

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 : 96 /D3C /2018
Série :17/CH /2018

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat troisième cycle LMD
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

Mme Ouafa KHALFAOUI Ép ELAGGOUN

Intitulée

« Synthèse, caractérisation et propriétés physiques de nouveaux complexes de coordination supportés par deux dérivés de l'acide cinnamique montrant une relaxation lente sous un champ induit »

Soutenu le : 19 Septembre 2018

Devant le jury composé de :

Président	Pr. Hocine MERAZIG	Université Frères Mentouri Constantine
Rapporteur	Pr. Adel BEGHIDJA	Université Frères Mentouri Constantine
Examinatrice	Pr. Chahrazed RIHANE-BEGHIDJA	Université Frères Mentouri Constantine
Examineur	Pr. Abderahim BENABAS	Université de Bouira

Dédicaces

À Dieu le tout puissant, qui m'éclaire le bon chemin.

À ma mère, qui m'a soutenu tout au long de ma vie, dans les moments difficiles et dans mes études, la personne qui n'a jamais douté de moi. Cette thèse est un peu la tienne.

*Maman, quoi que je dise, quoi que je fasse, je ne saurais
Jamais te remercier. Merci pour ce que tu es, la meilleure
des mères et la perle de mes yeux.*

*À mon père, qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé.
Devant tous les sacrifices que tu as consentis pour moi.*

*Aux personnes qui ont toujours cru en moi, À mes sœurs :
Samia, Rima, Nadia et Amina, pour leur amour
inconditionnel et leur soutien, je vous aime.*

À mes frères, Farouk et Fouad

À mon mari, Fayçal.

*À mes fils, la lumière de ma vie Ayhem, M^{ed} Barae
et Haithem Nour El-islem.
je vous aime tous.*

À mes belles sœurs et beaux-frères.

*À mes nièces, Ghazlen, Lilia, Acile et Mirale Nour Sine.
À mes neveux, Mehdi, Abdelmoheimin, Moataz Bi Allah
Jad, Jawad, Taym Allah et Amjed Bahae Eddine.*

À ma meilleure amie, Meriem Kssir.

Remerciement

Cette thèse a été réalisée à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire et Structurale (URCHEMS) de l'Université Frères Mentouri Constantine 1

Je remercie très chaleureusement et j'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Adel BEGHIDJA pour avoir dirigé ce travail, et pour le temps qu'il m'a consacré dans le cadre de cette thèse. Merci pour vos idées et votre disponibilité, sans vos conseils et vos compétences scientifiques ces travaux n'auraient pas pu aboutir.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, d'avoir accepté de juger mon travail. Je tiens à remercier Professeur Hocine MERAZIG, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de jury ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président.

Mes profonds remerciements sont adressés à Madame, Chahrazed RIHANE-BEGHIDJA, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, qui a accepté de juger ce travail.

Je souhaite également remercier Monsieur Abderahim BENABAS, Professeur à l'Université de Bouira d'avoir examiné ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Jérôme LONG, Maître de conférences de l'Université de Montpellier (France), pour sa collaboration très efficace, pour toutes mesures magnétiques et optiques.

Je témoigne toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Mademoiselle Ahlem BOUSSADIA, pour l'aide qu'elle m'a apportée dans l'avancement de mes travaux.

Je tiens également à remercier toutes mes amis de la promo de master II de l'année 2011-2012, un grand merci surtout à Ahlem Linda BOULKADID et Soumia MAAROUK, pour leur soutien amical et chaleureux depuis la licence et durant ce parcours de doctorat.

Merci à tous les membres du laboratoire C6 : Fouzia, Amina, Chahra, Wafa, Fatiha, Samia, Yasmine, Dalila, Souheila, Nesrine..., et tous ceux qu'ils m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Ces remerciements ne pourraient se terminer sans que j'exprime mes remerciements à celles et ceux qui sont restés à mes côtés tout le long de ces années de thèse, je remercie vivement mes parents, mes sœurs et bien sûr Fayçal qui m'a supporté et soutenu durant ces dernières années.

Merci à toutes et à tous.

Sommaire

Introduction générale	1
Références	6

Chapitre I : Généralités

I. Approche classique du magnétisme	10
I.1. La susceptibilité magnétique	10
I.1.1. Susceptibilité diamagnétique.....	11
I.1.2. Susceptibilité paramagnétique	12
I.2. Types d'interactions magnétiques	13
I.2.1. Le Ferromagnétisme	13
I.2.2. L'antiferromagnétisme	14
I.2.3. Le ferrimagnétisme	15
I.2.4. La notion d'aimant	15
II. Approche Quantique du magnétisme	16
II.1. L'interaction dipolaire électron-électron	17
II.2. L'interaction hyperfine électron-noyau	18
II.3. Intervention du moment orbital, couplage spin-orbite	18
II.4. L'anisotropie ou Zero Field Splitting	19
III. Les différents régimes de relaxation	19
III.1. Interaction spin-phonon	19
III.1.1. Processus direct	20
III.1.2. Processus de Raman	21
III.1.3. Processus d'Orbach	21
III.1.4. Phonon bottleneck.....	22
III.2. Interaction spin-spin	23
III.2.1. Spin-spin cross relaxation	24
III.2.2. Diffusion de spin	25
VI. Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire	25
VI.1. Considérations générales sur les lanthanides	25
VI.2. Propriétés électroniques des lanthanides	26
VI.3. Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents	28
VI.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents	31
VI.5. Propriétés optiques des ions lanthanide trivalents	36
V. La luminescence	37
V.1. Définition	37

V.2. Les Paramètres caractéristiques de la luminescence	38
V.3. Luminescence des lanthanides	38
V.3.1. Le principe de l'effet d'antenne	39
V.3.2. L'ion europium (III) et la luminescence.....	39
VI. Références	41

Chapitre II : Synthèse, étude structurale et Propriétés physique de six nouveaux complexes de coordination dinucléaires à base d'acide 2-méthoxy-cinnamique

I. Introduction.....	45
II. Rappel sur les molécules-aimants SMMs	45
II.1. Généralités.....	45
II.2. Approche théorique de la molécule-aimant.....	49
II.2.1. Comportement en champ nul.....	51
II.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ longitudinal Hz	51
II.3. Détermination des paramètres caractéristiques pour les molécules-aimants	52
II.3.1. Détermination du temps de relaxation par mesure de la susceptibilité ac	53
II.3.2. Détermination du temps de relaxation par mesure directe de l'aimantation en fonction du temps.....	55
II.4. L'effet tunnel magnétique quantique.....	56
III. Procédure générale de synthèse et analyse spectroscopique.....	58
IV. Étude structurale par DRX sur monocristal	60
IV.1. Description des structures	64
IV.2. Les Liaisons hydrogènes	68
V. Propriétés magnétiques	72
V.1. Propriétés magnétiques à champ statique (DC)	72
V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 1	75
V.3. Les propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 2	77
V.4. Les propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 4	79
V.5. Les propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 6	81
VI. Propriétés optiques (luminescence) du composé 3	85
VII. Conclusion	86
VIII. Références	87

