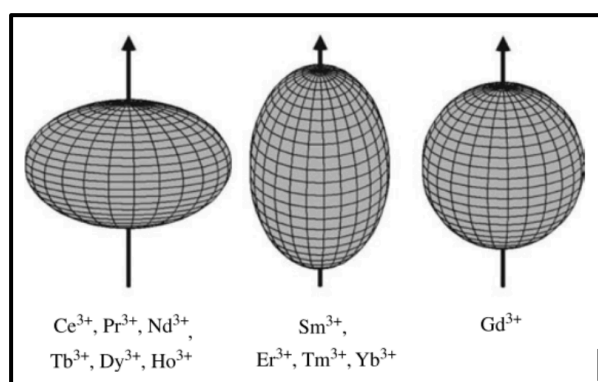


Figure 20. Distribution de charge des nuages d'électrons

4f d'ions de terres rares trivalents.

Il en existe trois types : oblat ou crêpe (à gauche), prolate ou cigare (au milieu), et sphérique (à droite).

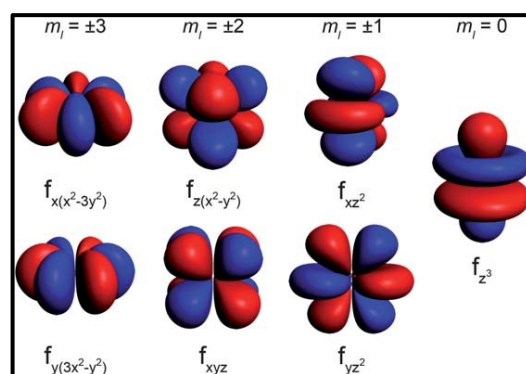


Figure 21. Représentations des orbitales $4f$ de la plus haute magnitude ml (forme la plus oblate) à la plus faible magnitude ml (forme la plus prolate).

Cette variation de forme du nuage de charges électroniques f découle de la forte dépendance angulaire des orbitales f . Par exemple, l'orbite $4f_{x(x^2-3y^2)}$ est fortement oblate (**Figure 21**), de sorte qu'un ion ne possédant qu'un électron f dans cette orbitale, tel que l'ion Ce (III) qui adopte la forme oblate de sa densité électronique.³⁷

Avec les densités d'électrons d'ions libres en main, nous pouvons maintenant considérer le type de champ cristallin qui conduira à un état fondamental hautement anisotrope pour un élément $4f$ donné. Il existe deux architectures optimales générales de ligands, selon que la forme générale de la densité électronique des ions libres est oblique ou non, comme pour Ce (III), Pr (III), Nd (III), Tb (III), Dy (III), et Ho (III) ou prolate comme pour Pm (III), Sm (III), Er (III), Tm (III) et Yb (III).

Pour maximiser l'anisotropie d'un ion oblate, nous devrions le placer dans un champ cristallin pour lequel la densité électronique du ligand est concentrée au-dessus et au-dessous du plan xy, comme par exemple dans le cas d'une géométrie de ligand de type sandwich. Dans un tel champ cristallin, l'état fondamental aura des orientations bistables de $\pm m_j$ parallèles et antiparallèles à l'axe moléculaire (le grand m_j), car ces configurations minimisent les contacts répulsifs entre nuages de ligands et de charges d'électrons f (Figure 21 à gauche). Inversement des orientations $\pm m_j$, de faible magnitude forceront le nuage de charge d'électrons f en contact direct avec les ligands, créant ainsi un état de haute énergie. Pour un ion prolata, une géométrie de coordination équatoriale est préférable afin de minimiser le contact de charge avec la densité axiale des électrons $4f$, comme indiqué dans la figure 22 (à droite).

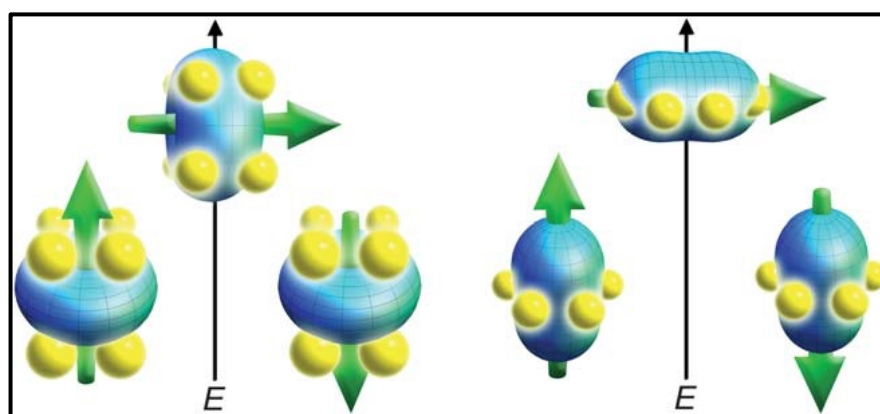


Figure 22. Représentations des configurations à basses et hautes énergies de la densité électronique des orbitales f par rapport à l'environnement du champ cristallin pour un ion $4f$ de densité électronique oblate (à gauche) et prolata (à droite).

La flèche verte représente l'orientation du moment angulaire de rotation couplé au moment orbital. Pour la densité électronique oblate, un champ cristallin axial de type "sandwich" minimise l'énergie de l'état $m_j = J$ (moment fort), ce qui en fait une cible souhaitable pour la conception d'aimants à molécule unique. Dans le cas de la densité électronique étendue, une configuration électronique équatoriale minimise l'énergie de l'état $m_j = J$

En 2011, K. Takashi and all ³⁸ ont réalisé des calculs théoriques à partir des résultats d'analyses par diffraction des rayons X sur des complexes similaires mais à base de Cu et Dy, Ho ou Tb, pour estimer les répartitions de charges négatives entourant l'ion Ln^{3+} . Ils ont montré que les distributions des charges négatives sont similaires dans tous les complexes et que les charges de **Mulloxen** dans les atomes d'oxygène phénoxo étaient plus grandes que celles des atomes d'oxygène des nitrates et environ deux fois plus importantes que dans les atomes d'oxygène méthoxo.

Ces résultats confirment que l'introduction du ligand salen sur l'ion Ln^{3+} sur le site opposé à celui des groupes phénoxo pontants est efficace pour réaliser l'arrangement uni-axial des charges négatives. Cela pourrait améliorer l'anisotropie d'axe facile des ions Tb^{III} et Dy^{III} .

Une étude similaire réalisée en 2016 par J.P. Costes & al a confirmé ces résultats sur des complexes à base de Zn^{2+} et Dy^{3+} . En se basant sur des calculs théoriques, ils ont montré une charge négative sur les atomes d'oxygène μ -phénoxydo considérablement plus grande que celle d'autres atomes d'oxygène. Cette grande charge est due à la coordination de cet atome avec le cation diamagnétique Zn^{2+} . D'autre part, ils ont montré que les orientations de l'axe d'anisotropie, calculées à l'aide d'une simple approche électrostatique quantitative, se comparent bien à celles obtenues par les calculs ab initio, et les deux ont révélé des moments magnétiques de l'état fondamental proches des liaisons Dy-O les plus courtes, comme prévu du modèle électrostatique simple oblate-prolate.³⁹ La densité électronique f avec $m_j = \pm 15/2$, de l'état fondamental du doublet de Kramers du centre Dy^{III} présente alors une forme oblate, et afin de réduire la répulsion avec l'atome coordonné le plus proche, le disque de densité électronique est situé presque perpendiculairement à la plus courte distance Dy-O. Par conséquent, l'axe d'anisotropie est perpendiculaire au disque de densité électronique et se situe de ce fait dans la direction de la liaison Dy-O la plus courte.

En revanche, les données citées ci-dessus nous conduit à s'attendre qu'un tel champ cristallin n'ai pas favorisé pour l'ion Er^{III} , car le contact de charge négative avec la densité axiale des électrons $4f$ de l'ion prolate ne sera pas minimiser, conduisant à une grande énergie de l'état $m_j = J$. Pour cela, on a décidé de réaliser des mesures magnétiques sur le complexe 2 afin d'étudier son comportement SMM et les processus qui participe à la relaxation lente de son aimantation ainsi qu'incarner l'influence du champs cristallin sur ce dernier en le comparant avec les résultats obtenus avec des composés similaires à base d'ions oblate.

III.5.1. Propriétés magnétiques du complexe 2 :

Pour vérifier le comportement du SMM dans le composé 2, les propriétés magnétiques de ce dernier sont mesurées jusqu'à la limite de température habituelle du magnétomètre SQUID MPMS utilisé (1,8 K). Deux mesures différentes ont été effectuées :

La susceptibilité magnétique en DC en fonction de la température [$\chi_T(T)$] et l'aimantation (M) en fonction du champ [$M(H)$] [(à 1.8 K). Les courbes des mesures sont représentées dans la figure 23 et figure 23 insérée respectivement.

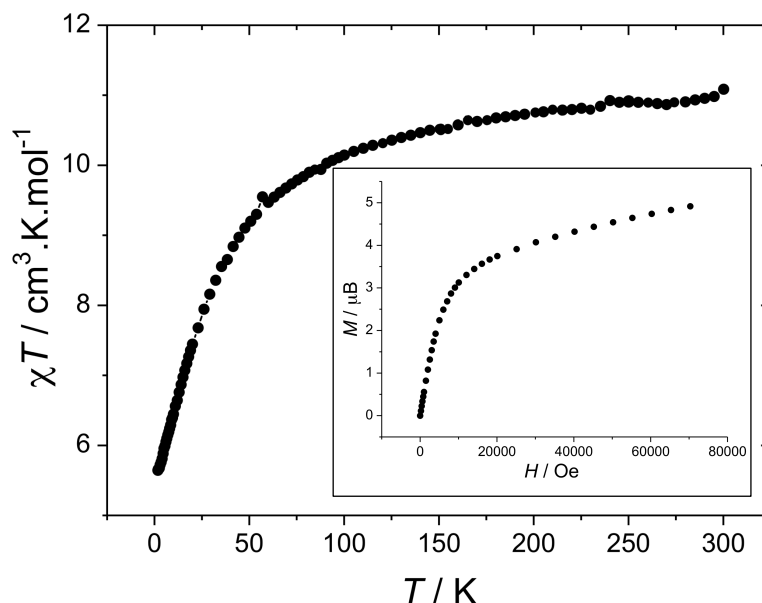


Figure 23. Variation de χ_T en fonction de (T) sous 1000 Oe DC pour 2.
Figure insérée : dépendance du champ de l'aimantation à 1.8 K.

La valeur de χ_T à 300K est égale à $11.085 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, une valeur très proche de celle attendue pour un ion Er^{3+} ($^4I_{15/2}$) libre en l'absence d'interactions d'échange, et qui est égale à $11.475 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.⁴⁰ Lorsque T est abaissé, la valeur de χ_T diminue progressivement jusqu'à 100 K avant de décroître plus rapidement jusqu'à 1,8 K où elle atteint sa valeur minimale qui est égale à $5.6448 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette forme de courbe est attribuée à la dépopulation des sous-niveaux de m_j et à l'anisotropie magnétique.

La mesure de la variation de l'aimantation en fonction du champ $[M(H)]$, réalisée à $T = 1.8 \text{ K}$ sous un champ magnétique qui varie entre 0 T et 7 T (un champ haut pour tenter de saturer l'aimantation).

La courbe $[M(H)]$ ne se nivelle pas, autrement dit, M ne se sature pas mais augmente toujours à la limite du champ de mesure (70 kOe), il est donc impossible d'obtenir une valeur de la saturation de l'aimantation. Cette impossibilité de saturation de l'aimantation est due à l'état de spin fondamental qui n'est jamais complètement rempli (il y a certains parmi les autres états excités qui restent remplis).

Ce phénomène est expliqué par la présence d'un ion anisotrope dans les molécules du composé mesuré, qui rend difficile la saturation de l'aimantation. La courbe ne se nivelle pas car M ne sature pas, mais augmente toujours à la limite de champ de la mesure (70 kOe). Dans cette situation, il est impossible d'obtenir une valeur de magnétisation à saturation, car l'état de

spin fondamental n'est jamais complètement rempli, les autres états excités restent remplis dans une certaine mesure.

Un maximum d'aimantation $M = 4.915 \mu_B$ très loin de la valeur attendue de $9.6 \mu_B$ pour un ion Er^{3+} sans interaction ($^4I_{15/2}$, et $g = 6/5$).

Aucun signal déphasé significatif n'a été observé pour **2** sous un champ nul, cependant, l'application de champs continus décale au maximum la gamme de fréquences disponibles (<1488 Hz). Le champ optimal qui correspond au champ pour lequel le temps de relaxation, est le plus long est trouvé égal à 900 Oe. La dépendance en fréquence de la susceptibilité déphasée pour différentes températures sous un champ de 900 Oe révèle la dépendance à un seul pic de la fréquence indiquant une relaxation lente de l'aimantation induite par le champ (Figure 24).

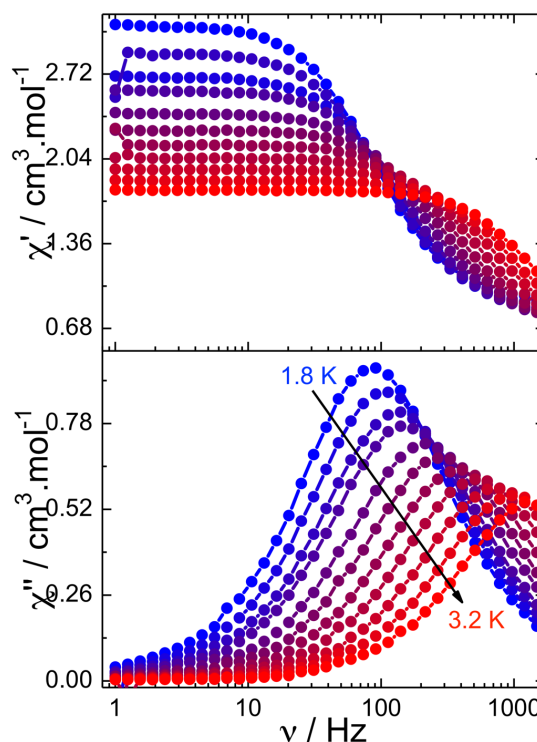


Figure 24. Dépendance de χ' et χ'' , de la fréquence (ν) sous un champ DC (900 Oe) pour **2**.

On peut obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme de relaxation en analysant la courbe de la variation du temps de relaxation en fonction de la température (Figure 25), où on constate, l'absence d'une partie linéaire claire, chose qui indique une contribution modérée d'un processus de relaxation activé thermiquement.

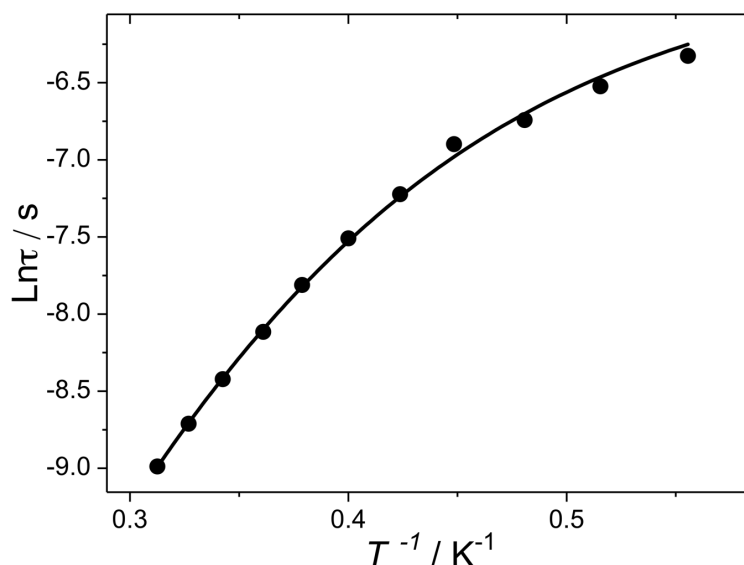


Figure 25. Dépendance du temps de relaxation en fonction de la température pour 2. Les lignes continues représentent l'ajustement avec l'équation (2).

Les tentatives d'ajustement ont été effectuées en considérant le modèle suivant :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \frac{-\Delta}{kT} + C_{Raman} \times T^{n_{Raman}} + \tau_{QTM}^{-1} \quad (1)$$

Pour lequel le premier terme représente un processus de relaxation activé thermiquement, tandis que les deuxième et troisième représentent respectivement les processus de Raman et les processus directs. Pour éviter le paramétrage excessif, les valeurs de $m = 9$ et $n = 1$ ont été fixées, des valeurs trouvées dans les processus de Raman à deux phonons pour les ions de Kramers, et processus direct respectivement. Malheureusement, il était impossible d'obtenir des paramètres d'ajustement satisfaisants. Par conséquent, l'ajustement de la dépendance de τ en fonction de la température peut être effectué à l'aide d'un modèle prenant en compte uniquement les processus de Raman et les processus directs en laissant le paramètre m libre :

$$\tau^{-1} = C_{Raman} \times T^{n_{Raman}} + \tau_{QTM}^{-1} \quad (2)$$

Des paramètres d'ajustement raisonnables ont été obtenus, $m = 6.9357 \pm 0.1370$, $n = 1$, $C = 2.3078 \pm 0.3861 s^{-1} k^{-5}$, $A = 212.5518 \pm 20.1548 s^{-1} k^{-1}$. La faible valeur du paramètre m peut être liée à la présence de phonons acoustiques⁴¹, ce qui indique que la relaxation se produit principalement par une combinaison des processus Raman et direct.

IV. Conclusion :

Trois nouveaux complexes di-nucléaires mixtes (3d-4f) à base de Zn et Ln (Ln : Dy, Er et Tb) ont été synthétisés au reflux à partir du ligand (N,N-bis(salicylidene)-ethylenediamine), obtenus par évaporation lente et caractérisés par spectroscopie IR et diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a montré que les trois complexes sont iso-structuraux, de formules générales $[Zn(L)Cl Ln(\eta^2\text{-}o\text{-vanilline})(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, où Ln = Dy, Er ou Tb pour 1, 2 et 3 respectivement, cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique avec des paramètres de mailles très proches et de motif de quatre molécules par maille.

Leurs structures di-nucléaires se présentent sous forme de dimères mixtes, de sorte que l'ion Zn^{II} , avec un rayon ionique relativement faible, occupe la cavité interne N_2O_2 du ligand H_2L , alors que l'ion Ln^{III} se situe dans sa cavité externe O_2O_2 du même ligand. Les deux centres métalliques sont pontés par le biais des atomes d'oxygène phénoliques du ligand H_2L .

La pureté des produits synthétisés est confirmée par la diffraction de rayon X sur poudre.

L'analyse des distances dans la sphère de coordination de l'ion Ln^{3+} nona-coordiné a montré que les atomes d'oxygène phénoxyde se situent à des distances plus faibles par rapport aux autres oxygènes, et leurs charges négatives sont plus grandes, de ce fait ils représentent des chargeurs négatifs conduisant à la formation d'un champ de ligand appliqué axialement qui en fait une cible souhaitable pour la conception d'aimants à molécule unique basés sur des ions Ln^{3+} qualifiés d'une densité électronique oblate, et qui n'est pas adapté pour les densités électroniques étendues, à configuration électronique équatoriale.

Ces hypothèses sont confirmées par des mesures magnétiques réalisées sur le complexe 2 (Er) qui a montré un comportement SMM induit par un champ dc de 900 Oe sans participation de processus activé thermiquement à la relaxation de l'aimantation.

Nous espérons compléter ce travail par des mesures magnétiques et spectroscopiques sur l'ensemble des complexes obtenus.

V. Références bibliographiques :

- 1 H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1864, **131**, 118–119.
- 2 T. T. Tidwell, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 1016–1020.
- 3 R. W. Layer, *Chemical Reviews*, 1963, **63**, 489–510.
- 4 E. H. Cordes and W. P. Jencks, *Journal of the American Chemical Society*, 1962, **84**, 832–837.
- 5 K. N. Campbell, A. H. Sommers and B. K. Campbell, *Journal of the American Chemical Society*, 1944, **66**, 82–84.
- 6 J. Hine and C. Y. Yeh, *Journal of the American Chemical Society*, 1967, **89**, 2669–2676.
- 7 C. M. Brewster, *Journal of the American Chemical Society*, 1924, **46**, 2463–2468.
- 8 P. Cozzi, *Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects*, 2004, vol. 33.
- 9 I. Correia, J. C. Pessoa, M. T. Duarte, M. F. M. da Piedade, T. Jackush, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldés and F. Avecilla, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **2005**, 732–744.
- 10 B. Gao, Q. Zhang, P. Yan, G. Hou and G. Li, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 4167–4175.
- 11 H. Wang, D. Zhang, Z.-H. Ni, X. Li, L. Tian and J. Jiang, *Inorganic chemistry*, 2009, **48**, 5946–5956.
- 12 S. Hazra, S. Sasmal, M. Nayak, H. A. Sparkes, J. A. K. Howard and S. Mohanta, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 470–477.
- 13 É. Cavalheiro, F. Lemos, J. Schpector and E. R. Dockal, *The thermal behaviour of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans- N, N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (Salcn)*, 2001, vol. 370.
- 14 H. A. Tajmir-Riahi, *Polyhedron*, 1983, **2**, 723–726.
- 15 H. Nazir, M. Yıldız, H. Yılmaz, M. N. Tahir and D. Ülkü, *Journal of Molecular Structure*, 2000, **524**, 241–250.
- 16 A. Bartyzel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, **127**, 2133–2147.
- 17 A. Bartyzel, *Inorganica Chimica Acta*, 2017, **459**, 103–112.
- 18 A. Bartyzel and A. A. Kaczor, *Polyhedron*, 2018, **139**, 271–281.
- 19 A. Bartyzel and A. A. Kaczor, *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, **68**, 3701–3717.
- 20 A. Bartyzel, *Journal of Coordination Chemistry*, 2013, **66**, 4292–4303.
- 21 P. E. Aranha, M. P. Santos, S. Romera and E. R. Dockal, 2007, **26**, 1373–1382.
- 22 S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib and Y. Issa, *Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II)*, 2007, vol. 67.
- 23 A. Mozaffar, H. Sepehrpour and K. Mohammadi, *Tetradentate Schiff base ligands of 3,4-diaminobenzophenone: Synthesis, characterization and thermodynamics of complex formation with Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions*, 2011, vol. 76.
- 24 Bruker-AXS, 2014.
- 25 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C*, 2015, **71**, 3–8.
- 26 A. L. Spek, 2014.
- 27 O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography*, 2009, **42**, 339–341.
- 28 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-monge, R. Taylor, J. Van De Streek and P. A. Wood, 2008, 466–470.
- 29 D. C. Palmer, 2014.

- 30 I. Correia, J. Costa Pessoa, M. T. Duarte, R. T. Henriques, M. F. M. Piedade, L. F. Veiros, T. Jakusch, T. Kiss, Á. Dörnyei, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes and F. AVECILLA, *Chemistry – A European Journal*, 2004, **10**, 2301–2317.
- 31 A. Palmer and F. Brisse, *Acta Crystallographica Section B*, 1980, **36**, 1447–1452.
- 32 M. C. Etter, *Accounts of Chemical Research*, 1990, **23**, 120–126.
- 33 Bruker-AXS, 2014.
- 34 D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany and S. Alvarez, *Chemistry – A European Journal*, 2005, **11**, 1479–1494.
- 35 R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, 2010.
- 36 A. MANSRI, UNIVERSITE BADJI Annaba Algérie, 2014.
- 37 J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chemical Science*, 2011, **2**, 2078–2085.
- 38 T. Kajiwara, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaishi and M. Yamashita, *Chemistry – A European Journal*, 2010, **17**, 196–205.
- 39 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nature Communications*, 2013, **4**, 2551.
- 40 S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Camón, M. Evangelisti, F. Luis, M. J. Martínez-Pérez and J. Sesé, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 14982–14990.
- 41 S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 6655–6669.

Chapitre IV :
Complexes mixtes à
différentes nucléarités de zinc
(Zn_x – Dy):
Synthèse, étude structurale et
propriétés magnétiques.

I. Introduction :

Une caractéristique des bases de Schiff *o*-hydroxy est le fait d'être capables de former des liaisons hydrogène fortes (O-H...N) intramoléculaires, stabilisées par résonance, créant ainsi un cycle à six atomes de motif S(6).¹⁻³ Dans le cycle formé, on observe souvent un transfert intramoléculaire de protons de l'oxygène hydroxylique à l'atome d'azote imino. En conséquence, ce type de composés peut exister sous les deux formes tautomères : phénol-imine (OH) ou céto-amine (NH). Le tautomère NH peut également exister sous une forme zwitterionique qui se caractérise par la présence d'une liaison hydrogène ionique ($N^+ - H \dots O^-$)^{2,4-7}. (Schéma 1)

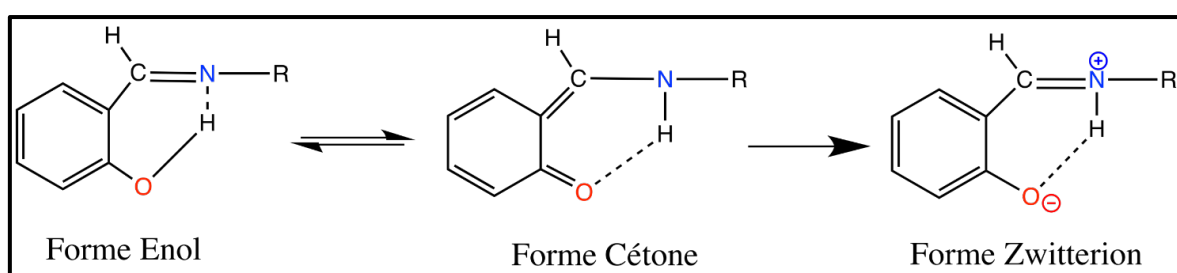


Schéma 1. Trois formes possibles dues au transfert du proton phénolique dans une base de Schiff *o*-hydroxy.

Le transfert de protons, associé à des changements remarquables dans la distribution des électrons π , nécessite souvent une petite quantité d'énergie, qui peut être obtenue par des changements de température ou par la lumière, ce qui entraîne des propriétés thermo et photochromiques des composés BS à base d'ortho-hydroxy. Ces phénomènes fournissent les applications potentielles de ce type de composés tels que le stockage de données, le traitement de l'information, les télécommunications et la commutation optique.^{1,8-11}

Le ligand N,N'-éthylène-bis (salicylidène imine) est une des bases de Schiff *o*-hydroxy, obtenue par la réaction de l'éthylène diamine avec l'*o*-vanilline, bien connu par le phénomène de déplacement des protons grâce à son système d'électron π conjugué, et très employé en tant que ligand chélateur dans le domaine de synthèse des complexes de coordination di et polynucléaires, car il forme facilement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition présentant ainsi des propriétés fonctionnelles et des applications intéressantes dans divers domaines tels que la catalyse, les sondes luminescentes, la chimie analytique, la chimie magnéto-structurale, l'agrochimie, et autres champs biologiques, etc.^{1,12-17}

Dans ce chapitre nous allons aborder une nouvelle idée traduite dans les étapes de synthèse de nouveaux complexes à partir du ligand **N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**, dont le principe n'est pas de changer les réactifs pour diversifier les complexes, mais de varier uniquement leurs nombres d'équivalents molaires, et d'étudier l'influence de ces modifications sur la structure cristalline des composés obtenus qui, de son côté, influe directement sur leurs propriétés magnétiques.

Suivant ce principe on est arrivé à élaborer quatre complexes dont les formules générales sont [Dy(Zn_{0,8}H_{0,4}LCl)(H₂L)(H₂O)][ZnCl₄]. H₂O pour 4.

[Dy(Zn_{0,87}H_{0,4}LCl)(Zn_{0,05}H_{0,95}L)(ZnCl₄)(H₂O)]. H₂O pour 5.

[Dy(Zn_{0,92}H_{1,6}LCl)(Zn_{0,18}H_{1,64}L)(ZnCl₄)(H₂O)]. H₂O pour 6.

[Dy(Zn₂L₂Cl₂)(H₂O)]₄[ZnCl₄]₂. H₂O pour 7.

II. Procédures générales de synthèse des complexes 4 - 7 :

II.1. Procédures de synthèse des complexes 4, 5 et 6 :

Les trois composés 4, 5 et 6 ont été synthétisés dans du méthanol selon le même protocole avec différents rapports molaires de réactifs.

Dans 15 ml de MeOH, on fait dissoudre 0.2 mmol de ligand H₂L avec la quantité appropriée de ZnCl₂ et 0.1 mmol de [Dy Cl₃.5H₂O]. Les mélanges réactionnels obtenus ont été chauffés au reflux à 60°C pendant 6h au bout desquelles trois solutions jaune-orange sont formées. Les solutions sont laissées dans un endroit calme, loin de toutes perturbations pour une évaporation lente du solvant. Après 48 heures, des cristaux jaunes sous forme de plaquettes ont été obtenus dans les trois solutions.

En solution, les cristaux apparaissent très beaux et de bonne qualité, mais après les avoir filtrés et séchés on a remarqué l'apparition de fissures sur les plaquettes, qui signifient que les formes cristallines des composés obtenus sont stabilisées en solution alors qu'elles sont moins stables en dehors de leur solution mère. Les rendements des complexes calculés par rapport au dysprosium sont très proches : **R4** = 10 %, **R5** = 12 % et **R6** = 13 %.

II.2. Procédures de synthèse du complexe 7 :

Pour élaborer le complexe 7 on introduit (0.2 mmol, 65.6 g) du ligand H₂L avec (0.2 mmol, 26.6 mg) de [ZnCl₂] et (0.1mmol, 34.8 mg) de [Dy (NO₃).6H₂O] en présence de (0.1 mmol, 14μL) de tri éthylamine dans un ballon contenant 15 ml de méthanol au reflux sous

agitation magnétique à 60°C. Après 6h d'agitation magnétique, une solution jaune se forme qui, une fois refroidie, elle est soumise à évaporation lente. Au bout de 72 heures, de beaux petits cristaux jaunes sous forme de plaquettes convenant à la diffraction de rayons X sur monocristal apparaissent. $R7 = 41.22\%$.

III. Analyse des complexes 4 - 7 par spectroscopie Infra rouge :

Tous les spectres IR des complexes métalliques présentent des changements significatifs par rapport aux ligands libres. Par ailleurs, l'information spectrale IR est un support de soutien portant la suggestion de la coordination d'azote de la fonction imine et de l'oxygène phénolique aux ions de métaux de transition. (**Figures 1 et 2**)

Une comparaison précise des spectres IR des quatre complexes avec celui du ligand nous a amené à distinguer une diminution de l'intensité de bande large à la fréquence 3415 cm^{-1} dans 4, 6 et 7 par rapport au ligand et au complexes 5 une bande caractéristique de la vibration $\nu(O - H)$ dans les molécules d'eau ou de solvatation. Ce changement peut être attribué au degré de la sécheresse du composé. La diminution du nombre de pic à 2800 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} attribué vibration et $\nu(O - H)$ phénolique dans les ligands bS de type Salen, qui indique la rupture de cette liaison, causée généralement par l'occupation d'un des sites de coordination du ligand par l'un des centres métalliques (Dy dans la cavité extérieure ou Zn dans la cavité intérieure ou les deux ensemble).^{18,19} les faibles pics qui restent sont généralement liés aux vibrations d'élongation $\nu(C - H)$

La forte bande d'absorption attribuée à la fréquence d'élongation de la fonction imine $\nu(C = N)$ observée dans le spectre de ligand libre à 1636 cm^{-1} , est passée à des fréquences plus basses, vers 1626 cm^{-1} , dans les complexes métalliques. Ce déplacement peut être attribué à l'association du métal au ligand via la fonction $(C = N)$.

Aussi, dans la zone des fréquences inférieures à 700 cm^{-1} , on observe plus de signaux dans les spectres des complexes métalliques que dans celui du ligand correspondant, ces signaux sont liés aux formations des liaisons M-O et M-N.²⁰

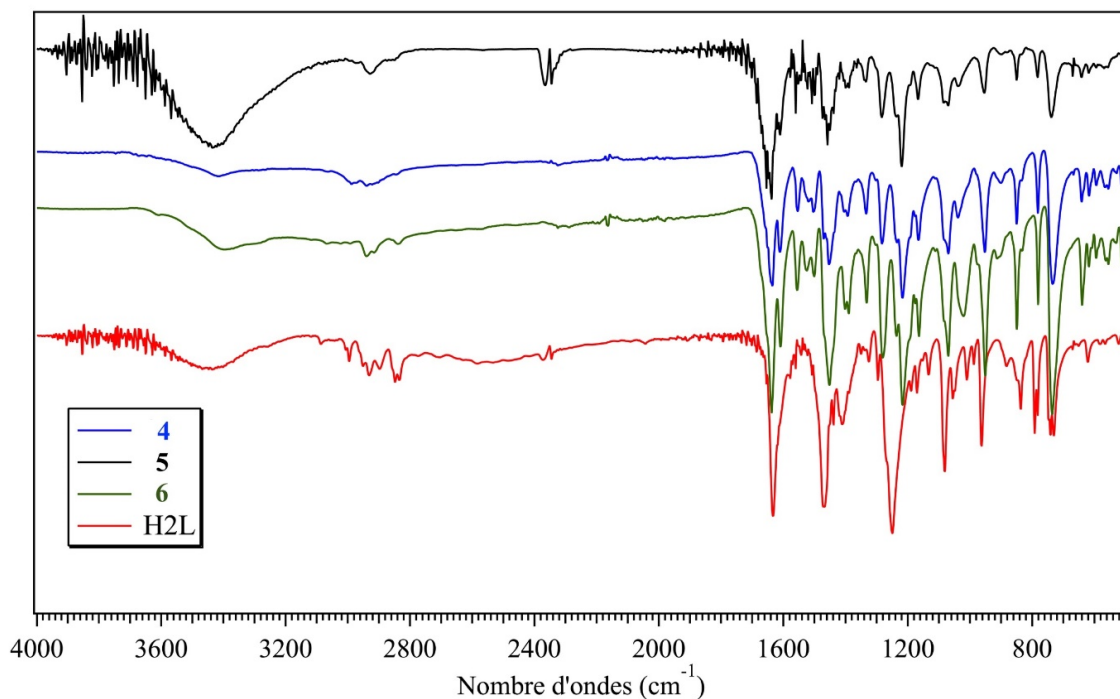


Figure 1. Spectre infrarouge du ligand H_2L (rouge) et des composés 4 (bleu), 5 (noir) et 6 (vert).

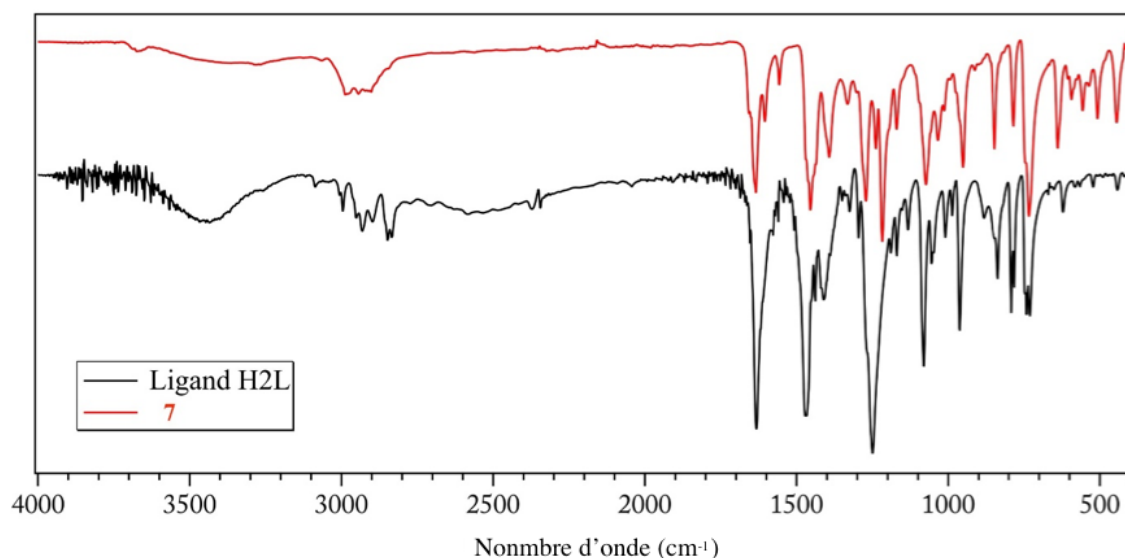


Figure 2. Spectre infrarouge du ligand H_2L (noir) et des composés 7 (rouge).

IV. Analyse des complexes 4, 5, 6 et 7 par diffraction des rayons X sur monocristal :

IV.1. Collecte des données :

Les cristaux des quatre composés ont été analysés par un diffractomètre automatique de type Bruker APEX2 CCD ($MoK_{\alpha_1\lambda} = 0.71073\text{\AA}$),²¹ en utilisant des scans de type $(\omega - 2\theta)$ à 100 K. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT²¹.

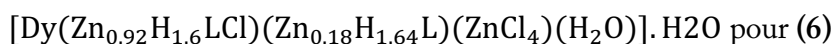
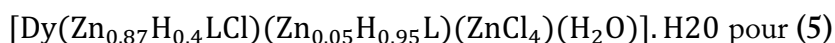
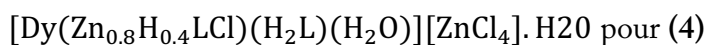
Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées et collectées. En utilisant le programme (SHELXS-2018/3)²², les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes puis affinées sur la base de F^2 . Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON.²³ L'absorption n'a pas été corrigée. Toutes ces opérations sont réalisées sur l'interface du programme Olex2²⁴ qui est aussi utilisé avec le programme Mercury²⁵ et CrystalMaker²⁶ pour la confection des figures. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le **tableau 1**

Tableau 1. *Données Cristallographiques des Complexes 4 - 7.* $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$

Type de données	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6	Complexe 7
Formule	C ₃₆ H _{42.35} Cl ₅ DyN ₄ O ₁₀ Zn _{1.82}	C ₃₆ H _{42.16} Cl ₅ DyN ₄ O ₁₀ Zn _{1.92}	C ₃₆ H _{41.8} Cl ₅ Dy _{0.97} N ₄ O ₁₀ Zn _{2.1}	C ₁₄₄ H ₁₅₄ Cl ₁₆ Dy ₄ N ₁₆ O ₃₇ Zn ₁₀
La masse molaire [g/mole]	1150.14	1156.16	1163.82	4571.72
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1	P-1	P-1
a [Å]	9.7891(11)	9.8043(2)	9.7814(5)	15.581(3)
b [Å]	13.4922(14)	13.5583(3)	13.5264(6)	20.331(4)
c [Å]	19.0682(19)	19.0678(4)	19.1776(9)	29.683(5)
α [°]	103.798(5)	103.9180(10)	103.781(2)	82.897(9)
β [°]	94.343(5)	94.488(2)	94.342(2)	80.573(9)
γ [°]	105.276(5)	105.2800(10)	105.610(2)	74.654(10)
Volume [Å ³]	2333.4(4)	2345.98(9)	2346.7(2)	8913(3)
Z	2	2	2	2
ρ [g/cm ³]	1.637	1.637	1.647	1.703
μ [mm ⁻¹]	2.857	2.889	2.941	3.283
F(000)	1144.0	1150.0	1157.0	4524.0
θmin / θmax [°]	4.594 / 50.05	4.584 / 50.05	4.596 / 50.056	4.01 / 50.054
Limites hkl	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ h ≤ 18 -24 ≤ k ≤ 24 -35 ≤ l ≤ 35
Réflexions mesurées	21161	24743	29458	114686
Réflexions utilisées [I>=2σ (I)]	5391	4729	5743	19357
Réflexions Indépendantes	7847	8186	8126	31138
Restreints (R _{int})	R _{int} = 0.0697	R _{int} = 0.0867	R _{int} = 0.0583,	R _{int} = 0.0785
Paramètres (R _{sigma})	545	556	547	2061
Goof (S)	1.06	1.00	1.06	1.02
R1, wR2 [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.722. wR ₂ = 0.1826.	R ₁ = 0.0624 wR ₂ = 0.1419	R ₁ = 0.0614 wR ₂ = 0.1513	R ₁ = 0.0658. wR ₂ = 0.214.
R1, wR2 [all data]	R ₁ = 0.1136 wR ₂ = 2044	R ₁ = 0.1269, wR ₂ = 0.1697	R ₁ = 0.0945 wR ₂ = 0.1672	R ₁ = 0.1107. wR ₂ = 0.2134.
Dens resd min / max [e Å ⁻³]	1.30 / -0.82	1.51 / -0.51	2.28 / -0.85	2.22 / -1.62

IV.2. Descriptions structurales des composés 4 - 7 :

La diffraction des rayons X sur monocristal indique que les composés **4**, **5**, **6** et **7** cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique et que les complexes **4**, **5** et **6** sont isostructuraux mixtes de nucléarité différente avec le cœur ($Zn_x - Dy$) et les formules générales :



Tandis que le complexe **7** est différent, possédant le cœur (Zn-Dy-Zn) et la formule générale $[Dy(Zn_2L_2Cl_2)(H_2O)]_4[ZnCl_4]_2 \cdot H_2O$.

L'unité asymétrique du complexe **4** présenté dans la **figure 3** montre qu'il est constitué de deux ligands **A** et **B** croisés encapsulant un ion Dy^{3+} dans leurs grandes cavités extérieures **O2O2** en lui créant une sphère de coordination composée de huit atomes d'oxygène complétée par un neuvième appartenant à une molécule d'eau de coordination. Un ion Zn^{2+} (occupation de 80 %) est placé dans la cavité **N2O2** du ligand **A**, alors que le ligand **B** ainsi que les 20% qui restent du ligand **A** se sont transformés en zwitterion, par conséquent, leurs cavités intérieures **N2O2** refusent d'accepter l'ion Zn^{2+} . La charge du complexe est neutralisée par le contre ion $[ZnCl]_4^{2-}$. A noter la présence d'une molécule d'eau de solvatation dans l'unité asymétrique.

Dans le ligand **A**, on a intentionnellement montré les hydrogènes sur les atomes d'azote de la fonction imine pour signaler la transformation des 20 % du ligand non coordonné à la forme zwitterion. On remarque que ces H sont orientés vers le haut contrairement aux H dans les iminium du ligand **B** qui sont orientés vers les oxygènes des phenoxo créant ainsi des liaisons hydrogène ($N^+ - H \dots O^-$) caractéristiques à ce type de ligand. Cette orientation est probablement due à la présence de l'ion Cl^- (à occupation totale) en position axiale par rapport au Zn^{2+} (à occupation partielle). En d'autres termes, dans les 20% du ligand **A**, où il n'y a pas de Zn^{2+} , la molécule ne lâche pas le Cl^- , et ce dernier crée de nouvelles interactions avec les H placés sur les deux fonctions iminium du ligand.

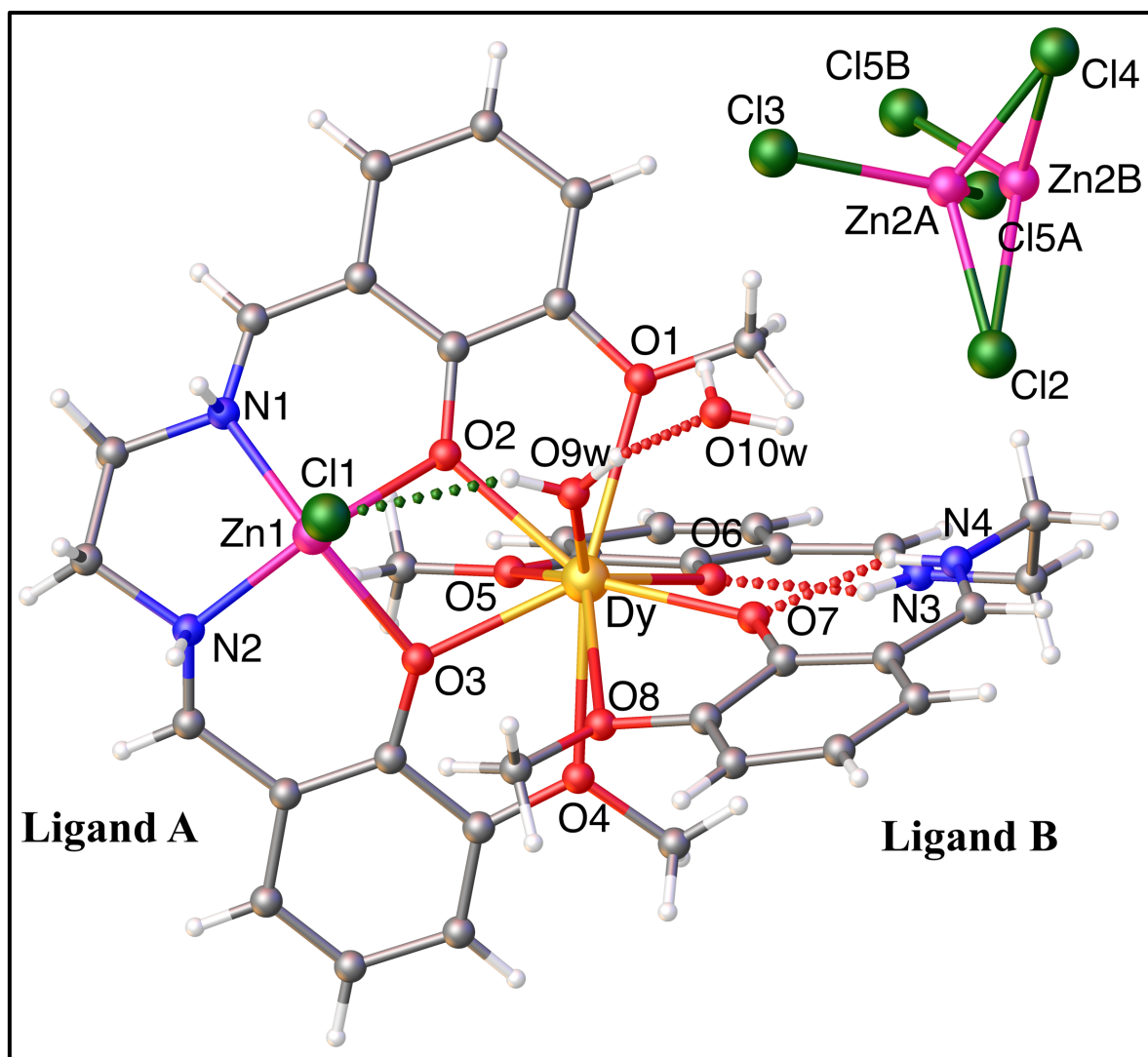


Figure 3. Unité asymétrique du complexe 4.

Le même phénomène se passe dans les complexes 5 et 6 dont l'unité asymétrique est la même, sauf qu'il y a deux ions Zn^{2+} occupant les deux cavités intérieures des deux ligands A et B avec différents taux d'occupation, dont la charge positive manquante suite à l'occupation partielle des ions Zn^{2+} est récupérée par les charges des formes zwitterions (phenoxo - iminium) des ligands, engendrées par la migration des protons de l'oxygène phénolique vers l'atome d'azote de l'imine.

Dans ce cas, la coordination est assurée uniquement par les atomes d'oxygène chargés négativement et non pas par les atomes d'azote chargés positivement qui transportent le proton transféré des groupes phénoliques lors de la coordination, et le compartiment N_2O_2 reste vide²⁷.

L'entité anionique $[ZnCl_4]^{2-}$ est liée à l'ion $Zn^{2+}(2)$ placé dans le ligand **B** par des interactions très fortes qui, vue la distance Zn-Cl de 2.66Å et 2.61Å pour 5 et 6 respectivement, ne doivent pas être des liaisons de coordination, qui est généralement égale à 2.27 maximum (voir plus loin dans la description du polyèdre de coordination de l'ion $Zn^{2+}(2)$)

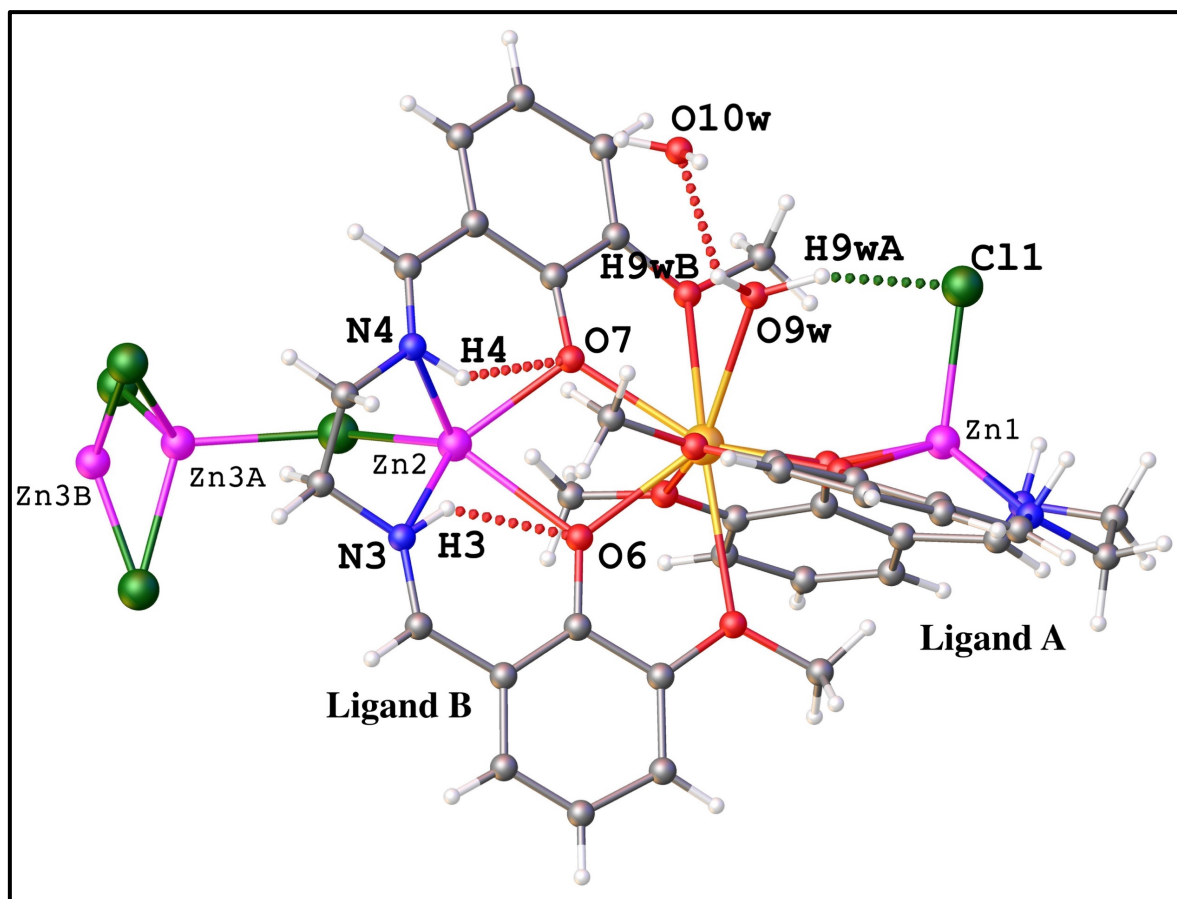


Figure 4. Unité asymétrique du complexe 5 et 6.

Dans le complexe 7, la cellule unitaire est différente, elle contient quatre molécules trimères mixtes avec le cœur ($Zn-Dy-Zn$) de squelette très proche de ceux des complexes 5 et 6, incorporant chacun deux ligands (**A** et **B**) croisés, serrant un ion Dy^{3+} unique entre leurs cavités extérieures (O_2O_2). Tandis que leurs cavités intérieures N_2O_2 sont occupées par des ions Zn^{2+} porteurs d'ions Cl^- en position apicale. La charge est neutralisée par deux entités $[ZnCl_4]^{2-}$ tout en gardant la molécule d'eau de solvation. (Figure 5)

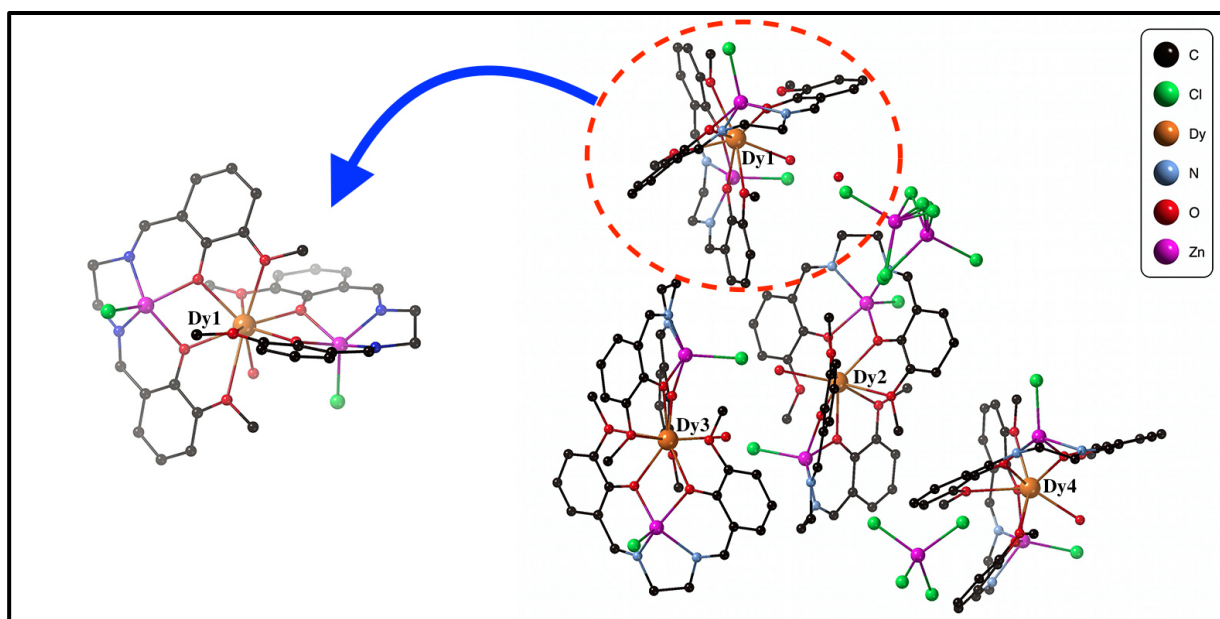
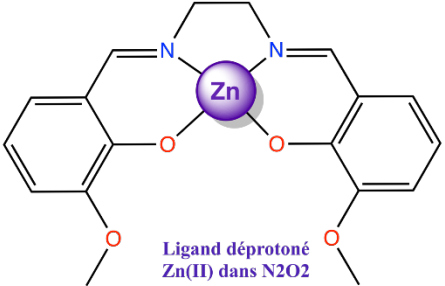
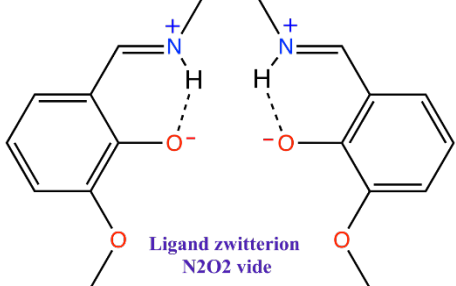


Figure 5. Représentation de l'unité asymétrique du composé 7.

Le zinc désordonné statistiquement sur deux positions dans l'entité $[ZnCl_4]^{2-}$ des quatre complexes a été traité avec l'outil PART disponibles sous (SHELXS-2018/3)²² dans l'interface Olex2²⁴

Le **tableau 2** résume les occupations de l'ion Zn^{2+} dans les ligands A et B des quatre complexes (4-7).

Tableau 2. Tableau descriptif des taux de Zn^{2+} et des formes de ligands dans les complexes 4, 5, 6 et 7.