Chapitre III : Synthèse, Étude structurale et Propriétés physiques de six nouveaux complexes de coordination à base d'acide 3- méthoxycinnamique à structure dimérique et polymérique

I. Introduction.....	91
II. Rappel sur les chaines-aimants SCMs	91
II.1. Généralités	91
II.2. Approche théorique de la chaîne-aimant	93
II.3. Exemple de chaîne-aimant	96
III. Procédures générales de synthèse et analyse spectroscopique	100
III.1. Synthèse des complexes 1 et 2	100
III.2. Synthèse des complexes 3-6	100
IV. Étude structurale par DRX sur monocristal	103
IV.1. Description structurale des composés $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{3-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$	106
IV.2. Les liaisons hydrogènes.....	109
IV.3. Description structurale des composés $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{3-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n\text{DMF}$	114
IV.4. Les liaisons hydrogènes	119
IV.5. Description structurale de composé $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{3-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$	122
IV.6. Liaisons hydrogène	125
V. Propriétés magnétiques	130
V.1. Propriétés magnétiques à champ statique (DC)	130
V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 1.....	131
V.3. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 2.....	133
V.4. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 4.....	135
V.5. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 5.....	135
V.6. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 6.....	137
VI. Comparaison de la dynamique de relaxation observé dans les composés à base de Dy	141
VII. Propriétés optiques (luminescence) du composé 3.....	145
VIII. Conclusion.....	146
IX. Références.....	147
Conclusions Générales et perspectives.....	151

Annexes

Liste des figures

Figure 1 Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferromagnétique.....	13
Figure 2 Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.....	14
Figure 3 Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferrimagnétique.....	14
Figure 4 Représentation schématique d'une hystérèse magnétique.....	16
Figure 5 :Schéma général de la relaxation de spin.....	20
Figure 6 Schéma décrivant la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct entre spins et phonons.....	22
Figure 7 Représentation des 7 orbitales 4f.....	27
Figure 8 à gauche représentation de la densité radiale des orbitales 4f pour les ions cérium(III), gadolinium(III) et ytterbium(III), à droite représentation des densités radiales des orbitales 4f, 5s, 5p, 5d et 6s pour l'ion dysprosium(III).....	28
Figure 9 Représentation schématique du spectre électronique d'un ion lanthanide trivalent.....	30
Figure 10 Représentation schématique des moments angulaires \vec{S} , \vec{L} et \vec{J} , et des moments magnétiques associés.....	32
Figure 11 Représentation schématique de la densité électronique 4f des ions lanthanide trivalents.....	33
Figure 12 Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux.....	36
Figure 13 Diagramme de Jablonski.....	37
Figure 14 Principe de l'effet d'antenne.....	39
Figure15 Représentation schématique de différentes formes d'anisotropie magnétique possibles.....	46
Figure 16 Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une anisotropie magnétique fortement axiale.....	47
Figure 17 Représentation schématique des trois processus possibles pour l'absorption et l'émission de phonons.....	48
Figure 18 Structure moléculaire du composé $[Pc_2Ln]$	49
Figure 19 a) Distribution des états d'un spin libre sur une barrière quasi-parabolique en champ nul; b) Même représentation avec des puits d'énergie.....	51
Figure 20 L'application d'un champ magnétique permet de peupler sélectivement l'un ou l'autre des puits suivant la direction du champ.....	52

Figure 21	<i>La composante χ'' de la susceptibilité magnétique pour le composé $[Mn^{III}_2]$</i>	54
Figure 22	<i>Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures ac pour Mn_2^{III}</i>	54
Figure 23	<i>a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_s à différentes températures; b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminée par des mesures d'aimantation</i>	55
Figure 24	<i>Puits de potentiel représentant les différents états d'énergie m_s. Schéma présentant les deux chemins pour le retournement des spins</i>	56
Figure 25	<i>Le matériau est aimanté par l'application d'un champ magnétique \vec{H}</i>	57
Figure 26	<i>Diagramme schématique illustrant les trois régimes du retournement de l'aimantation en champ nul</i>	58
Figure 27	<i>Schéma réactionnel de la synthèse des complexes 1-6</i>	59
Figure 28	<i>Spectres infrarouge des produits 1, 2, 4-6</i>	60
Figure 29	<i>Représentation ATOMS du composé $[Gd^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (4)</i>	64
Figure 30	<i>Angles entre les ions Ln et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate μ_2</i>	65
Figure 31	<i>Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Ln^{3+} ainsi que les modes de coordination des groupements carboxylate observés dans les complexes 1-6</i>	68
Figure 32	<i>Représentation des interactions type liaisons hydrogènes observés dans les composés 1-6</i>	69
Figure 33	<i>Représentation des liaisons hydrogènes des composés 1-6</i>	70
Figure 34	<i>Empilement cristallin des composés 1-6, selon l'axe "c"</i>	71
Figure 35	<i>La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés 1, 2, 4, 5, 6</i>	72
Figure 36	<i>La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T=1.8$ K pour les composés 1, 2, 4, 5, 6</i>	74
Figure 37	<i>courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques et La dépendance au champ du temps de relaxation τ pour 1</i>	75
Figure 38	<i>La variation de la susceptibilité réelle et imaginaire et Les courbes Cole-Cole pour le composé 1</i>	76
Figure 39	<i>Courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques et La dépendance au champ du temps de relaxation τ pour le composé 2</i>	78
Figure 40	<i>La variation de χ' et χ'' en fonction de la fréquence pour différentes températures et les courbes Cole-Cole pour 2</i>	79
Figure 41	<i>Courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques pour 4</i>	79
Figure 42	<i>La dépendance en fréquence de la composante χ' et χ'' de la susceptibilité magnétique à différentes températures pour 4</i>	80

Figure 43 Susceptibilité magnétique χ' et χ'' en fonction de la température pour différentes fréquences du composé 4	81
Figure 44 Dépendance en fréquence de la composante hors-phase χ'' de la susceptibilité magnétique pour différents champs et La dépendance au champ du temps de relaxation τ du composé 6	82
Figure 45 la variation de la susceptibilité imaginaire en fonction de la fréquence à différentes températures avec $H_{dc}=2Koe$ du composé 6	82
Figure 46 La variation de la susceptibilité réelle en fonction de la fréquence à différentes températures avec $H_{dc}=2Koe$ (à gauche) et courbe des Cole-Cole à $2Koe$	83
Figure 47 L'analyse des temps de relaxation en fonction de T^{-1} pour 1, 2, 4, 6	84
Figure 48 Spectres d'excitation et d'émission du complexe 3	85
Figure 49 Représentation de la chaîne $Co^{II}(hfac)_2(NITPhOMe)$	92
Figure 50 Schéma de chaînes-aimants en fonction de la valeur ζ	95
Figure 51 Vue de la structure cristalline du composé $(NEt_4)[Mn^{III}_2(5MeOsalen)_2Fe^{III}(CN)_6]$	97
Figure 52 Courbe de $\ln(\chi'T)$ en fonction de $1/T$ du composé $(NEt_4)[Mn^{III}_2(5-MeOsalen)_2Fe^{III}(CN)_6]$	97
Figure 53 Courbes semi-logarithmique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour les composés $(NEt_4)[Mn^{III}_2(5-MeOsalen)_2Fe^{III}(CN)_6]$ (a) et $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$ (b).....	99
Figure 54 Synthèse des complexes 1-2	100
Figure 55 Synthèse des complexes 3-6	101
Figure 56 Spectres infrarouge des produits 1, 2, 4-6	102
Figure 57 Représentation ATOMS du complexe $[Ln^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n$	106
Figure 58 Angles entre les ions Ln et les atomes d'oxygène des groupements $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$	107
Figure 59 Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Ln^{3+} ainsi que les modes de coordination adoptés des groupements carboxylate dans les complexes 1, 2	108
Figure 60 Représentation des chaînes de Nd^{III} et des distances $M...M$	109
Figure 61 Représentation des couches du composé 1 et 2	110
Figure 62 Représentation des liaisons hydrogènes présentent dans les complexes $[Ln^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n$	111
Figure 63 Représentation des interactions $\pi-\pi$ stacking présentent dans le complexe 2	112
Figure 64 Empilement cristallin des composés 1,2 selon l'axe " b ".....	113
Figure 65 Représentation ATOMS du complexe $[Dy^{III}_2(3-MeOcinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$	115

Figure 66 :Angles entre les ions Ln et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate μ_2 : $\eta^1-\eta^1$ Z-Z(O, O'), et μ_2 : $\eta^2-\eta^1$	116
Figure 67 Représentation des couches du composé 5	119
Figure 68 :Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaires présentent dans le complexe $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$	120
Figure 69 :Représentation de l'empilement tridimensionnel du complexe $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$	121
Figure 70 Représentation ATOMS du composé $[Dy^{III}(3-MeOcinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$	123
Figure 71 Angles entre les ions Dy et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate μ_2	124
Figure 72 Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Dy^{3+} ainsi que les modes de coordination des groupements carboxylate observés dans le complexe 6	125
Figure 73 Représentation des couches du composé $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$	126
Figure 74 Représentation des liaisons hydrogènes du composé 6	127
Figure 75 Empilement cristallin selon l'axe a du composé 6	128
Figure 76 Représentation des couches du composé 6	128
Figure 77 La variation du χT en fonction de la température pour les composés 1, 2, 4-6	130
Figure 78 La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour les composés 1, 2, 4-6	131
Figure 79 Courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques et La dépendance au champ du temps de relaxation τ pour 1	132
Figure 80 La variation de χ' , χ'' en fonction de la fréquence et courbe des Cole-Cole pour 1	132
Figure 81 Courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques et La dépendance au champ du temps de relaxation τ pour 2	134
Figure 82 La variation de χ' , χ'' en fonction de la fréquence et courbe des Cole-Cole pour 2	135
Figure 83 Courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques et La dépendance au champ du temps de relaxation τ pour 5	136
Figure 84 La variation de la susceptibilité imaginaire et réelle en fonction de la fréquence à différentes températures et Courbes des Cole-Cole pour 5	136
Figure 85 Courbes de $\chi''=f$ (fréq) pour différents champs magnétiques et La dépendance au	

<i>champ du temps de relaxation τ pour 6</i>	138
Figure 86 <i>La variation de la susceptibilité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour différentes températures pour le composé 6</i>	139
Figure 87 <i>Les courbes Cole-Cole pour le composé 6</i>	139
Figure 88 <i>L'orientation des axes anisotropes des analogues de Dy(III) : dans le dimère à base de L' dans le complexe à 1D, dans le dimère à base de L</i>	142
Figure 89 <i>la dépendance en température du temps de relaxation pour les trois différents composés de dysprosium</i>	143
Figure 90 <i>Représentation des différents empilements cristallin des deux dimères de Dy^{III}. le dimère à base de (L) en haut et celui à base de (L') en bas</i>	144
Figure 91 : <i>Spectres d'excitation et d'émission du complexe 3</i>	145

Liste des tableaux

Tableau 1 Configuration électronique des ions lanthanide trivalents avec leur rayon ionique et leur potentiel de l'ionisation ($\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+}$).....	27
Tableau 2 Configuration électronique des ions lanthanide trivalents avec le nombre de configurations associées à la couche 4f, les termes spectraux du multiplet fondamental et du premier multiplet excité, et l'énergie moyenne qui sépare ces deux multiplets.....	29
Tableau 3 Pour chaque ion lanthanide trivalent, le terme spectroscopique du multiplet fondamental ainsi que les valeurs associées de g_J , du moment magnétique effectif μ^{eff} et du produit $\chi_M T$	33
Tableau 4 Conditions de synthèse des complexes 1-6	59
Tableau 5 Analyse élémentaire et IR des complexes 1-6	60
Tableau 6 Données cristallographiques des composés $[\text{Ln}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$	62
Tableau 7 Les distances Ln...Ln au sein des complexes $[\text{Ln}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$	65
Tableau 8 Angles de liaison Ln-O8-Ln dans les complexes 1-6	66
Tableau 9 Distances interatomiques (Å) dans les complexes 1-6	66
Tableau 10 Angles interatomiques (°) dans les complexes 1-6	67
Tableau 11 Analyse de la géométrie (SHAPE) pour la structure du $[\text{LnO}_9]$ pour les composés 1-6	67
Tableau 12 Les distances Ln.....Ln dans les composés 1-6	71
Tableau 13 Les liaisons hydrogène dans le composé 4	71
Tableau 14 L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle Debye généralisé pour différentes températures et sous un champ dc de 5000 Oe pour le composé 1	76
Tableau 15 L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle de Debye généralisé pour différentes températures avec $H_{\text{dc}} = 5000$ Oe pour le composé 2	78
Tableau 16 L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle de Debye généralisé pour différentes températures avec $H_{\text{dc}} = 2000$ Oe pour le composé 6	83
Tableau 17 Conditions de synthèse des complexes 1-6	101
Tableau 18 Analyse élémentaire et IR des complexes 1-6	102
Tableau 19 Données cristallographiques des composés 1-6	104
Tableau 20 Analyse de la géométrie (SHAPE) pour la structure du $[\text{LnO}_9]$ pour les composés 1, 2	107