Complexe, rapport stœchiométrique (ligand : Zn : Dy) [Formule générale]	Ligand		
Complexe 4 (2 :2 :1) [Dy(Zn _{0.8} H _{0.4} LCl)(H ₂ L)(H ₂ O)][ZnCl ₄]. H ₂ O	A	80 %	20 %
	B	0 %	100 %
Complexe 5 (2 :2.25 :1) [Dy(Zn _{0.87} H _{0.4} LCl)(Zn _{0.05} H _{0.95} L)(ZnCl ₄)(H ₂ O)]. H ₂ O	A	87 %	13 %
	B	5 %	95 %
Complexe 6 (2 :3 :1) [Dy(Zn _{0.92} H _{1.6} LCl)(Zn _{0.18} H _{1.64} L)(ZnCl ₄)(H ₂ O)]. H ₂ O	A	92 %	8 %
	B	18 %	82 %
Complexe 7 (2 :2 :1)+base (TA) [Dy(Zn ₂ L ₂ Cl ₂)(H ₂ O)] ₄ [ZnCl ₄] ₂ . H ₂ O	A*	100 %	0 %
	B*	100 %	0 %

* Les taux d'occupations de l'ion Zn^{2+} dans des ligands A et B sont identiques dans les quatre molécules du complexe 7.

En observant le **tableau 2** on comprend que les l'unité asymétrique du complexes **7** est constituée de quatre molécule trinuéclaires, alors que les complexes **4**, **5** et **6** peuvent être des molécules mono, di ou trinuéclaires. De façon que ; dans le complexe **4**, si une molécule de ligand **A** sous sa forme énole rencontre le ligand **B** zwitterion, ils vont former un complexe dinuéclaire ($Zn-Dy$) comme le montre le **schéma 2-I** (à gauche) . Alors que si l'une des 20 % molécules zwitterion ligand **A**, se rencontre avec le ligand **B** entièrement zwitterion on tombe sur un monomère de Dy^{3+} comme on le voit dans le **schéma 2-II** (à droite).

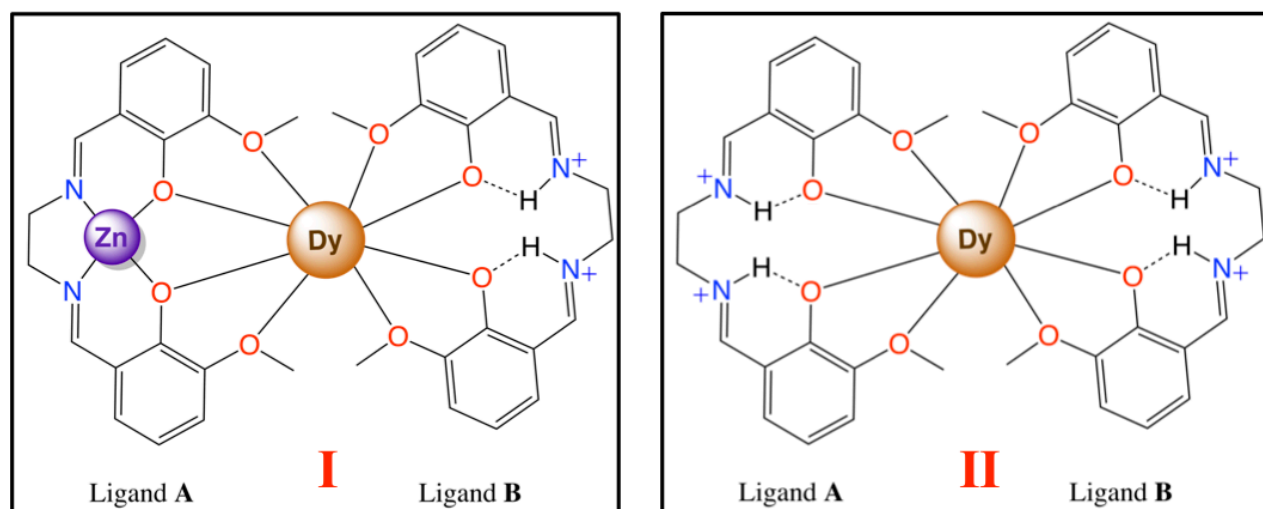


Schéma 2. Schéma représentatif des deux molécules cristallographiquement indépendantes présentes dans le complexe **4**.

Dans le complexe **4**, il existe donc deux molécules cristallographiquement indépendantes, l'une est mononucléaire, représentant 20% de la structure cristalline du complexe, et la deuxième binucléaire forme les 80% qui restent.

Dans les cas des complexes **5** et **6**, la situation est plus compliquée, car on a les deux formes (phénol-zwitterion) dans les deux ligands ce qui crée la possibilité d'avoir trois formes différentes (**schéma 3**):

- Un dimère quand la forme zwitterion de l'un des ligands rencontre la forme (phénole du deuxième. (**Schéma 3-I et II**)
- Un trimère lorsque les deux compartiments de la molécule sont sous leur forme énol, adoptant chacun un ion Zn^{2+} dans sa cavité intérieure. (**Schéma 3-III**)
- Un monomère quand les formes zwitterion des deux ligands, qui refusent l'emplacement d'ion Zn^{2+} dans leurs cavités N_2O_2 , se rencontrent. (**Schéma 3-IV**)

Ces trois cas se traduisent par la présence de trois molécules cristallographiquement indépendantes et de nucléarité différente dans les composés **5** et **6**.

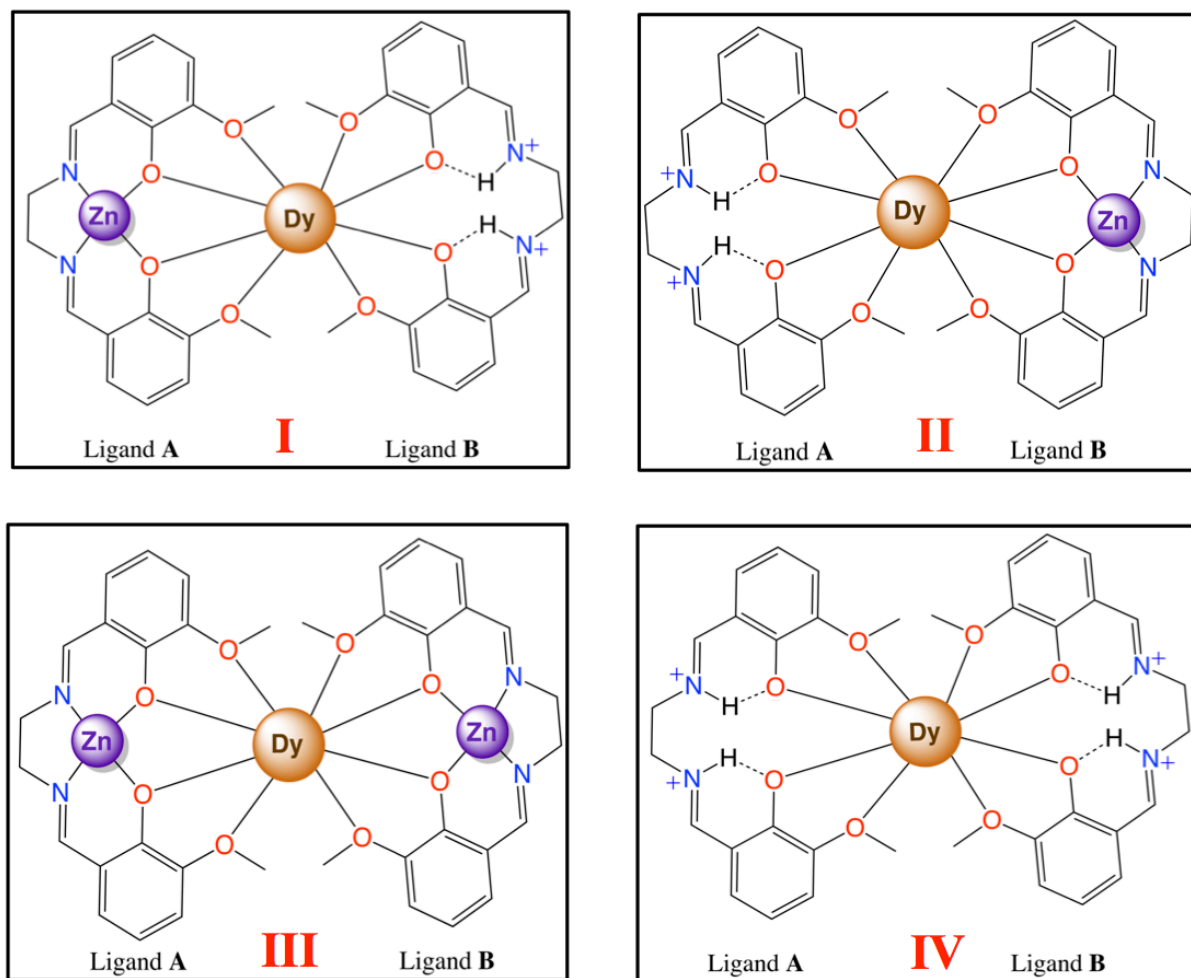


Schéma 3. Schéma représentatif des entités cationiques cristallographiquement indépendantes présentes dans les complexes 5 et 6.

Un simple calcul mathématique nous a donné une idée sur la proportion de chaque molécule présente dans les quatre complexes et cela selon la logique suivante :

Si on prend :

P(A) : est le taux de présence de l'ion Zn^{2+} dans le ligand A. (forme éinol de A) (Schéma 3-I)

P(B) : est le taux de présence de l'ion Zn^{2+} dans le ligand B. (forme éinol de B) (Schéma 3-II)

$\bar{P}(A)$: est le taux d'absence de l'ion Zn^{2+} dans le ligand A. (forme zwitterion de A) (Schéma 3-III)

$\bar{P}(B)$: est le taux d'absence de l'ion Zn^{2+} dans le ligand B. (forme zwitterion de B) (Schéma 3-IV)

Selon les théorèmes connus des probabilités :

$P(A \cap B)$: est la probabilité de présence de Zn^{2+} dans le ligand **A et B**

$$P(A \cap B) = P(A) \times P(B)$$

$P(A \cup B)$: est la probabilité de présence de Zn^{2+} dans le ligand **A ou B**

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - [P(A) \times P(B)]$$

$\bar{P}(A \cap B)$: est la probabilité de l'absence de Zn^{2+} dans le ligand **A et B**

$$\bar{P}(A \cap B) = \bar{P}(A) \times \bar{P}(B)$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Probabilité de présence de l'ion Zn^{2+} dans les ligands *A* et *B* des complexes 4 - 7.

N°	Ligand A		Ligand B		P (A∪B) Dinucléaire	P (A∩B) Trinucléaire	A et B vide Mononucléaire
	$P(Zn^{2+})$	$\bar{P}(Zn^{2+})$	$P(Zn^{2+})$	$\bar{P}(Zn^{2+})$			
4	80 %	20%	00 %	100%	80 %	00	20 %
5	87 %	13%	5 %	95%	87.6 %	04.4%	12.3%
6	92 %	8%	18 %	82%	93.5%	16.5%	06.5%
7	100 %	00%	100 %	00%	100 %	100 %	0 %

Pour confirmer les taux de Zn^{2+} obtenue à partir des données collectées par diffraction des rayons X sur monocristal (DRX), des microanalyses par Énergie Dispersive de rayons X (EDX) ont été réalisées à la plateforme de diffraction de rayons X à l'université de Montpellier. Les rapports stœchiométriques obtenus sont présentés dans le **tableau 4**. Leur bon accord avec les résultats des résolutions structurales et les équivalents molaires incorporés lors de l'élaboration des trois composés confirme l'hypothèse démontrée ci-dessus.

Tableau 4. Ratio $Zn^{2+} : Dy^{3+}$ dans les complexes 4, 5 et 6

Zn : Dy	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6
Mode opératoire	2 : 1	2.25 : 1	3 : 1
DRX	1.82 : 1	1.92 : 1	2.21 : 1
EDX	1.80 : 1	1.87 : 1	2.21 : 1

Dans les proportions déprotonées du premier ligand **A** (L^{2-}) des trois complexes **4, 5** et **6** et tous les ligands du complexe **7** (**A** et **B** dans les quatre molécules), (voir **tableau 2** et **3**), l'ion Zn^{2+} occupe le compartiment intérieur **N2O2** adoptant ainsi une sphère de coordination

pyramidale à base carrée légèrement déformée, dont la base est composée des atomes N1N2 et O2O3 des fonctions imine et phénoxo du ligand A (L^{2-}) respectivement, tandis que la position apicale est toujours occupée par un ion Cl^- avec une liaison Zn-Cl légèrement plus longue de l'ordre de 2.24Å dans les complexes 4 (A) et 2.25 Å dans les complexes 5 (A) et 6 (A). Dans les quatre molécules du complexe 7 cette distance varie entre 2.23 Å et 2.31 Å. (Figure 6)

L'ion $Zn(1)^{2+}$ est situé à une distance de 0.705 Å, 0.703 Å et 0.699 Å du plan N1N2O3O4 dans les complexes 4, 5 et 6 respectivement. Alors que pour le complexe 7, cette distance varie entre 0.656 Å et 0.762 Å.

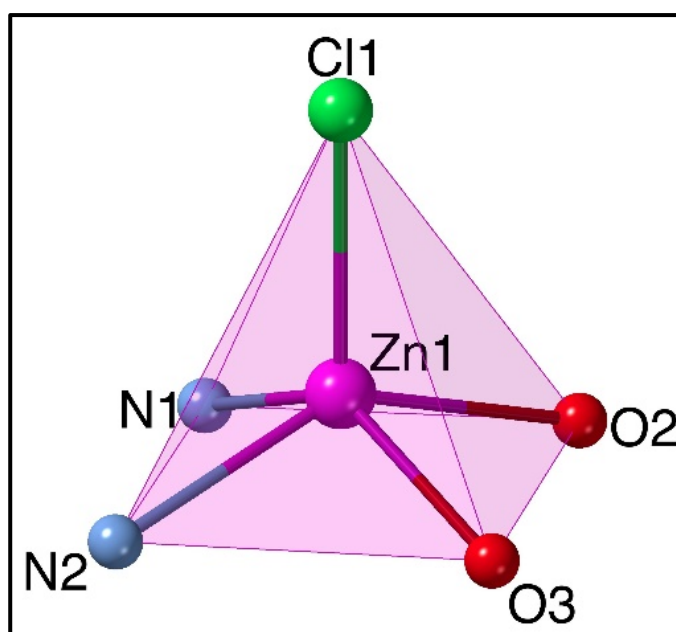


Figure 6. *Sphère de coordination de l'ion Zn^{2+} dans le ligand A des complexes 4, 5 et 6 et les ligands A et B du complexe 7.*

L'ion $Zn(2)^{2+}$ situé dans la proportion déprotonée du ligand B des complexes 5 et 6 adopte aussi une sphère de coordination pyramidale à base carrée mais plus déformée que celle du $Zn(1)^{2+}$ situé dans les ligands A. Cette déformation est due à une forte interaction entre le Cl2, de l'entité anionique $[ZnCl_4]^{2-}$, et l'ion $Zn(2)^{2+}$ modélisée dans les interfaces des logiciels d'affinement par une liaison $Zn2 - Cl2$ d'une distance de 2.66 Å dans 5 (B) et 2.618 Å dans 6 (B). (Figure 7)

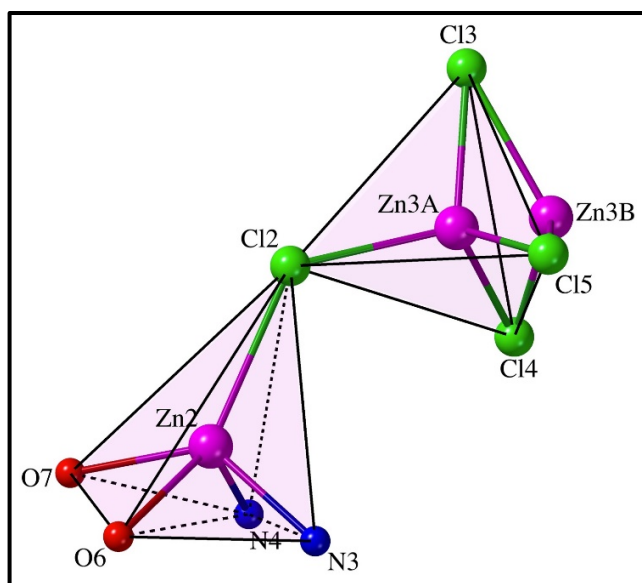


Figure 7. Sphère de coordination de l'ion Zn^{2+} (2) dans le ligand **B** dans les complexes 5 et 6.

La longue distance de cette liaison a mis en question la nature de cette interaction vue qu'elle est plus grande de toutes les liaisons Zn - Cl rencontrées dans la littérature, (Selon la banque de donnée "Cambridge Structural Database" CSD-2018²⁸, où la longueur de la liaison Zn-Cl est généralement appartient à un intervalle de distance qui varie entre de 2.2 Å et 2.35 Å.

L'hypothèse qu'elle ne soit pas une liaison covalente est alors posée !!!

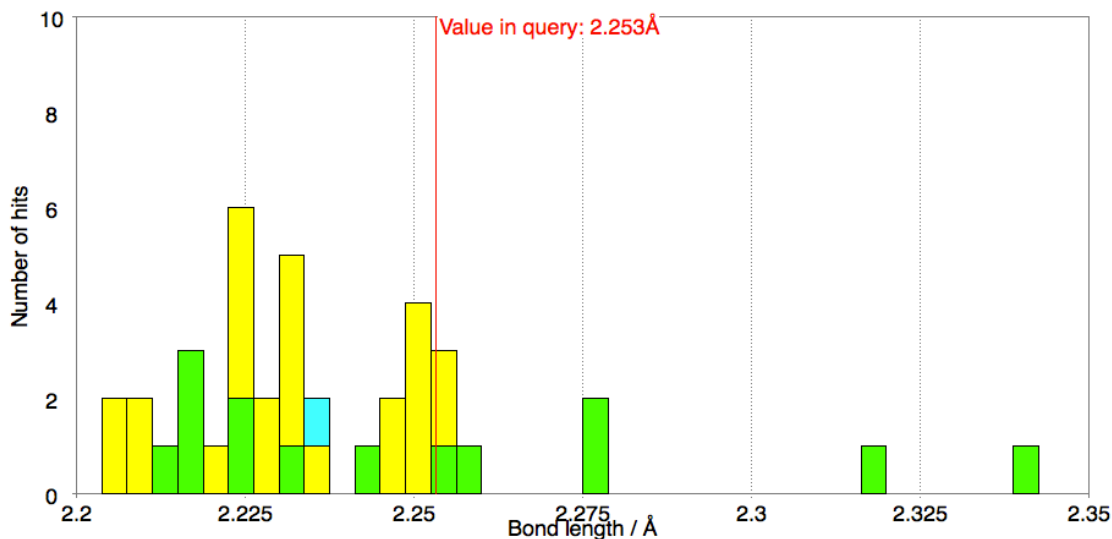


Figure 8. Valeurs des longueurs de liaisons Zn-Cl rencontrées dans la littérature.

Les légères déformations de la sphère de coordination pyramidale à base carrée autour des ions Zn^{2+} dans les complexes 4, 5 et 6 se traduisent par l'ensemble des longueurs d'angles et de liaisons de cet ion résumées dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5. Longueurs des liaisons autour de l'ion Zn²⁺ (Å) au sein des complexes 4, 5 et 6.

	Liaison (Å)	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6
		Zn : 80 %	Zn : 80 %	Zn : 92 %
Coté A	Zn1-Cl1	2.244(4)	2.253(3)	2.256(3)
	Zn1-N1	2.055(10)	1.992(8)	2.035(8)
	Zn1-N2	1.996(11)	2.056(9)	2.067(8)
	Zn1-O2	2.047(7)	2.071(6)	2.038(6)
	Zn1-O3	2.062(7)	2.050(6)	2.061(5)
		Zn : 00 %	Zn : 80 %	Zn : 18 %
Coté B	Zn2-Cl2	/	2.66(2)	2.618(8)
	Zn2-N3	/	2.05(2)	2.056(13)
	Zn2-N4	/	2.02(3)	1.999(12)
	Zn2-O6	/	2.16(3)	2.312(9)
	Zn2-O7	/	2.37(2)	2.073(9)

Tableau 6. Angles de liaisons autour de l'ion Zn²⁺ (°) au sein des complexes 4, 5 et 6.

	Angle (°)	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6
		Zn : 80 %	Zn : 87 %	Zn : 92 %
Ligand (A)	Cl1- Zn1-N1	114.6(3)	112.5(3)	114.1(2)
	Cl1- Zn1-N2	113.0(3)	114.6(3)	113.0(2)
	Cl1- Zn1-O2	106.5(2)	106.66(19)	105.98(18)
	Cl1- Zn1-O3	106.1(2)	106.3(2)	106.05(18)
	N1- Zn1-O3	138.3(4)	141.0(3)	139.2(3)
	N2- Zn1-O2	140.3(4)	138.2(3)	140.8(3)
	N1- Zn1-N2	83.8(4)	82.0(4)	81.9(3)
	N2- Zn1-O3	88.2(4)	85.6(3)	88.9(3)
	O3- Zn1-O2	76.1(3)c	76.6(2)	76.4(2)
N1- Zn1-O2	84.4(4)	88.4(3)	86.1(3)	
		Zn : 80 %	Zn : 05 %	Zn : 18 %
Ligand (B)	Cl2- Zn2-N3	/	106.0(10)	108.1(4)
	Cl2- Zn2-N4	/	110.3(12)	105.0(4)
	Cl2- Zn2-O6	/	121.2(10)	135.9(3)
	Cl2- Zn2-O7	/	138.5(10)	119.7(4)
	N3- Zn2-O6	/	76.1(9)	75.2(4)
	N4- Zn2-O7	/	72.3(8)	79.6(4)
	N3- Zn2-N4	/	87.5(10)	85.3(6)
	N4- Zn2-O6	/	128.3(12)	119.0(4)
	O6- Zn2-O7	/	71.7(8)	73.3(3)
N3- Zn2-O7	/	115.6(11)	132.1(4)	

Par ailleurs, vue leurs grands nombres dans le complexe 7, on a préféré que les longueurs d'angles et de liaisons des sphères de coordination des huit ions Zn²⁺ soient résumées dans la partie annexe.

Dans les complexes 4, 5, 6 et 7 la sphère de coordination de l'ion Dy³⁺ se compose de neuf atomes d'oxygènes dont huit provenant du compartiment O2O2 externe des deux ligands (A et B) selon le mode de coordination ($\eta^4\mu^2\mu^2\mu^1\mu^1$), via oxygènes des fonctions phénoxo (O2, O3) dans A et (O6, O7) dans B (en mode μ^2) et deux autres des fonctions méthoxy (O1, O4) dans A et (O5, O8) dans B (en mode μ^1). La sphère de coordination est complétée par un dernier oxygène appartenant à la molécule d'eau de coordination (O9W).

L'analyse des distances cristallographiques Dy-O dans les trois complexes 4, 5 et 6 ainsi que dans les quatre molécules du complexe 7 révèle que ces distances varient entre 2.275(7) Å et 2.870(8)Å, de sorte que les plus courtes distances sont celles impliquant les groupes phénoxyde (O2, O3, O6, O7) qui représentent les sources de charges négatives provenant des ligands H_{2-x}L^{-(2-x)}, suivies par celle de la molécule d'eau, alors que les distances Dy-O les plus longues résultent de la liaison impliquant les oxygènes des groupes méthoxy des mêmes ligands (O1, O4, O5, O8).

L'ensemble des longueurs de liaisons autour de l'ions Dy³⁺ dans 4, 5 et 6 est rassemblé dans le tableau 7, alors que les mêmes liaisons dans les quatre molécules du complexe 7 sont répertoriés dans le tableau 8.

Tableau 7. Longueurs de liaisons Ln-Oxygène (Å) au sein des complexes 4, 5 et 6.

Liaison (Å)	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6
Ln1-O1	2.540(8)	2.505(6)	2.537(6)
Ln1-O2	2.294(8)	2.298(6)	2.294(5)
Ln1-O3	2.275(7)	2.543(7)	2.297(5)
Ln1-O4	2.510(7)	2.543(7)	2.515(6)
Ln1-O5	2.631(8)	2.840(8)	2.622(6)
Ln1-O6	2.291(8)	2.271(7)	2.277(6)
Ln1-O7	2.291(8)	2.282(6)	2.270(7)
Ln1-O8	2.827(9)	2.638(7)	2.870(8)
Ln1-O9W	2.405(8)	2.391(7)	2.405(7)

Tableau 8. Longueurs de liaisons Ln-Oxygène (Å) au sein des quatre molécules du complexe 7.

Liaison (Å)	Complexe 7			
	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3	Molécule 4
Ln1-O1	2.553(7)	2.753(7)	2.592(7)	2.551(6)
Ln1-O2	2.280(7)	2.262(6)	2.316(6)	2.287(6)
Ln1-O3	2.364(7)	2.305(7)	2.292(6)	2.291(6)
Ln1-O4	2.567(7)	2.531(8)	2.766(7)	2.588(7)
Ln1-O5	2.585(7)	2.579(7)	2.550(7)	2.790(7)
Ln1-O6	2.331(7)	2.313(6)	2.338(6)	2.273(6)
Ln1-O7	2.261(6)	2.326(7)	2.323(7)	2.317(7)
Ln1-O8	2.750(8)	2.562(7)	2.576(7)	2.557(7)
Ln1-O9W	2.362(8)	2.424(7)	2.418(7)	2.390(7)

Les calculs du degré de distorsion de la sphère de coordination DyO₉ par rapport à un polyèdre idéal à neufs sommets ont été réalisés à l'aide du programme Shape²⁹ en se basant sur la coordonnée des atomes d'oxygène autour de l'ion Dy³⁺, conduisent à des mesures de forme les plus proches de la géométrie prisme trigonal tricapé sphérique (**Spherical tricapped trigonal prism - TCTPR-**) dans 4, 5 et 6

La même analyse des polyèdres à neufs coordonnées dans les quatre molécules du complexe 7 fait ressortir de légères différences dans la géométrie des sites des ions Dy³⁺, qui se rapprochent d'un antiprisme carré sphérique (**capped square antiprism - CSAPR**).

Tous les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 9**.

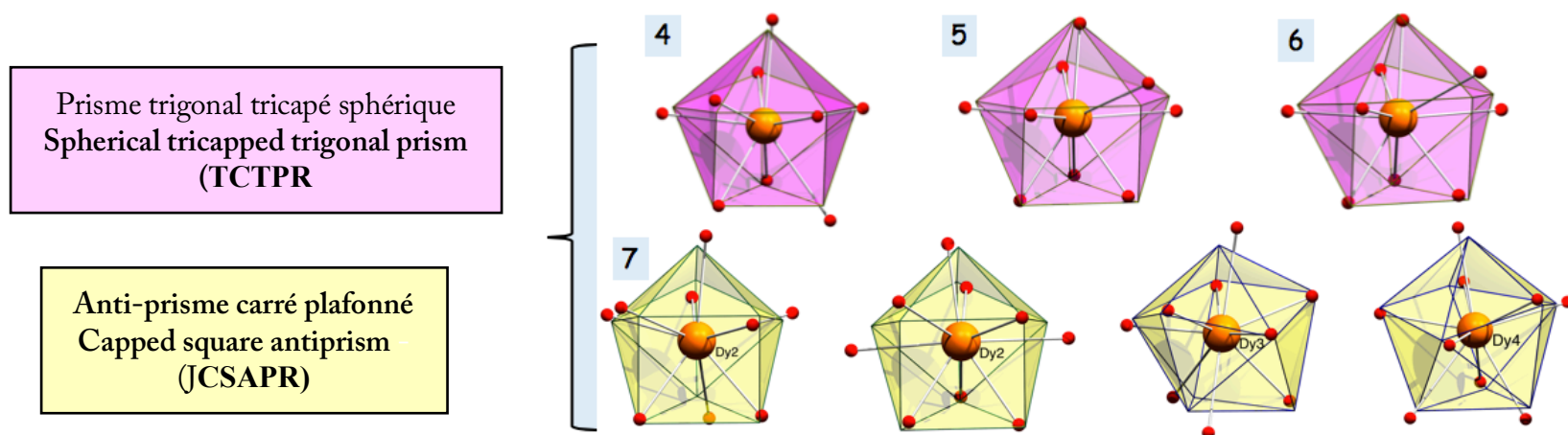


Figure 9. Sphère de coordination des ions Dy^{III} des complexes 4, 5, 6 et les quatre molécules du complexe 7.

Tableau 9. Analyse des formes des sphères de coordination autour des ions Dy^{III} dans les complexes 4, 5, 6 et 7.

Forme	Complexe 4	Complexe 5	Complexe 6	Complexe 7			
				Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3	Molécule 4
JJCU	7.963	8.274	7.979	8.244	8.105	7.685	7.615
CCU	7.869	8.075	7.828	7.851	7.391	7.056	7.235
JCSAPR	2.607	2.642	2.789	3.373	3.776	3.927	3.532
CSAPR	2.179	2.037	2.170	1.925	2.370	2.495	2.443
JTCTPR	3.198	3.211	3.288	3.428	4.293	3.915	3.647
TCTPR	1.830	1.689	1.884	2.478	2.990	2.659	2.309

JJCU: Capped cube

CCU: Spherical-relaxed capped cube

JCSAPR: Capped square antiprism

CSAPR: Spherical capped square antiprism

JTCTPR: Tricapped trigonal prism

TCTPR: Spherical tricapped trigonal prism

Dans chaque complexe, les polyèdres de coordination des ions Zn^{2+} dans l'entité moléculaire cationique partagent les deux arêtes formées par les oxygènes phénoxo de chaque ligand avec la sphère de coordination de l'ion Dy^{3+} formant ainsi l'enchaînement de polyèdres présenté dans la figure 10.

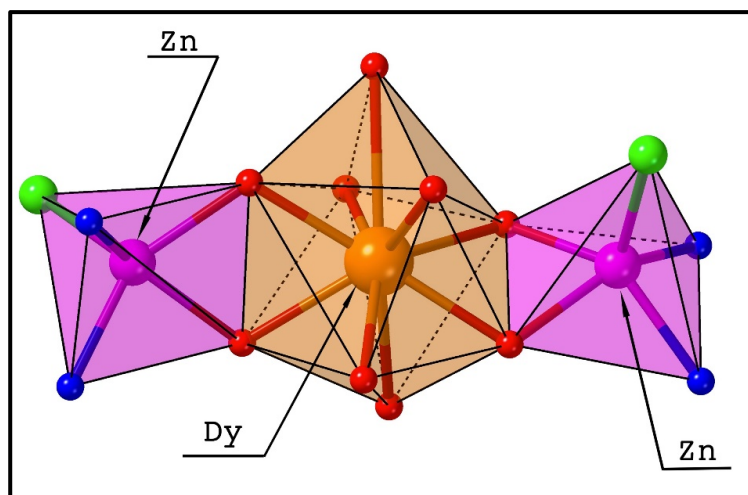


Figure 10. Enchaînement des polyèdres de coordination des ions Dy^{3+} et Zn^{2+} dans le cœur trinuécléaire.

(La présence ou l'absence des pyramides à base carrée dépend des taux d'occupation de l'ion Zn^{2+}).

Dans le complexe 4, les quatre atomes de Zn1, O2, O3 et Dy ne sont pas coplanaires, les plans de (O1 Zn O2) et de (O1 Dy O2) forment un angle de dièdre θ égal à 23.97° .

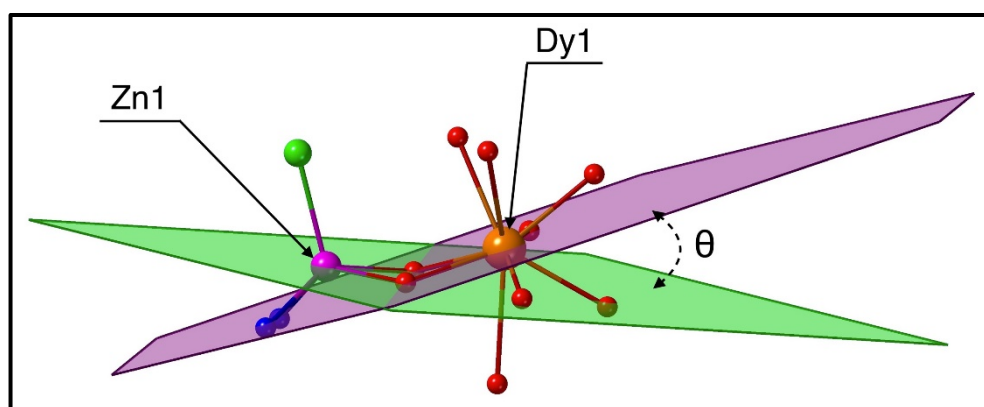


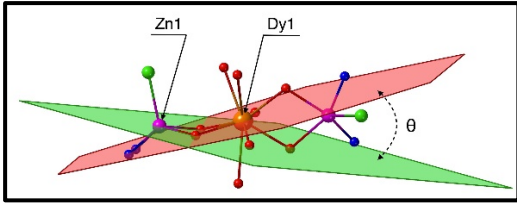
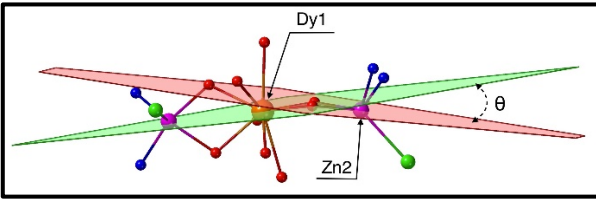
Figure 11. Angle dièdre entre les deux plans O1Zn1O2 et O1DyO2 dans le complexe 4.

Notant que le même phénomène existe aussi dans le complexe 5, 6 et les quatre molécules du complexe 7, mais cette fois-ci dans les deux ligands (A et B) constitutifs des molécules, où les quatre atomes de Zn1, O2, O3 et Dy dans le ligand A ne sont pas coplanaires et forment un angle dièdre θ entre les plans (O2 Zn1 O3) et (O2 Dy O3).

De même, les atomes **Zn2**, **O6**, **O7** et **Dy** dans le ligand **B** ne sont pas coplanaires et les plans (**O6 Zn2 O7**), (**O6 Dy O7**) forment un angle dièdre.

L'ensemble des valeurs des angles dièdres dans ces complexes est résumé dans le **tableau 10**.

Tableau 10. Présentation et valeurs des angles dièdres existants dans les cœurs des complexes 5,6 et les quatre molécules du complexe 7

Complexe	 <p>Figure 12. Angle dièdre entre les deux plans O1Zn1O2 et O1DyO2.</p>	 <p>Figure 13. Angle dièdre entre les deux plans O6Zn2O7 et O6DyO7.</p>
	5	24.07 ° (occupation Zn : 87 %)
6	23.57 ° (occupation Zn : 92 %)	14.74 ° (occupation Zn : 18 %)
7 (1)	25.36 ° (occupation Zn : 100 %)	01.27 ° (occupation Zn : 100 %)
7 (2)	27.00 ° (occupation Zn : 100 %)	03.28 ° (occupation Zn : 100 %)
7 (3)	26.43 ° (occupation Zn : 100 %)	03.12 ° (occupation Zn : 100 %)
7 (4)	27.61 ° (occupation Zn : 100 %)	00.37 ° (occupation Zn : 100 %)

Dans les complexes **4**, **5** et **6**, la stabilité au sein de l'unité asymétrique est renforcée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type $[O-H \cdots Cl1]$ entre l'oxygène de la molécule d'eau de coordination (**O9W**) et le **Cl** occupant la position apicale par rapport à l'ion Zn^{2+} via l'hydrogène **H9A**, et deux autres de type $[N^+-H \cdots O^-]$ qui n'apparaissent que si le ligand est sous sa forme zwitterion et l'ion Zn^{2+} est absent.

Entre les molécules, la cohésion est assurée par des interactions de type $[O-H \cdots O]$ entre l'oxygène de la même molécule d'eau de coordination (**O9W**), via son deuxième hydrogène **H9B**, et celui de la molécule d'eau de solvation (**O12W**), qui, de son côté, crée deux autres liaisons hydrogène avec les **Cl3** et **Cl2** appartenant à entité anionique $[ZnCl_4]^{2-}$ via ses deux hydrogènes **H12C** et **H12D** respectivement, générant ainsi des cycles $R_1^2(6)$. (Figure 14)

D'autres liaisons de type $[C-H \cdots Cl]$ existent entre les Cl14 et Cl15 de l'entité anionique $[ZnCl_4]^{2-}$ et les carbones C26 et C27 entourant l'atome N3 de la fonction imine dans le complexe cationique adjacent via les hydrogènes H26 et H27 respectivement. (Figure 14)

La jonction entre les entités cationiques est donc assurée par le biais des molécules d'eau de solvation et des contre-ions $[ZnCl_4]^{2-}$ via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type $[C-H \cdots Cl]$, $[O-H \cdots O]$ et $[O-H \cdots Cl]$

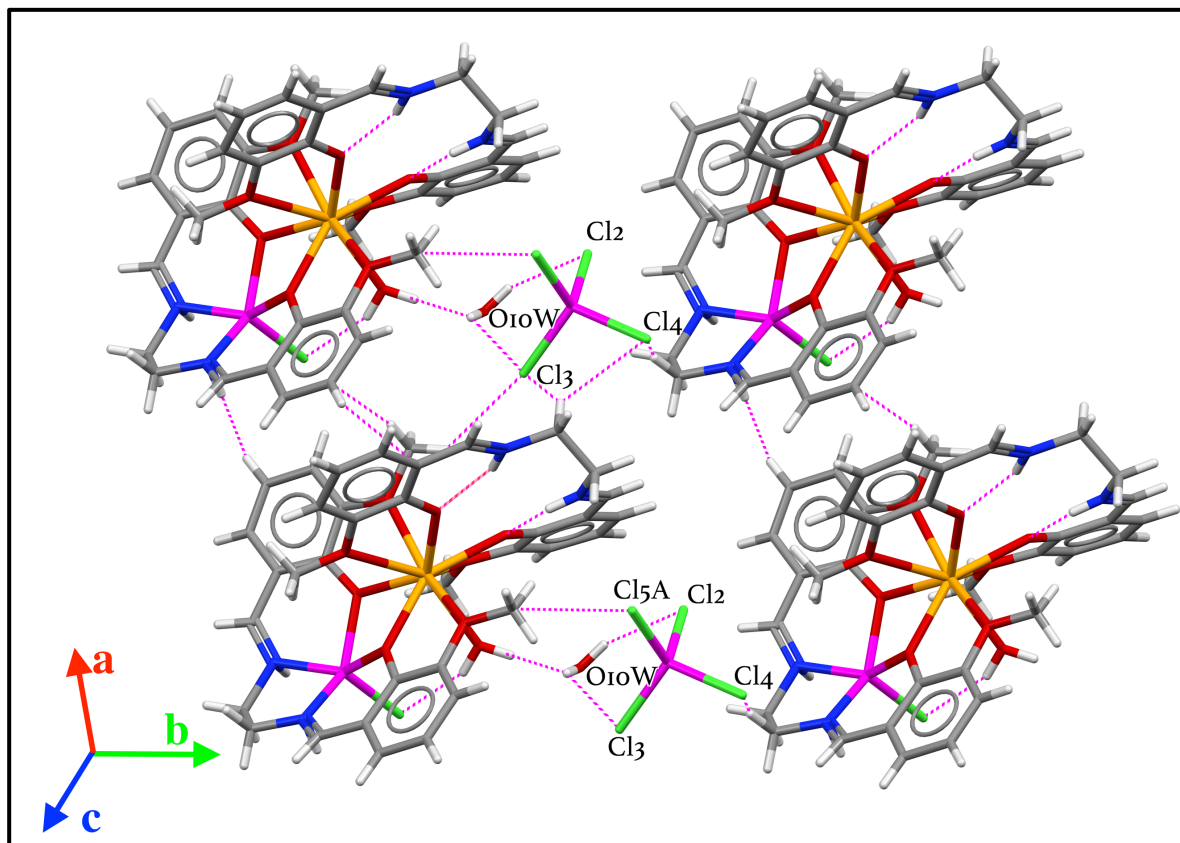


Figure 14. Liaisons hydrogène communes dans les complexes 4, 5, 6 et 7.

Ces liaisons hydrogène sont générés par le programme PLATON²³ et résumés dans le tableau 11.

Tableau 11. Liaisons hydrogène du composé 4, 5 et 6.

Donneur-H...Accepteur	Complexe	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O9W-- H9A... C11	4	0.85	2.34	3.126(10)	154.00
	5	1.08	2.29	3.151(8)	136.00
	6	1.08	2.42	3.146(8)	123.00
N3-- H3A... O6	4	0.86	1.91	2.607(16)	137.00
	5	0.86	1.90	2.592(13)	137.00
	6	0.86	1.99	2.673(14)	136.00
N4-- H4A... O7	4	0.86	1.92	2.598(16)	135.00
	5	0.86	1.93	2.619(13)	136.00
	6	0.86	1.91	2.609(13)	137.00
N3-- H3A... N4	4	0.86	2.54	2.833(19)	101.00
	5	/	/	/	/
	6	0.86	2.43	2.772(16)	105.00
N4-- H4A... N3	4	0.86	2.56	2.833(19)	100.00
	5	0.86	2.47	2.809(15)	104.00
	6	0.86	2.49	2.772(16)	100.00
O9W-- H9WB... O10W	4	0.85	1.83	2.660(2)	165.00
	5	1.07	1.82	2.670(18)	133.00
	6	1.08	1.93	2.674(16)	123.00
O10W-- H10C... C13	4	0.85	2.77	3.290(2)	121.00
	5	0.85	2.75	3.452(15)	141.00
	6	0.85	2.65	3.442(15)	156.00
O10W-- H10D... C12	4	0.85	2.71	3.470(2)	149.00
	5	0.85	2.44	3.275(17)	168.00
	6	0.85	2.55	3.329(16)	153.00
C26-- H26... C14	4	0.93	2.64	3.572(16)	176.00
	5	0.93	2.67	3.590(12)	171.00
	6	0.93	2.66	3.587(13)	176.00
C27-- H27A... C15B	4	0.97	2.73	3.580(3)	147.00
	5	0.97	2.73	3.470(5)	133.00
	6	/	/	/	/
C27-- H27B... C15B	4	0.97	2.77	3.440(4)	126.00
	5	0.97	2.78	3.630(3)	147.00
	6	/	/	/	/
C27-- H27B... C13	4	0.97	2.82	3.640(2)	143.00
	5	/	/	/	/
	6	/	/	/	/
C18-- H18B... C15B	4	/	/	/	/
	5	0.96	2.77	3.430(4)	127.00
	6	/	/	/	/
C19-- H19C... O2	4	/	/	/	/
	5	0.96	2.57	3.224(12)	125.00
	6	/	/	/	/

Code de symétrie : i : -x,1/2+y,1/2-z ; ii : 1-x,1-y,1-z

Les trois composés **4**, **5** et **6** présentent aussi des interactions de type C--H--- π qui sont observées entre les cycles aromatiques et les différents atomes de carbone porteurs d'hydrogènes dans les ligands H₂L, en plus des interactions de type π --- π entre les cycles aromatiques des mêmes ligands.

Les centres de gravité des cycles, les atomes de carbone correspondants, les atomes d'hydrogène ainsi que leurs porteurs dans les complexes **4**, **5** et **6** sont résumés dans les **tableaux 12**, **13** et **14** respectivement.

Le **tableau 15** résume les interactions π --- π qui existent dans les trois complexes.

Tableau 12. Interactions de type C--H--- π dans le complexe **4**.

X--H(I)---4	H..Cg (Å)	X-H..Cg (°)	X..Cg (Å)	Code de symétrie
C4-H4---Cg1	2.61	161	3.51(2)	-1+X,Y,Z
C18-H18B---Cg2	2.90	166	3.836(16)	1+X,Y,Z
C19-H19C---Cg3	2.56	150	3.420(15)	X,Y,Z

- Cg1 : C30-C31-C32-C33-C34-C35
- Cg2 : C12-C13-C14-C15-C16-C17
- Cg3 : C2-C3-C4-C5-C6-C7

Tableau 13. Interactions de type C--H--- π dans le complexe **5**.

X--H(I)---Cg	H..Cg (Å)	X-H..Cg (°)	X..Cg (Å)	Code de symétrie
C14-H14---Cg1	2.59	159	3.480(17)	1+X,Y,Z
C1-H1C---Cg2	2.90	172	3.854(13)	-1+X,Y,Z

- Cg1 : C30-C31-C32-C33-C34-C35
- Cg2 : C20-C21-C22-C23-C24-C25

Tableau 14. Interactions de type C--H--- π dans le complexe **6**.

X--H(I)---Cg	H..Cg (Å)	X-H..Cg (°)	X..Cg (Å)	Code de symétrie
C4-H4A---Cg1	2.63	160	3.512(16)	-1+X,Y,Z
C18-H18B---Cg2	2.93	159	3.841(13)	1+X,Y,Z

- Cg1 : C30-C31-C32-C33-C34-C35
- Cg2 : C12-C13-C14-C15-C16-C17

Tableau 15. Les interaction π ... π dans les complexes **4**, **5**, et **6**.

Composés	Cg1-Cg2 (Å)	Cg-Cg (Å)	Code de symétrie
4	Cg1 -> Cg1	3.794(9)	X,-Y,-Z
5	Cg1 -> Cg1	3.780(7)	2-X,1-Y,1-Z
6	Cg1 -> Cg1	3.847(7)	1-X,1-Y,-Z

Toutes ces interactions se développent formant des chaînes qui se déploient le long de l'axe \vec{a} et contribuent aussi à la stabilité de la structure cristalline.

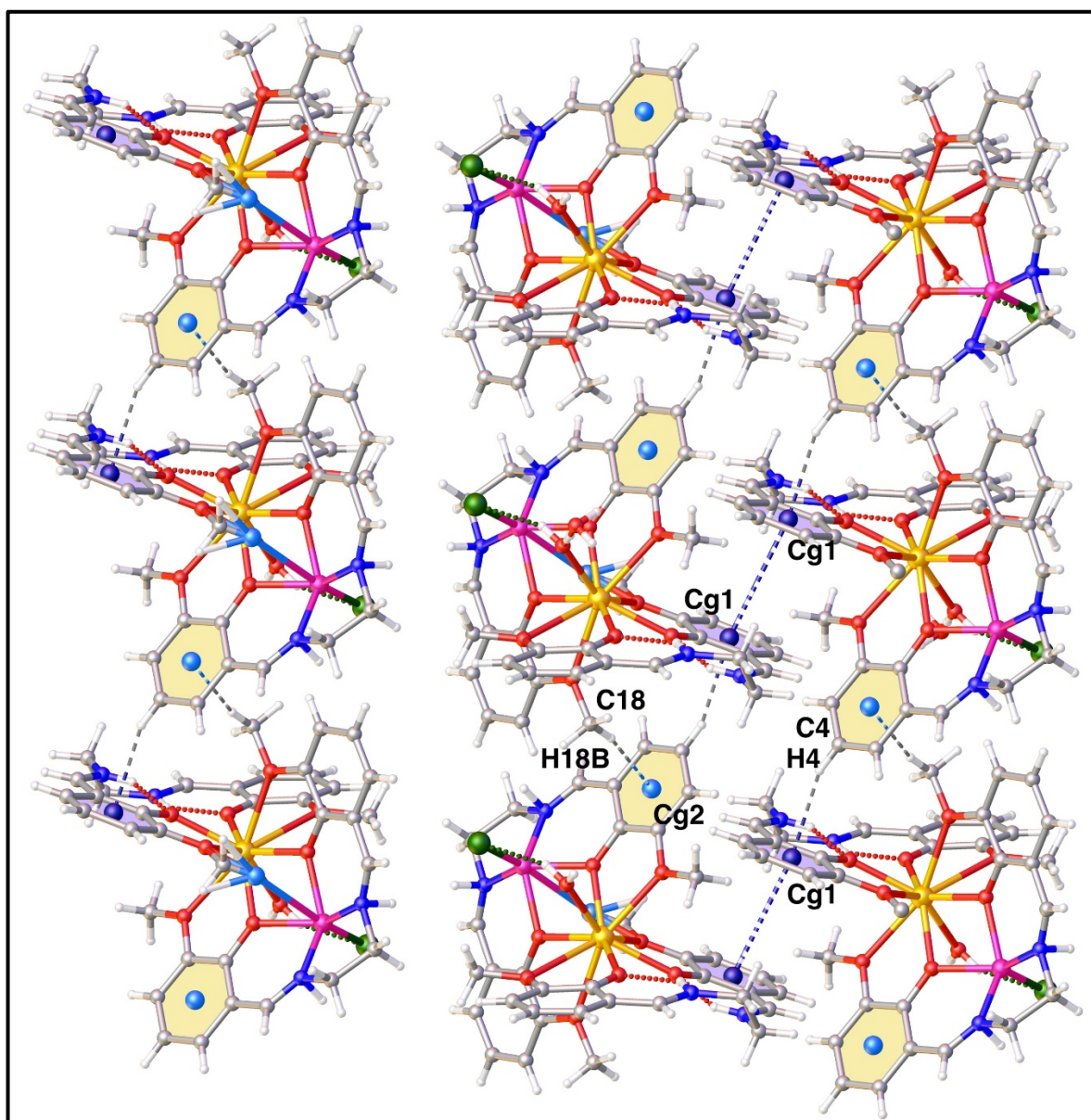


Figure 15. Interactions C--H--- π dans les trois complexes 4, 5 et 6.

L'ensemble des liaisons hydrogène intermoléculaires impliquant les molécules d'eau et les ions chlorure avec les interactions C--H--- π et $\pi \dots \pi$ suscitées maintiennent les molécules dans des cadres ouverts 3D, assurant de ce fait la cohésion de l'édifice cristallin produit par des chaînes qui se développent parallèlement à l'axe \vec{c} dans le complexe 4 et 7 avec la plus courte distance

$Dy^{3+} - Dy^{3+}$ (9,798 Å) (Figure 16 et 18) et à l'axe \vec{a} dans les complexes 5 et 6 La plus courte distance $Dy^{3+} - Dy^{3+}$ dans le cristal est de 9,804 Å et 9,781 Å respectivement. (Figure 17)

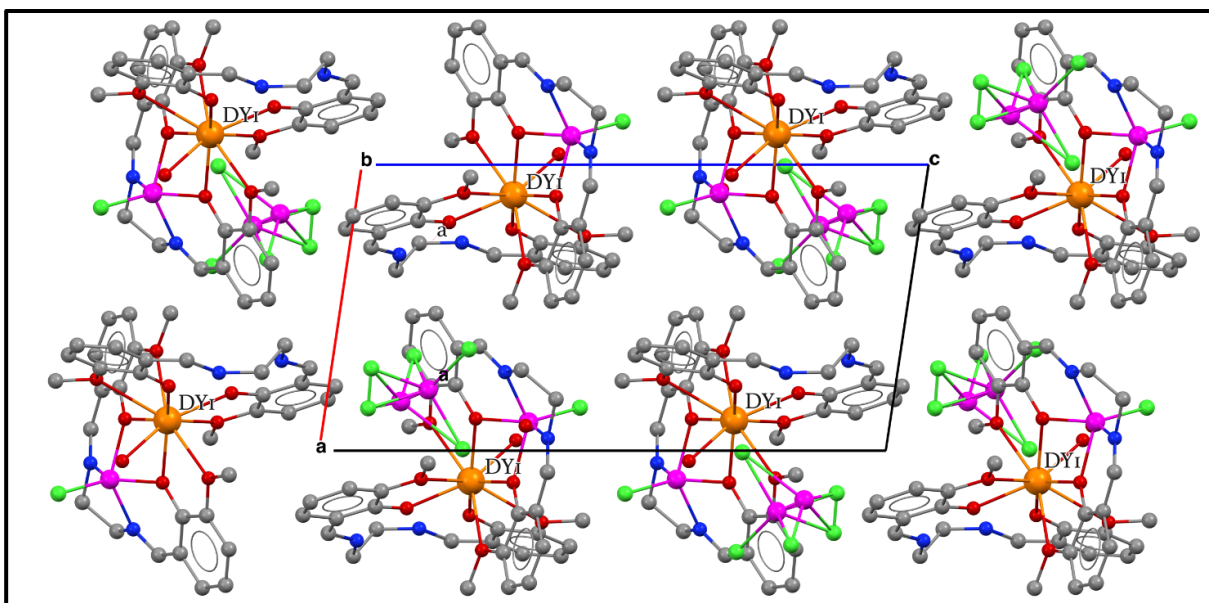


Figure 16. Représentation de l'empilement moléculaire du complexe 4.

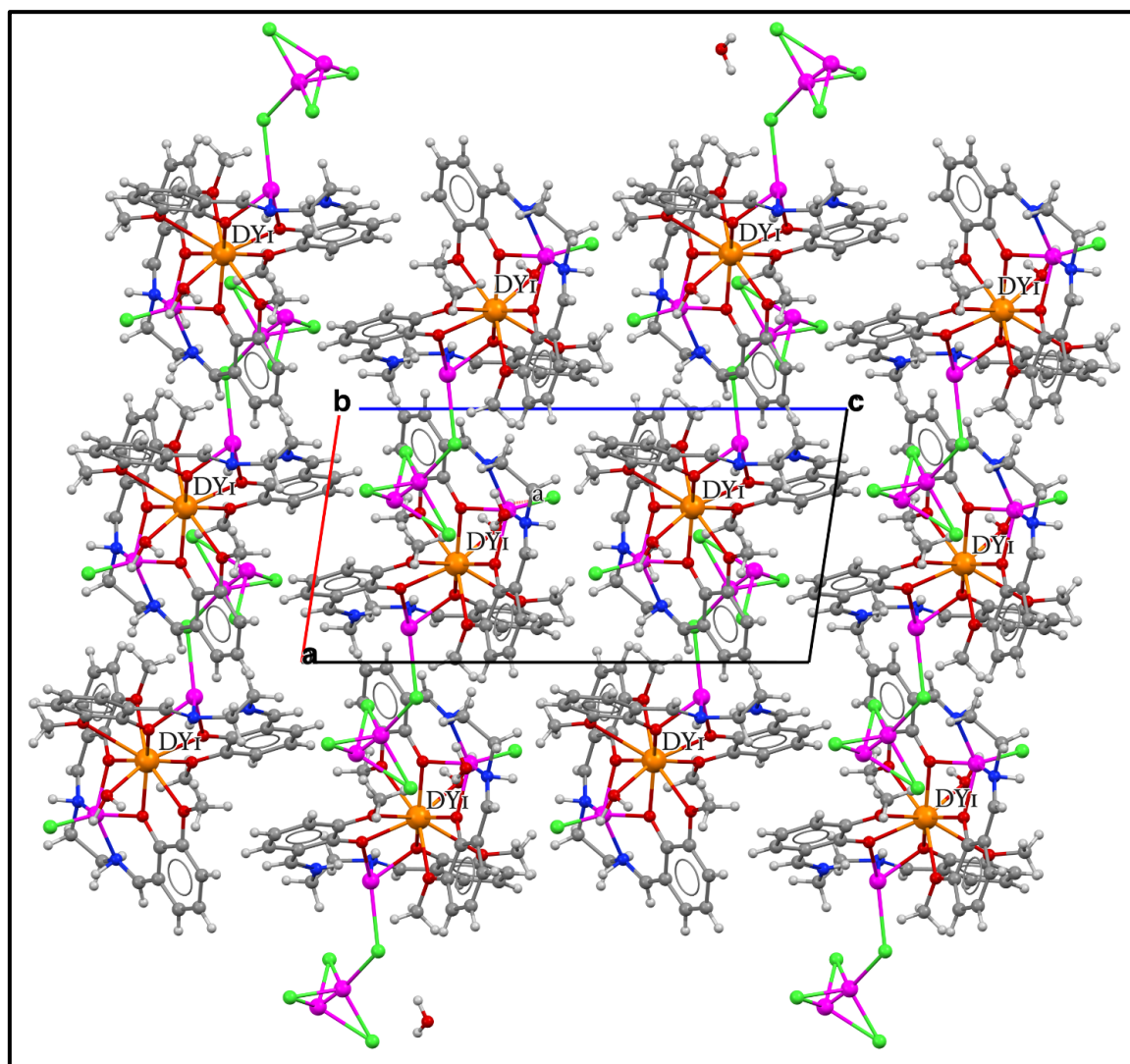


Figure 17. Représentation de l'empilement moléculaire des complexe 5 et 6.