Tableau 21 Angles de liaison $Ln-O-Ln$ et $O-C-O$ des ponts carboxylate dans les complexes 1 et 2	107
Tableau 22 Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes 1 et 2	108
Tableau 23 Les liaisons hydrogène dans le composé $[Ln^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n$	113
Tableau 24 Analyse de la géométrie (SHAPE) pour la structure de $[LnO_9]$ Pour les composés 3-5	116
Tableau 25 Angles de liaison $Ln-O-Ln$ et $O-C-O$ dans les complexes 3-5	117
Tableau 26 Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes $[Ln^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n$.DMF	117
Tableau 27 Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes $[Ln^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n$.DMF	118
Tableau 28 Les distances $Ln...Ln$ au sein des complexes $[Ln_2^{III}(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n$.DMF	119
Tableau 29 Les liaisons hydrogène dans le composé $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n$.DMF.....	122
Tableau 30 Analyse de la géométrie (SHAPE) pour le composé 6	124
Tableau 31 Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans le complexe $[Dy(3-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$	125
Tableau 32 Les liaisons hydrogène dans le composé $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$	129
Tableau 33 L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour différentes températures avec $H_{dc} = 3000$ Oe pour le composé 1	133
Tableau 34 L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour différentes températures avec $H_{dc} = 2000$ Oe pour le composé 2	134
Tableau 35 L'ajustement des courbes Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour différentes températures et sous un champ dc de 900Oe pour le composé 5	137
Tableau 36 L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour différentes températures et sous un champ dc de 2250 Oe pour le composé 6	140
Tableau 37 Comparaison des paramètres magnétiques pour les trois différents composés de dysprosium.....	143

Liste des abréviations :

- **2-MeO-cinna** : l'acide 2-methoxycinnamique.
- **3-MeO-cinna** : l'acide 3-methoxycinnamique.
- **Ac** : alternating current.
- **CCD** : Charges Coupled Device (Dispositif à Charges Couplées).
- **CSO** : Couplage Spin-Orbite.
- **D** : paramètre d'anisotropie magnétique (l'axe facile de l'aimantation).
- **Dc** : direct current.
- **DMF** : Diméthylformamide.
- **DMSO** : Diméthylsulfoxyde.
- **DRX** : Diffraction des Rayons X.
- **IR** : Infrarouge.
- **J** : Constante de couplage.
- **Laser** : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.
- **Ln^{III}** : ion lanthanide trivalent.
- **MOF** : Metal-Organic Framework.
- **QTM** : Quantum Tunneling Magnetization (Effet tunnel).
- **S** : Le Spin.
- **SCM** : Single-Chain Magnet
- **SMM** : Single-Molecule Magnet (Molécule aimant).
- **SQUID** : Superconducting Quantum Interference Device.
- **τ** : Le temps de relaxation.
- **T_C** : Température de curie.
- **T_N** : Température de Néel.
- **U_{eff}** : La barrière énergétique.
- **χ** : La susceptibilité magnétique
- **ZFS** : Zero Field Splitting (En champ nul, en l'absence de champ magnétique).

Introduction générale

Depuis la découverte de la première molécule-aimant, le fameux Mn_{12} ,^[1-3] avec ($S=10$, $U_{\text{eff}}= 40 \text{ cm}^{-1}$ ce qui à ce jour reste encore l'une des meilleurs molécules-aimants à base de métaux de transition d), les recherches ont été essentiellement une course à la molécule de plus haut spin dans le but d'augmenter la barrière d'énergie. Ainsi une quantité impressionnante de molécules-aimants très variées a été obtenue et étudiées (homo et hétéro-nucléaires de métaux d), sans augmentation notable des températures de blocage de la relaxation lente de l'aimantation par rapport au cluster Mn_{12} . En effet, les molécules-aimants sont caractérisées par leur U_{eff} (barrière énergétique), dont la valeur est proportionnelle au paramètre d'anisotropie magnétique D (très mal maîtrisé) et au carré du spin S (mieux maîtrisé). Il semblait donc logique de vouloir augmenter ce dernier.

Le domaine des molécules-aimants a pris une nouvelle ampleur lorsque N. Ishikawa et *al.*^[4] ont reporté en 2003 qu'une relaxation lente de l'aimantation a été observé dans des complexes mononucléaires de terres rares, avec une barrière d'énergie de 230 cm^{-1} , largement supérieure à toutes les barrières énergétiques observées dans des complexes de métaux de transitions. Depuis la découverte du phénomène de la relaxation lente de l'aimantation dans ces composés (dont le spin est relativement faible $< 7/2$ par rapport à ce qui a pu être déjà synthétisé), couplée à de faibles températures de blocage dans les composés Mn_{19} ^[5] et Mn_{84} ^[6] (dont les spins sont parmi les plus élevés), ont semé le doute sur l'efficacité de l'approche consistant à maximiser le spin, et mis en évidence que l'importance de l'anisotropie magnétique D était sous-estimée. Depuis, de nombreux ligands ont été utilisés dans le but de construire des complexes à base de lanthanide de plus haute nucléarité. Plusieurs complexes ont été obtenu et avec des nucléarités variés allant de Dy_2 jusqu'à Dy_{12} ^[7-45] et voir même Dy_{30} .^[46] Certaines mesures réalisées sur tels composés ne permettent pas de déterminer la valeur de la barrière énergétique à partir de la loi d'Arrhenius car χ'' (la partie imaginaire de la susceptibilité à champs alternatif) n'atteint pas clairement un maximum au-dessus de 2 K, surtout lorsque la nucléarité des complexes est supérieure à 6 (faisant que ces barrières d'énergie sont de l'ordre de 5 cm^{-1}).^[47] Cela provient du fait qu'il est difficile d'aligner les axes d'anisotropie magnétique les uns par rapport aux autres, et d'autant plus dans le même sens. Ces axes se compensent alors partiellement, résultant en un axe global d'anisotropie faible.

La même difficulté d'aligner les axes d'anisotropie magnétiques a été observé pour les composés de nucléarité comprise entre 3 et 6 et les barrières d'énergie sont majoritairement comprises entre 5cm^{-1} et 30cm^{-1} , alors que les complexes : $[\text{Dy}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OiPr})_4(\mu\text{-OiPr})_4(\text{OiPr})_5]$,^[48] $[\text{DyY}_{40}(\text{OiPr})_{13}]$ et $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ ^[49] possèdent des barrières d'énergie de 367 cm^{-1} , 559 cm^{-1} et 417 cm^{-1} , respectivement.

De nouveau parmi ces complexes, les complexes de faible nucléarité (et par extension de spin relativement faible) présentent les meilleures barrières d'énergie à quelques exceptions près. Les calculs théoriques publiées par O. Waldmann^[50] et F. Neese,^[51] ont fourni un début d'explication rationnelle qui montrent que l'approche essayant de maximiser le spin des molécules-aimants n'est pas la meilleur, cette étude a démontré l'interdépendance des paramètres D et S ($D\alpha I/S^2$).

Actuellement les recherches s'orientent d'une part vers des études visant une meilleure connaissance des relations entre structure et anisotropie magnétique et d'autre part vers l'utilisation des briques monométalliques les plus anisotropes possibles, et d'essayer de les assembler. Dans ces systèmes, qui sont essentiellement des complexes polynucléaires de lanthanide, il apparaît que le comportement de molécule-aimant est généralement celui des ions isolés, une approche proposée est d'augmenter les interactions magnétiques entre ces ions.^[52] Cela a été très bien illustré par Long *et al.*,^[53, 8] qui, sur deux exemples couplant des complexes monométalliques de lanthanides par les radicaux bipyrimidine ou N_2^{3-} , ont obtenu une augmentation notable de la température de blocage, avec une température de blocage de 14 k pour le complexe de terbium(III)^[54] ponté par N_2^{3-} .

Dans cette optique, les ions Ln^{3+} ont été largement utilisés pour la conception de SMM (molécules aimants singulières) et de SCM (chaines aimants) en raison de l'anisotropie magnétique des différents centres métallique et de la multiplicité de spin (large-spin) des ions libres,^[55-57] surtout pour les composés à base d'ions possèdent une forte anisotropie tel que : le Terbium et le Dysprosium,^[58-60] ou comme les réfrigérants magnétiques moléculaires à basse température pour les entités à base de l'ion isotrope (Gd).^[61-64] Les SMM et les SCM présentent une relaxation lente de leurs aimantations à basse température et sont des candidats prometteurs pour fabriquer des dispositifs pour la spintronique.^[52,65-67] Alors que les réfrigérants magnétiques moléculaires peuvent être utilisés comme des alternatives à He^{-3} , rares et coûteux dans la réfrigération à ultra-basse température avec les avantages éco-énergétiques et respectueux de l'environnement.^[68-71] D'autre part, la plupart des ions lanthanides trivalents sont habituellement utilisés comme centres luminescents et peuvent présenter des spectres optiques d'émission bien séparées, intenses, à ligne étroite et avec un

temps de vie long dans la région du visible à proche infrarouge.^[65,66,72-76] Cependant, l'excitation directe des ions lanthanides est très inefficace en raison du faible coefficient d'absorption des transition f-f interdites par parité.^[22,23] Au cours des dernières décennies, l'électronique s'est développée de manière à répondre au besoin grandissant de stocker et traiter toujours plus d'information et a évolué de manière incessante vers une miniaturisation extrême et les molécules-aimants sont des entités moléculaires magnétiques, présentent une bi-stabilité magnétique permettant de stocker l'information dans des unités de la taille d'une molécule. Jusqu'à ce jour, le principal frein aux applications de tels molécules tient aux basses températures auxquelles ces molécules présentent de telles propriétés (< 15K). Mais très récemment l'équipe de Conrad^[77] a synthétisé une nouvelle molécule-aimant avec une très forte barrière d'énergie ($U_{eff}=1223\text{cm}^{-1}$) et une température de blocage (T_B) supérieur à 60 K (la plus haute à ce jour).

Il est donc important de comprendre les mécanismes mis en jeu au sein de ces entités afin d'augmenter les températures de fonctionnement.

Une voie qui peut être prometteuse est d'utiliser les acides carboxyliques comme brique moléculaire lié à des ions lanthanides pour essayer de concevoir de nouvelles molécules ou de chaînes aimants, notre choix c'est porté sur deux dérivés de l'acide cinnamique à savoir : l'acide 2-méthoxy cinnamique et l'acide 3-méthoxy cinnamique comme ligands pontant.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres, après un chapitre introductif présentant les concepts théoriques du magnétisme moléculaire et de la luminescence, et exposent les différents éléments de l'approche théorique et expérimentale sur les molécules-aimants nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des comportements magnétiques observés, ainsi qu'une revue bibliographique sur les complexes d'ions lanthanides et de leurs propriétés magnétiques et luminescente.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la synthèse l'étude structurale par la diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge ainsi que l'étude des propriétés magnétiques et optiques d'une série de six composés dinucléaires iso-structurales avec la formule : $[Ln^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ à base d'acide 2-méthoxy cinnamique et d'ions : Ln^{III}= Ce(1) ; Nd (2) ; Eu (3) ; Gd (4) ; Tb (5) ; Dy (6).

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude structurale par la diffraction des rayons x sur monocristal et par spectroscopie infrarouge complétée par une étude détaillée des propriétés magnétiques de six nouveaux complexes à base d'ions lanthanides (III) et de l'acide 3-méthoxy cinnamique avec des structures étendues (chaînes

1D) d'où les formules générales : $[Ln^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n$ ou Ln(III) = Ce(1) ; Nd(2) pour la première série et $[Ln_2^{III}(3-MeO-cinna)_6(H_2O)(DMSO)]_n \cdot DMF$ avec Ln(III) = Eu(3) ; Gd(4) ; Dy(5) Pour la deuxième série, en plus d'un dimère de dysprosium de formule $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(H_2O)(DMSO)]_2$.

Dans la conclusion générale, nous résumeront l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales de ces composés. Enfin, quelques perspectives de ce travail sont tracées.

Références

- [1] T. Lis. *Acta. Cryst. Sect B.* 36, 2042.(1980).
- [2] A. Caneschi, D. Gatteschi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 113, 5873.(1991).
- [3] L. Thomas, L. D. Gatteschi. *Nature.* 383, 145.(1996).
- [4] N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694.(2003).
- [5] a) A. M. Ako, I. J. Hewitt, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 4926.(2006).
b) A. Lannes. *Thèse de doctorat, Université de Lyon 1.*(2014).
- [6] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2117.(2004).
- [7] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 133, 11948.(2011).
- [8] S. Demir, J. M. Zadrozny, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 134, 18546.(2010).
- [9] Y. Ma, G.-F. Xu, *et al. Chem. Commun.* 46, 8264.(2010).
- [10] J. Long, F. Habib, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 133, 5319.(2011).
- [11] J. D. Rinehart, M. Fang, *et al. Nat. Chem.* 3, 538.(2011).
- [12] K. Katoh, K. Umetsu, *et al. Sci. China Chem.* 55, 918.(2012).
- [13] F. Tuna, C. A. Smith, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 51, 6976.(2012).
- [14] A. Venugopal, F. Tuna, *et al. Chem. Commun.* 49, 901.(2013).
- [15] J. Tang, I. Hewitt, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 1729.(2006).
- [16] I. J. Hewitt, Y. Lan, *et al. Chem. Commun.* 6765.(2009).
- [17] M. U. Anwar, S. S. Tandon, *et al. Inorg. Chem.* 51, 1028.(2011).
- [18] F.-S. Guo, J.-L. Liu, *et al. Chem. Eur. J.* 17, 2458.(2011).
- [19] C.-S. Liu, M. Du, *et al. Dalton. Trans.* 40, 9366.(2011).
- [20] S.-Y. Lin, Guo, Y.-N. Guo, *et al. Chem. Commun.* 48, 6924.(2012).
- [21] Y.-X. Wang, W. Shi, *et al. Chem. Sci.* 3, 3366.(2012).
- [22] S. Xue, X.-H. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 51, 13264.(2012).
- [23] P.-H. Lin, T. J. Burchell, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 9489.(2009).
- [24] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 132, 8538.(2010).
- [25] M. U. Anwar, L. K. Thompson, *et al. Chem. Commun.* 48, 4576.(2012).
- [26] P.-H. Guo, J.-L. Liu, *et al. Inorg. Chem.* 51, 1233.(2012).
- [27] D. N. Woodruff, F. Tuna, *et al. Organometallics.* 32, 1224.(2012).
- [28] V. Chandrasekhar, S. Das, *et al. Inorg. Chem.* 52, 11956, (2013).
- [29] V. Chandrasekhar, S. Hossain, *et al. Inorg. Chem.* 52, 6346.(2013).
- [30] M. T. Gamer, Y. Lan, *et al. Inorg. Chem.* 47, 6581.(2008).
- [31] R. J. Blagg, C. A. Muryn, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 6530.(2011).