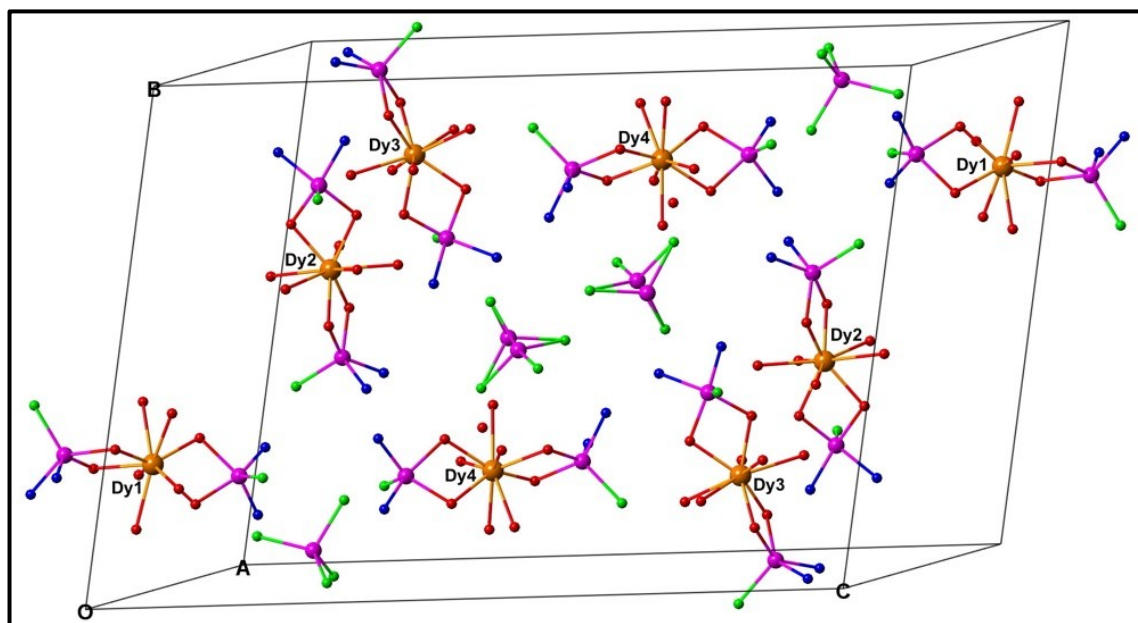


Figure 18. Représentation de l'empilement moléculaire des complexes 7.

V. Propriétés magnétiques des complexes 5, 6 et 7 :

Les propriétés magnétiques statiques des complexes 5, 6 et 7 ont été réalisés sur des échantillons cristallins broyés des trois composés, et examinées à l'aide d'un magnétomètre SQUID MPMS par :

- (i) Des mesures de la susceptibilité magnétique dynamique effectuées à basse température sous un champ alternatif faible (ac) de 5 Oe afin de détecter l'apparition d'une relaxation lente de l'aimantation.
- (ii) Des mesures de susceptibilité magnétique, à une plage de température de 1.8 à 300 K et un champ appliqué $dc = 1$ KOe afin de supprimer totalement ou partiellement les processus de relaxation QTM et pouvoir identifier les valeurs des susceptibilités isothermes dans différentes étapes de la relaxation.
- (iii) Des mesures de l'aimantations (M) dépendantes du champ isotherme (H) allant jusqu'à 70 kOe (7 T) à 1.8 K.

À température ambiante la valeur χ_T est égale à $12.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour 5 et $13.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour 6 ce qui est proche de la valeur théorique de $(14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$ attendu pour un ion $Dy^{III} (^6H_{15/2}, S = 5/2, L = 5, g = 4/3)$.

Dans le complexe 7 $\chi_T = 51.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est aussi en bon accord avec la valeur $56.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ attendue pour un composé à quatre ions Dy^{III} indépendants.

Lors du refroidissement, on observe que la courbe [$\chi_T(T)$] reste presque constante à 200 K, puis elle diminue progressivement jusqu'à 100 K, avant de décroître plus rapidement d'une manière continue jusqu'à 1,8 K où elle décroît subitement pour atteindre ces valeurs minimales égale à $10.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour 5 ($9.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour 6 et $30.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour 7). Ce comportement est attribué à l'anisotropie liée aux deux complexes générant une séparation énergétique importante des doublets de Kramers (la division du terme fondamental ${}^6\text{H}_{15/2}$). L'effet du champ du ligand, et / ou de très faibles interactions intra / intermoléculaires entre les ions Dy^{III} ne peuvent être exclues.^{30,31}

La figure insérée dans les courbes [$\chi_T(T)$] (**Tableau 16**) montre la courbe résultante de la mesure de la dépendance de l'aimantation (M) au champ isotherme (H) allant jusqu'à 70 kOe (7 T) à 1.8 K, dont on observe clairement une augmentation, relativement rapide, presque linéaire, de l'aimantation avant qu'elle se stabilise autour de 15 kOe, et continue ensuite à augmenter lentement, pour atteindre les valeurs maximales. Mais une pente résiduelle est observée à un champ haut (> 60 kOe), ce qui indique une défaillance de l'aimantation à la saturation et la présence d'une certaine anisotropie dans le système.³²⁻³⁵

Le maximum de l'aimantation correspond à la valeur attendue pour des système similaires ; $5.83 \mu\text{B}$ pour 5 et $5.69 \mu\text{B}$ pour 6 et $21.28 \mu\text{B}$ pour 7.

Le **tableau 16** résume les courbes et toutes les données obtenues à partir des mesures de [$\chi_T(T)$] et [$M(H)$].

Tableau 16. Tableau récapitulatif de la dépendance à la température de χ_T sous un champ DC de 1000 Oe pour les complexes 5, 6 et 7.

Complexe	(5): $Dy^{III}Zn_{1.9}^{II}$	(6): $Dy^{III}Zn_{2.2}^{II}$	(7): $Dy^{III}Zn_8^{II}$
Dépendance à la température de χ_T sous un champ de 1000 Oe DC*			
État fondamental	${}^6H_{15/2}$	${}^6H_{15/2}$	${}^6H_{15/2}$
χ_T Prévus pour les complexes similaires à (Dy^{III}). ($cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$)	14.17	14.17	56.68
χ_T mesurée à 300 K par complexe. ($cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$)	12.86	13.55	51.92
χ_T mesurée à 1.8K par complexe. ($cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$)	10.40	9.82	30.93
Aimantation attendue à 1.8K et 7 T. (μB)	5.14	5.14	20.56
Aimantation à 2K et 7 T. (μB)	5.83	5.69	21.28

Des mesures à courant alternatif (ca) ont été effectuées à basse température afin de détecter l'apparition d'une relaxation lente de l'aimantation. Dans les trois complexes, la dépendance en fréquence des susceptibilités alternatives χ_{ac} à ZFS (champ continu nul) dans des plages de très basses températures, allant de 1,8 - 12 K pour 5, 1.8 - 16.75 K pour 6 et 2 - 24 K pour 7, révèle, dans les trois cas, une dépendance de la susceptibilité hors phase, χ'' à un seul pic de fréquence, qui se déplace vers des températures plus élevées lorsque la fréquence augmente.

Cependant, dans la plage de basses températures, le maximum devient indépendant de la fréquence, indiquant l'apparition d'un régime QTM dans les processus de relaxation de l'aimantation. Ce fait est confirmé par l'augmentation de la dépendance de la susceptibilité déphasée à la température (en allant vers des températures plus hautes). (Figure 19)

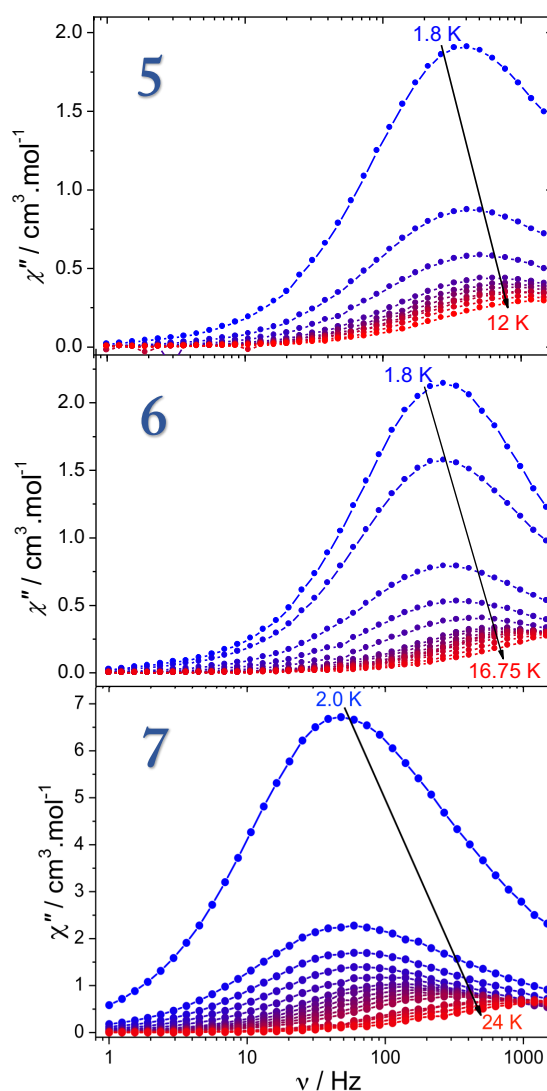


Figure 19. Dépendance de χ'' de la fréquence (ac) sous un champ DC (0 Oe) pour 5, 6 et 7 (du haut vers le bas).

Bien qu'elles semblent comparables à première vue, les propriétés magnétiques en courant alternatif montrent des différences significatives dans la dépendance en fréquence des composantes en phase de la susceptibilité alternative χ_{ac} .

Les mesures de la dépendance en température de susceptibilité alternative χ_{ac} sur les complexes 5, 6 et 7 révèlent la présence de faibles signaux de la composante en phase (χ') et déphasés (χ'') toujours à des températures inférieures à 25 K pour 5 et 6 et 30 K pour le complexe 7. Les signaux continuent à augmenter jusqu'à $T=1.8$ K pour 5 et 6 ($T = 2$ K pour 7) où ils atteignent des valeurs maximales qui ne dépendent pas des fréquences, de sorte que les maximums des tracés ne sont pas visibles dans les limites de température de la mesure (Figure 20).

L'absence des maxima dans les courbes des trois complexes indique que les températures de blocage (T_B) sont, dans les trois cas, inférieures à 1.8 K.

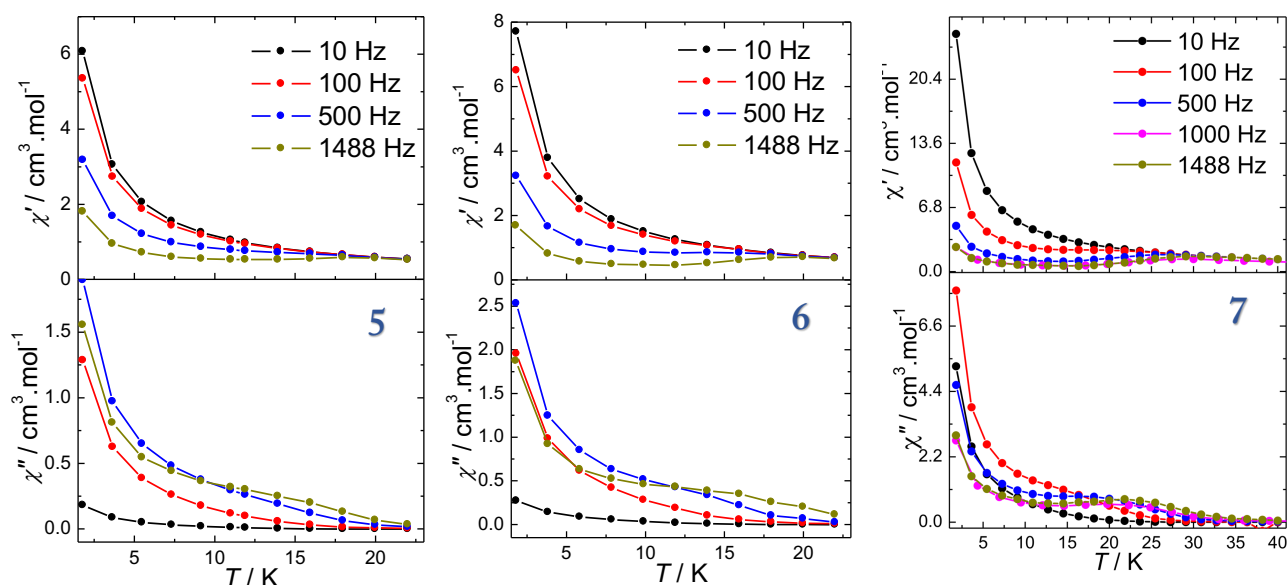


Figure 20. *Dépendance à la température de χ' et χ'' sous un champ DC (0 Oe) pour 5, 6 et 7.*

Les faibles valeurs des paramètres α dans les trois complexes (Tableau 17), suggèrent une distribution étroite des temps de relaxation. Les tracés Cole-Cole donnent des demi-cercles qui peuvent être ajustés à l'aide d'un modèle généralisé de Debye dans les températures limites de chaque complexe (allant de 1,8 à 12 K dans 5, de 1,8 à 16,75 K dans 6 et de 1,8 à 24 K dans 7). (Figure 21)

Tableau 17. *Valeurs limites de α dans les complexes 5, 6 et 7.*

Complexe	α_{min}	α_{max}
Complexe 5 ($Dy^{III}Zn_{1.9}^{II}$)	0.129	0.208
Complexe 6 ($Dy^{III}Zn_{2.2}^{II}$)	0.055	0.165
Complexe 7 ($Dy_4^{III}Zn_8^{II}$)	0.082	0.388

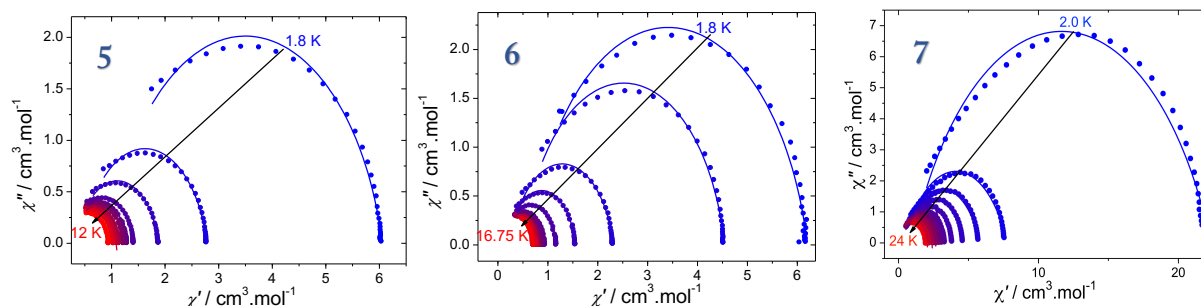


Figure 21. Tracés Cole-Cole des complexes 5, 6 et 7 sous un champ nul ($DC=0$).

On peut obtenir des informations sur les différents processus qui participent à la relaxation de l'aimantation dans les trois composés à partir de la courbe de la dépendance en température du temps de relaxation (τ), une fois sous un $DC = 0$ Oe et une autre fois sous un $DC = 1000$ Oe (courbe rouge), illustrée sur la figure 22.

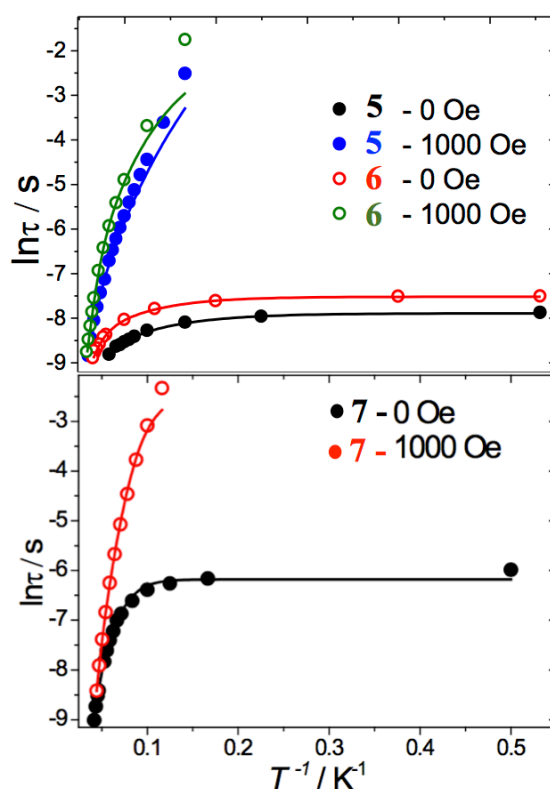


Figure 22. Dépendance du temps de relaxation en fonction de la température pour 5, 6 et 7. Les lignes continues représentent l'ajustement avec l'équation (1) (0 Oe) ou (3) (1000 Oe).

Pour les mesures des trois complexes à champ nul, l'ajustement linéaire dans la région des hautes températures, réalisé selon l'équation (1), a donné $\Delta = 12 \text{ cm}^{-1}$ pour 5, $\Delta = 26 \text{ cm}^{-1}$ pour 6 et $\Delta = 84 \text{ cm}^{-1}$ pour 7.

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta}{k_B T} \quad (1)$$

Cependant, l'écart par rapport à la linéarité, équivalent à l'écart par rapport au comportement activé thermiquement, indique la présence de processus de relaxation multiples.

Dans le complexe 7 l'apparition de deux processus de relaxation différents peut être, à première vue, attribuée intuitivement à la présence de quatre ions Dy³⁺ cristallographiquement indépendants^{31,36}

La dépendance en température peut être modélisée dans ce cas à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \frac{-\Delta}{kT} + C_{Raman} \times T^{n_{Raman}} + \tau_{QTM}^{-1} \quad (2)$$

Dans cette équation, le premier terme représente un processus activé thermiquement, tandis que les deuxième et troisième désignent respectivement le processus de Raman (à deux phonons) et QTM.

Pour éviter le paramétrage excessif, les meilleurs paramètres sont obtenus en fixant $n_{Raman} = 5$ pour 5 et 6 et $n_{Raman} = 9$ pour le complexe 7; qui sont des valeurs possibles trouvées pour des ions Kramers.³⁷ donnant: $\Delta = 10 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; $\tau_0 = (1.4 \pm 0.) \times 10^{-4} \text{ s}$, $C = 0.008 \pm 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ k}^{-5}$ et $\tau_{QTM} = (3.7 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}$ pour 5, $\Delta = 7 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; $\tau_0 = (6 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ s}$, $C = 0.0055 \pm 0.0002 \text{ s}^{-1} \text{ k}^{-5}$ et $\tau_{QTM} = (5.5 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ s}$ pour 6, et $\Delta = 47 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$; $\tau_0 = (2 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ s}$, $C = (1.7 \pm 10^{-1}) \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ k}^{-5}$ et $\tau_{QTM} = (2.0 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ s}$ pour le complexe 7.

L'écart dans la valeur de Δ par rapport aux résultats de l'ajustement linéaire indique qu'un processus d'activation purement thermique n'est jamais observé, même dans les températures les plus élevées en raison de la fréquence limitée (1488 Hz).

Il est bien connu que l'on peut fortement réduire le QTM en appliquant un champ magnétique continu³⁸. Des mesures en courant alternatif sous un champ continu ont été alors effectuées.

La dépendance du temps de relaxation au champ $[\tau(H)]$ mesuré à 10 K pour 5 et 6, et 15K pour 7 montre que l'augmentation continue de la valeur du champ magnétique appliqué entraîne une progression simultanée du temps de relaxation avant de devenir indépendant du champ pour des valeurs supérieures à 1000 Oe, où les trois courbes se stabilisent (**Figure 23**) indiquant ainsi un maximum pour des champs magnétiques de 1000 Oe.

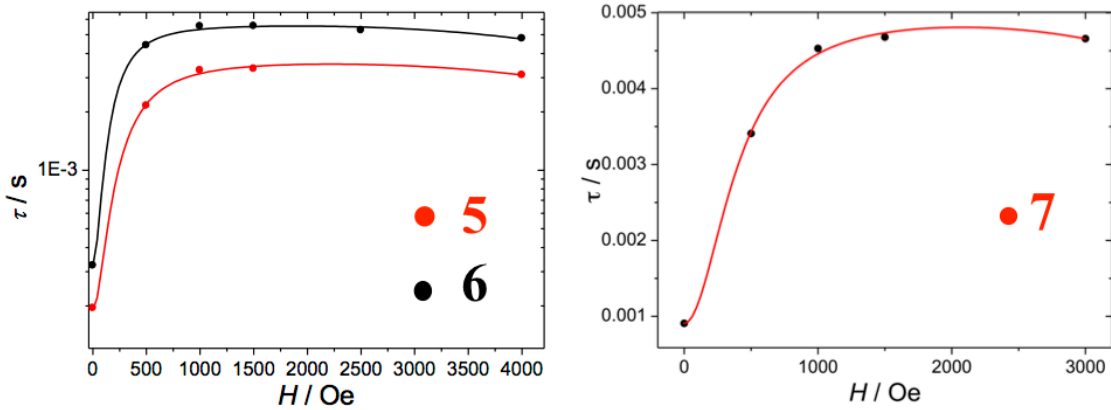


Figure 23. Dépendance du temps de relaxation au champ appliqué dc pour 5, 6 et 7.

La dépendance du temps de relaxation au champ peut être reproduite à l'aide d'un modèle simple récemment mis à jour par *Zadrozny & al*³⁹ présenté par l'équation (3) :

$$\tau^{-1} = A_{\text{direct}} \times H^4 \times T + \frac{B_1}{1 + B_2 \times H^2} + K \quad (3)$$

Dans l'équation (3), le premier terme représente le processus direct ($n_{\text{direct}} = 4$ pour les ions Kramers), le deuxième terme désigne le processus QTM où l'ampleur des valeurs B_1 et B_2 reflète directement le degré de mélange entre les niveaux de m_j et par conséquent, l'importance du processus QTM. Le dernier est une constante qui représente les processus Orbach (activé thermiquement) et Raman, indépendants du DC appliqué. Les paramètres obtenus sont résumés dans **tableau 18**.

La dépendance en fréquence réalisée sous le champ optimal de 1000 Oe confirme la forte diminution du QTM.

La dépendance de (χ'') en fonction de la température peut être ajustée à l'aide du modèle suivant:⁴⁰

$$\tau^{-1} = A_{\text{direct}} \times H^4 \times T + C_{\text{Raman}} \times T^{n_{\text{Raman}}} + \tau_0^{-1} \exp \frac{-\Delta}{kT} \quad (4)$$

Où le premier terme désigne le processus de relaxation directe, qui peut être opérationnel sous un grand champ magnétique (ce processus est par la suite jugé négligeable dans les trois complexes). Les autres paramètres (avec $n_{\text{Raman}} = 5$ pour 5 et 6 et $n_{\text{Raman}} = 9$ pour 7) montrent une barrière $U_{\text{eff}} (\Delta)$ plus large, ce qui suggère la forte contribution du QTM à la relaxation en champ nul, qui a diminué la barrière d'énergie effective.

D'autre part, selon l'équation (4), l'ajustement de la variation du temps de relaxation en fonction de la température obtenue à un champ DC = 1000 Oe, afin de diminuer le QTM,

indique des valeurs légèrement différentes ($162 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ pour **5**, $137 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ pour **6**) bien que les deux courbes de **5** et **6** se chevauchent presque dans la plage de température élevée (**Figure 22**). Cela confirme que la principale différence dans le comportement dynamique de ces systèmes provient d'une modification du QTM. On peut également noter par rapport au processus Raman, que le paramètre C est fortement modifié entre **5**, **6**. (**Tableau 18**)

Dans le complexe **7** les résultats des mesures magnétiques indiquent une valeur de barrière énergétique modeste avec une forte contribution du processus Raman et $63 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, les signaux déphasés peuvent être observés jusqu'à une température relativement élevée indiquant une stabilisation efficace des densités électroniques *4f*.

Tableau 18. *Tableau récapitulatif des données des mesures magnétiques et paramètres d'ajustement des courbes démonstratives de la variation des temps de relaxation en fonction de la température.*

Complexe (Valeur de DC)	Δ (cm ⁻¹)	τ_0 (s)	m	C (s ⁻¹ .K ⁻⁵)	B1 (s ⁻¹)	B2 (Oe ⁻¹)	τ_{QTM} (s)	n	A (s ⁻¹ .K ⁻¹)	D s ⁻¹ .K ⁻¹ Oe ⁻¹	K
5 (0 Oe)	10 ± 2	(1.4 ± 0.5) × 10 ⁻⁴	5	0.008 ± 0.001	-	-	(3.7 ± 0.1) × 10 ⁻⁴		-	-	-
5 (1000 Oe)	162 ± 11	(2.44 ± 0.08) × 10 ⁻¹⁰	5	0.0034 ± 0.0004	4993	1.02 E ⁻⁴	-		4.5 E- 14	1.9 E ⁻¹⁴	268.9
6 (0 Oe)	7 ± 2	(6 ± 1) × 10 ⁻⁴	5	(0.0055 ± 0.0002)	-	-	(5.5 ± 0.2) × 10 ⁻⁵		-	-	
6 (1000 Oe)	137 ± 5	(2.0 ± 0.6) × 10 ⁻⁹	5	0.0012 ± 0.0001	2940	2.37 E ⁻⁴	-	1	1.6 ± 2	1.3 E ⁻¹⁴	175.3
7 (0 Oe)	47 ± 3	2.0 ± 0.5	9	1.7 ± 0.1 E ⁻¹⁰	-	-	2.0 ± 0.1		-	-	
7 (1000 Oe)	63 ± 3	2.2 ± 0.5	9	2.38 ± 0.04 E ⁻⁸	904	3.52 E ⁻⁵	-		1.6 ± 0.4		199.1 4

Malgré la présence d'un QTM fort, les résultats en présence d'un champ continu fournissent également des valeurs significatives suggérant une stabilisation efficace de la densité oblate $4f$. Ceci est confirmé lors de l'analyse de l'orientation de l'axe anisotrope par le biais du programme MAGELLAN à l'aide des considérations électrostatiques.⁴¹(Figure 24)

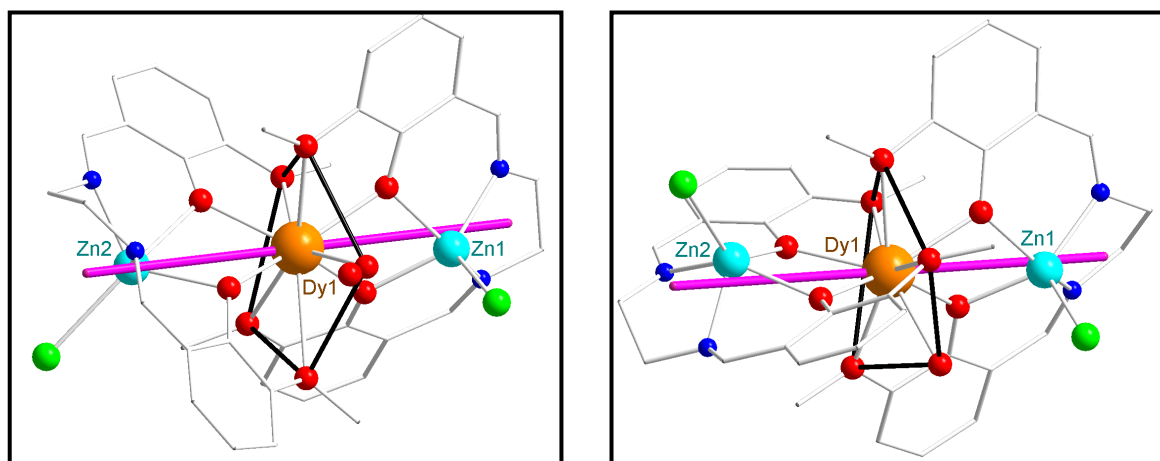


Figure 24. Orientation des axes anisotropes (rose) obtenue avec le programme MAGELLAN⁴¹ pour 5 (à gauche) et 6 (à droite).

Dans le complexe 5 et 6 l'axe d'anisotropie (présenté par un axe rose) passe par le barycentre des fractions phénoxo. Les atomes d'oxygène dépourvus de charges négatives formelles (y compris une molécule d'eau) définissent un plan équatorial pentagone déformé. (plan dur présenté par le cercle noir) qui crée enfin un champ cristallin axial favorisant la stabilisation de la densité oblate des ions Dy^{3+} .⁴²

Les mêmes analyses ont été aussi réalisées sur les sphères de coordination des ions Dy^{3+} dans les quatre molécules cristallographiquement indépendantes du complexe 7, l'axe anisotrope obtenu montre de légères différences dans l'orientation qui proviennent de différentes distances cristallographiques (tableaux des données cristallographiques dans les annexes). Les axes anisotropes traversent toujours les deux barycentres des deux oxygènes phénoliques de chaque ligand L^{2-} créant un champ axial global propre à la stabilisation de la densité oblate de l'ion Dy^{3+} (Les axes anisotropes dans les quatre molécules du complexe 7 sont présentés dans la partie annexe de la publication à la fin du manuscrit).

L'écart par rapport à la symétrie D_{5h} , en considérant uniquement les oxygènes du plan dur, présente un écart important par rapport à un pentagone parfait conformément au fort QTM observé. Cet écart a pu être quantifié dans les trois complexes à l'aide du programme SHAPE, les résultats sont présentés dans le (Tableau 19).

Tableau 19. Déviation du plan dur par rapport à la symétrie D_{5h} obtenue par analyse SHAPE.²⁹

	Complexe 5	Complexe 6	Complexe 7			
			Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3	Molécule 4
D _{5h}	3.494	3.289	1.929	1.187	1.433	2.700

L'augmentation de l'occupation du site Zn²⁺ dans 5 et 6 induit une légère inclinaison de l'axe anisotrope. Cet écart par rapport à une symétrie D_{5h} idéale a été quantifié à l'aide du logiciel SHAPE pour chaque complexe di ou trinuécléaires. Les résultats résumés dans les tableaux 20 et 21 confirment sans ambiguïté que la forte divergence entre les différents complexes.

Tableau 20. Écart par rapport à une symétrie D_{5h} idéale dans 5 et 6.

Complexe	Angle Dy-axe-Zn1 (°)	La plus courte distance Dy-O (Å)	Angle privilégié Dy-axe- O (°)
5	19.53	2.268	17.94
6	15.77	2.277	25.20

Tableau 21. Écart par rapport à une symétrie D_{5h} idéale dans 7.

Complexe 7	Angle Dy-axe-Zn1 (°)	Angle Dy-axe-Zn2 (°)	La plus courte distance Dy-O (Å)	Angle privilégié Dy-axe- O (°)
Dy1	25.38	25.46	2.256	15.46
Dy2	23.11	26.60	2.259	16.59
Dy3	22.14	27.07	2.294	17.23
Dy4	26.89	29.26	2.275	14.50

Par conséquent, il s'avère que l'augmentation de l'occupation des ions Zn²⁺ a deux effets opposés :

- Elle diminue le QTM. Cela dépend plus tard de différents paramètres tels que les interactions dipolaires, les déviations par rapport à la symétrie élevée et le couplage hyperfin.

Comme les distances Dy³⁺ -Dy³⁺ sont similaires dans 5 et 6, les changements observés peuvent être la cause des différences dans le QTM intrinsèque provoqué par une modification de la symétrie de l'ion lanthanide.

- Dans une moindre mesure, une inclinaison de l'axe anisotrope est due à l'effet attractif des ions Zn²⁺.

VI. Les propriétés photoluminescentes de 7 :

Les propriétés photoluminescentes de 7 ont été étudiées à l'état solide à température ambiante et à basse température. Le spectre d'émission de la température ambiante présente des transitions liées à la fois au ligand (grande bande autour de 450 nm) et au Dy^{3+} , soulignant un transfert d'énergie incomplet, à partir des complexes de zinc, fréquemment observé dans de tels systèmes. (Figure 25)

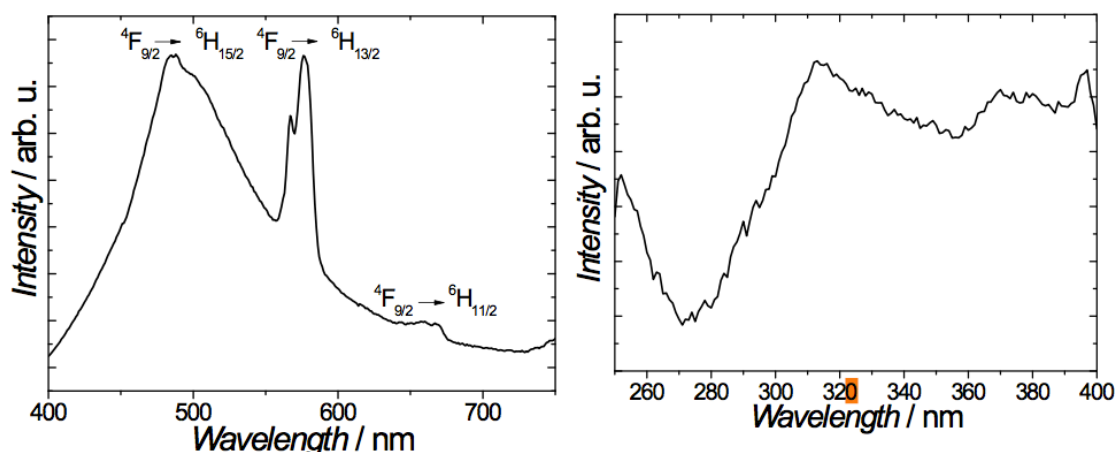


Figure 25. Spectre de photoluminescence à température ambiante (à gauche, $\lambda_{exc} = 380$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em} = 576$ nm à droite) pour 7.

En revanche, le spectre d'émission à basse température (77 K) montre uniquement les transitions intra $4f^9$ des ions Dy^{3+} . (Figure 26)

Des informations supplémentaires sur l'état fondamental magnétique $^6H_{15/2}$ pourraient être obtenues à partir du spectre de haute résolution dans la région $20100-21500$ cm^{-1} . Il peut être décomposé en 10 composants différents. Dans un environnement à faible symétrie, le nombre maximal de doublets de Kramers pour l'état $^6H_{15/2}$ doit être de huit, correspondant à $(J + 1/2)$.

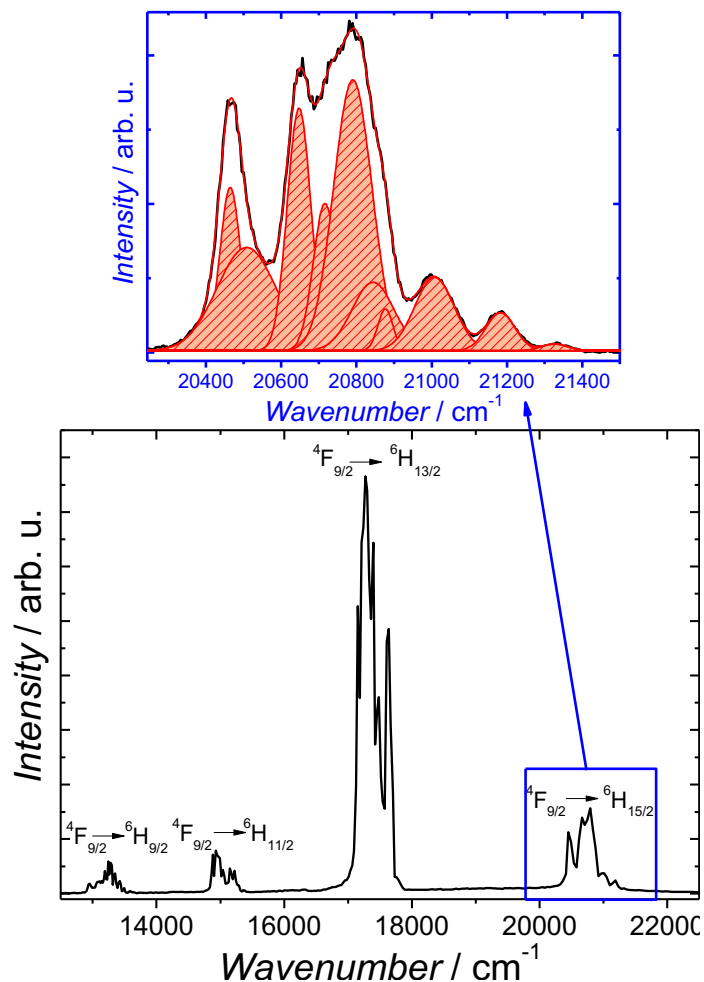


Figure 26. En bas : spectre d'émission à basse température (77 K) pour 7 (excité à 380 nm).

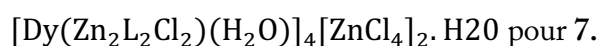
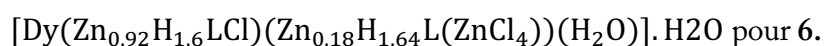
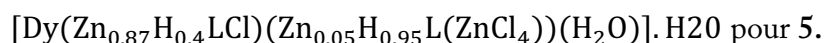
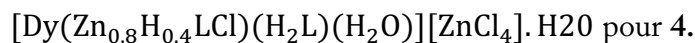
En haut : Grossissement des transitions

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$. La ligne continue rouge correspond à l'ajustement multi-gaussien de l'enveloppe.

Ainsi, la présence de transitions supplémentaires indique que les doublets d'états excités du niveau d'émission ${}^4F_{9/2}$ sont facilement impliqués. De plus, la présence de quatre sites Dy^{3+} cristallographiquement indépendants induit une grande largeur des pics ajustés et empêche une extraction sans ambiguïté du fossé énergétique entre les doublets de Kramers à l'état fondamental et les premiers excités, à des fins de comparaison avec la barrière anisotrope magnétique. Par conséquent, les résultats du magnétisme indiquent une valeur de barrière énergétique modeste avec une forte contribution du processus Raman.

VII. Conclusion :

En adoptant l'idée de variation des rapports stoechiométriques des réactifs, on est arrivé à élaborer quatre complexes incorporant le même ligand base de Schiff de type salen H_2L dont nous avons décrit la synthèse de quatre nouveaux complexes de formules générales :



Les quatre composés ont été caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X sur monocristal qui a révélé que les trois composés sont des complexes mixtes ($Zn_x - Dy$). Les composés 4, 5 et 6 cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec des paramètres de mailles presque identiques.

Leurs structures adoptent le même squelette de l'unité asymétrique, constitué de deux ligands croisés encapsulant un ion Dy^{3+} dans leurs grandes cavités extérieures O2O2 en lui créant une sphère de coordination composée de huit atomes d'oxygène complétée par un neuvième appartenant à une molécule d'eau de coordination. Les ions Zn^{2+} viennent occuper les cavités intérieures N2O2 du ligand A et B avec différents taux d'occupation.

Les taux de résolution structurale

L'occupation partielle des ions Zn^{2+} est traduite par la coexistence de plus d'une phase dans chaque complexe. Une étude cristallographique détaillée a suggéré que le complexe 4 peut avoir deux types de molécules (mono et dinucléaire), alors que dans les complexes 5 et 6, il y a possibilité d'avoir des complexes mono ou trinucéaires.

Le complexe 7 est constitué de quatre molécules semblables à ceux des complexes 5 et 6, mais avec des ions Zn^{2+} à occupation totale, ce qui s'explique par la présence d'un seul type de molécule dans ce complexe.

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont suggéré que les complexes 5, 6 et 7 présentent des comportements de SMM et une relaxation de l'aimantation même à champ nul, dont le temps et les barrières énergétiques s'améliorent après l'application de champ continu de 1000 Oe, indiquant la présence du processus QTM dans la relaxation.

Le réglage minutieux des conditions expérimentales a permis de moduler l'occupation statique des ions diamagnétiques Zn^{2+} . La légère modification du site des lanthanides induit

une diminution du QTM. Cela ouvre clairement des perspectives futures pour réduire le QTM par la modification indirecte de la symétrie des lanthanides par la coordination des ions diamagnétiques.

Dans le dernier complexe, la modulation prudente du champ cristallin, à l'aide du ligands H_2L , permet de concevoir un SMM luminescent Zn_2Dy stable dans l'air présentant les transitions d'émission typiques du dysprosium. Le champ cristallin pseudo-axial, généré par les groupes phénolates, prenant en sandwich l'ion Dy^{3+} , peut finalement être étendu à des ligands similaires afin d'améliorer l'anisotropie et de concevoir un SMM authentique.

À notre connaissance, une telle caractéristique n'a jamais été rapportée dans la chimie des complexes de bases de Schiff **3d-4f**.

VIII. Références bibliographiques :

- 1 B. Cristóvão and B. Miroslaw, *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, **52**, 64–68.
- 2 G. Alpaslan, M. Macit, A. Erdönmez and O. Büyükgüngör, *Journal of Molecular Structure*, 2011, **997**, 70–77.
- 3 K. Pyta, P. Przybylski, K. Klich, W. Schilf, B. Kamiński, E. Grech, B. Kołodziej, A. Szady-Chelmienicka and B. Brzezinski, *Impact of metal cation complexation and protonation on tautomeric and resonance forms of the oxaalkyl Schiff bases derived from 5-substituted salicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde*, 2014, vol. 25.
- 4 K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani and J. Harada, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 7107–7108.
- 5 I. Król-Starzomska, A. Filarowski, M. Rospenk, A. Koll and S. Melikova, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 2131–2138.
- 6 V. Z. Mota, G. S. G. de Carvalho, P. P. Corbi, F. R. G. Bergamini, A. L. B. Formiga, R. Diniz, M. C. R. Freitas, A. D. da Silva and A. Cuin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **99**, 110–115.
- 7 A. Núñez-Montenegro, A. Pino-Cuevas, R. Carballo and E. M. Vázquez-López, *Journal of Molecular Structure*, 2014, **1062**, 110–115.
- 8 V. Minkin, A. Tsukanov, A. Dubonosov and V. Bren', *ChemInform Abstract: Tautomeric Schiff Bases: Iono-, Solvato-, Thermo- and Photochromism*, 2011, vol. 998.
- 9 E. Hadjoudis and I. M. Mavridis, *Chemical Society Reviews*, 2004, **33**, 579–588.
- 10 M. Rubčić, K. Užarević, I. Halasz, N. Bregović, M. Mališ, I. Đilović, Z. Kokan, R. S. Stein, R. E. Dinnebier and V. Tomišić, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **18**, 5620–5631.
- 11 A. Bartyzel and A. A. Kaczor, *Polyhedron*, 2018, **139**, 271–281.
- 12 K. C. Gupta and A. K. Sutar, *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, **252**, 1420–1450.
- 13 P. A. Vigato, V. Peruzzo and S. Tamburini, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, **256**, 953–1114.
- 14 A. Bartyzel and E. Cukrowska, *Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine*, 2011, vol. 707.
- 15 P. Wu, D.-L. Ma, C.-H. Leung, S.-C. Yan, N. Zhu, R. Abagyan and C.-M. Che, *Chemistry – A European Journal*, 2009, **15**, 13008–13021.
- 16 O. Wichmann, R. Sillanpää and A. Lehtonen, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, **256**, 371–392.
- 17 A. Bartyzel, *Synthesis, thermal study and some properties of N2O4—donor Schiff base and its Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes*, 2016.
- 18 S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib and Y. Issa, *Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II)*, 2007, vol. 67.
- 19 A. A. Abdel Aziz, A. N. M. Salem, M. A. Sayed and M. M. Aboaly, *Journal of Molecular Structure*, 2012, **1010**, 130–138.
- 20 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, 2009.
- 21 Bruker-AXS, 2014.
- 22 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C*, 2015, **71**, 3–8.
- 23 A. L. Spek, 2014.

- 24 O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography*, 2009, **42**, 339–341.
- 25 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-monge, R. Taylor, J. Van De Streek and P. A. Wood, 2008, 466–470.
- 26 D. C. Palmer, 2014.
- 27 H. A. Tajmir-Riahi, *Polyhedron*, 1983, **2**, 723–726.
- 28 C. Gorbitz, *Acta Crystallographica Section B*, 2016, **72**, 167–168.
- 29 D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany and S. Alvarez, *Chemistry – A European Journal*, 2005, **11**, 1479–1494.
- 30 A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 8838–8841.
- 31 A.-L. Boulkedid, J. Long, C. Beghidja, Y. Guari, A. Beghidja and J. Larionova, *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 1402–1406.
- 32 E. Colacio, J. Ruiz-Sanchez, F. J. White and E. K. Brechin, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 7268–7273.
- 33 H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell and S. Brooker, *Chemistry – A European Journal*, 2011, **17**, 4362–4365.
- 34 J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli and A. K. Powell, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2006, **45**, 1729–1733.
- 35 I. J. Hewitt, Y. Lan, C. E. Anson, J. Luzon, R. Sessoli and A. K. Powell, *Chemical Communications*, 2009, 6765–6767.
- 36 J. Long, J. Rouquette, J.-M. Thibaud, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, B. Donnadieu, V. Vieru, L. F. Chibotaru, L. Konczewicz, J. Haines, Y. Guari and J. Larionova, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **54**, 2236–2240.
- 37 R. Orbach and M. Blume, *Physical Review Letters*, 1962, **8**, 478–480.
- 38 S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 39 J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese and J. R. Long, *Chemical Science*, 2013, **4**, 125–138.
- 40 K. R. Meihaus, S. G. Minasian, W. W. Lukens, S. A. Kozimor, D. K. Shuh, T. Tylliszczak and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 10543.
- 41 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nature Communications*, 2013, **4**, 2551.
- 42 L. Ungur and L. F. Chibotaru, *Inorganic Chemistry*, 2016, **55**, 10043–10056.

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux moléculaires à base de complexes mixtes **3d-4f**, incorporant le ligand **N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine** de type base de Schiff, présentant différents motifs structuraux et de fascinantes propriétés magnétiques et / ou de luminescence.

Notre objectif principal été d'observer et d'analyser l'influence des différents paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques des matériaux obtenus et d'essayer de corrélérer leurs structures avec leurs propriétés physiques. Dans cette optique, l'utilisation du ligand **N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**, connu par son caractère chélate et très largement utilisé dans la synthèse des complexes mixtes, nous a conduit à l'élaboration de deux familles de complexes qui ont été caractérisés essentiellement par la diffraction des rayons X sur monocristal et spectroscopie IR et, des fois, par diffraction de rayons X sur poudre.

Des mesures magnétiques ont été réalisées sur une sélection de ces complexes.

La première famille est formée de trois complexes dinucléaires iso-structuraux de formules générales $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl Ln}(\eta^2\text{-}o\text{-vanilline})(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ où (Ln : Dy (**1**), Er (**2**), Tb (**3**)). Ces composés ont été élaborés par reflux et caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal et spectroscopie IR (Le complexe **2** et **3** ont été analysés par diffraction de rayons X sur poudre). L'étude structurale par la diffraction des rayons X a montré que les composés **1**, **2** et **3** cristallisent dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ (14) du système monoclinique.

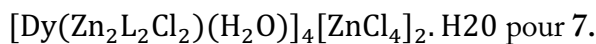
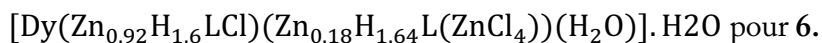
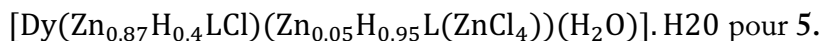
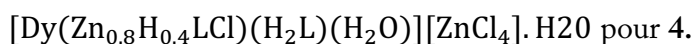
Leurs structures se présentent sous forme de complexes dinucléaires mixtes dont les centres métalliques sont pontés par le biais des atomes d'oxygène appartenant au fonctions phénoxyde du ligand L^{2-} .

Dans la structure di-nucléaire, l'ion Zn^{2+} , avec un rayon ionique relativement faible, occupe le site de coordination interne N_2O_2 du ligand L^{2-} , alors que l'ion Ln^{3+} se situe dans sa cavité externe O_2O_2 du même ligand entouré des autres coté par une molécule d'ortho vanilline et un ion nitrate.

L'analyse des polyèdres de coordinations des ions Ln^{3+} dans les trois complexes a montré que ces dernier adoptent des forme plus proches à la géométrie antiprisme carré taillé sphérique (**Spherical capped square antiprism**)

Des mesures magnétiques ont été réalisées sur le complexe **2** (Er) dont l'analyse des résultats a suggéré que ce complexe présente un comportement SMM induit par le champ, sans participation de processus activé thermiquement à la relaxation de l'aimantation.

La deuxième famille est appelée la famille de complexes mixtes à différentes nucléarités, elle est constituée de quatre complexes de formules générales :



Ces complexes sont aussi synthétisés par reflux et analysés par spectroscopie IR et diffraction de RX sur monocristal qui a révélé que les complexes 4, 5 et 6 sont isostructuraux avec une unité asymétrique constituée de deux ligands croisés encapsulant un ion Dy^{3+} dans leurs grandes cavités extérieures **O2O2**. Les cavités intérieures **N2O2** des deux ligands sont occupées par des ions Zn^{2+} avec des taux d'occupation différents.

Les occupations partielles obtenues par l'affinement structural basé sur les résultats de diffraction de rayon X sur monocristal est confirmé par des microanalyses par Énergie Dispersive de rayons X (EDX), et sont traduites par la coexistence de plus d'une phase dans chaque complexe.

Le complexe 7 cristallise avec quatre molécules porteuses d'une charges positives avec un cœur (Zn-Dy-Zn), dont les ions Zn^{2+} sont d'une occupation totale, et deux entité $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ dans son unité asymétrique.

Les calculs du degré de distorsion de la sphère de coordination DyO_9 par rapport à un polyèdre idéals à neuf sommets ont été réalisés en se basant sur les coordonnées des atomes d'oxygène autour de l'ion Dy^{3+} . Ces calculs conduisent à des mesures de forme les plus proches de la géométrie prisme trigonal tricapé sphérique (**Spherical tricapped trigonal prism - TCTPR**) dans 4, 5 et 6 et antiprisme carré sphérique (**capped square antiprism - JCSAPR**) dans les quatre molécules cristallographiquement indépendantes du complexe 7

Grace au champ cristallin pseudo-axial, généré par les groupes phénolates, prenant en sandwich l'ion Dy^{3+} , les mesures de la susceptibilité magnétique alternative sur les complexes 5, 6 et 7 ont révélé la présence d'une lente relaxation de l'aimantation même sous champ $\text{DC}=0$ Oe.

L'application d'un champs $\text{DC}= 1000$ Oe réduit le processus QTM et améliore les barrières d'énergie effectives et les temps de la relaxation magnétique de ces trois complexes.

En plus d'être une SMM à basse température, le complexe 7 présente un complexe luminescent Zn_2Dy stable dans l'air présentant les transitions d'émission typiques du dysprosium.

Les barrières d'énergie effective de la relaxation magnétique trouvées par les mesures magnétiques et la luminescence pourrait donner lieu à des corrélations de magnéto-luminescence.

Perspectives

L'intérêt de ce sujet, les structures fascinantes des molécules **3d-4f**, le défi d'améliorer l'anisotropie et concevoir des SMM avec de meilleures barrières effectives et temps de relaxation et le plaisir d'aller plus profondément dans les détails de ces molécules, rendent impossible la clôture de ce sujet à ce niveau. Au contraire, ce manuscrit est terminé laissant entre ses lignes beaucoup de questions qui feront l'objet de nos prochaines perspectives, tracées essentiellement sur le dernier chapitre où il y avait plusieurs points à démontrer, nécessitant un travail plus approfondi focalisé sur :

- La détermination des facteurs influençant sur les formes (cétone / énol / zwitteron) des ligands de types salen, ainsi que la réalisation des calculs théoriques sur ces ligands afin de positionner la charge du proton phénolique.
- La maîtrise des processus de synthèses des complexes de bases de Schiff **3d-4f** à différentes nucléarité et étudier l'influence des types et des taux de métaux sur les propriétés physiques complexes obtenus. Une caractéristique qui, à notre connaissance, n'a jamais été rapportée dans la chimie de coordination de ce type de complexes.
- Favoriser le meilleur facteur pour améliorer l'anisotropie et de concevoir une SMM authentique en variant les matrices hôtes organiques
- L'incorporation des approches théoriques qui ont toujours révélé être de bons moyens pour compléter les études magnétiques et pourraient également fournir une corrélation plus précise entre les données magnétiques et les données de luminescence.

ANNEXE

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine
(H2L)**

Crystal Data

Formula	C18 H20 N2 O4		
Formula Weight	328.36		
Crystal System	monoclinic		
Space group	Pc	(No. 7)	
a, b, c [Angstrom]	9.4177(7)	6.2523(5)	14.4150(11)
alpha, beta, gamma [deg]	90	93.196(2)	90
V [Ang**3]	847.47(11)		
Z	2		
D(calc) [g/cm**3]	1.287		
Mu(MoKa) [/mm]	0.092		
F(000)	348		

Data Collection

Temperature (K)	296		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	2.2, 27.1		
Dataset	-12: 12 ; -8: 7 ; -18: 16		
Tot., Uniq. Data, R(int)	8064,	3164,	0.021
Observed Data [I > 0.0 sigma(I)]	2613		

Refinement

Nref, Npar	3164, 224		
R, wR2, S	0.0381, 0.0999, 1.03		
w = ^2^(FO^2^)+(0.0502P)^2^+0.0621P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Flack x	-0.1(5)		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.11, 0.11		

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**

Atom	x	y	z	U(eq)
O3	7657(2)	-2446(4)	5372.7(15)	60.6(5)
O4	9079(2)	-5851(3)	5921.0(14)	66.5(6)
O2	4048(2)	7407(3)	3178.3(17)	71.3(6)
N2	6106(2)	799(3)	5759.6(17)	52.6(5)
N1	3686(2)	4331(3)	4362.4(17)	54.8(6)
O1	3082(3)	10840(4)	2337.5(18)	86.1(8)
C5	646(3)	7925(5)	4277(2)	60.9(7)
C6	1953(3)	7081(4)	4059.3(18)	48.9(6)
C11	6129(3)	173(4)	6601(2)	52.3(6)
C9	4127(3)	2364(4)	4829(2)	56.7(7)
C12	6860(3)	-1792(4)	6902.3(18)	48.8(6)
C16	8357(3)	-4819(4)	6586.1(19)	50.4(6)
C17	7614(2)	-2986(4)	6274.2(18)	46.0(6)

C7	2755(3)	8125(4)	3413.1(19)	51.8(6)
C8	2471(3)	5128(4)	4500.0(19)	51.2(6)
C15	8313(3)	-5439(5)	7497(2)	63.1(8)
C10	5394(3)	2794(4)	5497(2)	58.3(7)
C4	146(3)	9774(6)	3857(2)	68.8(8)
C2	2227(3)	9988(5)	2976(2)	58.6(7)
C14	7556(4)	-4267(6)	8119(2)	73.9(9)
C13	6851(3)	-2468(5)	7827(2)	65.4(8)
C18	9858(3)	-7702(5)	6213(3)	70.3(9)
C1	2595(5)	12694(6)	1842(3)	99.5(13)
C3	929(3)	10794(5)	3209(2)	65.6(8)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine (H2L)**

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O3	73.1(13)	58.9(12)	50.6(11)	9.5(9)	10.6(9)	17.9(11)
O4	78.9(13)	56.6(12)	64.4(13)	4.3(10)	6.3(10)	19.9(10)
O2	59.7(12)	67.2(13)	88.6(16)	27.0(11)	20.4(11)	13.0(10)
N2	51.1(12)	49.7(13)	56.9(14)	0.5(11)	1.7(10)	4.8(9)
N1	51.5(12)	50.4(12)	62.1(14)	6.8(10)	-0.1(10)	-0.4(10)
O1	90.5(15)	73.7(16)	94.5(18)	38.1(13)	8.8(13)	9.8(12)
C5	51.3(15)	74(2)	57.2(16)	-6.4(15)	1.4(12)	4.5(14)
C6	46.4(13)	52.0(15)	47.6(14)	-6.1(11)	-2.8(11)	-1.5(11)
C11	46.4(14)	53.4(15)	57.7(16)	-5.4(13)	8.5(11)	2.2(12)
C9	54.9(15)	45.2(14)	69.7(19)	6.4(13)	0.5(13)	-0.5(12)
C12	47.1(13)	51.7(14)	47.7(14)	2.7(12)	3.8(11)	-3.7(11)
C16	48.9(13)	43.8(14)	58.3(17)	3.5(12)	-0.3(12)	-2.2(11)
C17	45.6(13)	48.6(13)	43.9(14)	2.9(11)	3.7(10)	-5.7(11)
C7	47.7(14)	50.3(15)	56.6(16)	-0.6(12)	-3.1(11)	1.0(12)
C8	50.2(14)	53.5(15)	49.7(15)	-0.4(12)	2.2(11)	-7.1(12)
C15	67.1(17)	60.0(18)	61.5(19)	13.1(14)	-3.2(14)	-2.5(14)
C10	60.1(16)	44.6(14)	69.3(19)	-1.5(14)	-3.3(13)	4.6(13)
C4	56.9(16)	78(2)	70(2)	-14.9(16)	-2.8(14)	15.9(15)
C2	64.1(17)	49.8(16)	60.6(18)	4.2(12)	-8.5(14)	0.3(13)
C14	86(2)	83(2)	52.4(18)	19.5(16)	7.0(15)	-1.9(18)
C13	71.4(19)	76(2)	50.1(16)	1.6(15)	15.1(14)	1.1(16)
C18	67.5(19)	51.0(17)	92(3)	7.9(15)	0.4(17)	11.3(14)
C1	131(4)	74(2)	91(3)	36(2)	-14(2)	0(2)
C3	73.0(19)	53.2(17)	68(2)	-7.2(14)	-19.6(15)	15.3(14)

=====
 The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
 $T = 8*(\pi^2)*U*(\sin(\theta)/\lambda)^2$ for Isotropic Atoms
 $T = 2*(\pi^2)*\sum_{ij}(h(i)*h(j)*U(i,j)*Astar(i)*Astar(j))$, for

Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and
h(i) are the Reflection Indices.

**Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine (H2L)**

O1	-C1	1.424(5)	C13	-C14	1.361(5)
O1	-C2	1.365(4)	C14	-C15	1.386(5)
O2	-C7	1.358(3)	C15	-C16	1.372(4)
O3	-C17	1.345(3)	C16	-C17	1.404(4)
O4	-C16	1.368(3)	C1	-H1A	0.9600
O4	-C18	1.421(4)	C1	-H1B	0.9600
N1	-C8	1.274(3)	C1	-H1C	0.9600
N1	-C9	1.451(3)	C3	-H3A	0.9300
N2	-C10	1.456(3)	C4	-H4	0.9300
N2	-C11	1.274(4)	C5	-H5	0.9300
O2	-H2	0.8200	C8	-H8	0.9300
O3	-H3	0.71(5)	C9	-H9A	0.9700
C2	-C7	1.402(4)	C9	-H9B	0.9700
C2	-C3	1.381(4)	C10	-H10A	0.9700
C3	-C4	1.378(4)	C10	-H10B	0.9700
C4	-C5	1.376(5)	C11	-H11	0.9300
C5	-C6	1.391(4)	C13	-H13	0.9300
C6	-C7	1.394(4)	C14	-H14	0.9300
C6	-C8	1.448(4)	C15	-H15	0.9300
C9	-C10	1.516(4)	C18	-H18A	0.9600
C11	-C12	1.462(4)	C18	-H18B	0.9600
C12	-C17	1.398(4)	C18	-H18C	0.9600
C12	-C13	1.399(4)			

**Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**

C1	-O1	-C2	118.1(3)	O4	-C16	-C17	114.8(2)
C16	-O4	-C18	116.4(2)	C15	-C16	-C17	119.8(3)
C8	-N1	-C9	119.8(2)	O4	-C16	-C15	125.5(2)
C10	-N2	-C11	119.6(2)	C12	-C17	-C16	119.4(2)
C7	-O2	-H2	109.00	O3	-C17	-C12	122.4(2)
C17	-O3	-H3	107(4)	O3	-C17	-C16	118.2(2)
O1	-C2	-C7	114.8(3)	O1	-C1	-H1A	109.00
C3	-C2	-C7	119.4(3)	O1	-C1	-H1B	110.00
O1	-C2	-C3	125.8(3)	O1	-C1	-H1C	109.00
C2	-C3	-C4	120.7(3)	H1A	-C1	-H1B	109.00
C3	-C4	-C5	120.3(3)	H1A	-C1	-H1C	109.00
C4	-C5	-C6	120.3(3)	H1B	-C1	-H1C	109.00
C7	-C6	-C8	120.4(2)	C2	-C3	-H3A	120.00
C5	-C6	-C7	119.5(2)	C4	-C3	-H3A	120.00
C5	-C6	-C8	120.1(2)	C3	-C4	-H4	120.00
O2	-C7	-C2	117.6(2)	C5	-C4	-H4	120.00
O2	-C7	-C6	122.6(2)	C4	-C5	-H5	120.00
C2	-C7	-C6	119.8(3)	C6	-C5	-H5	120.00
N1	-C8	-C6	123.1(2)	N1	-C8	-H8	118.00
N1	-C9	-C10	109.8(2)	C6	-C8	-H8	118.00
N2	-C10	-C9	110.4(2)	N1	-C9	-H9A	110.00
N2	-C11	-C12	121.6(2)	N1	-C9	-H9B	110.00
C11	-C12	-C17	120.3(2)	C10	-C9	-H9A	110.00
C11	-C12	-C13	120.6(2)	C10	-C9	-H9B	110.00
C13	-C12	-C17	119.1(2)	H9A	-C9	-H9B	108.00
C12	-C13	-C14	121.0(3)	N2	-C10	-H10A	110.00

C13	-C14	-C15	119.8(3)	N2	-C10	-H10B	110.00
C14	-C15	-C16	120.9(3)	C9	-C10	-H10A	110.00

**Table S6 - Torsion Angles (Degrees) for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine (H2L)**

C1	-O1	-C2	-C3	-1.8(5)
C1	-O1	-C2	-C7	178.0(3)
C18	-O4	-C16	-C15	-0.9(4)
C18	-O4	-C16	-C17	179.3(2)
C9	-N1	-C8	-C6	-179.8(2)
C8	-N1	-C9	-C10	-115.1(3)
C11	-N2	-C10	-C9	-115.4(3)
C10	-N2	-C11	-C12	-178.5(2)
O1	-C2	-C3	-C4	179.0(3)
C7	-C2	-C3	-C4	-0.7(4)
O1	-C2	-C7	-O2	1.5(4)
O1	-C2	-C7	-C6	-178.2(3)
C3	-C2	-C7	-O2	-178.7(3)
C3	-C2	-C7	-C6	1.5(4)
C2	-C3	-C4	-C5	-0.4(5)
C3	-C4	-C5	-C6	0.7(5)
C4	-C5	-C6	-C7	0.1(4)
C4	-C5	-C6	-C8	-179.7(3)
C5	-C6	-C7	-O2	179.0(3)
C5	-C6	-C7	-C2	-1.2(4)
C8	-C6	-C7	-O2	-1.2(4)
C8	-C6	-C7	-C2	178.6(3)
C5	-C6	-C8	-N1	-176.7(3)
C7	-C6	-C8	-N1	3.5(4)
N1	-C9	-C10	-N2	-163.2(2)
N2	-C11	-C12	-C13	-178.9(3)
N2	-C11	-C12	-C17	3.0(4)
C11	-C12	-C13	-C14	-178.4(3)
C17	-C12	-C13	-C14	-0.4(4)
C11	-C12	-C17	-O3	-2.7(4)
C11	-C12	-C17	-C16	177.4(2)
C13	-C12	-C17	-O3	179.3(2)
C13	-C12	-C17	-C16	-0.7(4)
C12	-C13	-C14	-C15	0.9(5)
C13	-C14	-C15	-C16	-0.4(5)
C14	-C15	-C16	-O4	179.5(3)
C14	-C15	-C16	-C17	-0.7(4)
O4	-C16	-C17	-O3	1.1(3)
O4	-C16	-C17	-C12	-178.9(2)
C15	-C16	-C17	-O3	-178.7(2)
C15	-C16	-C17	-C12	1.2(4)

**Table S7 - Contact Distances (Angstrom) for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**

O1	O2	2.604(3)	C2	C18_e	3.584(5)
O1	C11_a	3.178(4)	C2	C5	2.777(4)
O2	O1	2.604(3)	C2	C9_d	3.466(4)
O2	C8	2.860(3)	C3	C6	2.773(4)
O2	N1	2.607(3)	C3	C8_d	3.552(4)
O3	O4	2.614(3)	C3	C1	2.846(5)
O3	C5_b	3.312(3)	C3	C18_e	3.565(5)
O3	C11	2.858(4)	C4	C7	2.772(4)
O3	N2	2.579(3)	C5	C2	2.777(4)

O4	O3	2.614(3)	C5	O3_g	3.312(3)
O1	H11_a	2.7500	C6	C3	2.773(4)
O1	H3A	2.6600	C7	C9_d	3.545(4)
N1	C7	2.852(3)	C7	N1	2.852(3)
N1	O2	2.607(3)	C7	C4	2.772(4)
N2	C17	2.837(3)	C8	C10	3.367(4)
N2	O3	2.579(3)	C8	C3_c	3.552(4)
O2	H11_a	2.5200	C8	O2	2.860(3)
O3	H10A_c	2.8300	C9	C11	3.379(4)
O3	H5_b	2.5600	C9	C2_c	3.466(4)
O4	H5_b	2.8100	C9	C7_c	3.545(4)
O4	H15	2.6400	C10	C8	3.367(4)
N1	H10B	2.7500	C10	C16_d	3.462(4)
N1	H2	1.8900	C10	C17_d	3.510(4)
N1	H10A	2.5100	C11	O3	2.858(4)
C1	C3	2.846(5)	C11	C9	3.379(4)
N2	H9A	2.5300	C11	O1_i	3.178(4)
N2	H9B	2.7600	C12	C15	2.771(4)
N2	H3	1.93(5)	C13	C16	2.767(4)
C14	C17	2.781(4)	C8	H1A_h	3.0300
C15	C12	2.771(4)	C8	H2	2.4200
C15	C18	2.801(5)	C8	H9B	2.4200
C16	C13	2.767(4)	C9	H8	2.4800
C16	C10_c	3.462(4)	C10	H11	2.4900
C17	C10_c	3.510(4)	C11	H3	2.43(4)
C17	N2	2.837(3)	C11	H13	2.6400
C17	C14	2.781(4)	C11	H18B_d	3.0100
C18	C15	2.801(5)	C11	H10B	2.4200
C18	C2_k	3.584(5)	C11	H10A	3.0000
C18	C3_k	3.565(5)	C12	H3	2.35(4)

**Table S8 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)-ethylene-1,2-diamine**

O2	--	H2	..	N1	0.8200	1.8900	2.607(3)	146.00
O3	--	H3	..	N2	0.71(5)	1.93(5)	2.579(3)	153.00
C5	--	H5	..	O3	0.9300	2.5600	3.312(3)	139.00
C11	--	H11	..	O2	0.9300	2.5200	3.435(4)	168.00

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2564.00]	= [2_564]	= x,1-y,-1/2+z
b	= [1645.00]	= [1_645]	= 1+x,-1+y,z
c	= [1545.00]	= [1_545]	= x,-1+y,z
d	= [1565.00]	= [1_565]	= x,1+y,z
e	= [2454.00]	= [2_454]	= -1+x,-y,-1/2+z
f	= [1475.00]	= [1_475]	= -1+x,2+y,z
g	= [1465.00]	= [1_465]	= -1+x,1+y,z
h	= [2575.00]	= [2_575]	= x,2-y,1/2+z
i	= [2565.00]	= [2_565]	= x,1-y,1/2+z
j	= [2665.00]	= [2_665]	= 1+x,1-y,1/2+z
k	= [2655.00]	= [2_655]	= 1+x,-y,1/2+z
l	= [2574.00]	= [2_574]	= x,2-y,-1/2+z
m	= [2464.00]	= [2_464]	= -1+x,1-y,-1/2+z
n	= [2554.00]	= [2_554]	= x,-y,-1/2+z
o	= [2555.00]	= [2_555]	= x,-y,1/2+z
p	= [1635.00]	= [1_635]	= 1+x,-2+y,z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: [Zn(L)Cl Dy(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (1)**Crystal Data**

Formula	C26 H27 Cl Dy N3 O11 Zn, H2 O		
Formula Weight	838.84		
Crystal System	monoclinic		
Space group	P21/c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	8.764(2)	14.599(5)	23.079(8)
alpha, beta, gamma [deg]	90	91.124(15)	90
V [Ang**3]	2952.3(16)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.887		
Mu(MoKa) [/mm]	3.483		
F(000)	1660		

Data Collection

Temperature (K)	296		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	3.8, 26.4		
Dataset	-10: 10 ; -18: 8 ; -28: 28		
Tot., Uniq. Data, R(int)	15499,	5787,	0.027
Observed Data [I > 0.0 sigma(I)]	4902		

Refinement

Nref, Npar	5787, 404		
R, wR2, S	0.0253, 0.0592, 1.04		
w = $\frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0226P)^2 + 1.9159P}$ WHERE $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.41, 0.47		

- 3 -

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:**[Zn(L)Cl Dy(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (1) R = 0.03**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Dy1	0.26041(2)	0.60626(2)	0.30085(2)	0.0295(1)
Zn1	0.27041(4)	0.72571(3)	0.42955(2)	0.0325(1)
Cl1	0.18714(11)	0.86668(6)	0.40333(4)	0.0461(3)
O1	-0.0431(2)	0.58044(17)	0.30681(10)	0.0393(8)
O2	0.1396(2)	0.63259(15)	0.38736(10)	0.0336(7)
O3	0.4119(2)	0.68438(15)	0.36477(9)	0.0325(7)
O4	0.4848(3)	0.70890(17)	0.25830(10)	0.0434(8)
O5	0.0028(3)	0.6218(2)	0.12001(12)	0.0554(10)
O6	0.1867(3)	0.59717(17)	0.20937(10)	0.0408(8)
O7	0.4508(2)	0.51703(17)	0.25174(11)	0.0415(8)
O8	0.3689(3)	0.48324(18)	0.37120(12)	0.0495(9)
O9	0.1783(3)	0.44761(17)	0.31739(12)	0.0452(9)
O10	0.2610(3)	0.35112(19)	0.38087(13)	0.0605(11)
O11W	0.1687(3)	0.75462(17)	0.28402(12)	0.0499(9)
N1	0.1827(3)	0.6775(2)	0.50518(12)	0.0410(10)
N2	0.4621(3)	0.7356(2)	0.48044(13)	0.0472(10)
N3	0.2705(3)	0.4255(2)	0.35734(13)	0.0384(10)
C1	-0.1368(4)	0.5457(3)	0.26050(19)	0.0599(16)
C2	-0.1004(3)	0.5752(2)	0.36201(16)	0.0345(10)

C3	-0.2443(4)	0.5459(2)	0.37670(19)	0.0427(13)
C4	-0.2874(4)	0.5461(3)	0.4342(2)	0.0500(14)
C5	-0.1887(4)	0.5739(3)	0.47656(19)	0.0474(12)
C6	-0.0417(4)	0.6059(2)	0.46322(15)	0.0361(10)
C7	0.0034(3)	0.6065(2)	0.40483(15)	0.0309(10)
C8	0.0591(4)	0.6330(2)	0.51109(16)	0.0425(11)
C9	0.2791(6)	0.6986(4)	0.55545(18)	0.0745(18)
C10	0.4314(6)	0.7194(6)	0.5413(2)	0.114(3)
C11	0.5947(4)	0.7537(3)	0.46207(18)	0.0463(12)
C12	0.6336(4)	0.7636(2)	0.40175(17)	0.0379(11)
O12W	0.0475(4)	0.7951(2)	0.18151(16)	0.0779(12)
C13	0.7718(4)	0.8062(3)	0.3871(2)	0.0502(13)
C14	0.8115(4)	0.8205(3)	0.3313(2)	0.0549(16)
C15	0.7185(4)	0.7898(3)	0.28621(19)	0.0478(14)
C16	0.5853(4)	0.7453(2)	0.29902(16)	0.0365(11)
C17	0.5405(3)	0.7310(2)	0.35636(15)	0.0312(10)
C18	0.4871(6)	0.7472(4)	0.20187(19)	0.076(2)
C19	-0.1067(5)	0.6264(4)	0.0743(2)	0.0715(19)
C20	0.1389(4)	0.5785(2)	0.10945(16)	0.0394(11)
C21	0.1855(5)	0.5500(3)	0.05563(16)	0.0472(14)
C22	0.3272(5)	0.5093(3)	0.04888(17)	0.0539(16)
C23	0.4202(4)	0.4952(3)	0.09538(17)	0.0472(12)
C24	0.3739(4)	0.5225(2)	0.15181(15)	0.0361(11)
C25	0.2324(4)	0.5673(2)	0.15944(14)	0.0336(10)
C26	0.4706(4)	0.4999(2)	0.19980(17)	0.0408(11)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for: 1 R = 0.03

Atom	U(1,1)	or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Dy1	0.0286(1)	0.0368(1)	0.0230(1)	-0.0032(1)	-0.0027(1)	0.0012(1)	
Zn	0.0330(2)	0.0391(2)	0.0254(2)	-0.0022(2)	-0.0025(2)	-0.0006(1)	
Cl1	0.0521(5)	0.0384(5)	0.0473(5)	-0.0039(4)	-0.0126(4)	0.0033(1)	
O1	0.0259(12)	0.0540(15)	0.0379(14)	-0.0073(11)	-0.0037(10)	-0.0017(1)	
O2	0.0269(11)	0.0451(13)	0.0289(12)	-0.0070(10)	0.0023(9)	-0.0063(1)	
O3	0.0268(11)	0.0413(13)	0.0292(12)	-0.0031(10)	-0.0006(9)	-0.0063(1)	
O4	0.0474(14)	0.0508(15)	0.0322(13)	0.0021(11)	0.0044(11)	-0.0120(1)	
O5	0.0527(16)	0.075(2)	0.0378(15)	-0.0083(13)	-0.0172(13)	0.0141(1)	
O6	0.0362(12)	0.0583(16)	0.0278(13)	-0.0090(11)	-0.0052(10)	0.0114(1)	
O7	0.0373(13)	0.0512(15)	0.0358(14)	-0.0029(11)	-0.0015(11)	0.0089(1)	
O8	0.0470(15)	0.0527(16)	0.0482(16)	-0.0030(13)	-0.0105(12)	-0.0080(1)	
O9	0.0379(14)	0.0418(14)	0.0556(17)	-0.0042(12)	-0.0094(12)	-0.0014(1)	
O10	0.078(2)	0.0417(16)	0.0619(19)	0.0098(14)	0.0043(15)	0.0014(1)	
O11W	0.0602(16)	0.0514(16)	0.0377(15)	-0.0024(12)	-0.0079(13)	0.0179(1)	
N1	0.0590(19)	0.0375(16)	0.0265(15)	-0.0001(12)	-0.0007(14)	-0.0018(1)	
N2	0.0386(17)	0.071(2)	0.0315(17)	-0.0059(15)	-0.0113(14)	0.0104(1)	
N3	0.0369(16)	0.0415(17)	0.0371(17)	-0.0058(14)	0.0051(14)	0.0046(1)	
C1	0.041(2)	0.086(3)	0.052(3)	-0.016(2)	-0.0162(19)	-0.006(1)	
C2	0.0266(16)	0.0330(17)	0.044(2)	0.0014(15)	0.0008(15)	0.0045(1)	
C3	0.0277(17)	0.0364(19)	0.064(3)	0.0068(17)	-0.0022(17)	0.0019(1)	
C4	0.0307(19)	0.050(2)	0.070(3)	0.011(2)	0.0169(19)	-0.0002(1)	
C5	0.044(2)	0.046(2)	0.053(2)	0.0140(18)	0.0211(19)	0.0061(1)	
C6	0.0379(18)	0.0341(17)	0.0365(19)	0.0069(15)	0.0072(15)	0.0061(1)	
C7	0.0279(16)	0.0278(16)	0.0371(18)	0.0025(14)	0.0041(14)	0.0029(1)	
C8	0.060(2)	0.039(2)	0.0290(19)	0.0032(15)	0.0136(17)	0.0047(1)	
C9	0.119(4)	0.075(3)	0.029(2)	-0.002(2)	-0.010(2)	-0.041(
C10		0.049(3)	0.259(9)	0.034(3)	-0.002(4)	-0.017(2)	0.003(

C11	0.037(2)	0.053(2)	0.048(2)	-0.0126(18)	-0.0202(18)	0.0077(1)
C12	0.0279(17)	0.0334(18)	0.052(2)	-0.0041(16)	-0.0095(16)	0.0032(1)
O12W	0.087(2)	0.087(2)	0.059(2)	-0.003(2)	-0.0152(18)	0.038(
C13	0.0282(18)	0.043(2)	0.079(3)	-0.008(2)	-0.0103(19)	-0.0013(1)
C14	0.0258(19)	0.045(2)	0.094(4)	-0.001(2)	0.004(2)	-0.0082(1)
C15	0.039(2)	0.044(2)	0.061(3)	0.0071(19)	0.0134(18)	-0.0001(1)
C16	0.0317(17)	0.0329(18)	0.045(2)	0.0016(15)	0.0033(15)	-0.0001(1)
C17	0.0238(16)	0.0277(16)	0.042(2)	-0.0019(14)	-0.0013(14)	0.0010(1)
C18	0.098(4)	0.097(4)	0.034(2)	0.019(2)	-0.001(2)	-0.040(
C19	0.058(3)	0.089(4)	0.066(3)	-0.011(3)	-0.036(2)	0.014(
C20	0.045(2)	0.0404(19)	0.0326(19)	-0.0027(15)	-0.0067(16)	0.0002(1)
C21	0.064(3)	0.049(2)	0.0284(19)	-0.0009(16)	-0.0060(18)	-0.0047(1)
C22	0.075(3)	0.059(3)	0.028(2)	-0.0097(18)	0.0113(19)	-0.002(
C23	0.051(2)	0.046(2)	0.045(2)	-0.0064(18)	0.0138(18)	0.0037(1)
C24	0.0390(18)	0.0368(18)	0.0324(19)	-0.0040(15)	0.0021(15)	-0.0029(1)
C25	0.0397(18)	0.0322(17)	0.0289(18)	-0.0030(14)	-0.0022(15)	-0.0035(1)
C26	0.0327(18)	0.044(2)	0.046(2)	-0.0048(17)	0.0054(16)	0.0054(1)

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and
h(i) are the Reflection Indices.

- 9 -

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
[Zn(L)Cl Dy(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (1) R = 0.03

Dy1	-O1	2.693(2)	N1	-C9	1.455(5)
Dy1	-O2	2.310(2)	N2	-C10	1.455(6)
Dy1	-O3	2.272(2)	N2	-C11	1.273(5)
Dy1	-O4	2.675(3)	O11W	-H11A	0.8600
Dy1	-O6	2.200(2)	O11W	-H11B	0.8600
Dy1	-O7	2.417(2)	C2	-C7	1.406(4)
Dy1	-O8	2.589(3)	C2	-C3	1.380(4)
Dy1	-O9	2.457(3)	C3	-C4	1.387(6)
Dy1	-O11W	2.340(3)	C4	-C5	1.355(6)
Zn1	-C11	2.2621(13)	C5	-C6	1.410(5)
Zn1	-O2	2.017(2)	C6	-C8	1.456(5)
Zn1	-O3	2.052(2)	C6	-C7	1.412(5)
Zn1	-N1	2.046(3)	C9	-C10	1.413(8)
Zn1	-N2	2.036(3)	C11	-C12	1.447(6)
O1	-C1	1.428(5)	C12	-C17	1.399(5)
O1	-C2	1.381(4)	C12	-C13	1.409(5)
O2	-C7	1.323(3)	C13	-C14	1.357(6)
O3	-C17	1.334(3)	C14	-C15	1.384(6)
O4	-C16	1.382(4)	C15	-C16	1.373(5)
O4	-C18	1.418(5)	C16	-C17	1.403(5)
O5	-C19	1.414(5)	C20	-C25	1.411(5)
O5	-C20	1.376(4)	C20	-C21	1.379(5)
O6	-C25	1.303(4)	C21	-C22	1.388(6)
O7	-C26	1.240(5)	C22	-C23	1.351(6)
O8	-N3	1.243(4)	C23	-C24	1.428(5)
O9	-N3	1.256(4)	C24	-C26	1.420(5)
O10	-N3	1.218(4)	C24	-C25	1.416(5)
N1	-C8	1.273(4)	C1	-H1A	0.9600

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for
[Zn(L)Cl Dy(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (1)

O1	-Dy1	-O2	60.61(7)	O6	-Dy1	-O9	90.62(9)
O1	-Dy1	-O3	127.04(7)	O6	-Dy1	-O11W	78.64(10)
O1	-Dy1	-O4	146.24(8)	O7	-Dy1	-O8	70.84(9)
O1	-Dy1	-O6	76.63(9)	O7	-Dy1	-O9	76.81(8)
O1	-Dy1	-O7	129.82(8)	O7	-Dy1	-O11W	131.24(9)
O1	-Dy1	-O8	102.82(8)	O8	-Dy1	-O9	49.75(9)
O1	-Dy1	-O9	64.38(8)	O8	-Dy1	-O11W	150.08(9)
O1	-Dy1	-O11W	78.56(8)	O9	-Dy1	-O11W	142.89(9)
O2	-Dy1	-O3	68.12(7)	C11	-Zn1	-O2	107.87(7)
O2	-Dy1	-O4	125.23(7)	C11	-Zn1	-O3	105.61(7)
O2	-Dy1	-O6	135.11(8)	C11	-Zn1	-N1	114.62(9)
O2	-Dy1	-O7	145.83(8)	C11	-Zn1	-N2	110.37(9)
O2	-Dy1	-O8	75.07(8)	O2	-Zn1	-O3	78.22(8)
O2	-Dy1	-O9	83.22(9)	O2	-Zn1	-N1	87.74(10)
O2	-Dy1	-O11W	80.08(9)	O2	-Zn1	-N2	141.37(10)
O3	-Dy1	-O4	62.14(7)	O3	-Zn1	-N1	139.74(10)
O3	-Dy1	-O6	144.12(9)	O3	-Zn1	-N2	86.42(10)
O3	-Dy1	-O7	100.08(7)	N1	-Zn1	-N2	81.48(11)
O3	-Dy1	-O8	74.83(8)	Dy1	-O1	-C1	124.44(19)
O3	-Dy1	-O9	122.78(9)	Dy1	-O1	-C2	115.62(16)
O3	-Dy1	-O11W	80.65(9)	C1	-O1	-C2	117.2(2)
O4	-Dy1	-O6	83.43(9)	Dy1	-O2	-Zn1	105.28(8)
O4	-Dy1	-O7	67.07(8)	Dy1	-O2	-C7	130.3(2)
O4	-Dy1	-O8	110.81(8)	Zn1	-O2	-C7	123.7(2)
O4	-Dy1	-O9	143.59(8)	Dy1	-O3	-Zn1	105.48(8)
O4	-Dy1	-O11W	70.92(9)	Dy1	-O3	-C17	130.3(2)
O6	-Dy1	-O7	73.13(9)	Zn1	-O3	-C17	118.71(19)
O6	-Dy1	-O8	131.09(9)	Dy1	-O4	-C16	115.42(19)
Dy1	-O4	-C18	125.6(3)	O2	-C7	-C2	117.0(3)
C16	-O4	-C18	116.9(3)	C2	-C7	-C6	118.7(3)
C19	-O5	-C20	117.9(3)	O2	-C7	-C6	124.3(3)
Dy1	-O6	-C25	141.2(2)	N1	-C8	-C6	124.2(3)
Dy1	-O7	-C26	132.3(2)	N1	-C9	-C10	113.4(4)
Dy1	-O8	-N3	93.7(2)	N2	-C10	-C9	116.8(4)
Dy1	-O9	-N3	99.79(19)	N2	-C11	-C12	125.1(3)
Zn1	-N1	-C8	127.0(2)	C11	-C12	-C13	119.7(3)
Zn1	-N1	-C9	112.7(3)	C11	-C12	-C17	122.8(3)
C8	-N1	-C9	120.3(3)	C13	-C12	-C17	117.5(4)
Zn1	-N2	-C10	112.3(3)	C12	-C13	-C14	122.2(4)
Zn1	-N2	-C11	124.8(3)	C13	-C14	-C15	120.4(4)
C10	-N2	-C11	122.9(3)	C14	-C15	-C16	118.8(4)
O8	-N3	-O9	116.6(3)	O4	-C16	-C15	124.7(3)
O8	-N3	-O10	122.9(3)	O4	-C16	-C17	113.4(3)
O9	-N3	-O10	120.5(3)	C15	-C16	-C17	121.9(3)
Dy1	-O11W	-H11A	110.00	O3	-C17	-C12	123.1(3)
Dy1	-O11W	-H11B	110.00	C12	-C17	-C16	119.1(3)
H11A	-O11W	-H11B	104.00	O3	-C17	-C16	117.8(3)
O1	-C2	-C3	126.5(3)	C21	-C20	-C25	121.6(3)
O1	-C2	-C7	112.9(2)	O5	-C20	-C25	113.6(3)
C3	-C2	-C7	120.6(3)	O5	-C20	-C21	124.8(3)
C2	-C3	-C4	120.1(4)	C20	-C21	-C22	120.8(4)
C3	-C4	-C5	120.6(3)	C21	-C22	-C23	120.2(4)
C4	-C5	-C6	121.0(4)	C22	-C23	-C24	120.3(3)
C5	-C6	-C7	119.0(3)	C25	-C24	-C26	121.4(3)
C5	-C6	-C8	117.9(3)	C23	-C24	-C25	120.5(3)
C7	-C6	-C8	123.1(3)	C23	-C24	-C26	118.1(3)

Table S6 - Torsion Angles (Degrees) for:
[Zn(L)Cl Dy(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (1)

02	-Dy1	-O1	-C1	-176.1(3)
02	-Dy1	-O1	-C2	-15.48(19)
03	-Dy1	-O1	-C1	167.9(3)
03	-Dy1	-O1	-C2	-31.6(2)
04	-Dy1	-O1	-C1	73.5(3)
04	-Dy1	-O1	-C2	-125.9(2)
06	-Dy1	-O1	-C1	18.1(3)
06	-Dy1	-O1	-C2	178.7(2)
07	-Dy1	-O1	-C1	-36.0(3)
07	-Dy1	-O1	-C2	124.6(2)
08	-Dy1	-O1	-C1	-111.6(3)
08	-Dy1	-O1	-C2	49.0(2)
09	-Dy1	-O1	-C1	-79.2(3)
09	-Dy1	-O1	-C2	81.4(2)
011W	-Dy1	-O1	-C1	99.0(3)
011W	-Dy1	-O1	-C2	-100.5(2)
01	-Dy1	-O2	-Zn1	-153.45(12)
01	-Dy1	-O2	-C7	16.8(2)
03	-Dy1	-O2	-Zn1	12.76(8)
03	-Dy1	-O2	-C7	-177.0(3)
04	-Dy1	-O2	-Zn1	-13.06(13)
04	-Dy1	-O2	-C7	157.2(2)
06	-Dy1	-O2	-Zn1	-133.76(11)
06	-Dy1	-O2	-C7	36.5(3)
07	-Dy1	-O2	-Zn1	87.94(15)
07	-Dy1	-O2	-C7	-101.8(3)
08	-Dy1	-O2	-Zn1	92.12(10)
08	-Dy1	-O2	-C7	-97.7(2)
09	-Dy1	-O2	-Zn1	142.20(10)
09	-Dy1	-O2	-C7	-47.6(2)
011W	-Dy1	-O2	-Zn1	-71.07(10)
011W	-Dy1	-O2	-C7	99.2(2)
01	-Dy1	-O3	-Zn1	2.52(14)
01	-Dy1	-O3	-C17	-150.1(2)
02	-Dy1	-O3	-Zn1	-12.55(8)
02	-Dy1	-O3	-C17	-165.1(3)
04	-Dy1	-O3	-Zn1	143.71(12)
04	-Dy1	-O3	-C17	-8.9(2)
06	-Dy1	-O3	-Zn1	125.82(13)
06	-Dy1	-O3	-C17	-26.8(3)
07	-Dy1	-O3	-Zn1	-159.08(9)
07	-Dy1	-O3	-C17	48.4(2)
08	-Dy1	-O3	-Zn1	-92.26(10)
08	-Dy1	-O3	-C17	115.2(2)
09	-Dy1	-O3	-Zn1	-78.36(12)
09	-Dy1	-O3	-C17	129.1(2)
011W	-Dy1	-O3	-Zn1	70.44(10)
011W	-Dy1	-O3	-C17	-82.1(2)
01	-Dy1	-O4	-C16	123.8(2)
01	-Dy1	-O4	-C18	-39.3(4)
02	-Dy1	-O4	-C16	35.2(2)
02	-Dy1	-O4	-C18	-127.8(3)
03	-Dy1	-O4	-C16	8.03(19)
03	-Dy1	-O4	-C18	-155.0(3)
06	-Dy1	-O4	-C16	177.6(2)
06	-Dy1	-O4	-C18	14.5(3)
07	-Dy1	-O4	-C16	-108.0(2)

O7	-Dy1	-04	-C18	88.9(3)
O8	-Dy1	-04	-C16	-50.8(2)
O8	-Dy1	-04	-C18	146.1(3)
O9	-Dy1	-04	-C16	-100.3(2)
O9	-Dy1	-04	-C18	96.6(3)
O11W	-Dy1	-04	-C16	97.4(2)
O11W	-Dy1	-04	-C18	-65.7(3)
O1	-Dy1	-06	-C25	-145.1(3)
O2	-Dy1	-06	-C25	-162.7(3)
O3	-Dy1	-06	-C25	78.2(4)
O4	-Dy1	-06	-C25	62.3(3)
O7	-Dy1	-06	-C25	-5.7(3)
O8	-Dy1	-06	-C25	-49.7(4)
O9	-Dy1	-06	-C25	-81.7(3)
O11W	-Dy1	-06	-C25	134.1(3)
O1	-Dy1	-07	-C26	63.6(3)
O2	-Dy1	-07	-C26	158.8(2)
O3	-Dy1	-07	-C26	-135.6(3)
O4	-Dy1	-07	-C26	-81.8(3)
O6	-Dy1	-07	-C26	8.2(3)
O8	-Dy1	-07	-C26	154.5(3)
O9	-Dy1	-07	-C26	102.9(3)
O11W	-Dy1	-07	-C26	-49.2(3)
O1	-Dy1	-08	-N3	37.0(2)
O2	-Dy1	-08	-N3	91.45(19)
O3	-Dy1	-08	-N3	162.3(2)
O4	-Dy1	-08	-N3	-146.05(18)
O6	-Dy1	-08	-N3	-46.3(2)
O7	-Dy1	-08	-N3	-91.03(19)
O9	-Dy1	-08	-N3	-2.31(17)
O11W	-Dy1	-08	-N3	126.3(2)
O1	-Dy1	-09	-N3	-134.4(2)
O2	-Dy1	-09	-N3	-73.84(19)
O3	-Dy1	-09	-N3	-15.4(2)
O4	-Dy1	-09	-N3	71.0(2)
O6	-Dy1	-09	-N3	150.7(2)
O7	-Dy1	-09	-N3	78.2(2)
O8	-Dy1	-09	-N3	2.32(17)
O11W	-Dy1	-09	-N3	-137.4(2)
C11	-Zn1	-02	-Dy1	89.39(8)
C11	-Zn1	-02	-C7	-81.7(2)
O3	-Zn1	-02	-Dy1	-13.41(9)
O3	-Zn1	-02	-C7	175.6(2)
N1	-Zn1	-02	-Dy1	-155.44(11)
N1	-Zn1	-02	-C7	33.5(2)
N2	-Zn1	-02	-Dy1	-82.12(18)
N2	-Zn1	-02	-C7	106.8(2)
C11	-Zn1	-03	-Dy1	-91.84(8)
C11	-Zn1	-03	-C17	64.5(2)
O2	-Zn1	-03	-Dy1	13.65(9)
O2	-Zn1	-03	-C17	170.0(2)
N1	-Zn1	-03	-Dy1	85.68(16)
N1	-Zn1	-03	-C17	-118.0(2)
N2	-Zn1	-03	-Dy1	158.00(11)
N2	-Zn1	-03	-C17	-45.6(2)
C11	-Zn1	-N1	-C8	87.8(3)
C11	-Zn1	-N1	-C9	-92.7(3)
O2	-Zn1	-N1	-C8	-20.9(3)
O2	-Zn1	-N1	-C9	158.7(3)
O3	-Zn1	-N1	-C8	-89.6(3)

O3	-Zn1	-N1	-C9	89.9(3)
N2	-Zn1	-N1	-C8	-163.7(3)
N2	-Zn1	-N1	-C9	15.9(3)
C11	-Zn1	-N2	-C10	104.0(4)
C11	-Zn1	-N2	-C11	-76.1(3)
O2	-Zn1	-N2	-C10	-84.7(4)
O2	-Zn1	-N2	-C11	95.3(3)
O3	-Zn1	-N2	-C10	-150.7(4)
O3	-Zn1	-N2	-C11	29.2(3)
N1	-Zn1	-N2	-C10	-9.2(4)
N1	-Zn1	-N2	-C11	170.7(3)
Dy1	-O1	-C2	-C3	-167.2(2)
Dy1	-O1	-C2	-C7	14.7(3)
C1	-O1	-C2	-C3	-5.2(5)
C1	-O1	-C2	-C7	176.8(3)
Dy1	-O2	-C7	-C2	-15.7(4)
Dy1	-O2	-C7	-C6	162.5(2)
Zn1	-O2	-C7	-C2	152.9(2)
Zn1	-O2	-C7	-C6	-28.8(4)
Dy1	-O3	-C17	-C12	-169.7(2)
Dy1	-O3	-C17	-C16	8.5(4)
Zn1	-O3	-C17	-C12	40.7(4)
Zn1	-O3	-C17	-C16	-141.1(2)
Dy1	-O4	-C16	-C15	171.3(3)
Dy1	-O4	-C16	-C17	-7.4(3)
C18	-O4	-C16	-C15	-24.1(5)
C18	-O4	-C16	-C17	157.2(3)
C19	-O5	-C20	-C21	9.2(5)
C19	-O5	-C20	-C25	-172.5(3)
Dy1	-O6	-C25	-C20	-179.6(2)
Dy1	-O6	-C25	-C24	0.8(5)
Dy1	-O7	-C26	-C24	-6.4(5)
Dy1	-O8	-N3	-O9	3.9(3)
Dy1	-O8	-N3	-O10	-175.7(3)
Dy1	-O9	-N3	-O8	-4.1(3)
Dy1	-O9	-N3	-O10	175.4(3)
Zn1	-N1	-C8	-C6	1.8(5)
C9	-N1	-C8	-C6	-177.7(4)
Zn1	-N1	-C9	-C10	-19.8(6)
C8	-N1	-C9	-C10	159.8(5)
Zn1	-N2	-C10	-C9	0.9(8)
C11	-N2	-C10	-C9	-179.0(5)
Zn1	-N2	-C11	-C12	-4.8(6)
C10	-N2	-C11	-C12	175.1(5)
O1	-C2	-C3	-C4	-178.7(3)
C7	-C2	-C3	-C4	-0.7(5)
O1	-C2	-C7	-O2	-2.5(4)
O1	-C2	-C7	-C6	179.2(3)
C3	-C2	-C7	-O2	179.4(3)
C3	-C2	-C7	-C6	1.0(4)
C2	-C3	-C4	-C5	-0.8(6)
C3	-C4	-C5	-C6	2.0(6)
C4	-C5	-C6	-C7	-1.6(6)
C4	-C5	-C6	-C8	-178.9(4)
C5	-C6	-C7	-O2	-178.1(3)
C5	-C6	-C7	-C2	0.1(4)
C8	-C6	-C7	-O2	-1.0(5)
C8	-C6	-C7	-C2	177.2(3)
C5	-C6	-C8	-N1	-167.2(3)
C7	-C6	-C8	-N1	15.7(5)

N1	-C9	-C10	-N2	12.4(9)
N2	-C11	-C12	-C13	163.7(4)
N2	-C11	-C12	-C17	-17.5(6)
C11	-C12	-C13	-C14	-177.4(4)
C17	-C12	-C13	-C14	3.7(6)
C11	-C12	-C17	-O3	-3.2(5)
C11	-C12	-C17	-C16	178.6(3)
C13	-C12	-C17	-O3	175.6(3)
C13	-C12	-C17	-C16	-2.5(4)
C12	-C13	-C14	-C15	-2.6(6)
C13	-C14	-C15	-C16	0.4(6)
C14	-C15	-C16	-O4	-178.0(3)
C14	-C15	-C16	-C17	0.6(6)
O4	-C16	-C17	-O3	1.0(4)
O4	-C16	-C17	-C12	179.2(3)
C15	-C16	-C17	-O3	-177.8(3)
C15	-C16	-C17	-C12	0.5(5)
O5	-C20	-C21	-C22	178.0(4)
C25	-C20	-C21	-C22	-0.2(6)
O5	-C20	-C25	-O6	-0.2(4)
O5	-C20	-C25	-C24	179.5(3)
C21	-C20	-C25	-O6	178.2(3)
C21	-C20	-C25	-C24	-2.1(5)
C20	-C21	-C22	-C23	1.5(7)
C21	-C22	-C23	-C24	-0.4(6)
C22	-C23	-C24	-C25	-2.1(6)
C22	-C23	-C24	-C26	175.3(4)
C23	-C24	-C25	-O6	-177.1(3)
C23	-C24	-C25	-C20	3.2(5)
C26	-C24	-C25	-O6	5.6(5)
C26	-C24	-C25	-C20	-174.1(3)
C23	-C24	-C26	-O7	-179.8(3)
C25	-C24	-C26	-O7	-2.4(5)

**Table S7 - Contact Distances (Angstrom) for:
[Zn(L)Cl Dy(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (1)**

Dy1	.O10	4.157(3)	O1	.O11W	3.198(4)
Dy1	.C7	3.323(3)	O2	.N1	2.815(4)
Dy1	.C16	3.498(4)	O2	.C11	3.462(3)
Dy1	.C24	3.801(4)	O2	.O1	2.546(3)
Dy1	.H1A	3.5600	O2	.O3	2.567(3)
Dy1	.H18A	3.5300	O2	.O8	2.994(3)
Zn1	.O8	3.890(3)	O2	.O9	3.168(4)
Zn1	.O11W	3.484(3)	O2	.O11W	2.992(4)
Zn1	.C6	3.351(4)	O3	.O4	2.576(3)
Zn1	.C10	2.917(5)	O3	.C11	3.439(3)
Zn1	.C12	3.306(4)	O3	.O2	2.567(3)
Zn1	.C16	4.135(4)	O3	.N2	2.799(4)
Zn1	.H9A	3.4100	O3	.O8	2.965(4)
Zn1	.H10A	3.5600	O3	.O11W	2.985(3)
Zn1	.H10B	3.5500	O4	.O7	2.821(4)
Zn1	.H11A	3.0800	O4	.O3	2.576(3)
Cl1	.O2	3.462(3)	O4	.O11W	2.922(4)
Cl1	.O3	3.439(3)	O5	.O6	2.617(4)
Cl1	.O11W	3.204(3)	O5	.O12W	2.924(4)
Cl1	.H11A	2.5800	O6	.O5	2.617(4)
Cl1	.H13_a	3.1400	O6	.O12W	3.197(4)
Cl1	.H14_a	3.0900	O6	.O7	2.756(3)
Cl1	.H19C_b	3.0600	O6	.O1	3.058(3)

C11	.H23_c	3.0000	O6	.O11W	2.879(4)
C11	.H21_d	3.0500	O7	.O4	2.821(4)
O1	.O2	2.546(3)	O7	.O6	2.756(3)
O1	.O6	3.058(3)	O7	.O9	3.028(4)
O1	.O9	2.751(3)	O7	.O8	2.905(4)
O8	.O7	2.905(4)	N2	.O3	2.799(4)
O8	.O9	2.126(4)	N2	.N1	2.664(4)
O8	.O3	2.965(4)	N3	.O7	3.221(4)
O8	.O2	2.994(3)	O4	.H15	2.6500
O9	.O12W_f	2.979(4)	O5	.H21	2.6400
O9	.O7	3.028(4)	O5	.H12B	2.1400
O9	.O8	2.126(4)	O5	.H1A	2.7400
O9	.O2	3.168(4)	O6	.H18A	2.7500
O9	.O1	2.751(3)	O6	.H12B	2.6800
O10	.C10_h	3.371(6)	O6	.H1A	2.5000
O10	.C18_g	3.315(6)	O8	.H4_e	2.7800
O10	.O12W_f	3.146(5)	O9	.H15_g	2.7300
O10	.Dy1	4.157(3)	O9	.H12A_f	2.1600
O11W	.O12W	2.641(5)	O10	.H18B_g	2.7200
O11W	.O6	2.879(4)	O10	.H5_i	2.6900
O11W	.C11	3.204(3)	O10	.H10A_h	2.5900
O11W	.O4	2.922(4)	O10	.H12A_f	2.4400
O11W	.O3	2.985(3)	O11W	.H14_a	2.8900
O11W	.O1	3.198(4)	O11W	.H12B	2.8400
O11W	.O2	2.992(4)	O12W	.H11B	1.8500
O12W	.O6	3.197(4)	C1	.O9	3.355(5)
O12W	.O9_b	2.979(4)	C1	.O6	3.182(5)
O12W	.O11W	2.641(5)	C1	.C3	2.860(6)
O12W	.O10_b	3.146(5)	C2	.O9	3.255(4)
O12W	.O5	2.924(4)	C2	.C5	2.769(6)
O1	.H3	2.6800	C2	.O2	2.328(3)
N1	.N2	2.664(4)	C3	.C12_a	3.407(4)
N1	.O2	2.815(4)	C3	.C1	2.860(6)
N3	.H12A_f	2.6400	C9	.N2	2.443(6)
C3	.C6	2.787(5)	C10	.O10_h	3.371(6)
C3	.C17_a	3.323(4)	C10	.N1	2.398(6)
C4	.C8_i	3.512(5)	C10	.C8	3.554(7)
C4	.C9_i	3.581(7)	C11	.O3	2.914(5)
C4	.C11_a	3.270(6)	C11	.C5_e	3.253(6)
C4	.C7	2.793(5)	C11	.C4_e	3.270(6)
C4	.C12_a	3.332(5)	C12	.C23_c	3.415(5)
C4	.C17_a	3.561(5)	C12	.C15	2.809(6)
C5	.C2	2.769(6)	C12	.C4_e	3.332(5)
C5	.C11_a	3.253(6)	C12	.Zn1	3.306(4)
C5	.C6_i	3.576(5)	C12	.C3_e	3.407(4)
C5	.C8_i	3.238(5)	C13	.C22_c	3.432(6)
C6	.C8_i	3.542(4)	C13	.C7_e	3.571(5)
C6	.C3	2.787(5)	C13	.C16	2.732(6)
C6	.C6_i	3.596(5)	C13	.C23_c	3.261(6)
C6	.Zn1	3.351(4)	C13	.C24_c	3.516(5)
C6	.C5_i	3.576(5)	C14	.C24_c	3.393(5)
C7	.C13_a	3.571(5)	C14	.C17	2.781(5)
C7	.C4	2.793(5)	C15	.C18	2.852(6)
C7	.O1	2.322(4)	C15	.C26_c	3.504(5)
C7	.N1	2.961(4)	C15	.C12_c	2.809(6)
C8	.C5_i	3.238(5)	C16	.Zn1	4.135(4)
C8	.C10	3.554(7)	C16	.O3	2.344(4)
C8	.O2	2.955(4)	C16	.C13	2.732(6)
C8	.C6_i	3.542(4)	C17	.C14	2.781(5)
C8	.C4_i	3.512(5)	C17	.C18	3.595(6)

C9	.C4_i	3.581(7)	C17	.C3_e	3.323(4)
C17	.C4_e	3.561(5)	C2	.H1B	2.6300
C17	.O4	2.328(4)	C2	.H1C	2.6200
C17	.N2	2.959(5)	C3	.H1C	2.8100
C18	.C17	3.595(6)	C3	.H9B_i	2.9900
C18	.O10_c	3.315(6)	C3	.H1B	2.7800
C18	.C25	3.571(6)	C4	.H9B_i	2.8400
C18	.C15	2.852(6)	C5	.H11_a	3.0100
C18	.O11W	3.406(6)	C5	.H8	2.6000
C19	.C21	2.834(6)	C8	.H9B	2.5100
C20	.C23	2.774(5)	C8	.H5	2.5900
C21	.C24	2.770(5)	C8	.H9A	2.7300
C21	.C19	2.834(6)	C9	.H8	2.4800
C22	.C25	2.829(5)	C10	.H11	2.5200
C22	.C13_g	3.432(6)	C11	.H13	2.6100
C23	.C12_g	3.415(5)	C11	.H10B	2.6400
C23	.C13_g	3.261(6)	C11	.H10A	2.6300
C23	.C20	2.774(5)	C13	.H11	2.6200
C24	.C13_g	3.516(5)	C14	.H11A_e	2.7800
C24	.C21	2.770(5)	C15	.H18B	2.8000
C24	.Dy1	3.801(4)	C15	.H18C	2.7800
C24	.C14_g	3.393(5)	C16	.H18B	2.6900
C25	.C18	3.571(6)	C16	.H18C	2.5400
C25	.C22	2.829(5)	C16	.H1B_e	3.0700
C25	.O7	2.929(4)	C18	.H15	2.6000
C26	.C15_g	3.504(5)	C19	.H21	2.5400
C26	.O6	2.877(4)	C19	.H12B	3.0300
C26	.O4	3.338(4)	C20	.H9A_j	2.7600
C1	.H3	2.5800	C20	.H12B	3.0100

Table S8 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: 1 R = 0.03

O11W	--	H11A	..	C11		0.8600	2.5800	3.204(3)	130.00(
O11W	--	H11B	..	O12W		0.8600	1.8500	2.641(5)	151.00(
O12W	--	H12A	..	O9		0.8500	2.1600	2.979(4)	163.00(
O12W	--	H12A	..	O10		0.8500	2.4400	3.146(5)	141.00(
O12W	--	H12B	..	O5		0.8500	2.1400	2.924(4)	152.00(
C1	--	H1A	..	O6		0.9600	2.5000	3.182(5)	128.00(
C10	--	H10A	..	O10		0.9700	2.5900	3.371(6)	137.00(

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x,y,z
b	=	[2555.00]	=	[2_555]	=	-x,1/2+y,1/2-z
c	=	[2655.00]	=	[2_655]	=	1-x,1/2+y,1/2-z
d	=	[4565.00]	=	[4_576]	=	x,3/2-y,1/2+z
e	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x,y,z
f	=	[2545.00]	=	[2_545]	=	-x,-1/2+y,1/2-z
g	=	[2645.00]	=	[2_645]	=	1-x,-1/2+y,1/2-z
h	=	[3666.00]	=	[3_666]	=	1-x,1-y,1-z
i	=	[3566.00]	=	[3_566]	=	-x,1-y,1-z
j	=	[4564.00]	=	[4_575]	=	x,3/2-y,-1/2+z
k	=	[2545.00]	=	[2_545]	=	-x,-1/2+y,1/2-z
l	=	[3665.00]	=	[3_665]	=	1-x,1-y,-z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: [Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)**Crystal Data**

Formula	C26 H27 Cl Er N3 O11 Zn, H2 O		
Formula Weight	843.60		
Crystal System	monoclinic		
Space group	P21/c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	8.7916(5)	14.7051(7)	22.9881(13)
alpha, beta, gamma [deg]	90	90.723(2)	90
V [Ang**3]	2971.7(3)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.886		
Mu(MoKa) [/mm]	3.769		
F(000)	1668		

Data Collection

Temperature (K)	273		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 26.4		
Dataset	-10: 10 ; -18: 18 ; -28: 28		
Tot., Uniq. Data, R(int)	26115,	6028,	0.092
Observed Data [I > 0.0 sigma(I)]	5160		

Refinement

Nref, Npar	6028, 401		
R, wR2, S	0.0538, 0.1514, 1.07		
w = $\frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0698P)^2 + 3.2139P}$ WHERE $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.33, 1.50		
- 3 -			

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: 2 R = 0.05

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Er1	0.25838(3)	0.10677(2)	0.30105(2)	0.0316(1)
Zn1	0.27000(8)	0.22580(5)	0.42888(3)	0.0381(2)
Cl1	0.1859(2)	0.36685(12)	0.40287(9)	0.0524(6)
O1	-0.0431(5)	0.0803(3)	0.3057(2)	0.0414(14)
O2	0.1392(5)	0.1318(3)	0.38657(19)	0.0373(12)
O3	0.4110(5)	0.1838(3)	0.36404(18)	0.0354(12)
O4	0.4809(5)	0.2103(3)	0.2562(2)	0.0453(17)
O5	0.0027(6)	0.1222(4)	0.1199(2)	0.0601(19)
O6	0.1860(6)	0.0981(3)	0.2096(2)	0.0451(17)
O7	0.4490(5)	0.0198(3)	0.2536(2)	0.0424(16)
O8	0.3651(6)	-0.0145(3)	0.3721(2)	0.0514(17)
O9	0.1774(5)	-0.0494(3)	0.3175(2)	0.0454(16)
O10	0.2594(7)	-0.1469(4)	0.3806(3)	0.062(2)
O11W	0.1645(6)	0.2527(3)	0.2840(2)	0.0511(17)
N1	0.1810(7)	0.1773(4)	0.5038(2)	0.0443(19)
N2	0.4630(7)	0.2335(5)	0.4799(3)	0.0528(19)
N3	0.2690(6)	-0.0727(4)	0.3574(2)	0.0390(17)
C1	-0.1357(8)	0.0455(6)	0.2592(4)	0.060(3)
C2	-0.1003(7)	0.0753(4)	0.3614(3)	0.0350(19)
C3	-0.2436(8)	0.0454(4)	0.3756(4)	0.049(2)

C4	-0.2865(8)	0.0466(5)	0.4344(4)	0.052(2)
C5	-0.1909(9)	0.0732(5)	0.4763(4)	0.053(3)
C6	-0.0421(8)	0.1055(4)	0.4626(3)	0.0389(19)
C7	0.0032(7)	0.1053(4)	0.4047(3)	0.0340(19)
C8	0.0581(9)	0.1331(4)	0.5104(3)	0.046(2)
C9	0.2768(12)	0.2001(7)	0.5538(4)	0.074(3)
C10	0.4329(12)	0.2150(12)	0.5410(4)	0.122(7)
C11	0.5953(8)	0.2539(5)	0.4605(3)	0.048(3)
C12	0.6342(7)	0.2628(4)	0.4004(3)	0.0414(19)
O12W	0.0488(8)	0.2953(4)	0.1811(3)	0.081(3)
C13	0.7709(7)	0.3062(4)	0.3849(4)	0.047(2)
C14	0.8091(8)	0.3198(5)	0.3299(5)	0.062(3)
C15	0.7152(8)	0.2906(5)	0.2838(4)	0.050(3)
C16	0.5824(7)	0.2449(4)	0.2968(3)	0.0387(19)
C17	0.5394(7)	0.2306(4)	0.3544(3)	0.0337(17)
C18	0.4847(13)	0.2494(8)	0.2003(4)	0.085(4)
C19	0.4691(7)	0.0014(4)	0.2018(3)	0.0417(19)
C20	0.3739(7)	0.0239(4)	0.1534(3)	0.0370(17)
C21	0.4212(9)	-0.0051(5)	0.0969(3)	0.052(2)
C22	0.3258(11)	0.0089(5)	0.0497(3)	0.060(3)
C23	0.1857(10)	0.0510(5)	0.0559(3)	0.052(3)
C24	0.1387(8)	0.0776(5)	0.1093(3)	0.042(2)
C25	0.2312(7)	0.0684(4)	0.1608(3)	0.0364(17)
C26	-0.1007(11)	0.1268(7)	0.0730(4)	0.074(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Er1	0.0315(2)	0.0402(2)	0.0230(2)	-0.0040(1)	-0.0043(1)	0.0017(
Zn1	0.0394(4)	0.0460(4)	0.0287(4)	-0.0024(3)	-0.0033(3)	-0.0012(
Cl1	0.0594(11)	0.0444(8)	0.0531(11)	-0.0043(8)	-0.0123(9)	0.0046(
O1	0.033(2)	0.054(2)	0.037(3)	-0.008(2)	-0.001(2)	0.0002(1
O2	0.031(2)	0.050(2)	0.031(2)	-0.0079(19)	0.0014(18)	-0.0066(1
O3	0.032(2)	0.048(2)	0.026(2)	-0.0047(18)	-0.0027(17)	-0.0098(1
O4	0.051(3)	0.052(3)	0.033(3)	0.006(2)	0.009(2)	-0.011(
O5	0.055(3)	0.086(4)	0.039(3)	-0.011(3)	-0.014(3)	0.017(
O6	0.045(3)	0.062(3)	0.028(3)	-0.014(2)	-0.011(2)	0.012(
O7	0.038(2)	0.055(3)	0.034(3)	-0.002(2)	-0.002(2)	0.006(
O8	0.051(3)	0.061(3)	0.042(3)	-0.006(2)	-0.010(2)	-0.004(
O9	0.042(3)	0.043(2)	0.051(3)	-0.005(2)	-0.009(2)	-0.0008(1
O10	0.080(4)	0.046(3)	0.060(4)	0.005(3)	-0.002(3)	0.002(
O11W	0.067(3)	0.049(3)	0.037(3)	-0.002(2)	-0.007(2)	0.019(
N1	0.059(4)	0.044(3)	0.030(3)	0.002(2)	0.004(3)	0.005(
N2	0.041(3)	0.083(4)	0.034(3)	-0.002(3)	-0.013(3)	0.009(
N3	0.041(3)	0.041(3)	0.035(3)	-0.007(2)	0.001(2)	0.002(
C1	0.039(4)	0.090(6)	0.051(5)	-0.008(4)	-0.022(3)	-0.005(
C2	0.033(3)	0.034(3)	0.038(4)	0.002(3)	0.003(3)	0.002(
C3	0.036(3)	0.041(3)	0.071(5)	0.005(3)	0.001(3)	0.002(
C4	0.036(3)	0.056(4)	0.063(5)	0.016(4)	0.012(4)	0.000(
C5	0.055(4)	0.045(4)	0.058(5)	0.016(3)	0.015(4)	0.008(
C6	0.041(3)	0.038(3)	0.038(4)	0.007(3)	0.010(3)	0.006(
C7	0.031(3)	0.032(3)	0.039(4)	-0.002(2)	0.002(3)	0.005(
C8	0.071(5)	0.038(3)	0.028(3)	0.002(3)	0.007(3)	0.007(
C9	0.106(7)	0.086(6)	0.029(4)	-0.013(4)	-0.008(4)	-0.035(
C10	0.064(6)	0.263(18)	0.039(5)	-0.001(8)	-0.024(5)	0.003(
C11	0.042(4)	0.050(4)	0.052(5)	-0.009(3)	-0.021(3)	0.006(

C12	0.034(3)	0.038(3)	0.052(4)	-0.008(3)	-0.011(3)	0.003(
O12W	0.096(5)	0.087(4)	0.058(4)	0.004(3)	-0.021(4)	0.032(
C13	0.029(3)	0.047(4)	0.064(5)	-0.011(3)	-0.008(3)	-0.004(
C14	0.029(3)	0.053(4)	0.104(8)	-0.006(4)	0.004(4)	-0.010(
C15	0.040(4)	0.051(4)	0.060(5)	0.006(4)	0.014(3)	-0.004(
C16	0.033(3)	0.034(3)	0.049(4)	0.002(3)	0.001(3)	-0.001(
C17	0.030(3)	0.035(3)	0.036(3)	0.001(2)	0.002(3)	0.000(
C18	0.105(8)	0.115(8)	0.034(5)	0.022(5)	-0.002(5)	-0.045(
C19	0.039(3)	0.043(3)	0.043(4)	-0.001(3)	0.002(3)	0.010(
C20	0.043(3)	0.042(3)	0.026(3)	-0.004(2)	0.002(3)	-0.005(
C21	0.056(4)	0.055(4)	0.044(4)	-0.005(3)	0.010(3)	0.002(
C22	0.090(6)	0.064(5)	0.026(4)	-0.009(3)	0.013(4)	-0.004(
C23	0.074(5)	0.052(4)	0.030(4)	-0.002(3)	-0.008(3)	-0.001(
C24	0.052(4)	0.043(3)	0.031(4)	-0.001(3)	-0.008(3)	-0.005(
C25	0.045(3)	0.039(3)	0.025(3)	-0.004(2)	-0.001(3)	-0.005(
C26	0.062(5)	0.102(7)	0.057(6)	-0.009(5)	-0.028(5)	0.011(

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8*(\text{Pi}^{**2})*U*(\text{Sin}(\text{Theta})/\text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2*(\text{Pi}^{**2})*\text{Sum}ij(h(i)*h(j)*U(i,j)*\text{Astar}(i)*\text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and
h(i) are the Reflection Indices.