- [32]J.-B. Peng, X.-J. Kong, *et al. Inorg. Chem.* 51, 2186.(2012).
- [33]H. Ke, L. Zhao, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4153.(2011).
- [34]H. Tian, Y.-N. Guo, *et al. Inorg. Chem.* 50, 8688.(2011).
- [35]Y.-N. Guo, X.-H. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 51, 4035.(2012).
- [36]S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 51, 12767.(2012).
- [37]H. Tian, M. Wang, *et al. J. Chem. Eur.* 18, 442.(2012).
- [38]S. Das, S. Hossain, *et al. Inorg. Chem.* 53, 5020.(2014).
- [39]J. W. Sharples, Y.-Z. Zheng, *et al. Chem. Commun.* 47, 7650.(2011).
- [40]F.-S. Guo, P.-H. Guo, *et al. Polyhedron.* 30, 3079.(2011).
- [41]Y.-L. Miao, J.-L. L, *et al. Dalton. Trans.* 40, 10229.(2011).
- [42]H. Tian, L. Zhao. *et al. Chem. Commun,* 48, 708.(2012).
- [43]D. I. Alexandropoulos, S. Mukherjee, *et al. Inorg. Chem.* 50, 11276.(2011).
- [44]H. Ke, G.-F. Xu, *et al. J.Chem. Eur.* 15, 10335.(2009).
- [45]Y.-L. Miao, J.-L Liu, *et al. Cryst. Eng. Comm.* 13, 3345.(2011).
- [46]X. Gu, R. Clérac, *et al. Inorg. Chim. Acta.* 361, 3873.(2008).
- [47]R. W. Kreilick, J. Becher, *et al. J. Am. Chem. Soc.*91, 5121.(1969).
- [48]R. J. Blagg, C. A. Muryn, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 6530.(2011).
- [49]R. J. Blagg, L. Ungur, *et al. Nat. Chem.* 5, 673.(2013).
- [50]O. Waldmann. *Inorg. Chem.* 46, 10035, (2007).
- [51]F. Neese, D. A Pantazis. *Farad. Disc.* 148, 229.(2011).
- [52]D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, *et al. Chem. Rev.*113, 5110.(2013).
- [53]J.D. Rinehart, W.J. Evans, *et al. Nat. Chem.* 3, 538.(2011).
- [54] O. Kahn, Y. Pei, *et al. Inorg. Mater.*(1992).
- [55]K. S. Pedersen, G. Lorusso, *et al, Angew. Chem., Int. Ed.* 53, 2394.(2014).
- [56]W. T. Xu, Y. F. Zhou, *et al. Cryst. Growth Des.* 13, 5420.(2013).
- [57]Z. Y. Li, Y. Chen, *et al. Cryst. Growth Des.* 17, 3877.(2017).
- [58]Y. Liu, Z. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 51, 7433.(2012).
- [59]M. Zhu, X. L. Mei, *et al. Chem. Commun.* 50, 1906.(2014).
- [60]Z. Y. Li, J. S. Yang, *et al. Dalton Trans.* 41, 13264.(2012).
- [61]Y. Li, J. W. Yu, *et al. Inorg. Chem.* 54, 153.(2015).
- [62]Z. Y. Li, B. Zhai, *et al. Cryst. Growth Des.* 16, 4574.(2016).
- [63] (a)S. J. Liu, J. P. Zhao, *et al. Inorg. Chem.* 52, 9163.(2013).
(b)F. S. Guo, Y. C. Chen, *et al. Chem. Eur. J.* 19, 14876.(2013).
(c)M. F. Wu, F. Jiang, *et al. Chem. Sci.* 4, 3104.(2013).

- [64] (a) Y. Meng, Y. C. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 53, 9052.(2014)
(b) L. Gao, L. Jiang, *et al. Dalton Trans.* 45, 253.(2016).
(c) Y. L. Hou, G. Xiong, *et al. Chem. Commun.*49, 6066.(2013).
(d) L. X. Chang, G.Xiong, *et al. Chem. Commun.* 49, 1055.(2013).
- [65] J. Zhao, G. H. Zhu, *et al. Dalton Trans.* 44, 14424.(2015).
- [66] S. W. Zhang, W. Shi, *et al. Inorg. Chem.* 53, 10340.(2014).
- [67] Y. Z. Zheng, G. J. Zhou, *et al. Chem. Soc. Rev.* 43, 1462.(2014).
- [68] S. Y Wang, W. M. Wang, *et al. Dalton Trans.* 45, 3362.(2016).
- [69] S. J. Liu, X. R. Xie, *et al. CrystEngComm.* 17, 7270.(2015).
- [70] S. Biswas, A. K. Mondal, *et al. Inorg. Chem.* 55, 2085.(2016).
- [71] Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, *et al. J. Am. Chem.Soc.* 134, 1057.(2012)
- [72] M. N. Akhtar, Y. C. Chen, *et al. Dalton. Trans.* 46, 116.(2017).
- [73] H. Y. Shen, W. M. Wang, *et al. Dalton Trans.* 44, 18893.(2015).
- [74] E. Echenique-Errandonea, I. Oyarzabal, *et al. New J. Chem.* 41, 5467.(2017).
- [75] H. N. Li, H. Y. Li, *et al. Cryst. Growth Des.* 15, 4331.(2015).
- [76] (a) J. Duan, M. Higuchi, *et al. Inorg. Chem.* 52, 8244.(2013)
(b) A. De. Bettencourt Dias, S. Viswanathan, *Chem. Commun.*1024.(2004).
- [77] A . Conrad, P. Goodwin *et al. Nature.* 548,439.(2017).

Chapitre I : Généralités

I. Approche classique du magnétisme :

I.1. La susceptibilité magnétique :

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique homogène H , il acquiert une aimantation M (ou moment magnétique molaire) qui dépend du champ appliqué et de la température. ^[1-3] Cette aimantation acquise est proportionnelle au champ appliqué :

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

Où M et H sont des grandeurs scalaires, H étant l'amplitude du champ appliqué et M l'aimantation mesurée. La susceptibilité magnétique χ , est la grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau et correspond mathématiquement à un tenseur d'ordre 2.

Si l'échantillon présente une isotrope magnétique, χ se réduit à une grandeur scalaire :

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

Les propriétés magnétiques des composés que nous avons étudiés seront discutées grâce à la valeur et au signe de la susceptibilité magnétique. En pratique, il est préférable de travailler avec le produit de la susceptibilité par la température χT . En effet, lorsque ce produit est représenté en fonction de la température, il permet d'avoir une évaluation qualitative des interactions présentes au sein d'un composé polynucléaire. Lorsque χT est constant, il n'y a pas d'interaction au sein du composé, lorsque χT augmente au refroidissement, des interactions ferromagnétiques sont présentes au sein du composé, tandis qu'une diminution de χT au refroidissement indique des interactions antiferromagnétiques. Ces types d'interactions seront discutés plus loin dans ce chapitre. Le système légal d'unité habituellement utilisé est le système international, ^[3] mais il est fréquent d'utiliser le système cgs-emu dans le domaine du magnétisme moléculaire. Ainsi, l'unité du champ magnétique H est l'oersted (Oe), celle du champ d'induction magnétique B est le tesla (T) ou le gauss (G), avec $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$, ces deux grandeurs sont reliées par la formule :

$$B = \mu_0 \cdot H \quad (3)$$

Où μ_0 est la perméabilité du vide, constante sans dimension qui vaut 1 dans le système cgs-emu. La susceptibilité χ s'exprimera alors en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'aimantation molaire en $\text{cm}^3 \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En pratique, l'aimantation est présentée en magnéton de Bohr (notée μ_B). Il s'agit d'une constante physique, définie dans le système cgs-emu par :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad (4)$$

Où e est la charge élémentaire, \hbar est la constante de Planck réduite, m_e est la masse de l'électron et c est la célérité de la lumière dans le vide. Le magnéton de Bohr correspond à l'amplitude du moment dipolaire magnétique d'un électron en orbite avec un moment angulaire orbital correspondant à \hbar . L'aimantation permet de mesurer les moments magnétiques de spin μ_S des électrons non-appariés. μ_S est défini par :

$$\mu_S = -g_S \cdot \mu_B \cdot \frac{S}{\hbar} \quad (5)$$

Où g_S est le rapport gyromagnétique de l'électron et S son spin. Comme $g_S \simeq 2$ et $S = -\hbar/2$, finalement $\mu_S = \mu_B$. Or une mesure d'aimantation permet de déduire le moment magnétique de spin à saturation d'un composé. Ce dernier provenant de la somme des moments magnétiques des électrons, voilà pourquoi l'aimantation est exprimée en magnéton de Bohr.

La susceptibilité magnétique molaire χ_M résulte toutefois de deux phénomènes bien distincts, issus de la parité des électrons. Les électrons appariés contribuent à la susceptibilité diamagnétique tandis que les électrons célibataires contribuent à la susceptibilité paramagnétique.

I.1.1. Susceptibilité diamagnétique :

Les composés n'ayant que de couches électroniques complètes (c'est-à-dire où tous les électrons sont appariés), n'ont ni moment de spin total ($S = 0$), ni moment orbital total ($L = 0$). La seule action d'un champ magnétique sur ces composés est de déformer le cortège électronique. Ceci induit un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Ces composés sont donc repoussés par le champ magnétique, et ils sont qualifiés de "diamagnétiques". La contribution des noyaux atomiques, chargés positivement, est aussi diamagnétique. Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation M s'opposant au champ magnétique H dans lequel ils sont soumis.

La susceptibilité diamagnétique χ_{dia} , qui est négative et indépendante de la température, est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitalaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière.^[4] De ce fait, une composante diamagnétique est présente dans tout composés. Il est possible d'estimer des

valeurs suffisamment précises de χ_{dia} pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal^[5-11] (à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés. Pascal a également montré que le diamagnétisme était une grandeur essentiellement additive, qu'il était possible de calculer à partir de contribution atomiques (χ_a) et d'incrément structuraux (ε), tels que l'aromaticité ou les liaisons multiples. χ_{dia} Est ainsi définie par :

$$\chi_{dia} = \sum_a \chi_a + \sum \varepsilon \quad (6)$$

I.1.2. Susceptibilité paramagnétique :

Les composés ayant des couches ouvertes sont attirés par le champ magnétique, et ont un comportement dit "paramagnétique". Un complexe avec des métaux de transition, ou des lanthanides, présente simultanément une contribution diamagnétique et une contribution paramagnétique, car ils possèdent des couches électroniques pleines, et des couches électroniques incomplètes. Toutefois, seule la résultante des deux contributions peut être mesurée expérimentalement. La susceptibilité magnétique χ_M est donc la résultante de ces deux contributions magnétiques, et est définie par l'équation ci-dessous:

$$\chi_M = \chi_M^{dia} + \chi_M^{para} \quad (7)$$

Où χ_M^{dia} est la susceptibilité diamagnétique molaire et χ_M^{para} est la susceptibilité paramagnétique molaire d'un composé. La mesure expérimentale donne accès à χ_M . Il est possible de calculer χ_M^{dia} par (eq 6) Sa valeur est négative et faible, de l'ordre de $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et ne varie pas pour un système donné. χ_M^{para} devient alors accessible. Sa valeur est positive et supérieure en valeur absolue à χ_M^{dia} . En l'absence d'interaction magnétique entre les spins ou de contribution orbitale, χ_M^{para} est fonction de l'inverse de la température, suivant la loi de Curie selon :

$$C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (8)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, g_e est le rapport gyromagnétique de l'électron, μ_B est le magnéton de Bohr, k_B est la constante de Boltzmann, et S est le spin. De cette équation est déduite la loi de Curie:

$$\chi_M^{para} = \frac{C}{T} \quad (9)$$

Cependant, si des interactions sont présentes entre spins voisins, cette perturbation est non-négligeable et doit être intégrée à l'équation.7. Cette perturbation peut être modélisée en remplaçant T par le paramètre $(T - \theta)$, obtenant ainsi la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_M^{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (10)$$

Où θ est la constante de Weiss, paramètre intrinsèque de chaque composé, dont l'unité est le Kelvin.