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
[Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)

Er1	-O1	2.682(4)	N1	-C9	1.456(11)
Er1	-O2	2.269(4)	N2	-C10	1.458(12)
Er1	-O3	2.265(4)	N2	-C11	1.286(9)
Er1	-O4	2.694(4)	O11W	-H11A	0.8900
Er1	-O6	2.193(5)	O11W	-H11B	0.8900
Er1	-O7	2.383(4)	C2	-C7	1.411(9)
Er1	-O8	2.586(5)	C2	-C3	1.378(9)
Er1	-O9	2.435(4)	C3	-C4	1.408(13)
Er1	-O11W	2.331(5)	C4	-C5	1.329(12)
Zn1	-C11	2.2793(19)	C5	-C6	1.431(11)
Zn1	-O2	2.037(4)	C6	-C8	1.457(10)
Zn1	-O3	2.046(4)	C6	-C7	1.394(10)
Zn1	-N1	2.030(5)	C9	-C10	1.424(15)
Zn1	-N2	2.054(6)	C11	-C12	1.434(10)
O1	-C1	1.430(10)	C12	-C17	1.419(9)
O1	-C2	1.384(8)	C12	-C13	1.411(9)
O2	-C7	1.330(8)	C13	-C14	1.327(14)
O3	-C17	1.343(8)	C14	-C15	1.403(13)
O4	-C16	1.380(8)	C15	-C16	1.383(9)
O4	-C18	1.409(11)	C16	-C17	1.398(10)
O5	-C24	1.388(9)	C19	-C20	1.423(9)
O5	-C26	1.403(11)	C20	-C25	1.427(9)
O6	-C25	1.272(8)	C20	-C21	1.434(10)
O7	-C19	1.236(8)	C21	-C22	1.379(11)
O8	-N3	1.246(7)	C22	-C23	1.388(13)
O9	-N3	1.260(7)	C23	-C24	1.358(10)
O10	-N3	1.218(8)	C24	-C25	1.434(10)
N1	-C8	1.272(10)	C1	-H1A	0.9600

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
[Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)

O1	-Er1	-O2	61.43(15)	O6	-Er1	-O9	90.70(16)
O1	-Er1	-O3	128.66(15)	O6	-Er1	-O11W	78.14(16)
O1	-Er1	-O4	145.07(14)	O7	-Er1	-O8	70.58(15)
O1	-Er1	-O6	75.81(17)	O7	-Er1	-O9	76.92(15)
O1	-Er1	-O7	129.88(14)	O7	-Er1	-O11W	131.81(16)
O1	-Er1	-O8	103.03(15)	O8	-Er1	-O9	49.92(15)
O1	-Er1	-O9	64.28(14)	O8	-Er1	-O11W	149.99(15)
O1	-Er1	-O11W	78.01(16)	O9	-Er1	-O11W	142.26(16)
O2	-Er1	-O3	68.98(16)	Cl1	-Zn1	-O2	108.23(14)
O2	-Er1	-O4	125.82(15)	Cl1	-Zn1	-O3	106.33(13)
O2	-Er1	-O6	135.11(18)	Cl1	-Zn1	-N1	114.52(18)
O2	-Er1	-O7	144.94(16)	Cl1	-Zn1	-N2	111.3(2)
O2	-Er1	-O8	74.49(15)	O2	-Zn1	-O3	77.93(18)
O2	-Er1	-O9	83.07(15)	O2	-Zn1	-N1	86.9(2)
O2	-Er1	-O11W	80.21(16)	O2	-Zn1	-N2	140.1(2)
O3	-Er1	-O4	62.29(14)	O3	-Zn1	-N1	139.1(2)
O3	-Er1	-O6	143.56(17)	O3	-Zn1	-N2	85.9(2)
O3	-Er1	-O7	98.43(15)	N1	-Zn1	-N2	81.9(3)
O3	-Er1	-O8	74.57(15)	Er1	-O1	-C1	125.1(4)
O3	-Er1	-O9	122.98(15)	Er1	-O1	-C2	114.6(4)
O3	-Er1	-O11W	81.53(16)	C1	-O1	-C2	117.6(5)
O4	-Er1	-O6	82.49(16)	Er1	-O2	-Zn1	105.05(19)
O4	-Er1	-O7	67.04(14)	Er1	-O2	-C7	130.6(4)
O4	-Er1	-O8	111.83(15)	Zn1	-O2	-C7	123.6(4)
O4	-Er1	-O9	143.84(14)	Er1	-O3	-Zn1	104.90(19)
O4	-Er1	-O11W	70.89(16)	Er1	-O3	-C17	130.0(4)
O6	-Er1	-O7	74.17(17)	Zn1	-O3	-C17	118.9(4)
O6	-Er1	-O8	131.61(15)	Er1	-O4	-C16	114.6(4)
Er1	-O4	-C18	127.3(5)	O2	-C7	-C2	116.4(6)
C16	-O4	-C18	116.4(6)	C2	-C7	-C6	119.0(6)
C24	-O5	-C26	116.1(6)	O2	-C7	-C6	124.6(6)
Er1	-O6	-C25	140.8(4)	N1	-C8	-C6	124.0(6)
Er1	-O7	-C19	131.9(4)	N1	-C9	-C10	115.0(8)
Er1	-O8	-N3	93.6(4)	N2	-C10	-C9	114.5(8)
Er1	-O9	-N3	100.6(4)	N2	-C11	-C12	125.7(7)
Zn1	-N1	-C8	128.2(5)	C11	-C12	-C13	120.0(6)
Zn1	-N1	-C9	111.3(5)	C11	-C12	-C17	122.9(6)
C8	-N1	-C9	120.5(6)	C13	-C12	-C17	117.2(7)
Zn1	-N2	-C10	112.4(5)	C12	-C13	-C14	122.4(7)
Zn1	-N2	-C11	124.0(5)	C13	-C14	-C15	121.3(7)
C10	-N2	-C11	123.6(7)	C14	-C15	-C16	118.4(8)
O8	-N3	-O9	115.8(5)	O4	-C16	-C15	125.0(7)
O8	-N3	-O10	123.2(5)	O4	-C16	-C17	113.9(5)
O9	-N3	-O10	121.0(6)	C15	-C16	-C17	121.1(7)
Er1	-O11W	-H11A	125.00	O3	-C17	-C12	122.3(6)
Er1	-O11W	-H11B	131.00	C12	-C17	-C16	119.5(6)
H11A	-O11W	-H11B	103.00	O3	-C17	-C16	118.1(6)
O1	-C2	-C3	125.5(6)	O7	-C19	-C20	127.8(6)
O1	-C2	-C7	113.4(5)	C19	-C20	-C25	121.5(6)
C3	-C2	-C7	121.1(7)	C19	-C20	-C21	117.7(6)
C2	-C3	-C4	118.7(7)	C21	-C20	-C25	120.7(6)
C3	-C4	-C5	121.7(7)	C20	-C21	-C22	119.2(7)
C4	-C5	-C6	120.7(8)	C21	-C22	-C23	121.2(7)
C5	-C6	-C7	118.9(7)	C22	-C23	-C24	120.1(7)
C5	-C6	-C8	118.2(7)	C23	-C24	-C25	122.9(7)
C7	-C6	-C8	122.9(6)	O5	-C24	-C23	124.6(7)
O5	-C24	-C25	112.4(6)	N2	-C11	-H11	117.00

O6	-C25	-C20	123.2(6)	C12	-C11	-H11	117.00
O6	-C25	-C24	121.0(6)	H12A	-O12W	-H12B	81.00
C20	-C25	-C24	115.8(6)	C12	-C13	-H13	119.00

**Table S6 - Torsion Angles (Degrees) for:
[Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)**

O2	-Er1	-O1	-C1	-175.6(6)
O2	-Er1	-O1	-C2	-15.0(4)
O3	-Er1	-O1	-C1	167.8(5)
O3	-Er1	-O1	-C2	-31.5(4)
O4	-Er1	-O1	-C1	71.8(6)
O4	-Er1	-O1	-C2	-127.6(4)
O6	-Er1	-O1	-C1	18.5(5)
O6	-Er1	-O1	-C2	179.1(4)
O7	-Er1	-O1	-C1	-36.2(6)
O7	-Er1	-O1	-C2	124.4(4)
O8	-Er1	-O1	-C1	-111.7(5)
O8	-Er1	-O1	-C2	49.0(4)
O9	-Er1	-O1	-C1	-79.3(5)
O9	-Er1	-O1	-C2	81.3(4)
O11W	-Er1	-O1	-C1	99.1(5)
O11W	-Er1	-O1	-C2	-100.3(4)
O1	-Er1	-O2	-Zn1	-153.0(2)
O1	-Er1	-O2	-C7	17.3(5)
O3	-Er1	-O2	-Zn1	13.23(17)
O3	-Er1	-O2	-C7	-176.5(5)
O4	-Er1	-O2	-Zn1	-13.7(3)
O4	-Er1	-O2	-C7	156.6(5)
O6	-Er1	-O2	-Zn1	-133.4(2)
O6	-Er1	-O2	-C7	36.8(6)
O7	-Er1	-O2	-Zn1	87.3(3)
O7	-Er1	-O2	-C7	-102.4(5)
O8	-Er1	-O2	-Zn1	92.3(2)
O8	-Er1	-O2	-C7	-97.4(5)
O9	-Er1	-O2	-Zn1	142.6(2)
O9	-Er1	-O2	-C7	-47.2(5)
O11W	-Er1	-O2	-Zn1	-71.4(2)
O11W	-Er1	-O2	-C7	98.9(5)
O1	-Er1	-O3	-Zn1	2.4(3)
O1	-Er1	-O3	-C17	-149.0(4)
O2	-Er1	-O3	-Zn1	-13.16(17)
O2	-Er1	-O3	-C17	-164.5(5)
O4	-Er1	-O3	-Zn1	142.4(2)
O4	-Er1	-O3	-C17	-9.0(4)
O6	-Er1	-O3	-Zn1	126.1(3)
O6	-Er1	-O3	-C17	-25.3(6)
O7	-Er1	-O3	-Zn1	-159.21(18)
O7	-Er1	-O3	-C17	49.5(5)
O8	-Er1	-O3	-Zn1	-92.1(2)
O8	-Er1	-O3	-C17	116.5(5)
O9	-Er1	-O3	-Zn1	-79.4(2)
O9	-Er1	-O3	-C17	129.3(5)
O11W	-Er1	-O3	-Zn1	69.5(2)
O11W	-Er1	-O3	-C17	-81.8(5)
O1	-Er1	-O4	-C16	127.4(4)
O1	-Er1	-O4	-C18	-36.6(7)
O2	-Er1	-O4	-C16	37.2(4)
O2	-Er1	-O4	-C18	-126.8(7)
O3	-Er1	-O4	-C16	8.7(4)

O3	-Er1	-04	-C18	-155.3(7)
O6	-Er1	-04	-C16	179.0(4)
O6	-Er1	-04	-C18	15.1(7)
O7	-Er1	-04	-C16	-105.0(4)
O7	-Er1	-04	-C18	91.0(7)
O8	-Er1	-04	-C16	-49.0(4)
O8	-Er1	-04	-C18	147.0(7)
O9	-Er1	-04	-C16	-100.2(4)
O9	-Er1	-04	-C18	95.9(7)
O11W	-Er1	-04	-C16	99.0(4)
O11W	-Er1	-04	-C18	-64.9(7)
O1	-Er1	-06	-C25	-144.0(7)
O2	-Er1	-06	-C25	-161.7(6)
O3	-Er1	-06	-C25	78.1(7)
O4	-Er1	-06	-C25	63.6(6)
O7	-Er1	-06	-C25	-4.6(6)
O8	-Er1	-06	-C25	-49.0(7)
O9	-Er1	-06	-C25	-80.8(6)
O11W	-Er1	-06	-C25	135.6(7)
O1	-Er1	-07	-C19	61.9(6)
O2	-Er1	-07	-C19	158.0(5)
O3	-Er1	-07	-C19	-136.8(5)
O4	-Er1	-07	-C19	-81.8(5)
O6	-Er1	-07	-C19	6.6(5)
O8	-Er1	-07	-C19	152.9(6)
O9	-Er1	-07	-C19	101.2(5)
O11W	-Er1	-07	-C19	-50.7(6)
O1	-Er1	-08	-N3	37.7(4)
O2	-Er1	-08	-N3	92.6(4)
O3	-Er1	-08	-N3	164.6(4)
O4	-Er1	-08	-N3	-144.5(3)
O6	-Er1	-08	-N3	-44.8(4)
O7	-Er1	-08	-N3	-90.4(3)
O9	-Er1	-08	-N3	-1.4(3)
O11W	-Er1	-08	-N3	126.2(4)
O1	-Er1	-09	-N3	-135.7(4)
O2	-Er1	-09	-N3	-74.2(3)
O3	-Er1	-09	-N3	-14.8(4)
O4	-Er1	-09	-N3	72.3(4)
O6	-Er1	-09	-N3	150.4(4)
O7	-Er1	-09	-N3	76.9(3)
O8	-Er1	-09	-N3	1.4(3)
O11W	-Er1	-09	-N3	-138.3(3)
Cl1	-Zn1	-02	-Er1	89.43(17)
Cl1	-Zn1	-02	-C7	-81.7(5)
O3	-Zn1	-02	-Er1	-14.00(18)
O3	-Zn1	-02	-C7	174.9(5)
N1	-Zn1	-02	-Er1	-155.8(2)
N1	-Zn1	-02	-C7	33.1(5)
N2	-Zn1	-02	-Er1	-82.3(4)
N2	-Zn1	-02	-C7	106.6(5)
Cl1	-Zn1	-03	-Er1	-91.70(16)
Cl1	-Zn1	-03	-C17	63.5(4)
O2	-Zn1	-03	-Er1	14.01(18)
O2	-Zn1	-03	-C17	169.2(5)
N1	-Zn1	-03	-Er1	84.6(3)
N1	-Zn1	-03	-C17	-120.2(5)
N2	-Zn1	-03	-Er1	157.3(3)
N2	-Zn1	-03	-C17	-47.5(5)
Cl1	-Zn1	-N1	-C8	87.3(6)

C11	-Zn1	-N1	-C9	-92.0(5)
O2	-Zn1	-N1	-C8	-21.3(6)
O2	-Zn1	-N1	-C9	159.4(6)
O3	-Zn1	-N1	-C8	-88.8(7)
O3	-Zn1	-N1	-C9	91.9(6)
N2	-Zn1	-N1	-C8	-162.9(7)
N2	-Zn1	-N1	-C9	17.8(6)
C11	-Zn1	-N2	-C10	104.9(8)
C11	-Zn1	-N2	-C11	-73.9(7)
O2	-Zn1	-N2	-C10	-83.5(9)
O2	-Zn1	-N2	-C11	97.7(7)
O3	-Zn1	-N2	-C10	-149.1(9)
O3	-Zn1	-N2	-C11	32.0(7)
N1	-Zn1	-N2	-C10	-8.3(8)
N1	-Zn1	-N2	-C11	172.9(7)
Er1	-O1	-C2	-C3	-167.0(5)
Er1	-O1	-C2	-C7	13.6(6)
C1	-O1	-C2	-C3	-4.8(9)
C1	-O1	-C2	-C7	175.8(6)
Er1	-O2	-C7	-C2	-16.8(8)
Er1	-O2	-C7	-C6	163.3(4)
Zn1	-O2	-C7	-C2	151.9(4)
Zn1	-O2	-C7	-C6	-28.1(8)
Er1	-O3	-C17	-C12	-169.7(4)
Er1	-O3	-C17	-C16	8.1(8)
Zn1	-O3	-C17	-C12	42.3(7)
Zn1	-O3	-C17	-C16	-139.9(5)
Er1	-O4	-C16	-C15	172.0(5)
Er1	-O4	-C16	-C17	-8.5(6)
C18	-O4	-C16	-C15	-22.2(10)
C18	-O4	-C16	-C17	157.3(7)
C26	-O5	-C24	-C23	10.0(11)
C26	-O5	-C24	-C25	-174.4(7)
Er1	-O6	-C25	-C20	-0.4(10)
Er1	-O6	-C25	-C24	179.2(5)
Er1	-O7	-C19	-C20	-4.1(10)
Er1	-O8	-N3	-O9	2.3(5)
Er1	-O8	-N3	-O10	-175.8(6)
Er1	-O9	-N3	-O8	-2.4(5)
Er1	-O9	-N3	-O10	175.7(5)
Zn1	-N1	-C9	-C10	-25.0(12)
Zn1	-N1	-C8	-C6	2.4(10)
C9	-N1	-C8	-C6	-178.3(7)
C8	-N1	-C9	-C10	155.6(10)
C11	-N2	-C10	-C9	175.8(10)
Zn1	-N2	-C11	-C12	-8.6(11)
Zn1	-N2	-C10	-C9	-3.1(15)
C10	-N2	-C11	-C12	172.7(10)
O1	-C2	-C3	-C4	-178.4(6)
C3	-C2	-C7	-C6	-0.8(9)
O1	-C2	-C7	-O2	-1.3(8)
O1	-C2	-C7	-C6	178.6(5)
C3	-C2	-C7	-O2	179.2(5)
C7	-C2	-C3	-C4	1.0(9)
C2	-C3	-C4	-C5	-2.0(10)
C3	-C4	-C5	-C6	2.7(11)
C4	-C5	-C6	-C8	-179.6(7)
C4	-C5	-C6	-C7	-2.5(10)
C8	-C6	-C7	-C2	178.4(6)
C5	-C6	-C7	-C2	1.5(9)

C8	-C6	-C7	-O2	-1.7(10)
C5	-C6	-C8	-N1	-167.2(7)
C7	-C6	-C8	-N1	15.9(10)
C5	-C6	-C7	-O2	-178.6(6)
N1	-C9	-C10	-N2	18.5(17)
N2	-C11	-C12	-C13	164.7(7)
N2	-C11	-C12	-C17	-14.4(11)
C11	-C12	-C13	-C14	-177.0(6)
C17	-C12	-C13	-C14	2.2(9)
C11	-C12	-C17	-O3	-4.7(9)
C11	-C12	-C17	-C16	177.6(6)
C13	-C12	-C17	-O3	176.2(5)
C13	-C12	-C17	-C16	-1.6(9)
C12	-C13	-C14	-C15	-0.7(11)
C13	-C14	-C15	-C16	-1.6(11)
C14	-C15	-C16	-O4	-178.4(6)
C14	-C15	-C16	-C17	2.2(10)
O4	-C16	-C17	-O3	2.1(8)
O4	-C16	-C17	-C12	179.9(5)
C15	-C16	-C17	-O3	-178.4(6)
C15	-C16	-C17	-C12	-0.6(9)
O7	-C19	-C20	-C21	-180.0(6)
O7	-C19	-C20	-C25	-4.1(10)
C19	-C20	-C21	-C22	174.7(6)
C25	-C20	-C21	-C22	-1.2(10)
C19	-C20	-C25	-O6	6.6(9)
C19	-C20	-C25	-C24	-173.0(6)
C21	-C20	-C25	-O6	-177.7(6)
C21	-C20	-C25	-C24	2.8(9)
C20	-C21	-C22	-C23	0.4(11)
C21	-C22	-C23	-C24	-1.4(12)
C22	-C23	-C24	-O5	178.3(7)
C22	-C23	-C24	-C25	3.2(11)
O5	-C24	-C25	-O6	1.0(9)
O5	-C24	-C25	-C20	-179.5(6)
C23	-C24	-C25	-O6	176.6(7)
C23	-C24	-C25	-C20	-3.8(10)

**Table S7 - Contact Distances(Angstrom) for:
[Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)**

Er1	.O10	4.154(6)	O2	.O8	2.950(7)
Er1	.C7	3.293(7)	O2	.O1	2.554(6)
Er1	.C16	3.501(6)	O2	.O3	2.568(6)
Er1	.C20	3.758(7)	O2	.N1	2.797(6)
Er1	.H1C	3.5400	O2	.O9	3.122(6)
Er1	.H18A	3.5800	O2	.O11W	2.964(6)
Zn1	.O8	3.862(5)	O3	.C11	3.465(5)
Zn1	.O11W	3.469(5)	O3	.O8	2.950(6)
Zn1	.C6	3.363(7)	O3	.O2	2.568(6)
Zn1	.C10	2.937(10)	O3	.O4	2.591(6)
Zn1	.C12	3.321(6)	O3	.O11W	3.001(7)
Zn1	.C16	4.129(7)	O3	.N2	2.794(8)
Zn1	.H9A	3.3300	O4	.O11W	2.929(7)
Zn1	.H10A	3.5500	O4	.O3	2.591(6)
Zn1	.H10B	3.6000	O4	.O7	2.816(6)
Zn1	.H11A	3.0700	O5	.O12W	2.934(8)
Cl1	.O3	3.465(5)	O5	.O6	2.625(7)
Cl1	.O11W	3.211(5)	O6	.O5	2.625(7)
Cl1	.H11A	2.3900	O6	.O1	3.020(7)

C11	.H13_a	3.1400	O6	.O12W	3.205(8)
C11	.H14_a	3.1200	O6	.O7	2.763(7)
C11	.H21_b	3.0100	O6	.O11W	2.853(6)
C11	.H26B_c	3.0900	O7	.O6	2.763(7)
C11	.H23_d	3.0200	O7	.O4	2.816(6)
O1	.O2	2.554(6)	O7	.O8	2.876(7)
O1	.O6	3.020(7)	O7	.O9	2.997(6)
O1	.O9	2.731(6)	O8	.O9	2.124(7)
O1	.O11W	3.167(6)	O8	.O2	2.950(7)
O8	.O7	2.876(7)	N3	.O7	3.185(7)
O8	.O3	2.950(6)	O4	.H15	2.6700
O9	.O1	2.731(6)	O5	.H12B	1.9800
O9	.O12W_f	3.029(8)	O5	.H1C	2.8000
O9	.O8	2.124(7)	O5	.H23	2.6300
O9	.O2	3.122(6)	O6	.H18A	2.7900
O9	.O7	2.997(6)	O6	.H1C	2.4800
O10	.O12W_f	3.159(9)	O8	.H4_e	2.8100
O10	.C18_g	3.309(13)	O9	.H15_g	2.7200
O10	.C10_h	3.383(13)	O9	.H12A_f	2.3000
O10	.Er1	4.154(6)	O10	.H18B_g	2.7400
O11W	.O6	2.853(6)	O10	.H12A_f	2.3600
O11W	.O12W	2.639(8)	O10	.H10A_h	2.6700
O11W	.O1	3.167(6)	O10	.H12B_f	2.9100
O11W	.O3	3.001(7)	O10	.H5_i	2.6800
O11W	.O2	2.964(6)	O11W	.H14_a	2.8700
O11W	.C11	3.211(5)	O12W	.H11B	1.7800
O11W	.O4	2.929(7)	N1	.H10A	2.9400
O12W	.O10_c	3.159(9)	C1	.O6	3.159(9)
O12W	.O5	2.934(8)	C1	.C3	2.850(13)
O12W	.O11W	2.639(8)	C1	.O9	3.351(9)
O12W	.O9_c	3.029(8)	C2	.O2	2.330(8)
O12W	.O6	3.205(8)	N2	.H9A	2.9400
O1	.H3	2.6700	C2	.C5	2.769(11)
N1	.N2	2.677(9)	C2	.O9	3.226(8)
N1	.O2	2.797(6)	C3	.C6	2.798(11)
N2	.N1	2.677(9)	C3	.C1	2.850(13)
N2	.O3	2.794(8)	N3	.H12A_f	2.6800
C3	.C12_a	3.423(9)	C12	.C4_e	3.345(10)
C3	.C17_a	3.357(9)	C12	.C15	2.812(11)
C4	.C7	2.782(9)	C12	.Zn1	3.321(6)
C4	.C11_a	3.278(10)	C12	.C21_b	3.448(9)
C4	.C12_a	3.345(10)	C12	.C3_e	3.423(9)
C4	.C8_i	3.544(10)	C13	.C21_b	3.278(10)
C5	.C11_a	3.272(10)	C13	.C20_b	3.552(9)
C5	.C2	2.769(11)	C13	.C22_b	3.450(10)
C5	.C8_i	3.264(10)	C13	.C16	2.752(10)
C6	.C3	2.798(11)	C14	.C17	2.774(10)
C6	.C8_i	3.566(8)	C14	.C20_b	3.429(9)
C6	.Zn1	3.363(7)	C15	.C19_b	3.515(9)
C7	.O1	2.336(8)	C15	.C12	2.812(11)
C7	.N1	2.944(8)	C15	.C18	2.839(13)
C7	.O9	3.408(8)	C16	.C13	2.752(10)
C7	.C4	2.782(9)	C16	.O3	2.351(8)
C8	.C4_i	3.544(10)	C16	.Zn1	4.129(7)
C8	.C10	3.570(14)	C17	.C3_e	3.357(9)
C8	.C5_i	3.264(10)	C17	.N2	2.971(10)
C8	.O2	2.943(8)	C17	.C18	3.580(12)
C8	.C6_i	3.566(8)	C17	.O4	2.328(8)
C9	.N2	2.424(12)	C17	.C14	2.774(10)
C10	.C8	3.570(14)	C18	.C15	2.839(13)

C10	.N1	2.428(12)	C18	.O10_b	3.309(13)
C10	.O10_h	3.383(13)	C18	.C25	3.581(13)
C11	.C5_e	3.272(10)	C18	.C17	3.580(12)
C11	.C4_e	3.278(10)	C19	.O6	2.874(8)
C11	.O3	2.918(8)	C19	.O4	3.318(7)

**Table S8 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
[Zn(L)Cl Er(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (2)**

O11W --	H11A ..	C11	0.8900	2.3900	3.211(5)	154.00(
O11W --	H11B ..	O12W	0.8900	1.7800	2.639(8)	164.00(
O12W --	H12A ..	O9	0.8500	2.3000	3.029(8)	143.00(
O12W --	H12A ..	O10	0.8500	2.3600	3.159(9)	157.00(
O12W --	H12B ..	O5	1.0400	1.9800	2.934(8)	152.00(
C1 --	H1C ..	O6	0.9600	2.4800	3.159(9)	127.00(

- 31 -

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a =	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x,y,z
b =	[2655.00]	=	[2_655]	=	1-x,1/2+y,1/2-z
c =	[2555.00]	=	[2_555]	=	-x,1/2+y,1/2-z
d =	[4555.00]	=	[4_566]	=	x,1/2-y,1/2+z
e =	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x,y,z
f =	[2545.00]	=	[2_545]	=	-x,-1/2+y,1/2-z
g =	[2645.00]	=	[2_645]	=	1-x,-1/2+y,1/2-z
h =	[3656.00]	=	[3_656]	=	1-x,-y,1-z
i =	[3556.00]	=	[3_556]	=	-x,-y,1-z
j =	[4554.00]	=	[4_565]	=	x,1/2-y,-1/2+z
k =	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x,y,z
l =	[2545.00]	=	[2_545]	=	-x,-1/2+y,1/2-z

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: [Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3)****Crystal Data**

Formula	C26 H27 Cl N3 O11 Tb Zn, H2 O		
Formula Weight	835.26		
Crystal System	monoclinic		
Space group	P21/c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	8.7869(2)	14.7296(3)	23.0656(4)
alpha, beta, gamma [deg]	90	90.595(1)	90
V [Ang**3]	2985.16(10)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.859		
Mu(MoKa) [/mm]	3.310		
F(000)	1656		

Data Collection

Temperature (K)	296		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	3.7, 26.4		
Dataset	-10: 10 ; -18: 18 ; -28: 28		
Tot., Uniq. Data, R(int)	54472,	6061,	0.023
Observed Data [I > 0.0 sigma(I)]	5701		

Refinement

Nref, Npar	6061, 404		
R, wR2, S	0.0232, 0.0589, 1.10		
w = $\frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0234P)^2 + 4.6611P}$ WHERE $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.61, 0.55		
- 3 -			

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3) R = 0.02**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Tb1	0.23897(2)	0.39508(2)	0.69881(2)	0.0303(1)
Zn1	0.22970(4)	0.27463(2)	0.57005(2)	0.0362(1)
Cl1	0.31272(10)	0.13392(6)	0.59652(4)	0.0493(3)
O1	0.5428(2)	0.42093(16)	0.69278(9)	0.0410(7)
O2	0.3605(2)	0.36838(15)	0.61201(9)	0.0368(6)
O3	0.0871(2)	0.31654(14)	0.63444(8)	0.0343(6)
O4	0.0136(3)	0.29293(16)	0.74100(9)	0.0449(7)
O5	0.4962(3)	0.37869(19)	0.87998(10)	0.0571(9)
O6	0.3134(3)	0.40392(16)	0.79104(9)	0.0427(7)
O7	0.0487(2)	0.48467(16)	0.74870(9)	0.0427(7)
O8	0.1314(3)	0.51865(17)	0.62834(10)	0.0512(8)
O9	0.3214(3)	0.55445(16)	0.68238(10)	0.0458(7)
O10	0.2386(3)	0.65044(18)	0.61881(12)	0.0627(10)
O11W	0.3325(3)	0.24636(16)	0.71550(10)	0.0509(8)
N1	0.3195(3)	0.32266(18)	0.49467(11)	0.0439(9)
N2	0.0382(3)	0.2651(2)	0.51941(12)	0.0529(10)
N3	0.2292(3)	0.57632(18)	0.64237(11)	0.0402(8)
C1	0.6366(4)	0.4552(3)	0.73876(17)	0.0586(13)
C2	0.6007(3)	0.4254(2)	0.63743(14)	0.0362(9)

C3	0.7440(4)	0.4548(2)	0.62348(17)	0.0462(10)
C4	0.7879(4)	0.4546(3)	0.56558(18)	0.0539(13)
C5	0.6902(4)	0.4264(2)	0.52314(16)	0.0496(11)
C6	0.5426(4)	0.3947(2)	0.53632(14)	0.0387(9)
C7	0.4972(3)	0.39451(19)	0.59471(13)	0.0323(8)
C8	0.4426(4)	0.3668(2)	0.48891(14)	0.0439(10)
C9	0.2217(6)	0.3010(4)	0.44498(16)	0.0795(18)
C10	0.0708(5)	0.2814(6)	0.45821(18)	0.122(3)
C11	-0.0940(4)	0.2462(2)	0.53737(15)	0.0478(11)
C12	-0.1344(3)	0.2372(2)	0.59784(15)	0.0398(9)
O12W	0.4524(4)	0.2061(2)	0.81827(15)	0.0801(11)
C13	-0.2718(4)	0.1945(2)	0.61205(18)	0.0520(13)
C14	-0.3122(4)	0.1813(3)	0.6680(2)	0.0582(13)
C15	-0.2192(4)	0.2116(2)	0.71332(18)	0.0507(11)
C16	-0.0861(3)	0.2561(2)	0.70035(14)	0.0380(9)
C17	-0.0407(3)	0.27027(19)	0.64296(13)	0.0332(8)
C18	0.0104(6)	0.2555(4)	0.79754(17)	0.079(2)
C19	0.6061(5)	0.3739(4)	0.9254(2)	0.0743(17)
C20	0.3615(4)	0.4225(2)	0.89063(13)	0.0412(10)
C21	0.3144(4)	0.4500(2)	0.94452(14)	0.0494(10)
C22	0.1734(5)	0.4909(3)	0.95147(14)	0.0540(13)
C23	0.0803(4)	0.5058(2)	0.90483(14)	0.0478(11)
C24	0.1266(3)	0.4784(2)	0.84850(13)	0.0374(9)
C25	0.2672(3)	0.4342(2)	0.84054(12)	0.0347(8)
C26	0.0293(4)	0.5015(2)	0.80052(14)	0.0424(10)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3) R = 0.02**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Tb1	0.0289(1)	0.0385(1)	0.0236(1)	-0.0035(1)	-0.0021(1)	0.0012(1)
Zn1	0.0366(2)	0.0432(2)	0.0288(2)	-0.0021(1)	-0.0019(1)	-0.0002(1)
Cl1	0.0543(5)	0.0419(4)	0.0513(5)	-0.0040(4)	-0.0113(4)	0.0038(1)
O1	0.0285(10)	0.0555(13)	0.0388(11)	-0.0060(10)	-0.0028(8)	-0.0006(1)
O2	0.0288(10)	0.0507(12)	0.0310(10)	-0.0082(9)	0.0032(8)	-0.0065(1)
O3	0.0288(10)	0.0439(11)	0.0303(10)	-0.0029(8)	0.0022(8)	-0.0070(1)
O4	0.0477(12)	0.0531(13)	0.0340(11)	0.0045(10)	0.0070(9)	-0.0122(1)
O5	0.0535(14)	0.0781(18)	0.0394(13)	-0.0101(12)	-0.0184(11)	0.0168(1)
O6	0.0390(11)	0.0618(14)	0.0271(10)	-0.0088(9)	-0.0041(9)	0.0115(1)
O7	0.0369(11)	0.0541(13)	0.0371(11)	-0.0024(10)	-0.0001(9)	0.0084(1)
O8	0.0522(14)	0.0548(14)	0.0465(13)	-0.0023(11)	-0.0106(11)	-0.0054(1)
O9	0.0413(12)	0.0440(13)	0.0519(13)	-0.0040(10)	-0.0070(10)	-0.0019(1)
O10	0.0802(19)	0.0433(14)	0.0646(17)	0.0075(12)	0.0049(14)	0.0020(1)
O11W	0.0662(16)	0.0485(13)	0.0378(12)	-0.0033(10)	-0.0072(11)	0.0161(1)
N1	0.0631(18)	0.0400(14)	0.0285(12)	-0.0004(11)	0.0033(12)	-0.0014(1)
N2	0.0412(15)	0.082(2)	0.0351(14)	-0.0070(14)	-0.0120(12)	0.0109(1)
N3	0.0409(14)	0.0412(14)	0.0385(14)	-0.0058(12)	0.0062(11)	0.0042(1)
C1	0.0404(18)	0.082(3)	0.053(2)	-0.015(2)	-0.0116(16)	-0.0076(1)
C2	0.0273(14)	0.0349(15)	0.0463(17)	0.0027(13)	0.0026(12)	0.0044(1)
C3	0.0306(15)	0.0399(17)	0.068(2)	0.0047(16)	0.0012(14)	0.0014(1)
C4	0.0340(16)	0.052(2)	0.076(3)	0.0150(18)	0.0166(17)	0.0014(1)
C5	0.0473(19)	0.0480(18)	0.054(2)	0.0161(16)	0.0214(16)	0.0091(1)
C6	0.0401(16)	0.0366(15)	0.0396(16)	0.0083(13)	0.0106(13)	0.0097(1)
C7	0.0292(13)	0.0305(14)	0.0374(15)	0.0020(11)	0.0056(11)	0.0041(1)
C8	0.063(2)	0.0374(16)	0.0317(15)	0.0026(13)	0.0149(14)	0.0046(1)

C9	0.124(4)	0.083(3)	0.0312(18)	-0.0048(19)	-0.008(2)	-0.043(
C10	0.054(3)	0.280(9)	0.032(2)	0.002(4)	-0.0130(19)	0.005(
C11	0.0393(17)	0.053(2)	0.0508(19)	-0.0114(16)	-0.0185(15)	0.0071(1
C12	0.0299(14)	0.0338(15)	0.0556(19)	-0.0054(14)	-0.0073(13)	0.0025(1
O12W	0.087(2)	0.088(2)	0.0649(19)	0.0006(19)	-0.0144(17)	0.0367(1
C13	0.0291(15)	0.0467(19)	0.080(3)	-0.0083(18)	-0.0087(16)	-0.0017(1
C14	0.0277(16)	0.050(2)	0.097(3)	0.001(2)	0.0077(18)	-0.0072(1
C15	0.0404(17)	0.0460(19)	0.066(2)	0.0078(17)	0.0156(16)	-0.0014(1
C16	0.0318(14)	0.0348(15)	0.0475(17)	0.0018(13)	0.0049(13)	0.0003(1
C17	0.0255(13)	0.0296(14)	0.0444(16)	0.0004(12)	0.0002(11)	0.0009(1
C18	0.101(4)	0.097(4)	0.040(2)	0.018(2)	0.003(2)	-0.039(
C19	0.067(3)	0.095(3)	0.060(3)	-0.011(2)	-0.035(2)	0.016(
C20	0.0486(18)	0.0424(17)	0.0325(15)	-0.0026(13)	-0.0062(13)	-0.0004(1
C21	0.069(2)	0.0500(19)	0.0290(15)	-0.0013(14)	-0.0056(15)	-0.0081(1
C22	0.076(3)	0.057(2)	0.0293(16)	-0.0062(15)	0.0127(16)	-0.0053(1
C23	0.0537(19)	0.0481(19)	0.0419(18)	-0.0073(15)	0.0149(15)	0.0002(1
C24	0.0407(16)	0.0392(16)	0.0323(15)	-0.0033(12)	0.0058(12)	-0.0035(1
C25	0.0397(15)	0.0364(15)	0.0281(14)	-0.0005(12)	0.0007(11)	-0.0018(1
C26	0.0358(15)	0.0463(18)	0.0453(18)	-0.0041(14)	0.0050(13)	0.0045(1

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8*(\text{Pi}^{**2})*U*(\text{Sin}(\text{Theta})/\text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2*(\text{Pi}^{**2})*\text{Sumij}(h(i)*h(j)*U(i,j)*\text{Astar}(i)*\text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3)

Tb1	-O1	2.7018(18)	N1	-C9	1.461(5)
Tb1	-O2	2.313(2)	N2	-C10	1.463(5)
Tb1	-O3	2.2984(19)	N2	-C11	1.268(4)
Tb1	-O4	2.678(2)	O11W	-H11A	0.8700
Tb1	-O6	2.223(2)	O11W	-H11B	0.8600
Tb1	-O7	2.429(2)	C2	-C7	1.409(4)
Tb1	-O8	2.611(2)	C2	-C3	1.373(4)
Tb1	-O9	2.487(2)	C3	-C4	1.394(6)
Tb1	-O11W	2.370(2)	C4	-C5	1.360(5)
Zn1	-C11	2.2785(9)	C5	-C6	1.415(5)
Zn1	-O2	2.035(2)	C6	-C8	1.455(5)
Zn1	-O3	2.0483(19)	C6	-C7	1.409(4)
Zn1	-N1	2.043(3)	C9	-C10	1.394(7)
Zn1	-N2	2.043(3)	C11	-C12	1.449(5)
O1	-C1	1.429(4)	C12	-C17	1.407(4)
O1	-C2	1.381(4)	C12	-C13	1.403(4)
O2	-C7	1.327(3)	C13	-C14	1.356(6)
O3	-C17	1.330(3)	C14	-C15	1.394(6)
O4	-C16	1.387(4)	C15	-C16	1.376(4)
O4	-C18	1.416(5)	C16	-C17	1.402(4)
O5	-C19	1.419(5)	C20	-C25	1.425(4)
O5	-C20	1.373(4)	C20	-C21	1.375(4)
O6	-C25	1.295(4)	C21	-C22	1.388(6)
O7	-C26	1.234(4)	C22	-C23	1.363(5)
O8	-N3	1.249(4)	C23	-C24	1.424(4)
O9	-N3	1.263(4)	C24	-C26	1.432(4)
O10	-N3	1.223(4)	C24	-C25	1.410(4)
N1	-C8	1.270(4)	C1	-H1A	0.9600

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3)

O1	-Tb1	-O2	60.92(6)	O6	-Tb1	-O9	90.42(8)
O1	-Tb1	-O3	127.24(7)	O6	-Tb1	-O11W	78.50(8)
O1	-Tb1	-O4	146.37(7)	O7	-Tb1	-O8	70.71(7)
O1	-Tb1	-O6	76.11(8)	O7	-Tb1	-O9	76.25(8)
O1	-Tb1	-O7	129.28(7)	O7	-Tb1	-O11W	131.64(8)
O1	-Tb1	-O8	102.78(8)	O8	-Tb1	-O9	49.55(8)
O1	-Tb1	-O9	64.51(8)	O8	-Tb1	-O11W	150.26(8)
O1	-Tb1	-O11W	78.31(8)	O9	-Tb1	-O11W	142.78(9)
O2	-Tb1	-O3	68.00(7)	C11	-Zn1	-O2	108.19(6)
O2	-Tb1	-O4	124.67(7)	C11	-Zn1	-O3	106.05(6)
O2	-Tb1	-O6	134.80(8)	C11	-Zn1	-N1	114.68(8)
O2	-Tb1	-O7	145.98(7)	C11	-Zn1	-N2	110.50(9)
O2	-Tb1	-O8	75.35(8)	O2	-Zn1	-O3	78.31(8)
O2	-Tb1	-O9	83.73(8)	O2	-Zn1	-N1	87.05(9)
O2	-Tb1	-O11W	79.69(8)	O2	-Zn1	-N2	140.91(10)
O3	-Tb1	-O4	61.67(7)	O3	-Zn1	-N1	139.22(9)
O3	-Tb1	-O6	144.17(8)	O3	-Zn1	-N2	85.92(9)
O3	-Tb1	-O7	100.46(7)	N1	-Zn1	-N2	81.97(11)
O3	-Tb1	-O8	75.21(7)	Tb1	-O1	-C1	125.06(18)
O3	-Tb1	-O9	123.01(8)	Tb1	-O1	-C2	115.35(15)
O3	-Tb1	-O11W	80.66(8)	C1	-O1	-C2	117.0(2)
O4	-Tb1	-O6	84.06(8)	Tb1	-O2	-Zn1	105.28(8)
O4	-Tb1	-O7	67.54(7)	Tb1	-O2	-C7	129.70(18)
O4	-Tb1	-O8	110.71(8)	Zn1	-O2	-C7	124.22(18)
O4	-Tb1	-O9	143.45(8)	Tb1	-O3	-Zn1	105.35(8)
O4	-Tb1	-O11W	71.22(8)	Tb1	-O3	-C17	130.39(17)
O6	-Tb1	-O7	73.26(8)	Zn1	-O3	-C17	118.46(17)
O6	-Tb1	-O8	130.99(8)	Tb1	-O4	-C16	116.00(17)
Tb1	-O4	-C18	125.1(3)	O2	-C7	-C2	117.6(3)
C16	-O4	-C18	116.9(3)	C2	-C7	-C6	118.7(3)
C19	-O5	-C20	118.2(3)	O2	-C7	-C6	123.7(3)
Tb1	-O6	-C25	140.6(2)	N1	-C8	-C6	125.1(3)
Tb1	-O7	-C26	132.1(2)	N1	-C9	-C10	115.3(3)
Tb1	-O8	-N3	93.97(18)	N2	-C10	-C9	116.2(3)
Tb1	-O9	-N3	99.58(18)	N2	-C11	-C12	124.7(3)
Zn1	-N1	-C8	127.1(2)	C11	-C12	-C13	119.1(3)
Zn1	-N1	-C9	111.3(2)	C11	-C12	-C17	122.2(3)
C8	-N1	-C9	121.6(3)	C13	-C12	-C17	118.7(3)
Zn1	-N2	-C10	111.8(2)	C12	-C13	-C14	121.4(3)
Zn1	-N2	-C11	125.5(2)	C13	-C14	-C15	120.7(3)
C10	-N2	-C11	122.7(3)	C14	-C15	-C16	118.9(4)
O8	-N3	-O9	116.8(3)	O4	-C16	-C15	124.9(3)
O8	-N3	-O10	122.8(3)	O4	-C16	-C17	113.3(2)
O9	-N3	-O10	120.4(3)	C15	-C16	-C17	121.8(3)
Tb1	-O11W	-H11A	121.00	O3	-C17	-C12	123.8(3)
Tb1	-O11W	-H11B	105.00	C12	-C17	-C16	118.5(3)
H11A	-O11W	-H11B	109.00	O3	-C17	-C16	117.7(2)
O1	-C2	-C3	125.4(3)	C21	-C20	-C25	121.3(3)
O1	-C2	-C7	112.9(2)	O5	-C20	-C25	114.0(3)
C3	-C2	-C7	121.7(3)	O5	-C20	-C21	124.6(3)
C2	-C3	-C4	119.2(3)	C20	-C21	-C22	120.6(3)
C3	-C4	-C5	120.8(3)	C21	-C22	-C23	120.5(3)
C4	-C5	-C6	121.3(3)	C22	-C23	-C24	120.0(3)
C5	-C6	-C7	118.4(3)	C25	-C24	-C26	121.7(3)
C5	-C6	-C8	118.7(3)	C23	-C24	-C25	120.6(3)
C7	-C6	-C8	122.9(3)	C23	-C24	-C26	117.6(3)

O6	-C25	-C20	119.2(3)	N2	-C11	-H11	118.00
O6	-C25	-C24	123.8(3)	C12	-C11	-H11	118.00
C20	-C25	-C24	116.9(3)	H12A	-O12W	-H12B	109.00
O7	-C26	-C24	127.8(3)	C12	-C13	-H13	119.00

**Table S6 - Torsion Angles (Degrees) for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3)**

O2	-Tb1	-O1	-C1	176.4(3)
O2	-Tb1	-O1	-C2	15.20(18)
O3	-Tb1	-O1	-C1	-167.6(2)
O3	-Tb1	-O1	-C2	31.2(2)
O4	-Tb1	-O1	-C1	-73.8(3)
O4	-Tb1	-O1	-C2	125.03(19)
O6	-Tb1	-O1	-C1	-18.2(3)
O6	-Tb1	-O1	-C2	-179.3(2)
O7	-Tb1	-O1	-C1	36.0(3)
O7	-Tb1	-O1	-C2	-125.19(19)
O8	-Tb1	-O1	-C1	111.4(3)
O8	-Tb1	-O1	-C2	-49.8(2)
O9	-Tb1	-O1	-C1	79.1(3)
O9	-Tb1	-O1	-C2	-82.1(2)
O11W	-Tb1	-O1	-C1	-99.0(3)
O11W	-Tb1	-O1	-C2	99.8(2)
O1	-Tb1	-O2	-Zn1	153.24(12)
O1	-Tb1	-O2	-C7	-16.7(2)
O3	-Tb1	-O2	-Zn1	-13.05(8)
O3	-Tb1	-O2	-C7	177.0(2)
O4	-Tb1	-O2	-Zn1	12.54(13)
O4	-Tb1	-O2	-C7	-157.4(2)
O6	-Tb1	-O2	-Zn1	133.16(10)
O6	-Tb1	-O2	-C7	-36.8(3)
O7	-Tb1	-O2	-Zn1	-88.66(15)
O7	-Tb1	-O2	-C7	101.4(2)
O8	-Tb1	-O2	-Zn1	-92.74(9)
O8	-Tb1	-O2	-C7	97.3(2)
O9	-Tb1	-O2	-Zn1	-142.51(10)
O9	-Tb1	-O2	-C7	47.6(2)
O11W	-Tb1	-O2	-Zn1	70.96(10)
O11W	-Tb1	-O2	-C7	-99.0(2)
O1	-Tb1	-O3	-Zn1	-2.12(13)
O1	-Tb1	-O3	-C17	149.8(2)
O2	-Tb1	-O3	-Zn1	12.97(8)
O2	-Tb1	-O3	-C17	164.9(2)
O4	-Tb1	-O3	-Zn1	-143.23(11)
O4	-Tb1	-O3	-C17	8.7(2)
O6	-Tb1	-O3	-Zn1	-124.64(13)
O6	-Tb1	-O3	-C17	27.3(3)
O7	-Tb1	-O3	-Zn1	159.52(8)
O7	-Tb1	-O3	-C17	-48.6(2)
O8	-Tb1	-O3	-Zn1	92.86(9)
O8	-Tb1	-O3	-C17	-115.2(2)
O9	-Tb1	-O3	-Zn1	79.20(11)
O9	-Tb1	-O3	-C17	-128.9(2)
O11W	-Tb1	-O3	-Zn1	-69.61(9)
O11W	-Tb1	-O3	-C17	82.3(2)
O1	-Tb1	-O4	-C16	-123.24(19)
O1	-Tb1	-O4	-C18	39.9(4)
O2	-Tb1	-O4	-C16	-34.8(2)
O2	-Tb1	-O4	-C18	128.4(3)

03	-Tb1	-04	-C16	-7.74(18)
03	-Tb1	-04	-C18	155.4(3)
06	-Tb1	-04	-C16	-176.9(2)
06	-Tb1	-04	-C18	-13.8(3)
07	-Tb1	-04	-C16	108.8(2)
07	-Tb1	-04	-C18	-88.1(3)
08	-Tb1	-04	-C16	51.3(2)
08	-Tb1	-04	-C18	-145.5(3)
09	-Tb1	-04	-C16	100.4(2)
09	-Tb1	-04	-C18	-96.4(3)
011W	-Tb1	-04	-C16	-97.1(2)
011W	-Tb1	-04	-C18	66.1(3)
01	-Tb1	-06	-C25	144.3(3)
02	-Tb1	-06	-C25	162.3(3)
03	-Tb1	-06	-C25	-79.4(3)
04	-Tb1	-06	-C25	-63.0(3)
07	-Tb1	-06	-C25	5.3(3)
08	-Tb1	-06	-C25	49.3(4)
09	-Tb1	-06	-C25	80.8(3)
011W	-Tb1	-06	-C25	-135.0(3)
01	-Tb1	-07	-C26	-63.5(3)
02	-Tb1	-07	-C26	-158.6(2)
03	-Tb1	-07	-C26	135.4(3)
04	-Tb1	-07	-C26	82.2(3)
06	-Tb1	-07	-C26	-8.2(3)
08	-Tb1	-07	-C26	-154.4(3)
09	-Tb1	-07	-C26	-102.9(3)
011W	-Tb1	-07	-C26	48.7(3)
01	-Tb1	-08	-N3	-37.13(18)
02	-Tb1	-08	-N3	-92.07(18)
03	-Tb1	-08	-N3	-162.71(18)
04	-Tb1	-08	-N3	145.94(16)
06	-Tb1	-08	-N3	45.5(2)
07	-Tb1	-08	-N3	90.35(17)
09	-Tb1	-08	-N3	2.21(16)
011W	-Tb1	-08	-N3	-125.9(2)
01	-Tb1	-09	-N3	134.57(19)
02	-Tb1	-09	-N3	73.86(18)
03	-Tb1	-09	-N3	15.3(2)
04	-Tb1	-09	-N3	-70.5(2)
06	-Tb1	-09	-N3	-151.07(18)
07	-Tb1	-09	-N3	-78.42(18)
08	-Tb1	-09	-N3	-2.21(16)
011W	-Tb1	-09	-N3	137.60(18)
C11	-Zn1	-02	-Tb1	-89.37(8)
C11	-Zn1	-02	-C7	81.3(2)
03	-Zn1	-02	-Tb1	13.88(8)
03	-Zn1	-02	-C7	-175.5(2)
N1	-Zn1	-02	-Tb1	155.60(10)
N1	-Zn1	-02	-C7	-33.8(2)
N2	-Zn1	-02	-Tb1	82.17(17)
N2	-Zn1	-02	-C7	-107.2(2)
C11	-Zn1	-03	-Tb1	91.82(7)
C11	-Zn1	-03	-C17	-64.11(19)
O2	-Zn1	-03	-Tb1	-13.97(8)
O2	-Zn1	-03	-C17	-169.9(2)
N1	-Zn1	-03	-Tb1	-85.29(15)
N1	-Zn1	-03	-C17	118.8(2)
N2	-Zn1	-03	-Tb1	-158.01(11)
N2	-Zn1	-03	-C17	46.1(2)

C11	-Zn1	-N1	-C8	-87.7(3)
C11	-Zn1	-N1	-C9	93.0(3)
O2	-Zn1	-N1	-C8	21.0(3)
O2	-Zn1	-N1	-C9	-158.3(3)
O3	-Zn1	-N1	-C8	89.2(3)
O3	-Zn1	-N1	-C9	-90.1(3)
N2	-Zn1	-N1	-C8	163.4(3)
N2	-Zn1	-N1	-C9	-15.9(3)
C11	-Zn1	-N2	-C10	-104.1(4)
C11	-Zn1	-N2	-C11	74.9(3)
O2	-Zn1	-N2	-C10	84.5(4)
O2	-Zn1	-N2	-C11	-96.5(3)
O3	-Zn1	-N2	-C10	150.3(4)
O3	-Zn1	-N2	-C11	-30.7(3)
N1	-Zn1	-N2	-C10	9.3(4)
N1	-Zn1	-N2	-C11	-171.7(3)
Tb1	-O1	-C2	-C3	167.0(2)
Tb1	-O1	-C2	-C7	-14.1(3)
C1	-O1	-C2	-C3	4.2(4)
C1	-O1	-C2	-C7	-176.9(3)
Tb1	-O2	-C7	-C2	16.0(4)
Tb1	-O2	-C7	-C6	-162.7(2)
Zn1	-O2	-C7	-C2	-152.2(2)
Zn1	-O2	-C7	-C6	29.1(4)
Tb1	-O3	-C17	-C12	169.7(2)
Tb1	-O3	-C17	-C16	-8.4(4)
Zn1	-O3	-C17	-C12	-41.4(3)
Zn1	-O3	-C17	-C16	140.5(2)
Tb1	-O4	-C16	-C15	-171.4(2)
Tb1	-O4	-C16	-C17	7.1(3)
C18	-O4	-C16	-C15	24.0(5)
C18	-O4	-C16	-C17	-157.5(3)
C19	-O5	-C20	-C21	-10.7(5)
C19	-O5	-C20	-C25	172.2(3)
Tb1	-O6	-C25	-C20	179.7(2)
Tb1	-O6	-C25	-C24	0.1(5)
Tb1	-O7	-C26	-C24	6.4(5)
Tb1	-O8	-N3	-O9	-3.7(3)
Tb1	-O8	-N3	-O10	175.6(3)
Tb1	-O9	-N3	-O8	3.9(3)
Tb1	-O9	-N3	-O10	-175.4(2)
Zn1	-N1	-C8	-C6	-2.2(5)
C9	-N1	-C8	-C6	177.0(4)
Zn1	-N1	-C9	-C10	20.5(6)
C8	-N1	-C9	-C10	-158.9(5)
Zn1	-N2	-C10	-C9	-0.6(8)
C11	-N2	-C10	-C9	-179.7(5)
Zn1	-N2	-C11	-C12	6.6(5)
C10	-N2	-C11	-C12	-174.4(5)
O1	-C2	-C3	-C4	179.2(3)
C7	-C2	-C3	-C4	0.4(5)
O1	-C2	-C7	-O2	1.8(4)
O1	-C2	-C7	-C6	-179.4(3)
C3	-C2	-C7	-O2	-179.2(3)
C3	-C2	-C7	-C6	-0.5(4)
C2	-C3	-C4	-C5	0.5(5)
C3	-C4	-C5	-C6	-1.3(6)
C4	-C5	-C6	-C7	1.2(5)
C4	-C5	-C6	-C8	179.1(3)
C5	-C6	-C7	-O2	178.4(3)

C5	-C6	-C7	-C2	-0.3(4)
C8	-C6	-C7	-O2	0.6(5)
C8	-C6	-C7	-C2	-178.1(3)
C5	-C6	-C8	-N1	166.9(3)
C7	-C6	-C8	-N1	-15.3(5)
N1	-C9	-C10	-N2	-13.2(9)
N2	-C11	-C12	-C13	-164.2(3)
N2	-C11	-C12	-C17	16.2(5)
C11	-C12	-C13	-C14	177.5(3)
C17	-C12	-C13	-C14	-2.8(5)
C11	-C12	-C17	-O3	3.9(4)
C11	-C12	-C17	-C16	-178.0(3)
C13	-C12	-C17	-O3	-175.8(3)
C13	-C12	-C17	-C16	2.3(4)
C12	-C13	-C14	-C15	1.3(6)
C13	-C14	-C15	-C16	0.7(5)
C14	-C15	-C16	-O4	177.3(3)
C14	-C15	-C16	-C17	-1.1(5)
O4	-C16	-C17	-O3	-0.7(4)
O4	-C16	-C17	-C12	-179.0(3)
C15	-C16	-C17	-O3	177.8(3)
C15	-C16	-C17	-C12	-0.4(4)
O5	-C20	-C21	-C22	-177.6(3)
C25	-C20	-C21	-C22	-0.6(5)
O5	-C20	-C25	-O6	0.1(4)
O5	-C20	-C25	-C24	179.7(3)
C21	-C20	-C25	-O6	-177.2(3)
C21	-C20	-C25	-C24	2.5(4)
C20	-C21	-C22	-C23	-1.1(6)
C21	-C22	-C23	-C24	0.7(6)
C22	-C23	-C24	-C25	1.2(5)
C22	-C23	-C24	-C26	-175.6(3)
C23	-C24	-C25	-O6	176.8(3)
C23	-C24	-C25	-C20	-2.8(4)
C26	-C24	-C25	-O6	-6.4(5)
C26	-C24	-C25	-C20	174.0(3)
C23	-C24	-C26	-O7	179.6(3)
C25	-C24	-C26	-O7	2.8(5)

**Table S7 - Contact Distances(Angstrom) for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3)**

Tb1	.O10	4.190(3)	O2	.O1	2.564(3)
Tb1	.C7	3.321(3)	O2	.O3	2.578(3)
Tb1	.C16	3.515(3)	O2	.N1	2.809(3)
Tb1	.C24	3.804(3)	O2	.O9	3.206(3)
Tb1	.H1C	3.5900	O2	.O11W	3.000(3)
Tb1	.H18C	3.5300	O3	.C11	3.459(2)
Zn1	.O8	3.937(3)	O3	.O8	3.006(3)
Zn1	.O11W	3.490(2)	O3	.O2	2.578(3)
Zn1	.C6	3.367(3)	O3	.O4	2.571(3)
Zn1	.C10	2.922(4)	O3	.O11W	3.022(3)
Zn1	.C12	3.316(3)	O3	.N2	2.788(3)
Zn1	.C16	4.121(3)	O4	.O11W	2.950(4)
Zn1	.H9B	3.3800	O4	.O3	2.571(3)
Zn1	.H10A	3.5600	O4	.O7	2.846(3)
Zn1	.H10B	3.5700	O5	.O12W	2.937(4)
Zn1	.H11A	3.2700	O5	.O6	2.619(3)
Cl1	.O3	3.459(2)	O6	.O5	2.619(3)
Cl1	.O11W	3.209(2)	O6	.O1	3.059(3)

C11	.H11A	2.6300	O6	.O12W	3.219(4)
C11	.H14_a	3.1000	O6	.O7	2.781(3)
C11	.H19B_b	3.0900	O6	.O11W	2.908(3)
C11	.H23_c	3.0200	O7	.O4	2.846(3)
C11	.H21_d	3.0400	O7	.O9	3.036(3)
O1	.O2	2.564(3)	O7	.O6	2.781(3)
O1	.O6	3.059(3)	O7	.O8	2.920(3)
O1	.O9	2.775(3)	O8	.O7	2.920(3)
O1	.O11W	3.213(3)	O8	.O9	2.139(4)
O2	.O8	3.018(3)	O8	.O3	3.006(3)
O8	.O2	3.018(3)	O4	.H15	2.6600
O9	.O12W_f	2.990(4)	O5	.H1C	2.7400
O9	.O7	3.036(3)	O5	.H12B	2.2900
O9	.O8	2.139(4)	O5	.H21	2.6400
O9	.O2	3.206(3)	O6	.H18C	2.7500
O9	.O1	2.775(3)	O6	.H1C	2.5100
O10	.C10_h	3.385(6)	O6	.H12B	2.7200
O10	.C18_g	3.316(6)	O8	.H4_e	2.8000
O10	.Tb1	4.190(3)	O9	.H12A_f	2.1600
O10	.O12W_f	3.173(4)	O9	.H15_g	2.7400
O11W	.O12W	2.651(4)	O10	.H12A_f	2.4900
O11W	.O6	2.908(3)	O10	.H18B_g	2.7100
O11W	.C11	3.209(2)	O10	.H10B_h	2.6200
O11W	.O4	2.950(4)	O10	.H5_i	2.6800
O11W	.O3	3.022(3)	O11W	.H14_a	2.8700
O11W	.O1	3.213(3)	O11W	.H12B	2.7200
O11W	.O2	3.000(3)	O12W	.H11B	1.8800
O12W	.O6	3.219(4)	C1	.O9	3.380(5)
O12W	.O5	2.937(4)	C1	.O6	3.188(4)
O12W	.O9_b	2.990(4)	C1	.C3	2.831(5)
O12W	.O11W	2.651(4)	C2	.C5	2.759(5)
O12W	.O10_b	3.173(4)	C2	.O2	2.341(3)
N1	.N2	2.680(4)	C2	.O9	3.281(4)
N1	.O2	2.809(3)	N3	.H12A_f	2.6700
O1	.H3	2.6600	C3	.C17_a	3.339(4)
N2	.O3	2.788(3)	C3	.C6	2.808(5)
N2	.N1	2.680(4)	C3	.C12_a	3.432(4)
N3	.O7	3.230(3)	C3	.C1	2.831(5)
C4	.C12_a	3.356(5)	C11	.O3	2.923(4)
C4	.C11_a	3.307(5)	C12	.C23_c	3.442(4)
C4	.C8_i	3.543(5)	C12	.C4_e	3.356(5)
C4	.C7	2.792(5)	C12	.C15	2.799(5)
C4	.C17_a	3.574(5)	C12	.C3_e	3.432(4)
C5	.C2	2.759(5)	C12	.Zn1	3.316(3)
C5	.C8_i	3.273(4)	C13	.C24_c	3.545(4)
C5	.C11_a	3.277(4)	C13	.C16	2.750(5)
C5	.C6_i	3.599(5)	C13	.C22_c	3.452(5)
C6	.C5_i	3.599(5)	C13	.C7_e	3.598(4)
C6	.Zn1	3.367(3)	C13	.C23_c	3.275(4)
C6	.C8_i	3.564(4)	C14	.C24_c	3.428(5)
C6	.C3	2.808(5)	C14	.C17	2.788(5)
C7	.O1	2.326(4)	C15	.C26_c	3.532(4)
C7	.N1	2.968(4)	C15	.C12	2.799(5)
C7	.C4	2.792(5)	C15	.C18	2.860(6)
C7	.C13_a	3.598(4)	C16	.Zn1	4.121(3)
C8	.C4_i	3.543(5)	C16	.C13	2.750(5)
C8	.C5_i	3.273(4)	C16	.O3	2.338(3)
C8	.C6_i	3.564(4)	C17	.C4_e	3.574(5)
C8	.C10	3.565(6)	C17	.C18	3.596(5)
C8	.O2	2.937(4)	C17	.O4	2.330(4)

C9	.N2	2.426(5)	C17	.C3_e	3.339(4)
C10	.N1	2.411(5)	C17	.C14	2.788(5)
C10	.C8	3.565(6)	C17	.N2	2.941(4)
C10	.O10_h	3.385(6)	C18	.C25	3.600(6)
C11	.C5_e	3.277(4)	C18	.O10_c	3.316(6)
C11	.C4_e	3.307(5)	C18	.C15	2.860(6)

**Table S8 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
[Zn(L)Cl Tb(μ_2 -o-vanillin) (μ_2 NO₃)(H₂O)]. H₂O (3)**

O11W --	H11A ..	C11	0.8700	2.6300	3.209(2)	126.00(
O11W --	H11B ..	O6	0.8600	2.5600	2.908(3)	105.00(
O11W --	H11B ..	O12W	0.8600	1.8800	2.651(4)	148.00(
O12W --	H12A ..	O9	0.8500	2.1600	2.990(4)	166.00(
O12W --	H12A ..	O10	0.8500	2.4900	3.173(4)	138.00(
O12W --	H12B ..	O5	0.8500	2.2900	2.937(4)	133.00(
C1 --	H1C ..	O6	0.9600	2.5100	3.188(4)	127.00(

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a =	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x,y,z
b =	[2646.00]	=	[2_646]	=	1-x,-1/2+y,3/2-z
c =	[2546.00]	=	[2_546]	=	-x,-1/2+y,3/2-z
d =	[4554.00]	=	[4_565]	=	x,1/2-y,-1/2+z
e =	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x,y,z
f =	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-x,1/2+y,3/2-z
g =	[2556.00]	=	[2_556]	=	-x,1/2+y,3/2-z
h =	[3566.00]	=	[3_566]	=	-x,1-y,1-z
i =	[3666.00]	=	[3_666]	=	1-x,1-y,1-z
j =	[4555.00]	=	[4_566]	=	x,1/2-y,1/2+z
k =	[2656.00]	=	[2_656]	=	1-x,1/2+y,3/2-z
l =	[3567.00]	=	[3_567]	=	-x,1-y,2-z

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: [Dy(Zn_{0.8}H_{0.4}LCI)(H₂L)(H₂O)][ZnCl₄].H₂O (4)**

Crystal Data

Formula	C36 H42.35 Cl15 Dy N4 O10 Zn1.82
Formula Weight	1150.18
Crystal System	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	9.7891(11) 13.4922(14) 19.0682(19)
alpha, beta, gamma [deg]	103.798(5) 94.343(5) 105.276(5)
V [Ang**3]	2333.4(4)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.637
Mu(MoKa) [/mm]	2.857
F(000)	1144

Data Collection

Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 25.0
Dataset	-11: 11 ; -16: 15 ; -22: 22
Tot., Uniq. Data, R(int)	21161, 7847, 0.070
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	5391

Refinement

Nref, Npar	7847, 545
R, wR2, S	0.0679, 0.1927, 1.01
w = ^2^(FO^2^)+(0.0916P)^2^+11.0028P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.16, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.81, 1.01

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Dy(Zn_{0.8}H_{0.4}LCI)(H₂L)(H₂O)][ZnCl₄].H₂O (4)**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Dy1	0.10658(6)	0.22893(4)	0.27563(3)	0.0472(2)
*Zn1	-0.10038(14)	0.06009(11)	0.36180(7)	0.0451(5)
*Zn2A	-0.2133(2)	0.59973(16)	0.17648(12)	0.0813(8)
*Zn2B	-0.172(2)	0.6221(15)	0.1320(12)	0.091(8)
Cl1	-0.1503(3)	0.1847(3)	0.44881(16)	0.0667(11)
Cl2	-0.0053(6)	0.6911(5)	0.2523(4)	0.150(3)
Cl3	-0.3539(6)	0.5004(6)	0.2367(4)	0.176(4)
Cl4	-0.3303(4)	0.7100(3)	0.14241(19)	0.0819(14)
*Cl5A	-0.1501(13)	0.5106(8)	0.0750(4)	0.135(4)
*Cl5B	-0.294(3)	0.4431(18)	0.0698(11)	0.150(12)
O1	-0.0968(9)	0.2367(7)	0.1880(4)	0.068(3)
O2	-0.1117(7)	0.1078(6)	0.2678(4)	0.056(3)
O3	0.1109(6)	0.1216(5)	0.3509(3)	0.045(2)
O4	0.3480(7)	0.2101(6)	0.3133(4)	0.051(2)
O5	0.0988(9)	0.0445(6)	0.1873(4)	0.063(3)
O6	0.2010(9)	0.2320(6)	0.1700(4)	0.063(3)
O7	0.2264(10)	0.4026(6)	0.2825(4)	0.072(3)
O8	0.2502(11)	0.3689(8)	0.4121(4)	0.081(4)
O9W	-0.0363(11)	0.3248(7)	0.3447(5)	0.082(4)
N1	-0.2752(10)	-0.0648(8)	0.3075(6)	0.064(3)

N2	-0.0426(10)	-0.0505(9)	0.4004(5)	0.068(4)
N3	0.3146(13)	0.3546(11)	0.0899(6)	0.083(5)
N4	0.2738(15)	0.5267(10)	0.1962(8)	0.096(5)
C1	-0.0873(19)	0.3195(13)	0.1532(9)	0.102(7)
C2	-0.2274(13)	0.1645(11)	0.1810(6)	0.064(5)
C3	-0.3452(15)	0.1550(14)	0.1334(7)	0.082(6)
C4	-0.469(2)	0.076(2)	0.1294(9)	0.130(9)
C5	-0.4787(13)	-0.0001(14)	0.1698(7)	0.084(6)
C6	-0.3586(11)	0.0095(10)	0.2181(6)	0.059(4)
C7	-0.2317(11)	0.0931(8)	0.2232(5)	0.048(4)
C8	-0.3658(13)	-0.0701(11)	0.2553(7)	0.068(4)
C9	-0.2814(17)	-0.1577(11)	0.3362(9)	0.091(6)
C10	-0.1806(16)	-0.1326(12)	0.4048(9)	0.090(6)
C11	0.0759(13)	-0.0668(10)	0.4084(6)	0.062(4)
C12	0.2112(11)	0.0022(9)	0.3991(6)	0.051(4)
C13	0.3355(13)	-0.0226(10)	0.4199(7)	0.067(4)
C14	0.4613(14)	0.0287(12)	0.4056(7)	0.075(5)
C15	0.4764(11)	0.1102(10)	0.3704(6)	0.057(4)
C16	0.3564(10)	0.1378(8)	0.3513(5)	0.043(3)
C17	0.2209(10)	0.0852(8)	0.3684(5)	0.043(3)
C18	0.4806(13)	0.2749(11)	0.2985(8)	0.079(5)
C19	0.0447(16)	-0.0576(10)	0.1957(8)	0.081(5)
C20	0.1405(12)	0.0467(9)	0.1204(6)	0.056(4)
C21	0.1332(15)	-0.0386(12)	0.0638(7)	0.079(5)
C22	0.1782(18)	-0.0172(17)	-0.0011(8)	0.097(7)
C23	0.2244(16)	0.0729(17)	-0.0116(7)	0.088(7)
C24	0.2370(12)	0.1644(11)	0.0484(6)	0.063(5)
C25	0.1949(11)	0.1524(10)	0.1137(5)	0.054(4)
C26	0.2885(15)	0.2688(15)	0.0384(8)	0.083(6)
C27	0.369(2)	0.4682(16)	0.0877(11)	0.116(8)
C28	0.277(2)	0.5332(14)	0.1219(10)	0.117(8)
C29	0.3157(16)	0.6032(12)	0.2562(13)	0.102(8)
C30	0.3165(15)	0.5892(10)	0.3291(10)	0.081(6)
C31	0.3599(17)	0.6751(11)	0.3875(11)	0.093(6)
C32	0.367(2)	0.6634(14)	0.4554(12)	0.112(8)
C33	0.3331(16)	0.5628(14)	0.4671(9)	0.096(6)
C34	0.2880(15)	0.4761(12)	0.4083(8)	0.079(5)
C35	0.2737(13)	0.4858(9)	0.3358(7)	0.065(4)
C36	0.244(2)	0.3539(14)	0.4827(8)	0.102(7)
O10W	-0.087(2)	0.5120(15)	0.3573(10)	0.204(10)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

**Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Dy(Zn_{0.8}H_{0.4}LCl)(H₂L)(H₂O)][ZnCl₄].H₂O (4)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Dy1	0.0516(3)	0.0502(3)	0.0461(3)	0.0198(2)	0.0148(2)	0.0173(
Zn1	0.0340(7)	0.0596(9)	0.0494(8)	0.0239(7)	0.0138(6)	0.0162(
Zn2A	0.0963(14)	0.0846(13)	0.0870(13)	0.0458(11)	0.0316(12)	0.0413(1
Zn2B	0.089(12)	0.094(13)	0.109(14)	0.051(11)	0.017(12)	0.036(1
Cl1	0.0629(18)	0.089(2)	0.0636(17)	0.0291(16)	0.0281(15)	0.0352(1
Cl2	0.099(3)	0.154(5)	0.214(6)	0.093(5)	-0.001(4)	0.032(
Cl3	0.110(4)	0.200(6)	0.261(8)	0.177(6)	0.021(4)	0.017(
Cl4	0.105(3)	0.077(2)	0.077(2)	0.0316(17)	0.0170(19)	0.038(
Cl5A	0.206(9)	0.139(7)	0.105(5)	0.038(5)	0.044(6)	0.117(
Cl5B	0.25(3)	0.133(15)	0.122(13)	0.057(12)	0.030(16)	0.128(1
O1	0.065(5)	0.095(6)	0.070(5)	0.049(5)	0.020(4)	0.039(
O2	0.050(4)	0.067(5)	0.059(4)	0.024(4)	-0.001(4)	0.028(
O3	0.026(3)	0.065(4)	0.051(4)	0.024(3)	0.014(3)	0.016(
O4	0.033(4)	0.059(4)	0.063(4)	0.022(4)	0.019(3)	0.010(
O5	0.073(5)	0.056(5)	0.058(5)	0.013(4)	0.025(4)	0.015(
O6	0.081(6)	0.060(5)	0.047(4)	0.019(4)	0.020(4)	0.012(
O7	0.105(7)	0.048(5)	0.067(5)	0.022(4)	0.022(5)	0.019(
O8	0.102(7)	0.089(7)	0.057(5)	0.015(5)	0.021(5)	0.037(
O9W	0.116(7)	0.077(6)	0.087(6)	0.040(5)	0.063(6)	0.056(
N1	0.041(5)	0.081(7)	0.069(6)	0.018(5)	0.013(5)	0.016(
N2	0.052(6)	0.101(8)	0.061(6)	0.043(6)	0.018(5)	0.020(
N3	0.080(8)	0.109(9)	0.059(7)	0.041(7)	0.016(6)	0.008(
N4	0.115(10)	0.060(8)	0.117(10)	0.049(8)	0.009(9)	0.013(
C1	0.125(14)	0.096(11)	0.107(11)	0.061(9)	0.002(10)	0.041(1
C2	0.057(7)	0.103(10)	0.050(6)	0.024(6)	0.017(6)	0.050(
C3	0.055(8)	0.142(13)	0.064(8)	0.038(8)	0.012(7)	0.046(
C4	0.097(14)	0.23(2)	0.079(11)	0.013(13)	-0.014(10)	0.107(1
C5	0.040(7)	0.135(13)	0.068(8)	0.011(9)	0.005(6)	0.024(
C6	0.035(6)	0.084(8)	0.054(6)	0.006(6)	0.010(5)	0.023(
C7	0.041(6)	0.061(7)	0.045(6)	0.005(5)	0.009(5)	0.026(
C8	0.042(6)	0.077(8)	0.073(8)	-0.003(7)	0.008(6)	0.016(
C9	0.087(10)	0.073(9)	0.107(11)	0.031(8)	0.000(9)	0.013(
C10	0.074(9)	0.091(10)	0.104(11)	0.045(9)	0.018(9)	0.004(
C11	0.069(8)	0.072(8)	0.056(7)	0.032(6)	0.011(6)	0.026(
C12	0.046(6)	0.064(7)	0.052(6)	0.024(5)	0.007(5)	0.023(
C13	0.056(7)	0.078(8)	0.081(8)	0.030(7)	0.019(6)	0.035(
C14	0.056(8)	0.118(11)	0.067(8)	0.023(8)	0.008(6)	0.054(
C15	0.035(6)	0.083(8)	0.050(6)	0.013(6)	0.009(5)	0.016(
C16	0.033(5)	0.059(6)	0.036(5)	0.005(4)	0.008(4)	0.016(
C17	0.036(5)	0.064(6)	0.031(5)	0.007(4)	0.008(4)	0.023(
C18	0.054(7)	0.080(9)	0.090(9)	0.026(7)	0.011(7)	-0.006(
C19	0.088(10)	0.060(8)	0.084(9)	0.011(7)	0.024(8)	0.007(
C20	0.049(6)	0.065(7)	0.050(6)	0.004(6)	0.008(5)	0.020(
C21	0.072(9)	0.097(10)	0.057(8)	-0.010(7)	0.003(7)	0.036(
C22	0.081(11)	0.131(15)	0.058(9)	-0.009(9)	0.005(8)	0.027(1
C23	0.068(9)	0.149(16)	0.045(7)	0.020(9)	0.019(7)	0.029(1
C24	0.045(6)	0.097(10)	0.046(7)	0.015(7)	0.007(5)	0.022(
C25	0.034(5)	0.089(9)	0.035(5)	0.009(6)	0.005(4)	0.018(
C26	0.064(8)	0.139(14)	0.050(7)	0.031(9)	0.014(7)	0.030(
C27	0.096(12)	0.136(15)	0.133(15)	0.106(13)	0.023(12)	-0.002(1
C28	0.135(16)	0.090(12)	0.113(13)	0.063(11)	-0.013(12)	-0.010(1
C29	0.064(9)	0.056(9)	0.19(2)	0.048(12)	0.014(11)	0.012(
C30	0.070(9)	0.054(8)	0.126(13)	0.033(9)	0.025(9)	0.018(
C31	0.084(10)	0.051(9)	0.124(14)	-0.003(9)	0.017(10)	0.008(
C32	0.121(15)	0.069(11)	0.120(15)	-0.018(10)	0.030(13)	0.019(1

C33	0.083(10)	0.092(12)	0.083(10)	-0.027(9)	0.005(8)	0.023(
C34	0.074(9)	0.075(9)	0.081(10)	-0.004(8)	0.027(8)	0.026(
C35	0.057(7)	0.040(6)	0.082(9)	-0.010(6)	0.011(6)	0.010(
C36	0.117(13)	0.109(12)	0.082(10)	0.033(9)	0.031(10)	0.024(1
O10W	0.30(2)	0.218(18)	0.204(16)	0.107(14)	0.106(16)	0.196(1

=====
 The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
 $[\text{Dy}(\text{Zn}_{0.8}\text{H}_{0.4}\text{LCl})(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)

Dy1	-O1	2.541(9)	O8	-C36	1.412(17)
Dy1	-O2	2.292(8)	O8	-C34	1.416(19)
Dy1	-O3	2.275(6)	N1	-C9	1.472(19)
Dy1	-O4	2.512(7)	N1	-C8	1.258(17)
Dy1	-O5	2.630(8)	N2	-C10	1.53(2)
Dy1	-O6	2.284(8)	N2	-C11	1.241(17)
Dy1	-O7	2.295(8)	N3	-C26	1.28(2)
Dy1	-O9W	2.405(10)	N3	-C27	1.50(3)
Zn1	-C11	2.246(4)	N4	-C28	1.44(2)
Zn1	-O2	2.049(8)	N4	-C29	1.30(3)
Zn1	-O3	2.062(6)	O9W	-H9WA	0.8500
Zn1	-N1	2.054(11)	O9W	-H9WB	0.8500
Zn1	-N2	1.998(11)	N1	-H1	0.9800
Zn2A	-C14	2.279(5)	C2	-C7	1.390(17)
Zn2A	-C13	2.238(8)	N2	-H2	0.9800
Zn2A	-C12	2.267(7)	C2	-C3	1.370(19)
Zn2B	-C14	2.18(2)	C3	-C4	1.37(3)
Zn2B	-C12	2.53(2)	N3	-H3A	0.8600
O1	-C2	1.363(17)	C4	-C5	1.41(3)
O1	-C1	1.42(2)	N4	-H4A	0.8600
O2	-C7	1.337(13)	C5	-C6	1.395(17)
O3	-C17	1.347(12)	C6	-C8	1.412(19)
O4	-C18	1.451(16)	C6	-C7	1.420(17)
O4	-C16	1.362(13)	C9	-C10	1.49(2)
O5	-C19	1.392(16)	C11	-C12	1.455(18)
O5	-C20	1.373(14)	C12	-C13	1.398(17)
O6	-C25	1.310(13)	C12	-C17	1.368(16)
O7	-C35	1.272(15)	C13	-C14	1.33(2)
C14	-C15	1.40(2)	C24	-C26	1.43(2)
C15	-C16	1.372(15)	C27	-C28	1.50(3)
C16	-C17	1.432(15)	C29	-C30	1.45(3)
C20	-C21	1.359(18)	C30	-C35	1.387(19)
C20	-C25	1.425(18)	C30	-C31	1.35(3)
C21	-C22	1.41(2)	C31	-C32	1.34(3)
C22	-C23	1.25(3)	C32	-C33	1.39(3)
C23	-C24	1.44(2)	C33	-C34	1.36(2)
C24	-C25	1.373(15)	C34	-C35	1.42(2)

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
[Dy(Zn_{0.8}H_{0.4}LCl)(H₂L)(H₂O)][ZnCl₄].H₂O (4)

O1	-Dy1	-O2	63.6(3)	Cl1	-Zn1	-O2	106.3(2)
O1	-Dy1	-O3	130.9(3)	Cl1	-Zn1	-O3	106.1(2)
O1	-Dy1	-O4	156.2(3)	Cl1	-Zn1	-N1	114.5(3)
O1	-Dy1	-O5	88.4(3)	Cl1	-Zn1	-N2	113.0(3)
O1	-Dy1	-O6	76.0(3)	O2	-Zn1	-O3	76.1(3)
O1	-Dy1	-O7	90.1(3)	O2	-Zn1	-N1	84.6(4)
O1	-Dy1	-O9W	71.5(3)	O2	-Zn1	-N2	140.3(4)
O2	-Dy1	-O3	67.4(2)	O3	-Zn1	-N1	138.5(3)
O2	-Dy1	-O4	126.9(3)	O3	-Zn1	-N2	88.0(4)
O2	-Dy1	-O5	70.3(3)	N1	-Zn1	-N2	84.0(4)
O2	-Dy1	-O6	117.5(3)	Cl3	-Zn2A	-Cl4	108.4(2)
O2	-Dy1	-O7	146.0(3)	Cl2	-Zn2A	-Cl3	107.6(3)
O2	-Dy1	-O9W	73.6(3)	Cl2	-Zn2A	-Cl4	112.3(2)
O3	-Dy1	-O4	64.3(2)	Cl2	-Zn2B	-Cl4	106.3(9)
O3	-Dy1	-O5	75.8(2)	Dy1	-O1	-C2	118.0(7)
O3	-Dy1	-O6	130.4(3)	C1	-O1	-C2	117.8(11)
O3	-Dy1	-O7	133.9(3)	Dy1	-O1	-C1	123.7(9)
O3	-Dy1	-O9W	94.5(3)	Dy1	-O2	-Zn1	104.8(3)
O4	-Dy1	-O5	77.6(3)	Dy1	-O2	-C7	127.2(7)
O4	-Dy1	-O6	80.5(3)	Zn1	-O2	-C7	125.7(7)
O4	-Dy1	-O7	85.9(3)	Dy1	-O3	-Zn1	105.0(3)
O4	-Dy1	-O9W	130.1(3)	Zn1	-O3	-C17	126.6(6)
O5	-Dy1	-O6	62.7(3)	Dy1	-O3	-C17	126.4(6)
O5	-Dy1	-O7	133.5(3)	Dy1	-O4	-C16	118.9(6)
O5	-Dy1	-O9W	143.6(3)	Dy1	-O4	-C18	123.3(7)
O6	-Dy1	-O7	71.9(3)	C16	-O4	-C18	117.8(9)
O6	-Dy1	-O9W	135.1(3)	C19	-O5	-C20	114.3(10)
O7	-Dy1	-O9W	78.0(3)	Dy1	-O5	-C20	116.5(7)
Dy1	-O5	-C19	128.9(8)	C4	-C5	-C6	118.0(15)
Dy1	-O6	-C25	129.1(7)	C7	-C6	-C8	122.9(11)
Dy1	-O7	-C35	132.6(8)	C5	-C6	-C8	117.9(13)
C34	-O8	-C36	116.0(11)	C5	-C6	-C7	118.9(12)
Zn1	-N1	-C8	129.0(10)	O2	-C7	-C2	116.6(10)
Zn1	-N1	-C9	110.0(9)	O2	-C7	-C6	122.8(9)
C8	-N1	-C9	120.9(12)	C2	-C7	-C6	120.5(10)
Zn1	-N2	-C10	106.8(8)	N1	-C8	-C6	125.1(13)
Zn1	-N2	-C11	130.4(10)	N1	-C9	-C10	113.5(13)
C10	-N2	-C11	121.8(12)	N2	-C10	-C9	108.6(12)
C26	-N3	-C27	129.5(14)	N2	-C11	-C12	125.7(12)
C28	-N4	-C29	128.7(15)	C13	-C12	-C17	119.6(11)
H9WA	-O9W	-H9WB	104.00	C11	-C12	-C17	123.4(10)
Dy1	-O9W	-H9WA	117.00	C11	-C12	-C13	117.0(11)
Dy1	-O9W	-H9WB	136.00	C12	-C13	-C14	120.7(13)
C9	-N1	-H1	91.00	C13	-C14	-C15	122.2(13)
C8	-N1	-H1	91.00	C14	-C15	-C16	118.1(11)
O1	-C2	-C7	114.4(11)	C15	-C16	-C17	120.2(10)
O1	-C2	-C3	124.8(13)	O4	-C16	-C17	113.1(9)
C10	-N2	-H2	93.00	O4	-C16	-C15	126.7(10)
C11	-N2	-H2	93.00	O3	-C17	-C12	125.2(9)
C3	-C2	-C7	120.6(13)	C12	-C17	-C16	119.0(10)
C26	-N3	-H3A	115.00	O3	-C17	-C16	115.8(9)
C27	-N3	-H3A	115.00	C21	-C20	-C25	120.3(11)
C2	-C3	-C4	119.2(16)	O5	-C20	-C25	112.7(9)
C28	-N4	-H4A	116.00	O5	-C20	-C21	127.0(12)
C3	-C4	-C5	122.6(17)	C20	-C21	-C22	117.1(15)
C29	-N4	-H4A	116.00	C21	-C22	-C23	126.3(16)
C22	-C23	-C24	117.5(14)	O7	-C35	-C34	119.9(12)

C23	-C24	-C25	120.9(14)	O7	-C35	-C30	124.7(13)
C23	-C24	-C26	119.2(13)	O8	-C34	-C35	113.3(12)
C25	-C24	-C26	119.9(12)	O8	-C34	-C33	124.7(14)
C20	-C25	-C24	117.9(11)	O6	-C25	-C20	118.1(9)
C31	-C30	-C35	122.4(16)	O6	-C25	-C24	124.1(12)
C29	-C30	-C31	119.9(14)	N3	-C26	-C24	123.7(14)
C29	-C30	-C35	117.7(15)	N3	-C27	-C28	111.5(16)
C30	-C31	-C32	120.7(16)	N4	-C28	-C27	108.3(16)
C31	-C32	-C33	120.8(18)	N4	-C29	-C30	125.2(15)
C32	-C33	-C34	118.6(16)	C30	-C35	-C34	115.4(13)
C33	-C34	-C35	122.0(15)				

**Table S6 - Contact Distances (Angstrom) for:
[Dy(Zn_{0.8}H_{0.4}LCl)(H₂L)(H₂O)][ZnCl₄].H₂O (4)**

Dy1	.C11	4.358(3)	Zn2A	.H27B_a	3.0900
Dy1	.O8	2.832(8)	Zn2A	.H1B	3.4200
Dy1	.C7	3.279(11)	Zn2A	.H9A_o	3.1700
Dy1	.C16	3.387(10)	Zn2B	.H27B_a	3.4400
Dy1	.C25	3.271(10)	Zn2B	.H19B_o	3.5700
Dy1	.C34	3.585(15)	Zn2B	.H27A_p	3.4100
Dy1	.C36	3.882(15)	Zn2B	.H26_p	3.3500
Dy1	.H1A	3.3800	Cl1	.O9W	3.126(10)
Dy1	.H3A	3.8400	Cl1	.O2	3.439(8)
Dy1	.H4A	3.7400	Cl1	.O3	3.444(7)
Dy1	.H18A	3.3800	Cl1	.C15_a	3.622(12)
Dy1	.H19C	3.5600	Cl1	.C11_b	3.585(13)
Dy1	.H36C	3.7900	Cl1	.C32_c	3.62(2)
Zn1	.O9W	3.558(10)	Cl2	.C13	3.634(10)
Zn1	.C6	3.393(11)	Cl2	.O10W	3.47(2)
Zn1	.C10	2.844(16)	Cl2	.C29	3.641(18)
Zn1	.C12	3.408(11)	Cl2	.C15A	3.591(11)
Zn1	.C19	3.747(15)	Cl3	.C27_a	3.64(2)
Zn2A	.C9_o	4.139(16)	Cl3	.C18_a	3.560(17)
Zn2A	.C27_a	4.05(2)	Cl3	.C12	3.634(10)
Zn2B	.C19_o	4.11(2)	Cl3	.C14	3.664(9)
Zn2B	.C26_p	4.08(3)	Cl3	.C15B	3.23(2)
Zn2B	.C13	3.23(2)	Cl3	.O10W	3.29(2)
Zn1	.H9A	3.4600	Cl4	.C8_o	3.342(14)
Zn1	.H9WA	3.0800	Cl4	.C9_o	3.634(17)
Zn1	.H10B	3.0900	Cl4	.C15A	3.633(12)
Zn1	.H9B	3.6300	Cl4	.C15B	3.66(2)
Zn1	.H19C	2.9100	Cl4	.C13	3.664(9)
Cl4	.C27_a	3.64(2)	O1	.O9W	2.891(12)
Cl4	.C26_p	3.572(16)	O1	.O6	2.976(13)
Cl15A	.C1	3.43(2)	O1	.O2	2.554(12)
Cl15A	.C12	3.591(11)	O2	.O9W	2.814(12)
Cl15A	.C14	3.633(12)	O2	.N1	2.760(13)
Cl15B	.C1	3.46(3)	O2	.O5	2.848(11)
Cl15B	.C14	3.66(2)	O2	.O3	2.533(9)
Cl15B	.C27_p	3.58(3)	O2	.O1	2.554(12)
Cl15B	.C13	3.23(2)	O2	.C11	3.439(8)
Cl15B	.C27_a	3.44(4)	O3	.C11	3.444(7)
Cl1	.H15_a	2.9900	O3	.O2	2.533(9)
Cl1	.H32_c	3.1200	O3	.N2	2.822(13)
Cl1	.H11_b	2.8500	O3	.C36	3.381(18)
Cl1	.H9WA	2.3400	O3	.O5	3.026(9)
Cl2	.H10D	2.7100	O3	.O8	3.140(12)
Cl3	.H10C	2.7700	O3	.O4	2.555(10)
Cl3	.H27B_a	2.8200	O4	.O6	3.105(11)

C13	.H18A_a	2.8500	O4	.O5	3.224(11)
C14	.H27B_a	2.9100	O4	.O8	2.913(12)
C14	.H9A_o	2.8900	O4	.O3	2.555(10)
C14	.H26_p	2.6400	O5	.O3	3.026(9)
C14	.H8_o	2.9900	O5	.O6	2.574(11)
C15A	.H1B	3.0500	O5	.O4	3.224(11)
C15A	.H27A_p	3.0300	O5	.O2	2.848(11)
C15B	.H27A_p	2.7300	O6	.O5	2.574(11)
C15B	.H27B_a	2.7700	O6	.O1	2.976(13)
C15B	.H1C	3.1500	O6	.O4	3.105(11)
C15B	.H1B	2.9300	O6	.O7	2.688(11)
O6	.N3	2.607(16)	N3	.N4	2.833(19)
O6	.C26	2.824(18)	N3	.O6	2.607(16)
O7	.O8	2.622(11)	O3	.H36C	2.7400
O7	.O9W	2.959(14)	O3	.H19C	2.6100
O7	.O6	2.688(11)	N3	.C25	2.83(2)
O7	.N4	2.598(16)	N4	.N3	2.833(19)
O7	.C29	2.794(19)	N4	.C35	2.845(19)
O8	.O7	2.622(11)	N4	.O7	2.598(16)
O8	.O9W	2.843(15)	O4	.H15	2.6800
O8	.O4	2.913(12)	O5	.H21	2.6900
O8	.Dy1	2.832(8)	O6	.H3A	1.9100
O8	.O3	3.140(12)	O6	.H1A	2.9100
O9W	.C34	3.246(19)	O7	.H4A	1.9200
O9W	.O1	2.891(12)	O7	.H1A	2.8700
O9W	.O7	2.959(14)	O7	.H18A	2.7200
O9W	.O10W	2.66(2)	O8	.H33	2.6700
O9W	.O2	2.814(12)	O9W	.H10C	2.4700
O9W	.C11	3.126(10)	O10W	.H9WB	1.8300
O9W	.O8	2.843(15)	C1	.C3	2.82(3)
O10W	.C13	3.29(2)	C1	.C15B	3.46(3)
O10W	.O9W	2.66(2)	C1	.O6	3.36(2)
O10W	.C12	3.47(2)	N1	.H10B	2.8600
O1	.H3	2.6400	C1	.C15A	3.43(2)
N1	.O2	2.760(13)	N2	.H9A	2.8200
N1	.N2	2.712(14)	C2	.O9W	3.418(15)
N2	.N1	2.712(14)	N2	.H2_b	2.7300
N2	.O3	2.822(13)	C2	.C5	2.80(2)
O2	.H19C	2.7600	C2	.O2	2.320(15)
C3	.C1	2.82(3)	C12	.Zn1	3.408(11)
C3	.C22_d	3.53(2)	C12	.C15	2.787(17)
C3	.C6	2.81(2)	C13	.C16	2.756(17)
N3	.H4A	2.5600	C14	.C8_f	3.600(19)
N3	.H28B	2.6900	C14	.C17	2.752(18)
N4	.H1A	2.8300	C15	.C18	2.87(2)
N4	.H27B	2.5900	C15	.C12	2.787(17)
N4	.H3A	2.5400	C15	.C11_f	3.622(12)
C4	.C7	2.75(2)	C15	.C6_f	3.588(16)
C5	.C2	2.80(2)	C16	.O3	2.354(12)
C6	.C3	2.81(2)	C16	.C13	2.756(17)
C6	.C15_a	3.588(16)	C17	.N2	2.943(15)
C6	.Zn1	3.393(11)	C17	.C14	2.752(18)
C7	.O9W	3.394(14)	C17	.C19	3.449(17)
C7	.O1	2.314(14)	C17	.O4	2.330(13)
C7	.C4	2.75(2)	C18	.O6	3.362(16)
C7	.N1	2.926(15)	C18	.C13_h	3.560(17)
C8	.O2	2.915(16)	C18	.O7	3.413(17)
C8	.C14_a	3.600(19)	C18	.C15	2.87(2)
C8	.C14_e	3.342(14)	C19	.C21	2.77(2)
C9	.Zn2A_e	4.139(16)	C19	.Zn2B_e	4.11(2)

C9	.C11	3.44(2)	C19	.O3	3.240(16)
C9	.N2	2.45(2)	C19	.O2	3.142(17)
C9	.C14_e	3.634(17)	C19	.Zn1	3.747(15)
C10	.N1	2.48(2)	C19	.C25	3.592(19)
C11	.C11_b	3.585(13)	C19	.C17	3.449(17)
C11	.O3	2.951(15)	C20	.C22_d	3.59(2)
C11	.C9	3.44(2)	C20	.O6	2.346(14)
C20	.C23	2.778(19)	C28	.C26	3.58(3)
C21	.C22_d	3.52(2)	C29	.O7	2.794(19)
C21	.C23_d	3.44(2)	C29	.C12	3.641(18)
C21	.C19	2.77(2)	C29	.C27	3.45(3)
C21	.C24	2.75(2)	C30	.C33	2.74(2)
C22	.C20_d	3.59(2)	C31	.C34	2.72(2)
C22	.C21_d	3.52(2)	C32	.C35	2.78(2)
C22	.C3_d	3.53(2)	C32	.C11_c	3.62(2)
C22	.C25	2.72(2)	C33	.C30	2.74(2)
C22	.C26	3.59(3)	C33	.C36	2.82(3)
C23	.C20	2.778(19)	C34	.Dy1	3.585(15)
C23	.C21_d	3.44(2)	C34	.O9W	3.246(19)
C24	.C21	2.75(2)	C34	.C31	2.72(2)
C25	.O5	2.330(14)	C35	.C32	2.78(2)
C25	.C22	2.72(2)	C35	.O9W	3.277(16)
C25	.C19	3.592(19)	C35	.N4	2.845(19)
C25	.N3	2.83(2)	C36	.C33	2.82(3)
C26	.Zn2B_i	4.08(3)	C36	.O3	3.381(18)
C26	.O6	2.824(18)	C36	.Dy1	3.882(15)
C26	.C14_i	3.572(16)	C1	.H3	2.5400
C26	.C22	3.59(3)	C2	.H1C	2.6000
C26	.C28	3.58(3)	C2	.H22_d	2.8300
C27	.Zn2A_h	4.05(2)	C2	.H1B	2.6200
C27	.C15B_k	3.58(3)	C3	.H1C	2.6700
C27	.C15B_j	3.44(4)	C3	.H1B	2.8500
C27	.C14_h	3.64(2)	C3	.H22_d	2.7700
C27	.C29	3.45(3)	C3	.H18B_a	2.9800
C27	.C13_h	3.64(2)	C4	.H18B_a	2.9100

Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: 4 P -1

O9W	--	H9WA	..	C11	0.8500	2.3400	3.126(10)	154.00(
O9W	--	H9WB	..	O10W	0.8500	1.8300	2.66(2)	165.00(
N3	--	H3A	..	O6	0.8600	1.9100	2.607(16)	137.00(
N3	--	H3A	..	N4	0.8600	2.5400	2.833(19)	101.00(
N4	--	H4A	..	O7	0.8600	1.9200	2.598(16)	135.00(
N4	--	H4A	..	N3	0.8600	2.5600	2.833(19)	100.00(
O10W	--	H10C	..	C13	0.8500	2.7700	3.29(2)	121.00(
O10W	--	H10D	..	C12	0.8500	2.7100	3.47(2)	149.00(
C26	--	H26	..	C14	0.9300	2.6400	3.572(16)	176.00(
C27	--	H27A	..	C15B	0.9700	2.7300	3.58(3)	147.00(
C27	--	H27B	..	C13	0.9700	2.8200	3.64(2)	143.00(
C27	--	H27B	..	C15B	0.9700	2.7700	3.44(4)	126.00(

- 36 -

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [1455.00]	= [1_455]	= -1+x, y, z
b	= [2556.00]	= [2_556]	= -x, -y, 1-z
c	= [2566.00]	= [2_566]	= -x, 1-y, 1-z
d	= [2555.00]	= [2_555]	= -x, -y, -z
e	= [1545.00]	= [1_545]	= x, -1+y, z
f	= [1655.00]	= [1_655]	= 1+x, y, z

g = [2666.00] = [2_666] = 1-x, 1-y, 1-z
h = [1655.00] = [1_655] = 1+x, y, z
i = [2565.00] = [2_565] = -x, 1-y, -z
l = [1665.00] = [1_665] = 1+x, 1+y, z
m = [1445.00] = [1_445] = -1+x, -1+y, z
o = [1565.00] = [1_565] = x, 1+y, z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: [Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)**Crystal Data**

Formula	C36 H42.16 Cl15 Dy N4 O10 Zn1.92
Formula Weight	1156.20
Crystal System	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	9.8043(2) 13.5583(3) 19.0678(4)
alpha, beta, gamma [deg]	103.918(1) 94.488(2) 105.280(1)
V [Ang**3]	2345.98(9)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.637
Mu(MoKa) [/mm]	2.889
F(000)	1150

Data Collection

Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 25.0
Dataset	-11: 11 ; -16: 16 ; -22: 22
Tot., Uniq. Data, R(int)	24743, 8186, 0.087
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	4729

Refinement

Nref, Npar	8186, 556
R, wR2, S	0.0559, 0.1524, 0.90
w = $\frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0815P)^2}$ WHERE $P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$	
Max. and Av. Shift/Error	0.11, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.47, 1.21

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Dy1	0.89383(5)	0.27146(3)	0.22412(2)	0.0496(2)
*Zn1	1.10216(11)	0.44028(9)	0.13877(6)	0.0484(4)
*Zn2	0.635(2)	0.0924(16)	0.2977(12)	0.063(8)
*Zn3A	0.21354(18)	-0.09982(13)	0.32290(9)	0.0838(7)
*Zn3B	0.1599(16)	-0.1296(10)	0.3670(8)	0.098(6)
Cl1	1.1528(3)	0.3162(2)	0.05137(12)	0.0680(10)
Cl2	0.3554(5)	0.0005(5)	0.2622(3)	0.175(3)
Cl3	0.0067(4)	-0.1921(4)	0.2463(3)	0.152(2)
Cl4	0.3315(3)	-0.2084(2)	0.35747(15)	0.0865(11)
*Cl5A	0.1509(16)	-0.0087(8)	0.4238(3)	0.132(5)
*Cl5B	0.290(5)	0.055(2)	0.4268(10)	0.177(16)
O1	0.6535(6)	0.2913(5)	0.1870(3)	0.056(2)
O2	0.8896(6)	0.3797(4)	0.1486(3)	0.0497(19)
O3	1.1135(6)	0.3924(5)	0.2326(3)	0.057(2)
O4	1.0966(8)	0.2636(6)	0.3122(3)	0.070(3)
O5	0.7469(9)	0.1318(6)	0.0877(4)	0.086(3)
O6	0.7755(8)	0.0999(5)	0.2172(3)	0.075(3)
O7	0.7983(7)	0.2673(5)	0.3289(3)	0.060(2)
O8	0.9009(7)	0.4553(5)	0.3130(3)	0.064(3)
O9W	1.0361(8)	0.1762(6)	0.1560(4)	0.081(3)

N1	1.0476(8)	0.5512(6)	0.1003(4)	0.061(3)
N2	1.2750(8)	0.5660(7)	0.1925(4)	0.067(3)
N3	0.7243(11)	-0.0246(8)	0.3021(6)	0.095(4)
N4	0.6888(11)	0.1448(9)	0.4100(5)	0.092(4)
C1	0.5210(11)	0.2275(9)	0.2008(6)	0.080(4)
C2	0.6469(9)	0.3656(7)	0.1492(4)	0.046(3)
C3	0.5254(9)	0.3926(9)	0.1298(5)	0.064(4)
C4	0.5384(12)	0.4725(9)	0.0949(5)	0.075(4)
C5	0.6671(11)	0.5272(8)	0.0816(5)	0.065(4)
C6	0.7914(10)	0.4991(7)	0.1002(4)	0.052(3)
C7	0.7816(9)	0.4177(7)	0.1322(4)	0.049(3)
C8	0.9257(11)	0.5661(8)	0.0911(5)	0.061(4)
C9	1.1817(11)	0.6296(9)	0.0955(6)	0.082(5)
C10	1.2824(13)	0.6584(9)	0.1656(6)	0.087(5)
C11	1.3675(10)	0.5700(8)	0.2442(6)	0.067(4)
C12	1.3601(9)	0.4890(9)	0.2824(5)	0.062(4)
C13	1.4760(11)	0.4949(10)	0.3328(6)	0.084(5)
C14	1.4721(14)	0.4258(14)	0.3723(7)	0.109(7)
C15	1.3497(13)	0.3462(12)	0.3671(5)	0.089(5)
C16	1.2285(11)	0.3367(9)	0.3202(5)	0.067(4)
C17	1.2348(10)	0.4087(7)	0.2760(5)	0.055(3)
C18	1.0852(16)	0.1810(11)	0.3482(7)	0.120(7)
C19	0.9585(13)	0.5573(8)	0.3036(6)	0.080(4)
C20	0.8589(10)	0.4512(8)	0.3800(5)	0.059(4)
C21	0.8666(11)	0.5377(9)	0.4375(6)	0.076(4)
C22	0.8246(14)	0.5212(13)	0.5017(7)	0.098(6)
C23	0.7754(12)	0.4246(12)	0.5097(5)	0.082(5)
C24	0.7631(10)	0.3339(9)	0.4518(5)	0.065(4)
C25	0.8063(9)	0.3472(9)	0.3845(4)	0.056(4)
C26	0.7098(11)	0.2313(12)	0.4612(6)	0.085(5)
C27	0.6348(16)	0.0384(12)	0.4153(7)	0.105(6)
C28	0.7203(16)	-0.0288(12)	0.3790(7)	0.109(6)
C29	0.6858(13)	-0.1002(10)	0.2429(9)	0.096(6)
C30	0.6830(11)	-0.0866(8)	0.1713(7)	0.077(4)
C31	0.6397(15)	-0.1735(11)	0.1139(9)	0.107(6)
C32	0.6340(16)	-0.1635(12)	0.0453(10)	0.127(7)
C33	0.6666(14)	-0.0604(12)	0.0306(7)	0.104(6)
C34	0.7119(11)	0.0266(10)	0.0901(6)	0.077(5)
C35	0.7239(11)	0.0164(8)	0.1619(5)	0.063(4)
C36	0.7546(14)	0.1493(10)	0.0159(6)	0.098(5)
O10W	1.0858(18)	-0.0110(11)	0.1446(7)	0.207(9)

Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Dy1	0.0519(3)	0.0522(3)	0.0474(3)	0.0188(2)	0.0120(2)	0.0139(
Zn1	0.0370(6)	0.0618(8)	0.0499(6)	0.0219(6)	0.0105(5)	0.0133(
Zn2	0.062(14)	0.040(12)	0.071(14)	0.006(10)	-0.011(11)	0.002(1
Zn3A	0.0989(12)	0.0849(11)	0.0877(11)	0.0439(9)	0.0283(9)	0.0379(
Zn3B	0.126(11)	0.085(9)	0.098(9)	0.047(7)	0.011(8)	0.040(
C11	0.0646(16)	0.0906(19)	0.0612(14)	0.0273(13)	0.0242(12)	0.0330(1
C12	0.114(3)	0.221(5)	0.239(5)	0.176(5)	0.029(3)	0.027(
C13	0.101(3)	0.160(4)	0.204(4)	0.090(3)	-0.006(3)	0.025(
C14	0.114(2)	0.0791(19)	0.0789(17)	0.0329(15)	0.0176(16)	0.0378(1
C15A	0.202(12)	0.133(7)	0.097(4)	0.032(4)	0.047(4)	0.100(
C15B	0.24(4)	0.18(2)	0.186(16)	0.096(14)	0.049(16)	0.14(
O1	0.041(3)	0.065(4)	0.062(4)	0.022(3)	0.017(3)	0.009(
O2	0.038(3)	0.064(4)	0.055(3)	0.026(3)	0.014(3)	0.017(

O3	0.043(4)	0.079(4)	0.060(4)	0.034(3)	0.003(3)	0.022(
O4	0.072(5)	0.091(5)	0.066(4)	0.042(4)	0.010(3)	0.035(
O5	0.110(6)	0.084(6)	0.068(5)	0.020(4)	0.022(4)	0.035(
O6	0.100(6)	0.053(4)	0.061(4)	0.015(3)	0.013(4)	0.006(
O7	0.069(4)	0.064(4)	0.044(3)	0.015(3)	0.019(3)	0.012(
O8	0.075(5)	0.054(4)	0.055(4)	0.010(3)	0.014(3)	0.011(
O9W	0.110(6)	0.083(5)	0.068(4)	0.023(4)	0.041(4)	0.046(
N1	0.054(5)	0.075(6)	0.058(4)	0.032(4)	0.012(4)	0.014(
N2	0.046(5)	0.078(6)	0.076(5)	0.021(5)	0.010(4)	0.015(
N3	0.104(8)	0.063(7)	0.103(8)	0.029(6)	0.005(6)	-0.005(
N4	0.102(8)	0.097(8)	0.070(6)	0.049(6)	0.012(5)	-0.005(
C1	0.061(7)	0.092(8)	0.085(7)	0.034(6)	0.029(6)	0.007(
C2	0.042(5)	0.055(6)	0.033(4)	0.001(4)	0.002(4)	0.011(
C3	0.035(5)	0.101(8)	0.057(6)	0.019(6)	0.009(4)	0.021(
C4	0.066(7)	0.104(9)	0.068(6)	0.023(6)	0.010(5)	0.049(
C5	0.059(7)	0.082(7)	0.068(6)	0.030(5)	0.012(5)	0.035(
C6	0.066(6)	0.067(6)	0.040(5)	0.027(4)	0.016(4)	0.033(
C7	0.042(5)	0.069(6)	0.038(4)	0.013(4)	0.006(4)	0.021(
C8	0.061(7)	0.075(7)	0.059(6)	0.043(5)	0.008(5)	0.019(
C9	0.061(7)	0.094(9)	0.092(8)	0.046(7)	0.024(6)	0.003(
C10	0.083(8)	0.081(9)	0.081(7)	0.018(6)	-0.007(6)	0.006(
C11	0.040(6)	0.072(7)	0.080(7)	0.006(6)	0.011(5)	0.012(
C12	0.030(5)	0.084(8)	0.063(6)	0.003(5)	0.011(4)	0.014(
C13	0.045(6)	0.114(10)	0.079(7)	0.010(7)	-0.003(5)	0.019(
C14	0.058(8)	0.208(17)	0.083(8)	0.053(10)	0.000(6)	0.067(1
C15	0.067(8)	0.160(12)	0.069(7)	0.040(7)	0.009(6)	0.075(
C16	0.061(7)	0.113(9)	0.043(5)	0.020(5)	0.016(5)	0.051(
C17	0.050(6)	0.063(6)	0.054(5)	0.011(5)	-0.002(4)	0.028(
C18	0.130(12)	0.112(11)	0.131(11)	0.078(9)	-0.019(9)	0.026(
C19	0.094(8)	0.054(7)	0.089(7)	0.018(6)	0.011(6)	0.018(
C20	0.048(6)	0.067(7)	0.050(6)	-0.001(5)	-0.004(4)	0.017(
C21	0.067(7)	0.094(9)	0.059(6)	0.006(6)	0.004(5)	0.027(
C22	0.094(10)	0.102(11)	0.080(9)	-0.016(8)	0.002(7)	0.040(
C23	0.069(8)	0.129(11)	0.045(6)	0.004(7)	0.011(5)	0.043(
C24	0.055(6)	0.091(8)	0.052(6)	0.026(6)	0.014(5)	0.020(
C25	0.045(5)	0.084(8)	0.038(5)	0.011(5)	0.004(4)	0.023(
C26	0.060(7)	0.136(12)	0.055(6)	0.039(8)	0.008(5)	0.011(
C27	0.100(10)	0.117(12)	0.095(9)	0.056(8)	0.015(8)	0.002(
C28	0.112(11)	0.111(11)	0.109(10)	0.075(9)	0.005(9)	0.005(
C29	0.092(9)	0.059(8)	0.139(12)	0.043(8)	0.006(8)	0.012(
C30	0.071(7)	0.049(7)	0.099(9)	0.011(7)	0.007(6)	0.010(
C31	0.119(11)	0.072(9)	0.119(11)	0.004(9)	0.039(10)	0.024(
C32	0.125(12)	0.075(11)	0.127(13)	-0.056(9)	0.019(10)	0.013(
C33	0.098(10)	0.085(10)	0.102(9)	-0.024(8)	0.023(7)	0.025(
C34	0.065(7)	0.078(9)	0.078(8)	-0.001(6)	0.012(6)	0.026(
C35	0.070(7)	0.048(6)	0.063(6)	0.005(5)	0.017(5)	0.012(
C36	0.107(10)	0.118(11)	0.064(7)	0.027(7)	0.018(6)	0.022(
O10W	0.315(19)	0.201(13)	0.210(12)	0.109(10)	0.108(12)	0.185(1

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 \cdot (\text{Pi}^{**2}) \cdot U \cdot (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 \cdot (\text{Pi}^{**2}) \cdot \text{Sumij}(h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot \text{Astar}(i) \cdot \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
[Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)

Dy1	-O1	2.508(6)	O4	-C16	1.378(14)
Dy1	-O2	2.295(5)	O4	-C18	1.433(16)
Dy1	-O3	2.304(6)	O5	-C34	1.389(16)
Dy1	-O4	2.542(7)	O5	-C36	1.449(14)
Dy1	-O6	2.276(7)	O6	-C35	1.300(12)
Dy1	-O7	2.279(6)	O7	-C25	1.301(11)
Dy1	-O8	2.636(6)	O8	-C19	1.410(13)
Dy1	-O9W	2.393(8)	O8	-C20	1.382(11)
Zn1	-C11	2.253(3)	N1	-C8	1.269(14)
Zn1	-O2	2.070(6)	N1	-C9	1.482(14)
Zn1	-O3	2.050(6)	N2	-C10	1.451(15)
Zn1	-N1	1.995(8)	N2	-C11	1.267(13)
Zn1	-N2	2.048(9)	N3	-C28	1.484(17)
Zn2	-N4	2.06(2)	N3	-C29	1.281(19)
Zn2	-C27	2.52(3)	N4	-C26	1.289(17)
Zn2	-O7	2.39(2)	N4	-C27	1.43(2)
Zn2	-C12	2.65(2)	O9W	-H9WB	1.0700
Zn2	-O6	2.14(2)	O9W	-H9WA	1.0800
Zn2	-N3	2.02(2)	N1	-H1	0.9800
Zn3A	-C14	2.277(3)	C2	-C7	1.426(13)
Zn3A	-C12	2.266(6)	N2	-H2	0.9800
Zn3A	-C13	2.265(5)	C2	-C3	1.384(13)
Zn3B	-C13	2.474(16)	C3	-C4	1.386(16)
Zn3B	-C14	2.215(16)	N3	-H3A	0.8600
O1	-C1	1.441(13)	C4	-C5	1.362(16)
O1	-C2	1.384(11)	N4	-H4	0.8600
O2	-C7	1.341(11)	C5	-C6	1.414(15)
O3	-C17	1.330(11)	C6	-C7	1.370(13)
C6	-C8	1.439(15)	C11	-C12	1.447(16)
C9	-C10	1.501(16)	C12	-C17	1.385(15)
C12	-C13	1.402(15)	C13	-C14	1.33(2)
C14	-C15	1.37(2)	C15	-C16	1.388(16)
C16	-C17	1.428(15)	C20	-C25	1.394(16)
C20	-C21	1.380(15)	C21	-C22	1.371(18)
C22	-C23	1.32(2)	C23	-C24	1.412(16)
C24	-C25	1.419(13)	C24	-C26	1.41(2)
C27	-C28	1.48(2)	C29	-C30	1.42(2)
C30	-C35	1.407(15)	C30	-C31	1.35(2)
C31	-C32	1.35(2)	C32	-C33	1.45(2)
C33	-C34	1.370(18)	C34	-C35	1.408(15)

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
[Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)

O1	-Dy1	-O2	64.3(2)	C11	-Zn1	-O2	106.37(18)
O1	-Dy1	-O3	126.8(2)	C11	-Zn1	-O3	106.24(19)
O1	-Dy1	-O4	155.8(2)	C11	-Zn1	-N1	112.8(2)
O1	-Dy1	-O6	86.4(3)	C11	-Zn1	-N2	114.7(2)
O1	-Dy1	-O7	80.1(2)	O2	-Zn1	-O3	76.7(2)
O1	-Dy1	-O8	77.1(2)	O2	-Zn1	-N1	88.2(3)
O1	-Dy1	-O9W	130.7(2)	O2	-Zn1	-N2	138.4(3)
O2	-Dy1	-O3	67.5(2)	O3	-Zn1	-N1	140.7(3)
O2	-Dy1	-O4	131.0(2)	O3	-Zn1	-N2	85.4(3)
O2	-Dy1	-O6	134.2(2)	N1	-Zn1	-N2	82.3(3)
O2	-Dy1	-O7	130.3(2)	N3	-Zn2	-N4	86.9(9)
O2	-Dy1	-O8	75.71(19)	N3	-Zn2	-C27	64.0(8)
O2	-Dy1	-O9W	94.9(2)	N4	-Zn2	-C27	34.6(6)

O3	-Dy1	-O4	63.5(2)	C12	-Zn2	-O6	122.3(10)
O3	-Dy1	-O6	145.7(3)	C12	-Zn2	-O7	138.3(9)
O3	-Dy1	-O7	118.0(2)	C12	-Zn2	-N3	106.4(9)
O3	-Dy1	-O8	70.6(2)	C12	-Zn2	-N4	109.8(9)
O3	-Dy1	-O9W	73.5(2)	C12	-Zn2	-C27	90.8(8)
O4	-Dy1	-O6	89.9(3)	O6	-Zn2	-O7	71.6(7)
O4	-Dy1	-O7	76.1(2)	O6	-Zn2	-N3	77.0(8)
O4	-Dy1	-O8	88.5(2)	O6	-Zn2	-N4	127.9(11)
O4	-Dy1	-O9W	71.3(2)	O6	-Zn2	-C27	135.0(10)
O6	-Dy1	-O7	71.4(2)	O7	-Zn2	-N3	115.3(10)
O6	-Dy1	-O8	133.3(2)	O7	-Zn2	-N4	71.6(8)
O6	-Dy1	-O9W	77.9(3)	O7	-Zn2	-C27	104.9(9)
O7	-Dy1	-O8	62.9(2)	C12	-Zn3A	-C13	107.5(2)
O7	-Dy1	-O9W	134.7(3)	C12	-Zn3A	-C14	108.35(18)
O8	-Dy1	-O9W	143.8(2)	C13	-Zn3A	-C14	112.26(17)
C13	-Zn3B	-C14	107.0(6)	C10	-N2	-C11	120.5(9)
Dy1	-O1	-C1	123.8(6)	Zn2	-N3	-C28	102.3(11)
Dy1	-O1	-C2	118.3(5)	Zn2	-N3	-C29	111.5(11)
C1	-O1	-C2	117.9(7)	C28	-N3	-C29	129.6(12)
Dy1	-O2	-Zn1	104.3(2)	Zn2	-N4	-C26	138.2(12)
Dy1	-O2	-C7	126.6(5)	Zn2	-N4	-C27	90.4(9)
Zn1	-O2	-C7	126.7(5)	C26	-N4	-C27	127.1(11)
Dy1	-O3	-Zn1	104.7(2)	H9WA	-O9W	-H9WB	95.00
Dy1	-O3	-C17	129.0(6)	Dy1	-O9W	-H9WA	118.00
Zn1	-O3	-C17	124.1(6)	Dy1	-O9W	-H9WB	118.00
Dy1	-O4	-C16	118.1(6)	C8	-N1	-H1	93.00
Dy1	-O4	-C18	123.5(8)	C9	-N1	-H1	93.00
C16	-O4	-C18	118.1(9)	C3	-C2	-C7	120.5(9)
C34	-O5	-C36	116.1(9)	C11	-N2	-H2	90.00
Dy1	-O6	-Zn2	110.9(6)	C10	-N2	-H2	90.00
Dy1	-O6	-C35	131.9(6)	O1	-C2	-C7	113.8(8)
Zn2	-O6	-C35	108.7(9)	O1	-C2	-C3	125.8(9)
Dy1	-O7	-Zn2	102.5(6)	C29	-N3	-H3A	115.00
Dy1	-O7	-C25	127.7(6)	C2	-C3	-C4	118.5(10)
Zn2	-O7	-C25	128.2(8)	C28	-N3	-H3A	115.00
Dy1	-O8	-C19	127.4(6)	C26	-N4	-H4	116.00
Dy1	-O8	-C20	115.6(6)	C3	-C4	-C5	122.0(11)
C19	-O8	-C20	116.5(8)	C27	-N4	-H4	116.00
Zn1	-N1	-C8	129.1(7)	C4	-C5	-C6	119.8(10)
Zn1	-N1	-C9	107.4(6)	C7	-C6	-C8	123.0(9)
C8	-N1	-C9	122.7(9)	C5	-C6	-C8	117.0(9)
Zn1	-N2	-C10	111.8(7)	C5	-C6	-C7	119.7(9)
Zn1	-N2	-C11	127.7(8)	O2	-C7	-C6	125.4(8)
C2	-C7	-C6	119.4(9)	O7	-C25	-C24	122.6(10)
O2	-C7	-C2	115.3(8)	O7	-C25	-C20	120.5(8)
N1	-C8	-C6	126.8(10)	N4	-C26	-C24	123.9(11)
N1	-C9	-C10	108.8(9)	Zn2	-C27	-N4	55.0(8)
N2	-C10	-C9	111.0(10)	Zn2	-C27	-C28	82.3(9)
N2	-C11	-C12	125.4(10)	N4	-C27	-C28	110.4(13)
C11	-C12	-C13	120.9(10)	N3	-C28	-C27	110.7(12)
C11	-C12	-C17	121.5(9)	N3	-C29	-C30	125.0(12)
C13	-C12	-C17	117.3(10)	C29	-C30	-C31	118.6(12)
C12	-C13	-C14	123.3(12)	C29	-C30	-C35	119.7(11)
C13	-C14	-C15	120.4(13)	C31	-C30	-C35	121.7(12)
C14	-C15	-C16	120.0(13)	C30	-C31	-C32	120.2(14)
O4	-C16	-C17	114.6(9)	C31	-C32	-C33	121.8(15)
C15	-C16	-C17	119.4(11)	C32	-C33	-C34	116.6(13)
O4	-C16	-C15	126.0(11)	C33	-C34	-C35	121.7(12)
O3	-C17	-C12	125.8(9)	O5	-C34	-C33	125.5(11)
O3	-C17	-C16	114.7(9)	O5	-C34	-C35	112.8(10)

C12	-C17	-C16	119.5(9)	O6	-C35	-C34	120.5(10)
O8	-C20	-C25	112.2(8)	C30	-C35	-C34	117.9(10)
C21	-C20	-C25	122.0(9)	O6	-C35	-C30	121.6(9)
O8	-C20	-C21	125.8(10)	C20	-C25	-C24	116.9(9)
C20	-C21	-C22	119.2(12)	C21	-C22	-C23	121.7(13)
C22	-C23	-C24	121.0(11)	C23	-C24	-C26	120.2(10)
C23	-C24	-C25	119.3(11)	C25	-C24	-C26	120.5(10)

**Table S6 - Contact Distances(Angstrom) for:
[Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)**

Dy1	.C11	4.373(3)	Zn1	H9B	3.0400
Dy1	.O5	2.834(8)	Zn1	H9WA	3.2700
Dy1	.C7	3.276(9)	Zn1	H10A	3.6400
Dy1	.C16	3.414(11)	Zn1	H10B	3.4600
Dy1	.C20	3.465(10)	Zn1	H19C	2.9000
Dy1	.C34	3.580(12)	Zn2	H29	3.5200
Dy1	.C36	3.894(11)	Zn2	H1A	2.3100
Dy1	.H1A	3.3700	Zn2	H1C	3.5400
Dy1	.H3A	3.7300	Zn2	H18C	3.4100
Dy1	.H4	3.8500	Zn2	H27A	2.4800
Dy1	.H18C	3.3800	Zn2	H27B	3.4600
Dy1	.H19C	3.5500	Zn2	H28B	3.4700
Dy1	.H36A	3.8100	Zn2	H28A	3.3300
Zn1	.O9W	3.567(8)	Zn3A	H10D_b	3.5000
Zn1	.C6	3.416(10)	Zn3A	H18B_c	3.4900
Zn1	.C10	2.917(12)	Zn3A	H10B_a	3.1500
Zn1	.C12	3.391(9)	Zn3A	H27A	3.1400
Zn1	.C19	3.722(12)	Zn3B	H19A_a	3.5200
Zn2	.C34	4.02(2)	Zn3B	H27A	3.6000
Zn2	.O1	3.78(2)	Zn3B	H26_d	3.4100
Zn2	.C1	3.23(2)	Zn3B	H27B_d	3.3700
Zn2	.C24	3.68(2)	C11	O2	3.463(7)
Zn2	.C30	3.14(2)	C11	O3	3.444(6)
Zn3A	.C10_a	4.117(12)	C11	O9W	3.151(8)
Zn3A	.C27	4.107(16)	C11	C3_e	3.614(10)
Zn3B	.C12	3.360(16)	C11	C32_g	3.620(17)
Zn3B	.C26_d	4.088(19)	C11	C8_f	3.595(10)
Zn3B	.C19_a	4.015(18)	C12	C15B	3.20(2)
C12	.C14	3.684(7)	C14	H11_a	3.0500
C12	.C1	3.588(14)	C14	H26_d	2.6700
C12	.C13	3.654(8)	C14	H27A	2.9800
C12	.O10W_b	3.275(17)	C14	H10B_a	2.8600
C13	.C15A	3.604(9)	C15A	H18B_c	2.9700
C13	.O10W_b	3.452(15)	C15A	H27B_d	3.0000
C13	.C12	3.654(8)	C15B	H18B_c	2.7700
C14	.C10_a	3.601(11)	C15B	H27B_d	2.7800
C14	.C15A	3.646(14)	C15B	H27A	2.7300
C14	.C26_d	3.590(12)	O1	O2	2.561(9)
C14	.C15B	3.64(3)	O1	O5	2.906(10)
C14	.C12	3.684(7)	O1	O7	3.084(8)
C14	.C11_a	3.372(11)	O1	O8	3.206(9)
C15A	.C13	3.604(9)	O2	C11	3.463(7)
C15A	.C18_c	3.409(18)	O2	O1	2.561(9)
C15A	.C14	3.646(14)	O2	O3	2.556(8)
C15B	.C18_c	3.43(4)	O2	C36	3.377(13)
C15B	.C14	3.64(3)	O2	O5	3.161(10)
C15B	.C27_d	3.63(3)	O2	O8	3.038(8)
C15B	.C12	3.20(2)	O2	N1	2.830(10)

C15B	C27	3.47(5)	O3	C11	3.444(6)
O3	O2	2.556(8)	O10W	C13_e	3.452(15)
O3	O4	2.558(10)	C28	N4	2.39(2)
O3	N2	2.779(11)	C27	N3	2.442(18)
O3	O8	2.869(9)	C26	O7	2.840(13)
O3	O9W	2.810(10)	C26	C27	2.44(2)
O4	O9W	2.878(9)	C26	Zn3B_d	4.088(19)
O4	O3	2.558(10)	C26	C14_d	3.590(12)
O4	O7	2.979(11)	C26	C28	3.53(2)
O5	O6	2.614(9)	O1	H3	2.6900
O5	O1	2.906(10)	N1	O2	2.830(10)
O5	O2	3.161(10)	N1	N2	2.661(11)
O5	O9W	2.871(12)	O2	H19C	2.5700
O5	Dy1	2.834(8)	N2	N1	2.661(11)
O6	O9W	2.935(11)	O2	H36A	2.7400
O6	N3	2.592(13)	N2	O3	2.779(11)
O6	O7	2.659(9)	N3	N4	2.809(15)
O6	O5	2.614(9)	O3	H19C	2.7900
O7	N4	2.619(13)	N3	C27	2.442(18)
O7	O8	2.582(9)	N3	O6	2.592(13)
O7	O6	2.659(9)	N4	O7	2.619(13)
O7	O1	3.084(8)	O4	H15	2.6800
O7	O4	2.979(11)	N4	N3	2.809(15)
O8	O3	2.869(9)	O5	H33	2.6900
O8	O2	3.038(8)	O5	H9WA	2.8200
O8	O1	3.206(9)	O5	H9WB	2.8300
O8	O7	2.582(9)	O6	H18C	2.8100
O9W	O10W	2.670(18)	O6	H1A	2.7400
O9W	O3	2.810(10)	O8	H21	2.6800
O9W	C34	3.248(14)	O10W	H9WB	1.8200
O9W	O4	2.878(9)	C1	C3	2.874(17)
O9W	O6	2.935(11)	N1	H10B	2.7800
O9W	C11	3.151(8)	C1	C12	3.588(14)
O9W	O5	2.871(12)	N1	H1_f	2.7600
O10W	C12_e	3.275(17)	C1	Zn2	3.23(2)
O10W	O9W	2.670(18)	C1	O7	3.347(13)
N2	H9B	2.8000	C11	C3_e	3.593(15)
C2	C5	2.770(14)	C11	C4_e	3.573(15)
C2	O2	2.338(11)	C11	O3	2.923(12)
N3	H18C	2.8200	C12	C3_e	3.581(13)
C3	C11_c	3.593(15)	C12	Zn1	3.391(9)
C3	C6	2.801(14)	C12	C15	2.792(18)
C3	C1	2.874(17)	C13	C16	2.732(17)
C3	C12_c	3.581(13)	C14	C17	2.771(17)
C3	C11_c	3.614(10)	C15	C18	2.88(2)
N4	H28A	2.6300	C15	C12	2.792(18)
C4	C11_c	3.573(15)	C15	C22_j	3.541(18)
C4	C7	2.769(15)	C16	O3	2.322(12)
C5	C2	2.770(14)	C16	C13	2.732(17)
C6	Zn1	3.416(10)	C17	C14	2.771(17)
C6	C3	2.801(14)	C17	O9W	3.401(12)
C7	C4	2.769(15)	C17	O4	2.362(12)
C7	O1	2.353(11)	C17	N2	2.920(13)
C7	C19	3.417(14)	C18	C15B_l	3.43(4)
C7	N1	2.956(12)	C18	C15A_k	3.409(18)
C8	O2	2.939(12)	C18	C15	2.88(2)
C8	C11_f	3.595(10)	C18	O7	3.346(17)
C8	C10	3.446(17)	C19	Zn1	3.722(12)
C9	N2	2.433(14)	C19	Zn3B_i	4.015(18)
C10	N1	2.425(15)	C19	C7	3.417(14)

C10	C14_i	3.601(11)	C19	C25	3.599(16)
C10	Zn3A_i	4.117(12)	C19	C21	2.822(16)
C10	C8	3.446(17)	C19	O2	3.224(12)
C11	C14_i	3.372(11)	C19	O3	3.130(14)
C20	C22_j	3.570(17)	C28	C26	3.53(2)
C20	C23	2.740(14)	C29	C27	3.52(2)
C20	O7	2.341(12)	C29	O6	2.797(15)
C21	C19	2.822(16)	C30	Zn2	3.14(2)
C21	C24	2.769(17)	C30	C33	2.788(18)
C21	C23_j	3.442(17)	C31	C34	2.78(2)
C21	C22_j	3.510(19)	C32	Cl1_g	3.620(17)
C22	C25	2.787(17)	C32	C35	2.76(2)
C22	C20_j	3.570(17)	C33	C36	2.84(2)
C22	C21_j	3.510(19)	C33	C30	2.788(18)
C22	C15_j	3.541(18)	C34	O9W	3.248(14)
C23	C21_j	3.442(17)	C34	C31	2.78(2)
C23	C20	2.740(14)	C34	Zn2	4.02(2)
C24	Zn2	3.68(2)	C34	Dy1	3.580(12)
C24	C21	2.769(17)	C35	N3	2.858(15)
C25	O8	2.304(12)	C35	O9W	3.279(14)
C25	C19	3.599(16)	C35	C32	2.76(2)
C25	N4	2.856(17)	C36	O2	3.377(13)
C25	C22	2.787(17)	C36	Dy1	3.894(11)
C27	Cl5B_m	3.63(3)	C36	C33	2.84(2)
C27	Cl5B	3.47(5)			

Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
[Dy(Zn_{0.87}H_{0.4}LCl)(Zn_{0.05}H_{0.95}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (5)

O9W	--	H9WA	C11	1.0800	2.2900	3.151(8)	136.00
O9W	--	H9WB	O10W	1.0700	1.8200	2.670(18)	133.00
N3	--	H3A	O6	0.8600	1.9000	2.592(13)	137.00
N4	--	H4	O7	0.8600	1.9300	2.619(13)	136.00
N4	--	H4	N3	0.8600	2.4700	2.809(15)	104.00
O10W	--	H10C	C13	0.8500	2.7500	3.452(15)	141.00
O10W	--	H10D	C12	0.8500	2.4400	3.275(17)	168.00
C18	--	H18B	C15B	0.9600	2.7700	3.43(4)	127.00
C19	--	H19C	O2	0.9600	2.5700	3.224(12)	125.00
C26	--	H26	C14	0.9300	2.6700	3.590(12)	171.00
C27	--	H27A	C15B	0.9700	2.7300	3.47(5)	133.00
C27	--	H27B	C15B	0.9700	2.7800	3.63(3)	147.00

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [1445.00] = [1_445] = -1+x, -1+y, z
b	= [1455.00] = [1_455] = -1+x, y, z
c	= [1455.00] = [1_455] = -1+x, y, z
d	= [2656.00] = [2_656] = 1-x, -y, 1-z
e	= [1655.00] = [1_655] = 1+x, y, z
f	= [2765.00] = [2_765] = 2-x, 1-y, -z
g	= [2755.00] = [2_755] = 2-x, -y, -z
h	= [2655.00] = [2_655] = 1-x, -y, -z
i	= [1665.00] = [1_665] = 1+x, 1+y, z
j	= [2766.00] = [2_766] = 2-x, 1-y, 1-z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: [Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)**Crystal Data**

Formula	C36 H41.8 Cl5 Dy0.97 N4 O10 Zn2.1
Formula Weight	1164.98
Crystal System	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	9.7814(5) 13.5264(6) 19.1776(9)
alpha, beta, gamma [deg]	103.781(2) 94.342(2) 105.610(2)
V [Ang**3]	2346.7(2)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.649
Mu(MoKa) [/mm]	2.951
F(000)	1158

Data Collection

Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 25.0
Dataset	-11: 11 ; -16: 16 ; -22: 22
Tot., Uniq. Data, R(int)	29458, 8126, 0.058
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	5743

Refinement

Nref, Npar	8126, 547
R, wR2, S	0.0576, 0.1559, 0.99
w = ^2^(FO^2^)+(0.0763P)^2^+6.8362P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.04, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.86, 2.17

- 3 -

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
*Dy1	0.61249(4)	0.72791(3)	0.27601(2)	0.0504(2)
*Zn1	0.39959(9)	0.55919(8)	0.36061(5)	0.0484(4)
*Zn2	0.8633(5)	0.9054(4)	0.2015(3)	0.0596(19)
*Zn3A	1.28878(18)	1.10035(13)	0.17765(9)	0.0847(7)
*Zn3B	1.3601(8)	1.1447(6)	0.1349(4)	0.094(3)
Cl1	0.3500(2)	0.68513(19)	0.44698(12)	0.0666(8)
Cl2	1.1409(5)	0.9949(5)	0.2366(3)	0.190(3)
Cl3	1.4966(4)	1.1917(4)	0.2521(3)	0.155(2)
Cl4	1.1733(3)	1.2109(2)	0.14303(15)	0.0887(11)
Cl5	1.3219(13)	0.9968(7)	0.0766(3)	0.306(7)
O1	0.4117(7)	0.7365(5)	0.1883(3)	0.075(3)
O2	0.3919(5)	0.6080(4)	0.2681(3)	0.0549(19)
O3	0.6130(5)	0.6193(4)	0.3516(3)	0.0502(17)
O4	0.8526(5)	0.7071(5)	0.3148(3)	0.062(2)
O5	0.6050(6)	0.5455(5)	0.1871(3)	0.067(2)
O6	0.7096(6)	0.7339(5)	0.1727(3)	0.068(2)
O7	0.7343(8)	0.8989(5)	0.2820(3)	0.081(3)
O8	0.7609(8)	0.8713(6)	0.4131(4)	0.088(3)
O9W	0.4747(8)	0.8271(5)	0.3449(4)	0.089(3)

N1	0.2218(8)	0.4328(6)	0.3074(4)	0.066(3)
N2	0.4505(8)	0.4442(6)	0.3996(4)	0.064(3)
N3	0.8154(10)	0.8605(10)	0.0895(6)	0.102(5)
N4	0.7823(11)	1.0259(8)	0.1975(6)	0.096(4)
C1	0.4284(17)	0.8236(12)	0.1551(8)	0.133(7)
C2	0.2776(11)	0.6656(9)	0.1812(5)	0.069(4)
C3	0.1590(13)	0.6579(12)	0.1339(5)	0.094(5)
C4	0.0332(14)	0.5773(14)	0.1289(7)	0.114(6)
C5	0.0244(11)	0.5040(12)	0.1686(6)	0.098(5)
C6	0.1449(9)	0.5113(9)	0.2187(5)	0.070(4)
C7	0.2701(8)	0.5920(7)	0.2244(4)	0.054(3)
C8	0.1319(9)	0.4306(9)	0.2556(5)	0.075(4)
C9	0.2148(11)	0.3408(9)	0.3343(6)	0.087(4)
C10	0.3190(11)	0.3671(9)	0.4044(6)	0.087(4)
O10W	0.4194(15)	1.0127(10)	0.3550(8)	0.183(7)
C11	0.5714(9)	0.4291(7)	0.4094(4)	0.060(3)
C12	0.7077(9)	0.4984(7)	0.3995(4)	0.056(3)
C13	0.8328(10)	0.4724(8)	0.4200(5)	0.070(4)
C14	0.9613(11)	0.5266(11)	0.4058(6)	0.091(5)
C15	0.9757(9)	0.6068(9)	0.3703(5)	0.075(4)
C16	0.8557(8)	0.6325(7)	0.3520(4)	0.053(3)
C17	0.7211(7)	0.5831(6)	0.3686(4)	0.045(3)
C18	0.9840(10)	0.7715(9)	0.3010(7)	0.096(4)
C19	0.5438(12)	0.4404(8)	0.1950(6)	0.083(4)
C20	0.6455(9)	0.5509(8)	0.1214(5)	0.064(3)
C21	0.6363(11)	0.4651(10)	0.0633(6)	0.088(4)
C22	0.6764(13)	0.4814(14)	-0.0019(7)	0.107(6)
C23	0.7258(12)	0.5801(14)	-0.0099(6)	0.099(5)
C24	0.7390(10)	0.6662(10)	0.0486(5)	0.075(4)
C25	0.7010(9)	0.6554(8)	0.1151(5)	0.059(3)
C26	0.7890(12)	0.7717(16)	0.0386(6)	0.110(6)
C27	0.8671(15)	0.9681(13)	0.0847(8)	0.116(6)
C28	0.7825(19)	1.0327(13)	0.1215(9)	0.135(8)
C29	0.8160(12)	1.1003(10)	0.2549(10)	0.100(6)
C30	0.8162(11)	1.0884(8)	0.3282(7)	0.082(4)
C31	0.8571(15)	1.1765(11)	0.3859(11)	0.114(6)
C32	0.8638(15)	1.1674(11)	0.4531(11)	0.125(7)
C33	0.8313(12)	1.0628(11)	0.4686(7)	0.104(5)
C34	0.7917(10)	0.9748(8)	0.4089(7)	0.080(4)
C35	0.7794(10)	0.9846(8)	0.3371(6)	0.073(4)
C36	0.7483(13)	0.8501(11)	0.4822(6)	0.102(5)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
[Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LiCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}Li)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Dy1	0.0551(3)	0.0522(3)	0.0478(3)	0.0188(2)	0.0138(2)	0.0160
Zn1	0.0355(6)	0.0633(7)	0.0508(7)	0.0218(5)	0.0102(4)	0.0154
Zn2	0.045(3)	0.060(3)	0.078(4)	0.033(3)	0.009(3)	0.010
Zn3A	0.0965(11)	0.0890(11)	0.0916(12)	0.0459(9)	0.0268(9)	0.0427
Zn3B	0.119(5)	0.097(5)	0.081(4)	0.031(4)	0.014(4)	0.053
Cl1	0.0594(12)	0.0907(17)	0.0589(14)	0.0227(12)	0.0208(10)	0.0317
Cl2	0.123(3)	0.264(6)	0.247(6)	0.188(5)	0.033(3)	0.055
Cl3	0.104(3)	0.153(4)	0.215(5)	0.082(3)	-0.014(3)	0.032
Cl4	0.110(2)	0.0859(18)	0.0821(18)	0.0297(14)	0.0154(15)	0.0423
Cl5	0.603(17)	0.317(9)	0.131(4)	0.060(5)	0.053(7)	0.355
O1	0.079(4)	0.097(5)	0.073(4)	0.051(4)	0.018(3)	0.041
O2	0.041(3)	0.072(4)	0.058(3)	0.027(3)	0.000(2)	0.021
O3	0.035(3)	0.067(3)	0.055(3)	0.026(3)	0.012(2)	0.016
O4	0.039(3)	0.068(4)	0.071(4)	0.014(3)	0.016(3)	0.007
O5	0.066(4)	0.073(4)	0.056(4)	0.006(3)	0.010(3)	0.020
O6	0.077(4)	0.073(4)	0.057(4)	0.026(3)	0.020(3)	0.019
O7	0.122(6)	0.053(4)	0.061(4)	0.006(3)	0.024(4)	0.018
O8	0.111(6)	0.089(5)	0.066(5)	0.015(4)	0.023(4)	0.038
O9W	0.120(6)	0.081(5)	0.088(5)	0.030(4)	0.053(4)	0.048
N1	0.052(4)	0.062(5)	0.079(5)	0.019(4)	0.018(4)	0.008
N2	0.062(4)	0.072(5)	0.067(5)	0.035(4)	0.015(4)	0.021
N3	0.081(6)	0.145(10)	0.072(7)	0.054(7)	0.014(5)	-0.001
N4	0.114(8)	0.068(6)	0.111(8)	0.046(6)	0.013(6)	0.018
C1	0.159(13)	0.139(12)	0.139(12)	0.085(10)	0.004(10)	0.068
C2	0.078(6)	0.107(8)	0.043(5)	0.021(5)	0.014(4)	0.058
C3	0.083(8)	0.170(12)	0.055(6)	0.038(7)	0.012(5)	0.071
C4	0.081(8)	0.197(15)	0.080(8)	0.023(9)	-0.006(7)	0.085
C5	0.054(6)	0.152(12)	0.077(8)	0.004(8)	-0.002(5)	0.039
C6	0.043(5)	0.106(8)	0.055(5)	0.000(5)	0.001(4)	0.034
C7	0.049(5)	0.078(6)	0.043(5)	0.011(4)	0.004(4)	0.036
C8	0.040(5)	0.101(8)	0.068(6)	0.003(6)	0.004(4)	0.014
C9	0.078(7)	0.084(7)	0.081(7)	0.018(6)	0.008(6)	-0.001
C10	0.073(6)	0.101(8)	0.091(8)	0.051(6)	0.029(6)	0.007
O10W	0.210(12)	0.176(11)	0.236(14)	0.113(10)	0.076(11)	0.116
C11	0.070(6)	0.067(6)	0.055(5)	0.029(4)	0.011(4)	0.028
C12	0.057(5)	0.079(6)	0.041(4)	0.016(4)	0.002(4)	0.039
C13	0.069(6)	0.091(7)	0.069(6)	0.031(5)	0.010(5)	0.045
C14	0.066(6)	0.156(11)	0.064(6)	0.015(7)	0.002(5)	0.071
C15	0.041(5)	0.116(9)	0.058(6)	0.007(6)	0.002(4)	0.023
C16	0.041(4)	0.069(6)	0.042(4)	0.006(4)	0.004(3)	0.015
C17	0.036(4)	0.066(5)	0.035(4)	0.014(4)	0.008(3)	0.020
C18	0.052(5)	0.104(8)	0.111(9)	0.018(7)	0.029(6)	-0.006
C19	0.103(8)	0.062(6)	0.084(7)	0.021(5)	0.019(6)	0.023
C20	0.047(4)	0.089(7)	0.045(5)	-0.002(5)	0.003(4)	0.023
C21	0.074(6)	0.106(8)	0.066(7)	-0.014(6)	-0.006(5)	0.033
C22	0.090(8)	0.145(13)	0.059(8)	-0.020(8)	0.014(6)	0.030
C23	0.075(7)	0.168(13)	0.041(6)	-0.003(8)	0.005(5)	0.041
C24	0.054(5)	0.116(9)	0.056(6)	0.033(6)	0.016(4)	0.018
C25	0.054(5)	0.083(7)	0.042(5)	0.012(5)	0.006(4)	0.027
C26	0.066(7)	0.218(17)	0.045(6)	0.041(9)	0.001(5)	0.036
C27	0.090(9)	0.141(13)	0.113(11)	0.069(10)	0.015(8)	-0.004
C28	0.140(13)	0.127(12)	0.151(14)	0.101(11)	0.000(11)	0.010
C29	0.075(7)	0.055(7)	0.166(14)	0.047(8)	0.002(8)	0.004
C30	0.070(6)	0.048(6)	0.123(10)	0.016(6)	0.024(6)	0.015

C31	0.107(10)	0.075(9)	0.148(13)	0.012(10)	0.044(10)	0.016
C32	0.108(10)	0.069(9)	0.163(16)	-0.029(10)	0.024(10)	0.019
C33	0.093(8)	0.102(10)	0.087(8)	-0.037(7)	0.002(6)	0.038
C34	0.062(6)	0.067(7)	0.103(9)	0.000(6)	0.021(6)	0.024
C35	0.071(6)	0.068(7)	0.085(8)	0.022(6)	0.020(5)	0.027
C36	0.106(9)	0.138(11)	0.056(7)	0.026(7)	0.011(6)	0.029

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms**
 $T = 2 * (\text{Pi}^{2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for**
Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:
[Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)

Dy1	-O1	2.533(6)	O3	-C17	1.329(9)
Dy1	-O2	2.293(5)	O4	-C16	1.373(11)
Dy1	-O3	2.297(5)	O4	-C18	1.428(13)
Dy1	-O4	2.518(5)	O5	-C19	1.436(13)
Dy1	-O5	2.623(6)	O5	-C20	1.362(11)
Dy1	-O6	2.270(6)	O6	-C25	1.317(11)
Dy1	-O7	2.270(7)	O7	-C35	1.314(13)
Dy1	-O9W	2.400(8)	O8	-C34	1.374(14)
Zn1	-C11	2.259(2)	O8	-C36	1.428(14)
Zn1	-O2	2.038(6)	N1	-C8	1.265(12)
Zn1	-O3	2.063(5)	N1	-C9	1.444(14)
Zn1	-N1	2.071(8)	N2	-C10	1.447(14)
Zn1	-N2	2.035(8)	N2	-C11	1.261(12)
Zn2	-N3	2.068(12)	N3	-C26	1.30(2)
Zn2	-N4	2.009(12)	N3	-C27	1.43(2)
Zn2	-O6	2.310(9)	N4	-C28	1.48(2)
Zn2	-O7	2.070(9)	N4	-C29	1.25(2)
Zn2	-C12	2.619(8)	O9W	-H9WB	1.0800
Zn3A	-C14	2.285(3)	O9W	-H9WA	1.0800
Zn3A	-C15	2.206(8)	N1	-H1	0.9800
Zn3A	-C12	2.304(6)	C2	-C7	1.430(14)
Zn3A	-C13	2.251(5)	N2	-H2	0.9800
Zn3B	-C13	2.376(9)	C2	-C3	1.382(16)
Zn3B	-C14	2.241(9)	C3	-C4	1.39(2)
Zn3B	-C15	1.965(12)	N3	-H3	0.8600
O1	-C1	1.446(17)	C4	-C5	1.38(2)
O1	-C2	1.376(13)	N4	-H4	0.8600
O2	-C7	1.339(10)	C5	-C6	1.429(15)
C6	-C7	1.381(14)	C3	-H3A	0.9300
C6	-C8	1.420(16)	C4	-H4A	0.9300
C9	-C10	1.530(16)	C5	-H5	0.9300
C11	-C12	1.464(13)	C8	-H8	0.9300
C12	-C17	1.391(12)	C9	-H9A	0.9700
C12	-C13	1.414(14)	C9	-H9B	0.9700
C13	-C14	1.357(16)	C10	-H10A	0.9700
C14	-C15	1.394(18)	C10	-H10B	0.9700
C15	-C16	1.355(13)	O10W	-H10C	0.8500
C16	-C17	1.405(11)	O10W	-H10D	0.8500
C20	-C25	1.409(15)	C11	-H11	0.9300
C20	-C21	1.382(15)	C13	-H13	0.9300

C21	-C22	1.387(18)	C14	-H14	0.9300
C22	-C23	1.34(3)	C15	-H15	0.9300
C23	-C24	1.381(18)	C18	-H18B	0.9600
C24	-C25	1.385(14)	C18	-H18C	0.9600
C24	-C26	1.44(2)	C18	-H18A	0.9600
C27	-C28	1.46(2)	C19	-H19C	0.9600
C29	-C30	1.45(2)	C19	-H19A	0.9600
C30	-C35	1.408(16)	C19	-H19B	0.9600
C30	-C31	1.36(2)	C21	-H21	0.9300
C31	-C32	1.32(3)	C22	-H22	0.9300
C32	-C33	1.47(2)	C23	-H23	0.9300
C33	-C34	1.383(18)	C26	-H26	0.9300
C34	-C35	1.414(17)	C27	-H27A	0.9700
C1	-H1A	0.9600	C27	-H27B	0.9700
C1	-H1B	0.9600	C28	-H28B	0.9700
C1	-H1C	0.9600	C28	-H28A	0.9700
C29	-H29	0.9300	C36	-H36C	0.9600
C31	-H31	0.9300	C36	-H36A	0.9600
C32	-H32	0.9300	C36	-H36B	0.9600
C33	-H33	0.9300			

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
[Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)

O1	-Dy1	-O2	63.7(2)	C11	-Zn1	-O2	105.79(17)
O1	-Dy1	-O3	130.9(2)	C11	-Zn1	-O3	105.98(17)
O1	-Dy1	-O4	156.36(19)	C11	-Zn1	-N1	114.2(2)
O1	-Dy1	-O5	88.11(19)	C11	-Zn1	-N2	113.2(2)
O1	-Dy1	-O6	75.9(2)	O2	-Zn1	-O3	76.5(2)
O1	-Dy1	-O7	89.9(2)	O2	-Zn1	-N1	86.1(3)
O1	-Dy1	-O9W	72.2(2)	O2	-Zn1	-N2	140.8(3)
O2	-Dy1	-O3	67.16(19)	O3	-Zn1	-N1	139.3(3)
O2	-Dy1	-O4	126.5(2)	O3	-Zn1	-N2	88.8(3)
O2	-Dy1	-O5	71.32(19)	N1	-Zn1	-N2	81.9(3)
O2	-Dy1	-O6	118.6(2)	N3	-Zn2	-N4	85.7(5)
O2	-Dy1	-O7	146.0(2)	C12	-Zn2	-N3	108.0(4)
O2	-Dy1	-O9W	74.4(2)	C12	-Zn2	-N4	104.8(4)
O3	-Dy1	-O4	64.04(19)	O6	-Zn2	-O7	73.1(3)
O3	-Dy1	-O5	76.65(19)	O6	-Zn2	-N3	75.1(4)
O3	-Dy1	-O6	131.2(2)	O6	-Zn2	-N4	119.1(4)
O3	-Dy1	-O7	134.4(2)	C12	-Zn2	-O6	136.1(3)
O3	-Dy1	-O9W	94.7(2)	C12	-Zn2	-O7	119.9(3)
O4	-Dy1	-O5	77.42(19)	O7	-Zn2	-N4	79.5(4)
O4	-Dy1	-O6	80.9(2)	O7	-Zn2	-N3	132.0(4)
O4	-Dy1	-O7	86.3(2)	C12	-Zn3A	-C15	108.4(3)
O4	-Dy1	-O9W	129.2(2)	C12	-Zn3A	-C14	108.90(17)
O5	-Dy1	-O6	62.8(2)	C14	-Zn3A	-C15	106.3(3)
O5	-Dy1	-O7	132.1(2)	C13	-Zn3A	-C14	112.01(17)
O5	-Dy1	-O9W	145.3(2)	C13	-Zn3A	-C15	112.1(3)
O6	-Dy1	-O7	70.3(2)	C12	-Zn3A	-C13	109.1(2)
O6	-Dy1	-O9W	134.1(2)	C13	-Zn3B	-C14	109.0(3)
O7	-Dy1	-O9W	77.4(3)	C13	-Zn3B	-C15	116.5(5)
C14	-Zn3B	-C15	117.2(5)	Zn2	-N4	-C28	104.8(9)
Dy1	-O1	-C1	121.6(8)	Zn2	-N4	-C29	114.0(10)
Dy1	-O1	-C2	118.5(6)	C28	-N4	-C29	128.6(13)
C1	-O1	-C2	119.1(9)	Dy1	-O9W	-H9WA	128.00
Dy1	-O2	-C7	128.7(5)	Dy1	-O9W	-H9WB	111.00
Zn1	-O2	-C7	123.8(5)	H9WA	-O9W	-H9WB	94.00
Dy1	-O3	-C17	125.7(5)	C9	-N1	-H1	91.00

Zn1	-O3	-C17	127.7(5)	C8	-N1	-H1	91.00
Dy1	-O4	-C16	118.0(5)	O1	-C2	-C7	114.2(8)
Dy1	-O4	-C18	122.4(6)	C3	-C2	-C7	120.5(11)
C16	-O4	-C18	119.6(7)	O1	-C2	-C3	125.2(11)
Dy1	-O5	-C19	127.7(6)	C10	-N2	-H2	93.00
Dy1	-O5	-C20	115.5(6)	C11	-N2	-H2	93.00
C19	-O5	-C20	116.1(8)	C2	-C3	-C4	118.8(13)
Dy1	-O6	-C25	129.0(6)	C27	-N3	-H3	116.00
Zn2	-O6	-C25	127.2(6)	C26	-N3	-H3	115.00
Dy1	-O7	-C35	131.3(6)	C29	-N4	-H4	116.00
Zn2	-O7	-C35	112.1(7)	C28	-N4	-H4	116.00
C34	-O8	-C36	119.1(9)	C3	-C4	-C5	121.8(12)
Zn1	-N1	-C8	126.7(8)	C4	-C5	-C6	120.4(13)
Zn1	-N1	-C9	111.1(6)	C5	-C6	-C8	118.0(10)
C8	-N1	-C9	122.1(9)	C7	-C6	-C8	123.9(9)
Zn1	-N2	-C10	108.6(6)	C5	-C6	-C7	118.0(10)
Zn1	-N2	-C11	128.6(7)	O2	-C7	-C2	114.7(8)
C10	-N2	-C11	122.1(9)	O2	-C7	-C6	124.8(8)
Zn2	-N3	-C26	135.5(11)	C2	-C7	-C6	120.5(8)
Zn2	-N3	-C27	93.0(9)	N1	-C8	-C6	125.1(10)
C26	-N3	-C27	129.0(13)	N1	-C9	-C10	112.7(9)
N2	-C10	-C9	108.4(9)	N4	-C28	-C27	109.8(14)
N2	-C11	-C12	125.5(9)	N4	-C29	-C30	126.0(13)
C11	-C12	-C13	116.4(8)	C29	-C30	-C31	119.8(12)
C11	-C12	-C17	124.8(8)	C29	-C30	-C35	118.2(11)
C13	-C12	-C17	118.8(8)	C31	-C30	-C35	122.0(13)
C12	-C13	-C14	119.6(10)	C30	-C31	-C32	120.8(14)
C13	-C14	-C15	122.6(10)	C31	-C32	-C33	121.8(16)
C14	-C15	-C16	117.4(9)	C32	-C33	-C34	116.2(13)
O4	-C16	-C17	113.5(7)	C33	-C34	-C35	122.0(11)
C15	-C16	-C17	122.6(9)	O8	-C34	-C33	124.1(11)
O4	-C16	-C15	123.9(8)	O8	-C34	-C35	113.9(10)
C12	-C17	-C16	118.8(7)	O7	-C35	-C34	120.1(10)
O3	-C17	-C12	124.2(7)	C30	-C35	-C34	117.3(10)
O3	-C17	-C16	117.0(7)	O7	-C35	-C30	122.7(10)
O5	-C20	-C21	126.0(10)	O6	-C25	-C20	116.9(8)
O5	-C20	-C25	114.4(8)	O6	-C25	-C24	126.0(10)
C21	-C20	-C25	119.7(9)	N3	-C26	-C24	125.3(12)
C20	-C21	-C22	120.3(13)	N3	-C27	-C28	110.6(13)
C21	-C22	-C23	121.1(13)	C20	-C25	-C24	117.1(9)
C22	-C23	-C24	118.8(12)	C25	-C24	-C26	118.9(10)
C23	-C24	-C26	118.1(11)				
C23	-C24	-C25	122.9(13)				

Table S6 - Contact Distances(Angstrom) for:
[Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)

Dy1	.C11	4.365(2)	Zn3B	.C19_a	3.765(14)
Dy1	.O8	2.874(8)	Zn3B	.C12	3.562(10)
Dy1	.C7	3.301(8)	Zn1	.H19B	2.8900
Dy1	.C16	3.387(8)	Zn1	.H9A	3.4700
Dy1	.C25	3.264(9)	Zn1	.H9B	3.6500
Dy1	.C34	3.583(12)	Zn1	.H10A	3.0900
Dy1	.C36	3.878(11)	Zn1	.H9WA	3.2700
Dy1	.H1A	3.3400	Zn2	.H27B	2.5700
Dy1	.H3	3.9000	Zn2	.H28A	3.3400
Dy1	.H4	3.7400	Zn2	.H29	3.5300
Dy1	.H18A	3.3500	Zn2	.H1A	3.3000
Dy1	.H19B	3.5600	Zn2	.H27A	3.5100

Dy1	.H36C	3.7500	Zn2	.H18B	3.4900
Zn1	.O9W	3.589(7)	Zn2	.H28B	3.5200
Zn1	.C6	3.361(9)	Zn2	.H18A	2.4200
Zn1	.C10	2.849(12)	Zn3A	.H9A_a	3.1600
Zn1	.C12	3.406(9)	Zn3A	.H1B_b	3.5100
Zn1	.C19	3.758(11)	Zn3A	.H27B	3.1300
Zn2	.C24	3.656(12)	Zn3A	.H10D_c	3.6400
Zn2	.C28	2.784(18)	Zn3A	.H10C_c	3.6200
Zn2	.C30	3.188(13)	Zn3B	.H19A_a	3.2600
Zn2	.C34	4.024(14)	Zn3B	.H19C_a	3.5800
Zn2	.C18	3.282(13)	Zn3B	.H26_d	3.3400
Zn2	.O4	3.819(8)	Zn3B	.H27A_d	3.5100
Zn2	.C1	4.067(18)	C11	.O2	3.430(6)
Zn3A	.C27	4.097(16)	C11	.O3	3.453(6)
Zn3A	.C9_a	4.131(12)	C11	.O9W	3.146(8)
Zn3B	.C26_d	4.052(16)	C11	.C15_e	3.612(10)
C11	.C32_g	3.613(17)	C15	.H27A_d	2.8800
C11	.C11_f	3.593(9)	O1	.O2	2.556(8)
C12	.C18	3.547(14)	O1	.O6	2.960(9)
C12	.O10W_c	3.329(16)	O1	.O9W	2.909(9)
C12	.C15	3.659(10)	O2	.O3	2.539(7)
C13	.O10W_c	3.442(15)	O2	.C11	3.430(6)
C13	.C15	3.698(9)	O2	.O1	2.556(8)
C14	.C15	3.593(11)	O2	.N1	2.806(10)
C14	.C8_a	3.373(11)	O2	.O5	2.879(8)
C14	.C9_a	3.609(11)	O2	.O9W	2.838(9)
C14	.C26_d	3.586(13)	O3	.C36	3.365(14)
C15	.C13	3.698(9)	O3	.O4	2.560(8)
C15	.C1_b	3.405(19)	O3	.C11	3.453(6)
C15	.C14	3.593(11)	O3	.O2	2.539(7)
C15	.C12	3.659(10)	O3	.N2	2.867(10)
O3	.O5	3.062(8)	N3	.N4	2.772(16)
O3	.O8	3.206(10)	N3	.O6	2.673(14)
O4	.O6	3.111(8)	O3	.H36C	2.6900
O4	.O3	2.560(8)	N4	.N3	2.772(16)
O4	.O5	3.216(8)	O4	.H15	2.6300
O4	.O8	2.937(10)	N4	.O7	2.609(13)
O5	.O2	2.879(8)	O5	.H21	2.6600
O5	.O4	3.216(8)	O7	.H18A	2.6800
O5	.O3	3.062(8)	O7	.H1A	2.7200
O5	.O6	2.568(9)	O8	.O3	3.206(10)
O6	.N3	2.673(14)	O8	.O4	2.937(10)
O6	.O7	2.615(9)	O9W	.O7	2.923(11)
O6	.O4	3.111(8)	O9W	.O2	2.838(9)
O6	.O5	2.568(9)	O9W	.O1	2.909(9)
O6	.O1	2.960(9)	O9W	.O8	2.842(11)
O7	.O8	2.632(9)	O9W	.C34	3.168(13)
O7	.O6	2.615(9)	O9W	.C11	3.146(8)
O7	.N4	2.609(13)	O9W	.O10W	2.674(16)
O7	.O9W	2.923(11)	O10W	.C13_e	3.442(15)
O8	.Dy1	2.874(8)	O10W	.O9W	2.674(16)
O8	.O7	2.632(9)	O10W	.C12_e	3.329(16)
O8	.O9W	2.842(11)	O8	.H33	2.6700
O10W	.H9WA	2.8900	C28	.C26	3.53(3)
O10W	.H9WB	1.9300	C29	.O7	2.810(16)
C1	.Zn2	4.067(18)	C29	.C27	3.47(2)
N1	.H10A	2.8500	C30	.C33	2.793(18)
C1	.C3	2.89(2)	C30	.Zn2	3.188(13)
C1	.C15_e	3.405(19)	C31	.C34	2.779(19)
C1	.O6	3.317(18)	C32	.C35	2.78(2)

N2	.H2_f	2.8000	C32	.C11_g	3.613(17)
C2	.O2	2.332(12)	C33	.C30	2.793(18)
N2	.H9A	2.7800	C33	.C36	2.85(2)
C2	.C5	2.778(18)	C34	.Zn2	4.024(14)
N1	.O2	2.806(10)	C3	.C6	2.832(18)
N1	.N2	2.691(11)	C3	.C1	2.89(2)
O1	.H3A	2.6700	N3	.H28A	2.6200
O2	.H19B	2.7000	C3	.C22_h	3.540(18)
N2	.O3	2.867(10)	N4	.H27B	2.6400
N2	.N1	2.691(11)	C4	.C7	2.775(16)
O3	.H19B	2.6600	N4	.H1A	2.7500
C5	.C2	2.778(18)	C15	.C11_b	3.612(10)
C6	.C15_e	3.599(13)	C16	.O3	2.332(10)
C6	.C3	2.832(18)	C16	.C13	2.751(14)
C6	.Zn1	3.361(9)	C17	.C19	3.476(13)
C7	.O1	2.356(11)	C17	.C14	2.754(14)
C7	.C4	2.775(16)	C17	.O4	2.323(10)
C7	.N1	2.931(12)	C17	.N2	2.997(11)
C8	.C14_i	3.373(11)	C18	.C12	3.547(14)
C8	.O2	2.938(12)	C18	.O6	3.345(13)
C8	.C15_e	3.581(14)	C18	.O7	3.391(13)
C8	.C14_e	3.589(15)	C18	.C15	2.840(17)
C9	.N2	2.415(14)	C18	.Zn2	3.282(13)
C9	.Zn3A_i	4.131(12)	C19	.O2	3.151(13)
C9	.C11	3.442(14)	C19	.Zn3B_i	3.765(14)
C9	.C14_i	3.609(11)	C19	.C21	2.810(16)
C10	.N1	2.476(14)	C19	.O3	3.268(12)
C11	.O3	2.979(11)	C19	.Zn1	3.758(11)
C11	.C11_f	3.593(9)	C19	.C17	3.476(13)
C11	.C9	3.442(14)	C20	.O6	2.324(12)
C12	.C15	2.807(14)	C20	.C23	2.778(16)
C12	.Zn1	3.406(9)	C21	.C22_h	3.510(18)
C13	.C16	2.751(14)	C21	.C23_h	3.458(17)
C14	.C8_b	3.589(15)	C21	.C24	2.725(19)
C14	.C17	2.754(14)	C21	.C19	2.810(16)
C15	.C8_b	3.581(14)	C22	.C21_h	3.510(18)
C15	.C18	2.840(17)	C22	.C25	2.780(18)
C15	.C12	2.807(14)	C22	.C3_h	3.540(18)
C15	.C6_b	3.599(13)	C23	.C20	2.778(16)
C23	.C21_h	3.458(17)	C35	.C32	2.78(2)
C24	.C21	2.725(19)	C35	.O9W	3.201(13)
C24	.Zn2	3.656(12)	C35	.N4	2.863(16)
C25	.C22	2.780(18)	C36	.Dy1	3.878(11)
C25	.N3	2.873(17)	C36	.C33	2.85(2)
C25	.O5	2.328(12)	C36	.O3	3.365(14)
C26	.C14_d	3.587(13)	C34	.C31	2.779(19)
C26	.C28	3.53(3)	C34	.O9W	3.168(13)
C26	.Zn3B_d	4.052(16)	C34	.Dy1	3.583(12)
C26	.O6	2.862(15)			
C27	.C29	3.47(2)			
C27	.N4	2.407(19)			
C27	.Zn3A	4.097(16)			
C28	.N3	2.38(2)			

Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
[Dy(Zn_{0.92}H_{1.6}LCl)(Zn_{0.18}H_{1.64}L)(ZnCl₄)(H₂O)].H₂O (6)

O9W	--	H9WA	..	C11	1.0800	2.4200	3.146(8)	123.00
O9W	--	H9WB	..	O10W	1.0800	1.9300	2.674(16)	123.00
N3	--	H3	..	O6	0.8600	1.9900	2.673(14)	136.00
N3	--	H3	..	N4	0.8600	2.4300	2.772(16)	105.00
N4	--	H4	..	O7	0.8600	1.9100	2.609(13)	137.00
N4	--	H4	..	N3	0.8600	2.4900	2.772(16)	100.00
O10W	--	H10C	..	C13	0.8500	2.6500	3.442(15)	156.00
O10W	--	H10D	..	C12	0.8500	2.5500	3.329(16)	153.00
C18	--	H18A	..	C12	0.9600	2.8200	3.547(14)	133.00
C26	--	H26	..	C14	0.9300	2.6600	3.587(13)	176.00

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1665.00]	=	[1_665]	=	1+x,1+y,z
b	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x,y,z
c	=	[1655.00]	=	[1_655]	=	1+x,y,z
d	=	[2775.00]	=	[2_775]	=	2-x,2-y,-z
e	=	[1455.00]	=	[1_455]	=	-1+x,y,z
f	=	[2666.00]	=	[2_666]	=	1-x,1-y,1-z
g	=	[2676.00]	=	[2_676]	=	1-x,2-y,1-z
h	=	[2665.00]	=	[2_665]	=	1-x,1-y,-z
i	=	[1445.00]	=	[1_445]	=	-1+x,-1+y,z
j	=	[2776.00]	=	[2_776]	=	2-x,2-y,1-z

PUBLICATION

Cite this: *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 1402Received 12th October 2017,
Accepted 21st December 2017

DOI: 10.1039/c7dt03842a

rsc.li/dalton

A luminescent Schiff-base heterotrinnuclear Zn₂Dy single-molecule magnet with an axial crystal field†

Ahlem-Linda Boulkedid,^{a,b} Jérôme Long,^{id} *^b Chahrazed Beghidja,^a
Yannick Guari,^{id} ^b Adel Beghidja^{id} ^a and Joulia Larionova^{id} ^b

We report here the synthesis and investigation into the magnetic properties of a luminescent trinuclear Zn₂Dy Schiff-base complex that exhibits a zero-field single-molecule magnet behaviour. Magneto-structural correlation confirms that the axial crystal-field is generated by the phenoxide moieties while the characteristic Dy³⁺-based luminescence is observed.

Mononuclear Single-Molecule Magnets (SMMs) are fascinating molecular complexes representing one of the tiniest magnetically bistable units since they are solely composed of a unique paramagnetic ion making them promising candidates for high-density information storage, quantum computing or molecular spintronics.^{1–6} In such complexes, magnetic bistability arises from the appearance of an anisotropic barrier, Δ , responsible for the reversal of magnetization at low temperature. Extensive research has been conducted on lanthanide SMMs^{2,3,5} due to their high intrinsic magnetic anisotropy that may lead to systems with a large energy barrier and a hysteresis below a relatively high temperature.^{7–11} The origin of such a phenomenon strongly relies on accurate control of the coordination environment of the lanthanide ion and subtle structural or electronic changes may induce dramatic modifications of the magnetic behaviour. In this sense, electrostatic considerations to stabilize the $4f$ electronic density of the lanthanide ion have recently been recognized as one of the most powerful tools to design attractive SMMs.¹² The electron density of the $4f$ orbitals is indeed strongly angular dependent leading to either oblate or prolate character, depending on the nature of the lanthanide ion and the considered m_j levels. Additionally, the occurrence of different relaxation processes

of the magnetization such as the Quantum Tunnelling of the Magnetization (QTM), Raman or direct processes decrease magnetic performances by creating under barrier relaxations in contrast to the thermally activated behaviour (Orbach or Thermally Activated QTM (TA-QTM)). The QTM process is known to be dependent on various parameters, such as dipolar interactions and hyperfine coupling.¹³ However, deviations from highly axial symmetry have been known to constitute the main cause to favour the intrinsic QTM.⁹ However, highly axial environments involving lanthanide ions can be rather challenging to achieve using typical coordination chemistry ligands. Although organometallic chemistry¹⁴ can be viewed as an appealing alternative, air-stable coordination complexes behaving as SMMs with high energy barriers have been recently obtained through accurate control of the environment.^{7,15,16}

Among the different strategies to realise an axial crystal field, the design of $3d/4f$ complexes (the $3d$ ion being diamagnetic) based on Schiff base ligands offers a simple and effective route. Introduction of a diamagnetic ion, such as Zn²⁺, may indeed induce an internal dilution effect of the paramagnetic lanthanide ion that reduces the dipolar interactions and hence the QTM. Besides, from an electronic point of view, the presence of coordinated Zn²⁺ enhances the basicity (*i.e.* the negative charge) of the bridging atoms connecting the $3d-4f$ ions resulting in a stronger crystal field for the lanthanide ion.¹⁷ In addition, such electrostatic considerations have been found to be operative over a long-distance and extend their influence in the nature of the peripheral ligand coordinated to the Zn²⁺ ion.¹⁸ Consequently the large flexibility of such Schiff base systems may be promising to design an axial crystal field with negatively charged oxygen atoms favouring the stabilization of the oblate electronic density of lanthanide ions, such as the Dy³⁺ ion, and achieve high blocking temperature SMMs.^{9,19}

In this sense, numerous dinuclear ZnDy^{20–25} or trinuclear Zn₂Dy^{15,18,26–29} complexes have been studied, some of them displaying relatively high energy barriers. Modulating the nature of the Schiff base ligand can obviously affect the SMM features through an alteration of the coordination environment.³⁰ Such fact has been also observed in homometallic

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université frères Mentouri Constantine, Route Ain elbey, 25000 Constantine, Algeria

^bInstitut Charles Gerhardt, Equipe Ingénierie Moléculaire et Nano-Objets, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France. E-mail: jerome.long@umontpellier.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1575686. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7dt03842a

lanthanide Schiff base complexes of various coordination modes and nuclearities.^{31–34} In addition, it turns out that subtle changes in the symmetry of charge distribution around the Dy^{3+} ion, especially the nature of the coordinated moieties in the hard-plane (perpendicular to the easy-axis), induces dramatic changes in the slow relaxation features.¹⁵ Therefore, new examples of such heterotrinnuclear systems are highly needed in order to draw a general picture and to ultimately design air-stable mononuclear SMMs that may potentially exhibit other functionalities, such as luminescence.³⁵ Following our previous studies on the luminescent dinuclear ZnDy complex based on the N,N' -bis(3-methoxysalicylidene)-1,2-diaminoethane ligand (H_2L),^{21,36} we report here the design and properties of a new luminescent trinnuclear $[(\text{ZnL})_2\text{Dy}]$ complex that displays a genuine zero-field SMM behaviour with susceptibility out-of-phase signals visible up to 30 K and typical dysprosium luminescence.

The reaction between $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2L and $\text{DyCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in a 2/2/1 ratio in methanol with the presence of triethylamine affords the formation of $[(\text{ZnLCl})_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ZnCl}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) upon slow evaporation. X-ray single crystal diffraction (Fig. 1 and Table S1†) indicates that **1** crystallizes in the $P\bar{1}$ space group with four independent trinnuclear complexes within the asymmetric unit. Two $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ moieties ensure the overall electroneutrality in the crystal lattice. Within the trinnuclear $[\text{Zn}_2\text{Dy}]^+$ complexes, the two Zn^{2+} ions are localized in the inner N_2O_2 compartment and adopt a distorted square pyramidal geometry with a chloride in the apical position. For each trinnuclear complex, the coordination sphere of the Dy^{3+} ion is composed of eight oxygens arising from the outer O_2O_2 compartment of the two ligands and one water molecule (Tables S2–S4†). Analysis of the 9-coordinate polyhedron by SHAPE software³⁸ points out slight differences in the geometry of the lanthanide sites which is close to a capped square antiprism (Table S5†). The shortest Dy–O distances involve the negatively charged phenoxide oxygen with distances ranging from 2.260 to 2.358 Å

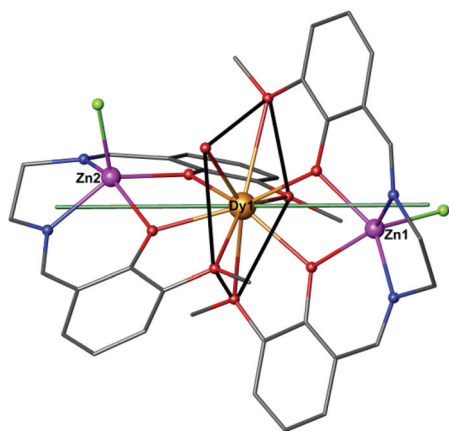


Fig. 1 Molecular structure of one of the four crystallographic complexes in **1**. Colour code: orange, Dy; purple, Zn; green Cl; blue, N; red, O; grey, C. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. The green axis represents the anisotropic axis obtained with MAGELLAN software.³⁷

(Table S3†). Analysis of the crystal packing (Fig. S1†) indicates that the shortest intermolecular Dy–Dy distance is equal to 8.063(1) Å. Additionally hydrogen bonds involving the water molecules and the chloride of the $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ are detected. **1** constitutes the first trinnuclear complex based on L^{2-} since previous examples were homometallic³⁹ or heterodinuclear systems.²¹

The static magnetic properties of **1** were investigated using a SQUID MPMS. The room temperature χT value for **1** is equal to $51.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ which is in rather good agreement with the value of $56.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ expected for four independent Dy^{3+} ions (${}^6\text{H}_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$) (Fig. S2†). A weak decrease of χT down to 20 K is observed before sharply falling down to reach the value of $30.93 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 1.8 K. This directly reflects a significant separation between the $\pm m_J$ states of Dy^{3+} . The field dependence of the magnetization at 1.8 K reaches $21.28 \mu_{\text{B}}$ at 7 T (inset of Fig. S2†) without a clear saturation.

Alternate current (ac) measurements were performed at low temperature in order to probe the occurrence of a slow relaxation of the magnetization. Frequency dependence of the alternative susceptibility under a zero dc field in the temperature range 2–24 K (Fig. S3†) reveals a single frequency dependent peak of an out-of-phase susceptibility, χ'' , which shifts towards higher temperature as the frequency increases (Fig. 2 top). At low temperature, the maximum becomes frequency independent, indicating the occurrence of a QTM regime.

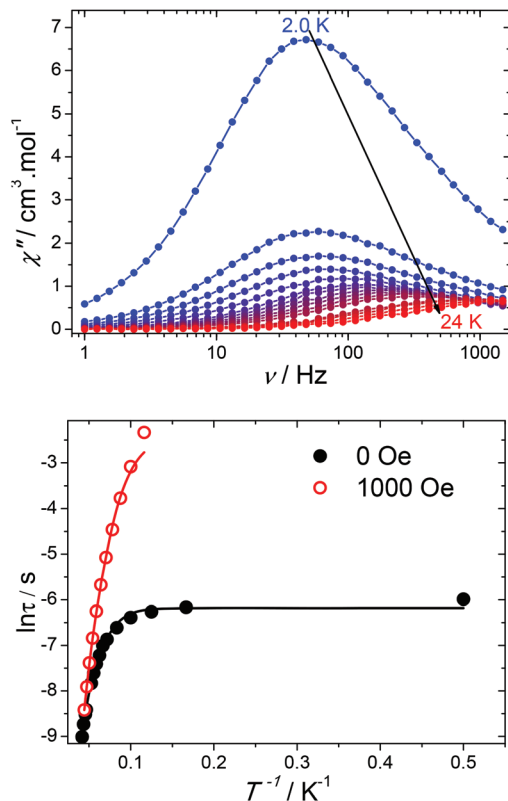


Fig. 2 Top: Frequency dependence of χ'' under a zero dc field for **1**. Bottom: Temperature dependence of the relaxation time for **1** using the ac susceptibility data under zero and 1000 Oe dc fields. The solid lines represent the fit with eqn (1) (0 Oe) and eqn (3) (1000 Oe).

The temperature dependence of χ'' performed at different frequencies reveals that the out-of-phase signals are still observed up to 30 K (Fig. S4†). The Cole–Cole plots (Fig. S5†) give semi-circles which can be fitted using a generalized Debye model. The α parameter values ranging from 0.082 to 0.388 (Table S6†) suggest a significant distribution of the relaxation time, which most likely arises from the presence of four dysprosium sites. Insights into the mechanisms of the relaxation process can be obtained through the temperature dependence of the relaxation time, τ , shown in Fig. 2 bottom. The linear fit in the high-temperature region with $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/kT)$ gives $\Delta = 84 \text{ cm}^{-1}$ and $\tau_0 = 7.9 \times 10^{-7} \text{ s}$. The deviation from linearity indicates the presence of other relaxation processes and the whole temperature dependence can be modelled using the following equation:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (1)$$

Here, the first term accounts for a thermally activated process, while the second and third ones stand for the two-phonon Raman and the QTM, respectively. The best parameters are obtained by fixing $m = 9$, which is one of the possible values found for Kramers ions⁴⁰ and the results can be found in Table 1. Note that the obtained parameters reflect the average contribution from the four crystallographic complexes. Despite the value of $\Delta = 47 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, the absence of a clear thermally activated region suggests a strong contribution from the Raman process in the investigated temperature range.

It is well known that QTM can be strongly reduced by the application of a magnetic field.⁵ The field dependence of the relaxation time measured at 15 K shows an increase of the relaxation time with increased magnetic field before becoming field independent in the investigated range (Fig. S6†). Such a dependence can be modelled through the following equation with

$$\tau^{-1} = DH^4T + B_1/(1 + B_2H^2) + K \quad (2)$$

(Table S7†) for which the first term accounts for the direct process (for the Kramers-ion), the second one stands for the QTM, while the K constant accounts for the field-independent Raman and thermally activated processes. The magnitudes of B_1 and B_2 reflect the importance of the QTM process. The obtained results confirm the negligible contribution for the direct process in the investigated field range. The frequency dependence of χ'' performed under a 1000 Oe dc field confirms the shortcut of the QTM at low temperature (Fig. S7†). Fitting of the temperature dependence with

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^9 + AT \quad (3)$$

the last term corresponding to the direct process (the usual value of $n = 1$), gives the parameters in Table 1. The Δ value of

$63 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ is found slightly greater than the zero-field data highlighting the contribution from the QTM which decreases the effective anisotropic barrier. The Cole–Cole plots under this 1000 Oe dc field further confirm the wide distribution of the relaxation time (Fig. S8 and Table S8†).

The photoluminescent properties of **1** were investigated in the solid state at room and low temperatures. The room temperature emission spectrum (Fig. S9†) exhibits both, ligand (a large band around 450 nm) and Dy^{3+} related transitions pointing out an incomplete energy transfer from the zinc complexes as frequently observed in such systems.^{21,24,36} In contrast, the low temperature (77 K) emission spectrum shows only the intra $4f^9$ transitions of the Dy^{3+} ions (Fig. 3). Additional insights into the ${}^6\text{H}_{15/2}$ magnetic ground state could be obtained from the high-resolution spectrum in the 20 100–21 500 cm^{-1} region. It can be deconvoluted into 10 different components. In a low symmetry environment, the maximum number of Kramers doublets for the ${}^6\text{H}_{15/2}$ state should be eight, corresponding to $(J + 1/2)$. Thus, the presence

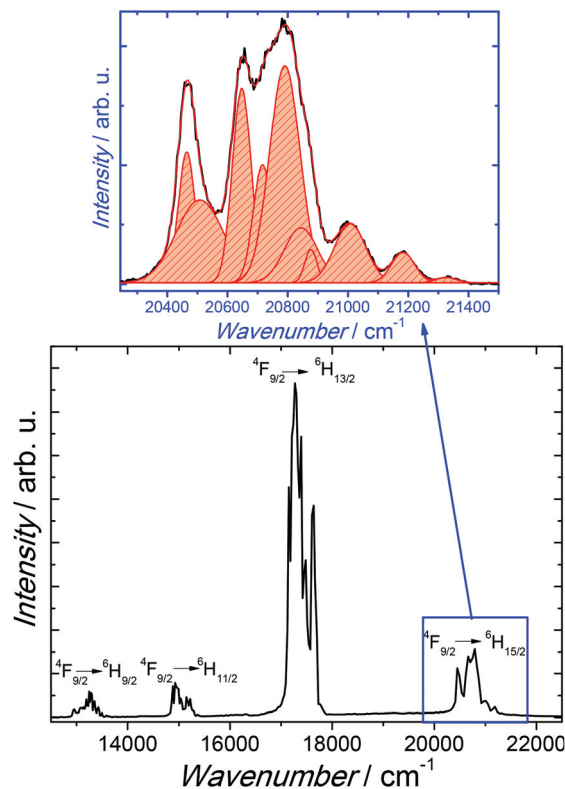


Fig. 3 Bottom: Emission spectrum at low temperature (77 K) for **1** (excited at 380 nm). Top: Magnification of the ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ transitions. The red solid line corresponds to the multi-Gaussian envelope fit.

Table 1 Fit parameters of the temperature dependence of the relaxation time

Compound	Δ (cm^{-1})	τ_0 (μs)	C ($\text{s}^{-1} \text{K}^{-9}$)	A ($\text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)	τ_{QTM} (ms)
1 (0 Oe)	47 ± 3	2.0 ± 0.5	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-10}$	—	2.0 ± 0.1
1 (1000 Oe)	63 ± 3	2.2 ± 0.5	$(2.38 \pm 0.04) \times 10^{-8}$	1.6 ± 0.4	—

of additional transitions indicates that the excited states' doublets of the $^4F_{9/2}$ emitting level are readily involved. Additionally, the presence of four different crystallographic Dy^{3+} sites induces a large broadness of the fitted peaks and precludes an unambiguous extraction of the energy gap between the ground and first excited Kramers doublets for comparison with the magnetic anisotropic barrier.

Consequently, the results from magnetism point out a modest energy barrier value with a strong contribution from the Raman process.

Yet, out-of-phase signals can be observed up to a relatively high temperature indicating an efficient stabilization of the $4f$ electronic densities. Such fact can be rationalized through analysing the coordination sphere of the Dy^{3+} ions and the orientation of the anisotropic axis obtained from MAGELLAN software for each crystallographically independent complex.³⁷ Thus, slight differences in the orientation of these axes originate from different crystallographic distances (Fig. S10, Tables S2 and S9†). In all cases, the anisotropic axes go through the two barycentres of the two phenoxide oxygens from each L^{2-} ligand, creating an overall axial field suitable for the stabilisation of the oblate density of the Dy^{3+} ion (Fig. 2). The other oxygen atoms with no formal negative charges (including a water molecule) define a distorted equatorial plane (hard plane).⁹ Yet, the deviation from an ideal pentagon defining the hard plane decreases the overall anisotropy and enhances the QTM, as previously evidenced in related trinuclear complexes.¹⁵ This deviation from an ideal D_{5h} symmetry has been quantified using SHAPE software for each trinuclear complex (Table S10†). The results unambiguously confirm that strong divergence occurs between the different complexes.

In summary, careful modulation of the crystal field using Schiff base ligands allows designing an air-stable Zn_2Dy luminescent SMM exhibiting the typical dysprosium emission transitions. The pseudo-axial crystal field generated by the phenoxide groups sandwiching the Dy^{3+} ion may be ultimately extended to similar ligands in order to enhance the anisotropy and design genuine SMMs.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank the University of Montpellier, CNRS, PAC of ICGM and MESRS (Algeria) for financial support.

Notes and references

- 1 F. Troiani and M. Affronte, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3119–3129.
- 2 J. Luzon and R. Sessoli, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13556–13567.
- 3 D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110–5148.
- 4 J. Tang and P. Zhang, in *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 41–90, DOI: 10.1007/978-3-662-46999-6_2.
- 5 S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 6 R. A. Layfield and M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley, 2015.
- 7 J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 5441–5450.
- 8 S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman and R. Murugavel, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5181–5191.
- 9 L. Ungur and L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10043–10056.
- 10 F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamaki and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445–11449.
- 11 C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- 12 J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- 13 F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab and O. Cador, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 1504–1507.
- 14 R. A. Layfield, *Organometallics*, 2014, **33**, 1084–1099.
- 15 W.-B. Sun, P.-F. Yan, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, Y.-Q. Zhang, H.-F. Li, P. Chen, Z.-M. Wang and S. Gao, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 684–691.
- 16 Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2829–2837.
- 17 A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8838–8841.
- 18 J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman and E. Colacio, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 15785–15796.
- 19 N. F. Chilton, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2097–2099.
- 20 A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwara, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 7428–7432.
- 21 J. Long, R. Vallat, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, Y. Guari and J. Larionova, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9974–9976.
- 22 Q.-W. Xie, S.-Q. Wu, W.-B. Shi, C.-M. Liu, A.-L. Cui and H.-Z. Kou, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11309–11316.
- 23 M. A. Palacios, S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J. M. Herrera, S. J. A. Pope, E. K. Brechin and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1465–1474.
- 24 J. Long, J. Rouquette, J.-M. Thibaud, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, B. Donnadieu, V. Vieru, L. F. Chibotaru, L. Konczewicz, J. Haines, Y. Guari and J. Larionova, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 2236–2240.
- 25 A. Amjad, A. M. Madalan, M. Andruh, A. Caneschi and L. Sorace, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 12849–12858.

- 26 J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3586–3594.
- 27 I. Oyarzabal, J. Ruiz, E. Ruiz, D. Aravena, J. M. Seco and E. Colacio, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12353–12356.
- 28 S. Das, K. S. Bejoymohandas, A. Dey, S. Biswas, M. L. P. Reddy, R. Morales, E. Ruiz, S. Titos-Padilla, E. Colacio and V. Chandrasekhar, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 6449–6464.
- 29 H.-R. Wen, P.-P. Dong, S.-J. Liu, J.-S. Liao, F.-Y. Liang and C.-M. Liu, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1153–1162.
- 30 J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4428–4440.
- 31 F. Yang, P. Yan, Q. Li, P. Chen and G. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 4287–4293.
- 32 L. Zhang, P. Zhang, L. Zhao, S.-Y. Lin, S. Xue, J. Tang and Z. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 1351–1357.
- 33 F. Luan, P. Yan, J. Zhu, T. Liu, X. Zou and G. Li, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 4046–4053.
- 34 J. Wu, X.-L. Li, L. Zhao, M. Guo and J. Tang, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 4104–4111.
- 35 M. Andruh, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 16633–16653.
- 36 J. Long, E. Mamontova, V. Freitas, D. Luneau, V. Vieru, L. F. Chibotaru, R. A. S. Ferreira, G. Felix, Y. Guari, L. D. Carlos and J. Larionova, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 108810–108818.
- 37 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2551.
- 38 D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany and S. Alvarez, *Chem. – Eur. J.*, 2005, **11**, 1479–1494.
- 39 T. Gao, G.-M. Li, P. Gao, P.-F. Yan and G.-F. Hou, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m1585.
- 40 R. Orbach and M. Blume, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **8**, 478–480.

SUPPORTING INFORMATION

A luminescent Schiff-base heterotrinnuclear Zn₂Dy Single-Molecule Magnet with an Axial Crystal Field.

**Ahlem-Linda Boulkedid,^{a,b} Jérôme Long,^b Chahrazed Beghidja,^a Yannick Guari,^b Adel
Beghidja,^a and Joulia Larionova^b**

^a *Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université frères
Mentouri Constantine, Route Aïn elbey, 25000
Constantine, (Algérie).*

^b *Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, Ingénierie Moléculaire et Nano-
Objets, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Place E. Bataillon, 34095
Montpellier Cedex 5 (France).*

Experimental Section

Syntheses

All experiments were carried out under aerobic conditions. All the solvents in these experiments were analytical grade. The lanthanide chloride salts were purchased from Alfa Aesar. The ligand H_2L ($H_2L = N,N'$ -bis(3-methoxysalicylidene)-1,2-diaminoethane) has been synthesized according to a well-established procedure from the literature.¹

Synthesis of 1.

Triethylamine (0.1 mmol) was added to a stirred solution of H_2L (0.2 mmol, 0.0656 g) and $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.2 mmol, 0.0266 g) in methanol (15 mL). After 10 minutes of stirring, solid $Dy(NO_3) \cdot 5H_2O$ was added (0.1 mmol, 0.0348 g), the mixture was refluxed 5 hours at 60°C. A clear yellow solution is obtained and was then cooled down to room temperature. Small yellow fragile platelet crystals suitable for X-ray determination were obtained by slow evaporation during two days. Elemental Anal. Calcd. $C_{144}H_{152}C_{116}Dy_4N_{16}O_{37}Zn_{10}$ C, 37.85 %; H, 3.35 %; N, 4.90 % Found: C, 37.03; H 3.62; N, 5.29.

Single-Crystal X-ray Diffraction Studies

Diffraction intensities for complex **1** was collected on a Bruker-AXS APEX II CCD diffractometer at 293(2) K. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table 1. The intensities were collected with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Data processing, Lorentz-polarization were performed using APEX.² The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 , using the SHELXL-2104³ program package. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were located from difference Fourier maps, assigned with isotropic displacement factors and included in the final refinement cycles by use of geometrical constraints. Molecular plots were performed with the ATOMS and MERCURY programs.^{4,5} Selected bond lengths and angles are summarized in the Table S1. Table S3 lists of the hydrogen bond interactions in complexes 1–2. Geometrical calculations were carried out with PLATON.⁶ CCDC 1575686 contains the supplementary crystallographic data for this contribution. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or deposit@ccdc.ca.ac.uk).

Magnetic Measurements

Magnetic susceptibility data were collected with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer working between 1.8 and 350 K with the magnetic field up to 7 Tesla. The data were corrected for the sample holder and for the diamagnetic contributions calculated from Pascal's constants. The AC magnetic susceptibility measurements were carried out in the presence of a 3 Oe oscillating field in zero or applied external DC field.

Photoluminescence Measurements

The photoluminescence spectra were recorded at in solid state 77 K and at 300 K with a Edinburg FLS 920 spectrofluorimeter. All the emission spectra were corrected for detection and optical spectral response of the spectrofluorimeter.

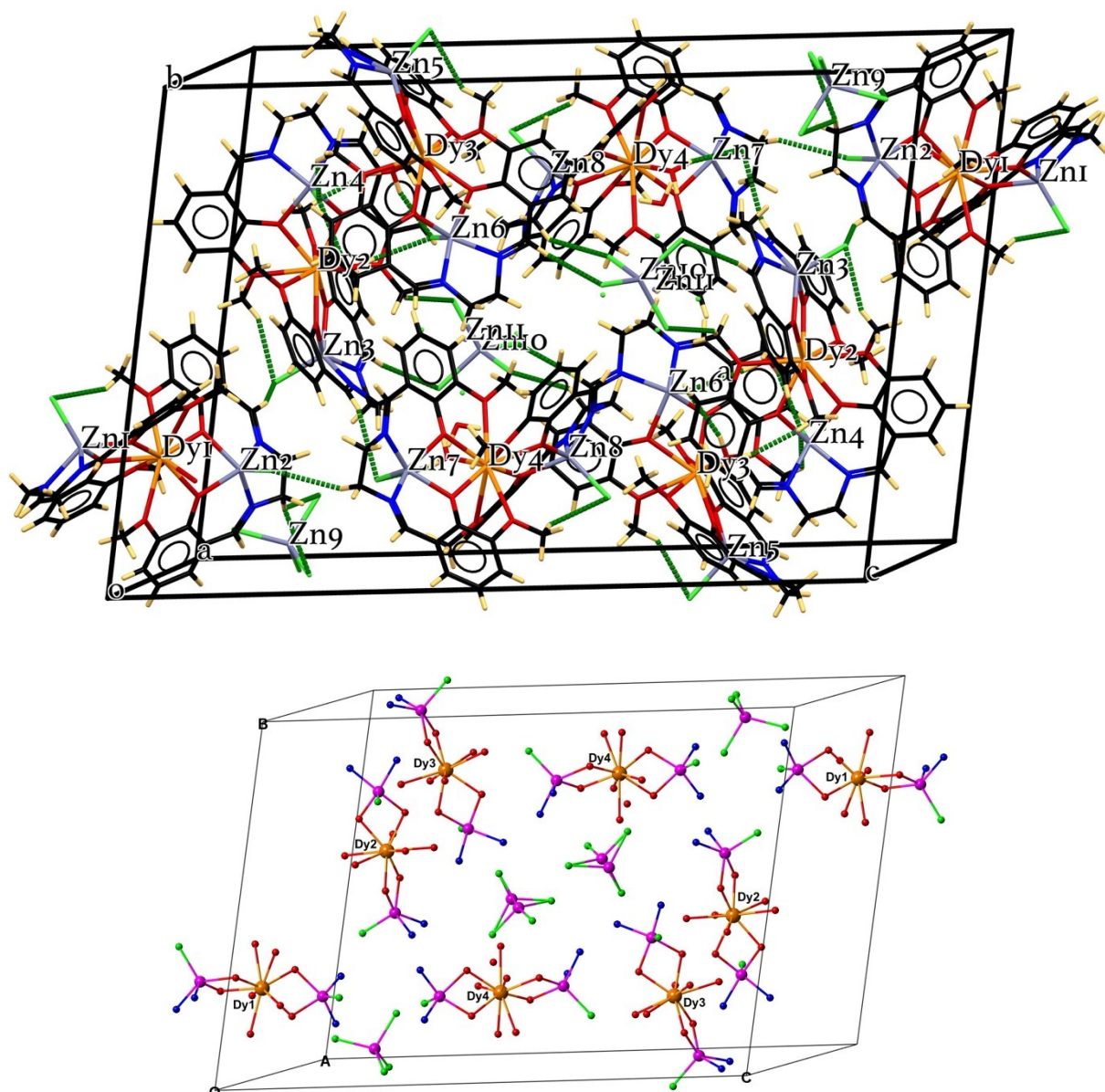


Figure S1: Perspective views of the crystal packing for **1** showing the hydrogen bonds as dashed green lines. For bottom picture, the carbon and hydrogen atoms have been omitted for clarity. Bottom picture: perspective views

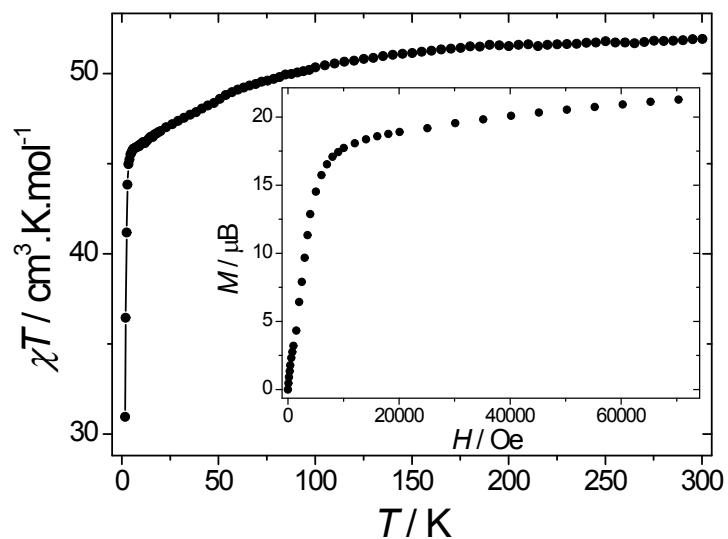


Figure S2: Temperature dependence of χT under a 1000 Oe DC field for **1**. Inset: field dependence of the magnetization at 1.8 K.

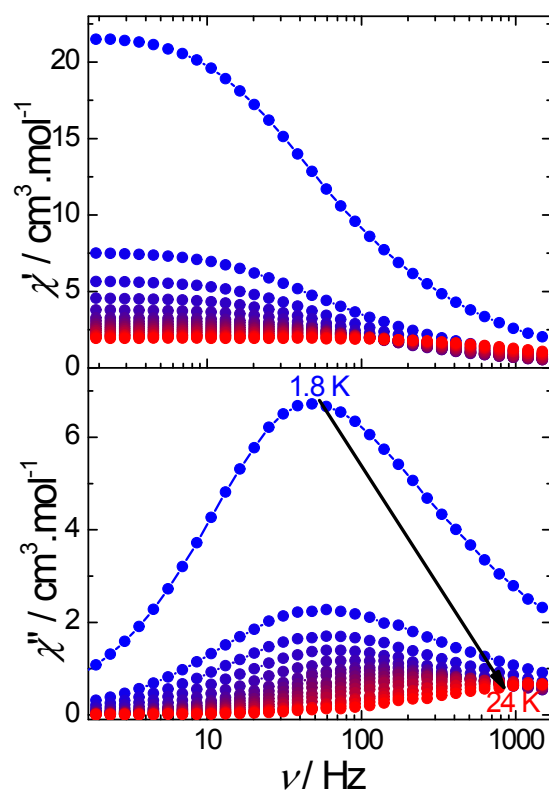


Figure S3. Frequency dependence of χ' and χ'' under a zero-dc field for **1**. Line is a guide for the eyes.

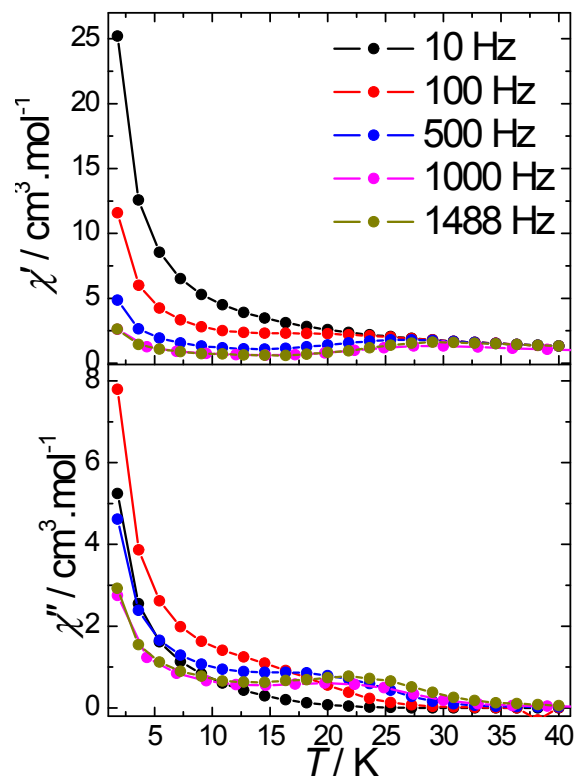


Figure S4. Temperature dependence of χ' and χ'' under a zero-dc field for **1**. Line is a guide for the eyes.

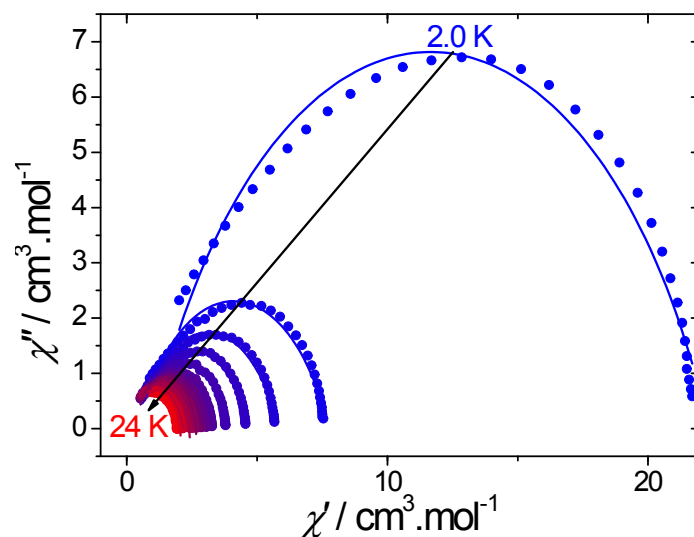


Figure S5: Cole-Cole (Argand) plot obtained using the ac susceptibility data (0 Oe) for **1**. The solid lines correspond to the best fit obtained with a generalized Debye model.

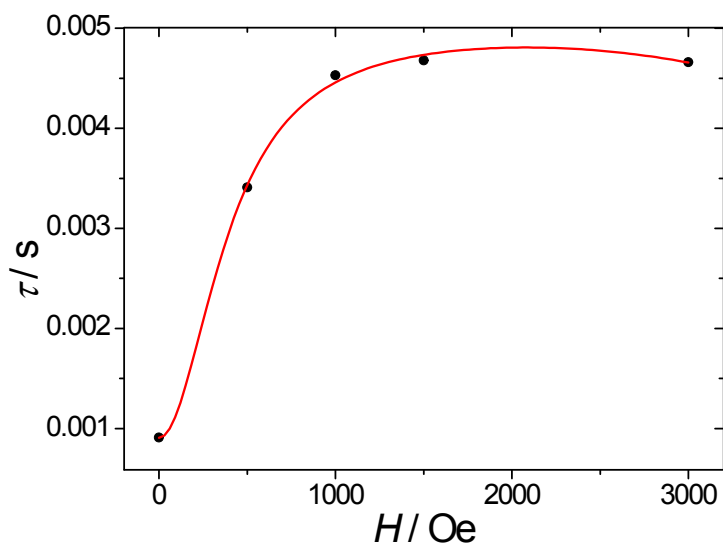


Figure S6. Field dependence of the relaxation time for **1** at 15 K. The red solid line represents the fit with Equation 2.

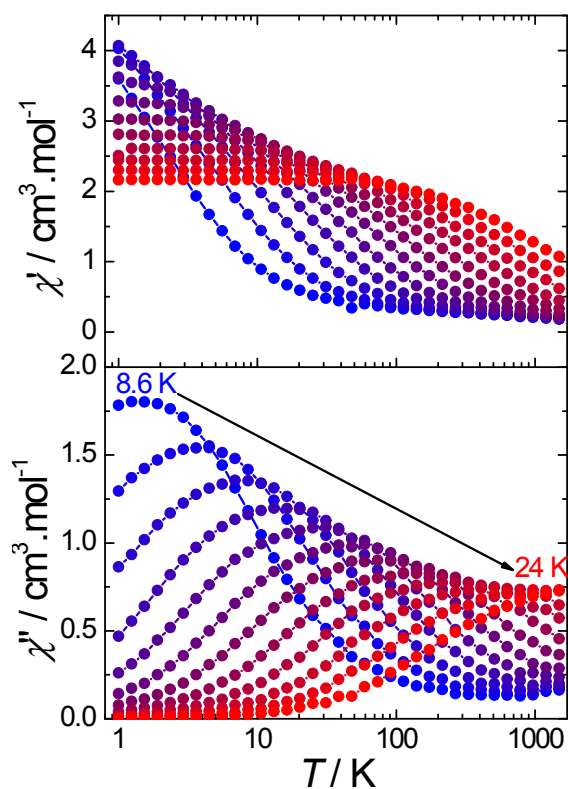


Figure S7. Frequency dependence of χ' and χ'' under a 1000 Oe DC field for **1**.

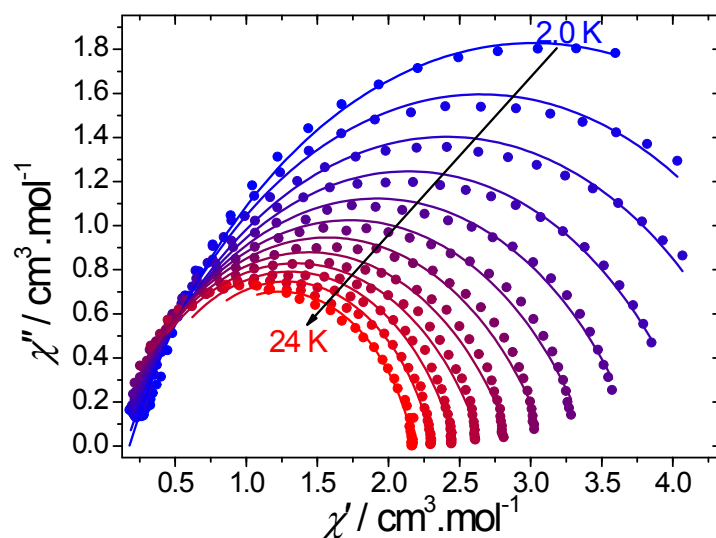


Figure S8. Cole-Cole plots under a 1000 Oe DC field for **1**. The solid lines represent the fit with a Debye model.

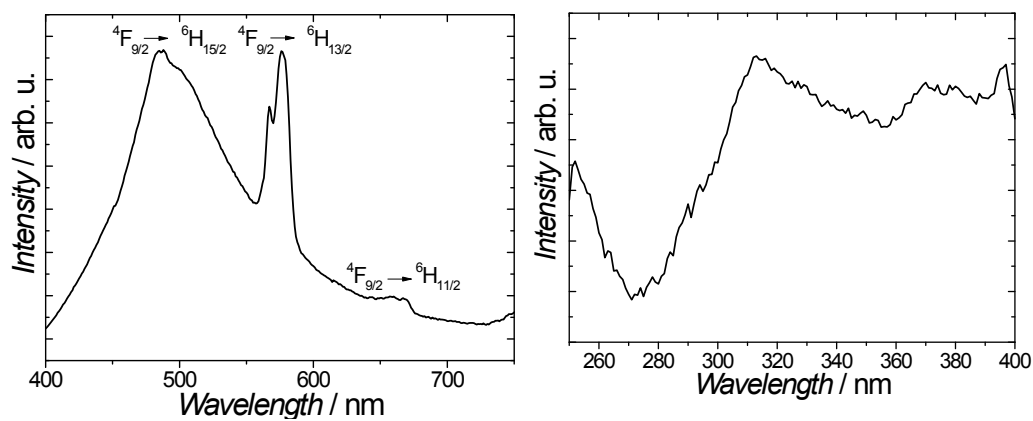


Figure S9. Room temperature photoluminescence (left, $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm) and excitation ($\lambda_{\text{em}} = 576$ nm right) spectra for **1**.

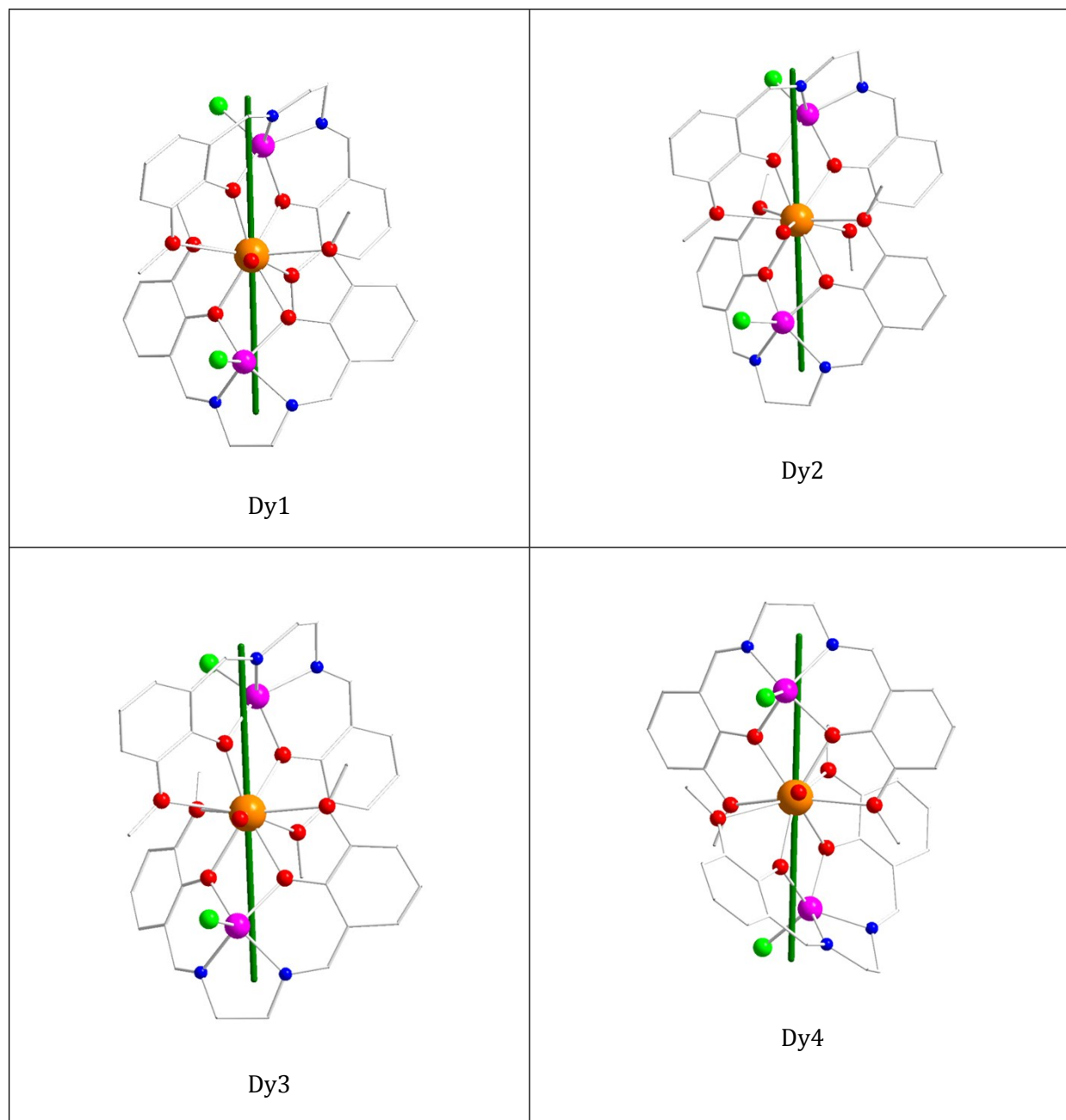


Figure S10. Orientation of the anisotropic axes (green) obtained with the MAGELLAN software in **1**.

Table S1. Crystal and structure refinement data for **1**.

1	
Empirical formula	C ₁₄₄ H ₁₅₄ Cl ₁₆ Dy ₄ N ₁₆ O ₃₇ Zn ₁₀
Formula weight	4571.72
Temperature/K	296
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	15.581(3)
b/Å	20.331(4)
c/Å	29.683(5)
α/°	82.897(9)
β/°	80.573(9)
γ/°	74.654(10)
Volume/Å ³	8913(3)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.703
μ/mm ⁻¹	3.283
F(000)	4524.0
Crystal size/mm ³	0.15 × 0.13 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.01 to 50.054
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 24, -35 ≤ l ≤ 35
Reflections collected	114686
Independent reflections	31138 [R _{int} = 0.0785, R _{sigma} = 0.0888]
Data/restraints/parameters	31138/128/2061
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0658, wR ₂ = 0.1835
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1107, wR ₂ = 0.2134
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.22/-1.62
${}^a R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } ; b_{wR_2} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]}}$	

Table S2: Selected bond distances (Å) for complex **1**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O1	2.553(7)	Dy2	O2W	2.424(7)	Zn9	Cl9	2.263(8)
Dy1	O1W	2.362(8)	Dy2	O9	2.753(7)	Zn9	Cl10	2.307(8)
Dy1	O2	2.280(7)	Dy2	O10	2.262(6)	Zn9	Cl11	2.258(7)
Dy1	O3	2.364(7)	Dy2	O11	2.305(7)	Zn9	Cl12	2.236(6)
Dy1	O4	2.567(7)	Dy2	O12	2.531(8)	Zn10	Cl13	2.313(5)
Dy1	O5	2.585(7)	Dy2	O13	2.579(7)	Zn10	Cl14	2.313(5)
Dy1	O6	2.331(7)	Dy2	O14	2.313(6)	Zn10	Cl15	2.313(5)
Dy1	O7	2.261(6)	Dy2	O15	2.326(7)	Zn10	Cl16	2.313(5)
Dy1	O8	2.750(8)	Dy2	O16	2.562(7)	Zn11	Cl20	2.307(6)
Zn1	Cl2	2.234(3)	Zn3	Cl3	2.246(3)	Zn11	Cl17	2.307(6)
Zn1	O6	2.059(7)	Zn3	O10	2.047(7)	Zn11	Cl18	2.307(6)
Zn1	O7	2.035(7)	Zn3	O11	2.036(7)	Zn11	Cl19	2.307(6)
Zn1	N3	2.028(10)	Zn3	N5	2.026(10)			
Zn1	N4	2.087(10)	Zn3	N6	2.037(10)			
Zn2	Cl1	2.241(4)	Zn4	Cl4	2.271(4)			
Zn2	O2	2.099(7)	Zn4	O14	2.059(7)			
Zn2	O3	1.995(7)	Zn4	O15	2.008(7)			
Zn2	N1	1.990(12)	Zn4	N7	2.009(8)			
Zn2	N2	2.070(11)	Zn4	N8	2.050(10)			
Dy3	O3W	2.418(7)	Dy4	Zn7	3.4226(13)			
Dy3	O17	2.592(7)	Dy4	Zn8	3.5429(13)			
Dy3	O18	2.316(6)	Dy4	O4W	2.390(7)			
Dy3	O19	2.292(6)	Dy4	O25	2.551(6)			
Dy3	O20	2.766(7)	Dy4	O26	2.287(6)			
Dy3	O21	2.550(7)	Dy4	O27	2.291(6)			
Dy3	O22	2.338(6)	Dy4	O28	2.588(7)			
Dy3	O23	2.323(7)	Dy4	O29	2.790(7)			
Dy3	O24	2.576(7)	Dy4	O30	2.273(6)			
Zn5	Cl5	2.235(3)	Dy4	O31	2.317(7)			
Zn5	O18	2.044(7)	Dy4	O32	2.557(7)			
Zn5	O19	2.045(6)	Zn7	Cl7	2.257(3)			
Zn5	N9	2.027(9)	Zn7	O26	2.054(6)			
Zn5	N10	2.042(10)	Zn7	O27	2.043(6)			
Zn6	Cl6	2.278(3)	Zn7	N15	2.045(9)			
Zn6	O22	2.084(7)	Zn7	N16	2.055(9)			
Zn6	O23	2.033(7)	Zn8	Cl8	2.224(3)			
Zn6	N11	2.066(9)	Zn8	O30	2.058(7)			
Zn6	N12	2.069(10)	Zn8	O31	2.064(6)			

Table S3: Selected angles (deg) for **1**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Zn2	Dy1	Zn1	177.39(3)	Zn4	Dy2	Zn3	176.75(4)
Zn2	O2	Dy1	104.1(3)	Zn3	O10	Dy2	109.8(3)
Zn2	O3	Dy1	104.6(3)	Zn3	O11	Dy2	108.6(3)
Zn1	O6	Dy1	107.0(3)	Zn4	O14	Dy2	103.9(3)
Zn1	O7	Dy1	110.5(3)	Zn4	O15	Dy2	105.1(3)
Zn6	Dy3	Zn5	175.69(3)	Zn7	Dy4	Zn8	177.04(3)
Zn5	O18	Dy3	108.5(3)	Zn7	O26	Dy4	103.9(3)
Zn5	O19	Dy3	109.3(3)	Zn7	O27	Dy4	104.2(3)
Zn6	O22	Dy3	103.5(3)	Zn8	O30	Dy4	109.7(3)
Zn6	O23	Dy3	105.7(3)	Zn8	O31	Dy4	107.8(3)

Table S4 Hydrogen-bond geometry (Å, °) of structures **1**.

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—</i>
O2W—H2WA...C16	1.0100	2.4200	3.409	166.00
O2W—H2WB...C14	1.0000	2.4400	3.287	141.00
O3W—H3WA...C16	0.9500	2.2700	3.194	163.00
O3W—H3WB...C14	0.9500	2.1900	3.088	157.00
O4W—H4WA...C17	0.8500	2.3600	3.172	161.00
O4W—H4WB...O5W	0.8500	2.4500	2.733	101.00
O4W—H4WB...O28	0.8500	2.4900	2.899	111.00
O5W—H5WA...O4W	0.8500	2.4400	2.733	101.00
O5W—H5WB...C113	0.8500	2.8200	3.231	112.00
C1—H1C...C12	0.9600	2.5700	3.46	153.00
C8—H8...C13i	0.9300	2.6000	3.449	153.00
C108—H10D...C14	0.9600	2.6900	3.416	133.00
C109—H10F...O26	0.9600	2.6000	3.219	123.00
C127—H12F...C18	0.9600	2.7800	3.518	134.00
C135—H13B...C11i	0.9700	2.8100	3.563	136.00
C32—H32...C13ii	0.9300	2.8200	3.459	127.00
C47—H47...C115	0.9300	2.7300	3.638	164.00
C53—H53...C119	0.9300	2.5500	3.37	147.00
C54—H54C...O14	0.9600	2.5500	3.272	132.00
C55—H55A...C13	0.9600	2.6500	3.531	153.00
C90—H90C...O22	0.9600	2.5100	3.202	129.00
C91—H91C...C15	0.9600	2.7300	3.514	140.00
C91—H91C...O18	0.9600	2.5200	3.197	128.00
C112—H112...C120iii	0.9300	2.8200	3.61	143.00
C113—H113...C118iii	0.9300	2.6200	3.49	155.00
C134—H134...C15iv	0.9300	2.6700	3.475	146.00
C137—H137...C119v	0.9300	2.7800	3.659	157.00
Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $-x+1,$				

Table S5. SHAPE analysis for compounds **1**.

		JJCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR
1	Dy1	8.244	7.851	3.373	1.925	3.428	2.478
	Dy2	8.105	7.391	3.776	2.370	4.293	2.990
	Dy3	7.685	7.056	3.927	2.495	3.915	2.659
	Dy4	7.615	7.235	3.532	2.443	3.647	2.309

JJCU: Capped cube
 CCU: Spherical-relaxed capped cube
 JCSAPR: Capped square antiprism
 CSAPR: Spherical capped square antiprism
 JTCTPR: Tricapped trigonal prism
 TCTPR: Spherical tricapped trigonal prism

Table S6. Fitting of the Cole-Cole plots with a generalized Debye model for temperature ranging from 2 to 24 K under a zero dc field for **1**.

T (K)	χ_s (cm ³ . mol ⁻¹)	χ_r (cm ³ . mol ⁻¹)	α
2	4.34962	18.96071	0.37836
6	1.63518	6.55988	0.38871
8	1.2345	4.96754	0.37319
10	0.97013	4.03838	0.3434
12	0.76941	3.41079	0.29805
14	0.63913	2.96559	0.27213
15	0.59032	2.799	0.24384
16	0.54658	2.62104	0.24833
17	0.48717	2.49405	0.15364
18	0.48682	2.34524	0.23747
19	0.46224	2.23905	0.16875
21.5	0.45727	1.97971	0.23262
22	0.3974	1.92056	0.16724
23	0.58782	1.9432	0.08244
24	0.38257	1.78913	0.21074

Table S7. Fit parameters of the field dependence of the relaxation time obtained using the Eq. 2

<i>Compound</i>	$D (s^{-1}K^{-1}Oe^{-4})$	$B_1 (s^{-1})$	$B_2 (Oe^{-2})$	K
1	1.08×10^{-14}	904	3.52×10^{-5}	199.14

Table S8. Fitting of the Cole-Cole plots with a generalized Debye model under a 1000 Oe dc field for **1**.

<i>T</i> (K)	χ_s (cm ³ . mol ⁻¹)	χ_r (cm ³ . mol ⁻¹)	α
8.6	1.05261	4.9828	0.36995
10	0.93781	4.35967	0.37756
11.4	0.93316	3.88284	0.42586
12.8	0.83266	3.44533	0.43183
14.2	0.74354	3.09018	0.43753
15.6	0.65449	2.79719	0.43639
17	0.57648	2.56168	0.42984
18.4	0.51631	2.36981	0.42024
19.8	0.46363	2.23619	0.38769
21.2	0.44758	2.16785	0.31071
22.6	0.47049	2.09533	0.25016
24	0.47707	1.99774	0.22458
15.6	0.65449	2.79719	0.43639
17	0.57648	2.56168	0.42984
18.4	0.51631	2.36981	0.42024

Table S9. Angles of the anisotropic axis for **1**.

<i>Compound</i>	<i>Dy site</i>	<i>Dy-anisotropic axis-Zn angle 1</i>	<i>Dy-anisotropic axis-Zn angle 2</i>	<i>Shortest Dy-O distance</i>	<i>Privileged Dy-axis-O angle</i>
1	Dy1	25.38	25.46	Dy1-O7 (2.256)	15.46
	Dy2	23.11	26.60	Dy2-O10 (2.259)	16.59
	Dy3	22.14	27.07	Dy3-O19 (2.294)	17.23
	Dy4	26.89	29.26	Dy4-O30 (2.275)	14.50

Table S10. Deviation of the hard plane from the D_{5h} symmetry obtained by SHAPE analysis. ⁷

	<i>Dy1</i>	<i>Dy2</i>	<i>Dy3</i>	<i>Dy4</i>
1	1.929	1.187	1.433	2.700

References

- 1 X. Lu, W. Bi, W. Chai, J. Song, J. Meng, W.-Y. Wong, W.-K. Wong and R. A. Jones, *New. J. Chem.*, 2008, **32**, 127.
- 2 Bruker, *APEX 2 and SAINT*, 2007, B. A. Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 3 G. Sheldrick, *Acta Cryst. C.*, 2015, **71**, 3.
- 4 E. Dowty, *ATOMS*, 1999, S. Software, Kingsport, Tennessee, USA.
- 5 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, 2006, **39**, 453.
- 6 A. Spek, *Acta Cryst. D.*, 2009, **65**, 148.
- 7 D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany and S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 1479.