I.2.Types d'interactions magnétiques :

Le paramagnétisme concerne l'apparition d'une aimantation macroscopique due à l'application d'un champ magnétique externe. Cette aimantation disparaît cependant, lorsque le champ magnétique externe est coupé. Ce phénomène est dû au fait que la température tend à remettre tous les moments de spin locaux dans des positions aléatoires, de telle sorte que le moment de spin global soit nul. Certains composés vont pourtant garder un alignement des moments magnétiques de spins en leur sein, en dessous d'une certaine température, malgré l'absence de champ magnétique. Cela va donner lieu à des interactions de différentes natures suivant l'alignement parallèle ou antiparallèle des moments de spin.

I.2.1.Le Ferromagnétisme :

Les corps ferromagnétiques se comportent comme des systèmes paramagnétiques au-dessus de la température d'ordre T_c aussi appelée température de transition ou de Curie.

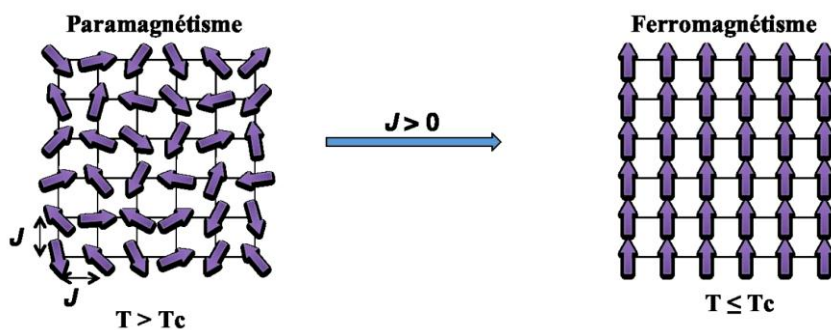


Figure1 : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferromagnétique.

Dans un composé ferromagnétique en dessous de $T_C = \frac{2 |zJ| S(S+1)}{3k_B}$, les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux (Figure 1). Un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques implique que l'interaction J est positive avec l'Hamiltonien suivant :

$$H = -2J \sum_{(i,j)} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (11)$$

Où S_i et S_j sont les spins respectifs des entités i et j . Cette aimantation est spontanée en dessous de T_C , et persiste même en l'absence de champ magnétique externe.

I.2.2. L'antiferromagnétisme :

Cependant, les composés ne présentent pas tous des interactions ferromagnétiques. Ces interactions étant guidées par de nombreux paramètres, telles que la nature des centres métalliques, la sphère de coordination du centre métallique, la nature des ligands, etc. elles ne garantissent pas l'alignement parallèle des spins. Lorsqu'un composé présente des interactions antiferromagnétiques, les moments de spins de ce composé s'alignent de manière antiparallèle (Figure.2), en dessous d'une certaine température dite température de Néel (analogue à la température de Curie T_C pour les matériaux ferromagnétiques), noté T_N (où la valeur de J est négative) et définie par :

$$T_N = \frac{2 |zJ| S(S+1)}{3k_B} \quad (12)$$

Dans le cas où tous les moments de spins sont égaux, le moment de spin total du matériau sera nul, faisant ainsi disparaître toute propriété magnétique au sein du composé en dessous de T_N . Au-dessus de T_N , le composé suit une loi de Curie-Weiss, où θ est également négatif. Les interactions antiferromagnétiques, peu intéressantes d'un point de vue magnétique, sont majoritaires dans la nature, et la plupart des composés synthétisés en magnétisme moléculaire présentent ce type d'interactions. Il existe toutefois un moyen de « contourner » ce problème en combinant des composés dont les moments magnétiques de spin ne sont pas égaux. On parlera alors de ferrimagnétisme.

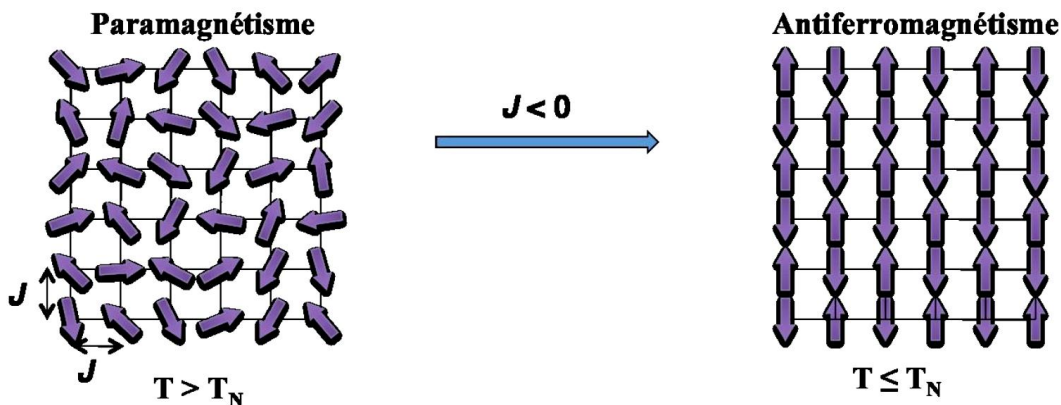


Figure 2 : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

I.2.3. Le ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme. Le phénomène d'interaction est le même, à savoir que les spins vont s'orienter antiparallèlement au sein dumatériau. Mais dans le cas du ferrimagnétisme, les moments magnétiques de spin ne se compensent pas. La résultante des deux moments de spin antiparallèles n'est pas nulle (Figure.3). Toutes les résultantes étant alignées parallèlement, une aimantation spontanée apparaît en dessous de la température de Néel, et perdue en l'absence de champ magnétique externe.

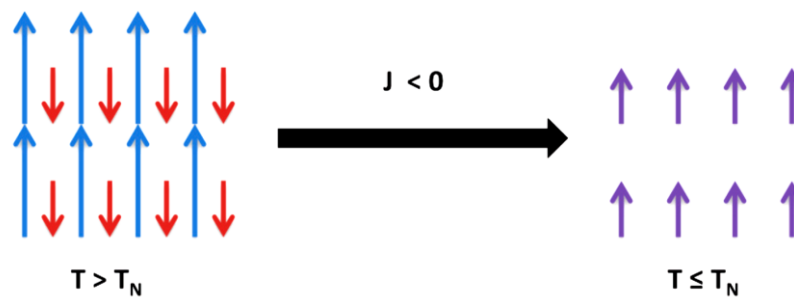


Figure3 : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferrimagnétique.

I.2.4. La notion d'aimant :

L'appellation d'aimant caractérise un matériau ferromagnétique possédant une température deCurie élevée (typiquement supérieure à 300 K). Dans ce cas précis, la rémanence de l'aimantation conduit à l'apparition d'un phénomène d'hystérèse magnétique (Figure4), qui traduit le déphasage (ou retard) de l'inversion de l'aimantation suite à l'inversion du champ magnétique. On parle également de relaxation lente de l'aimantation Cette hystérèse peut être plus ou moins ouverte (Figure4), 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 'récalcitrants' à changer d'orientation sous l'effet du champ, et donc, plus l'ouverture de l'hystérèse est importante.

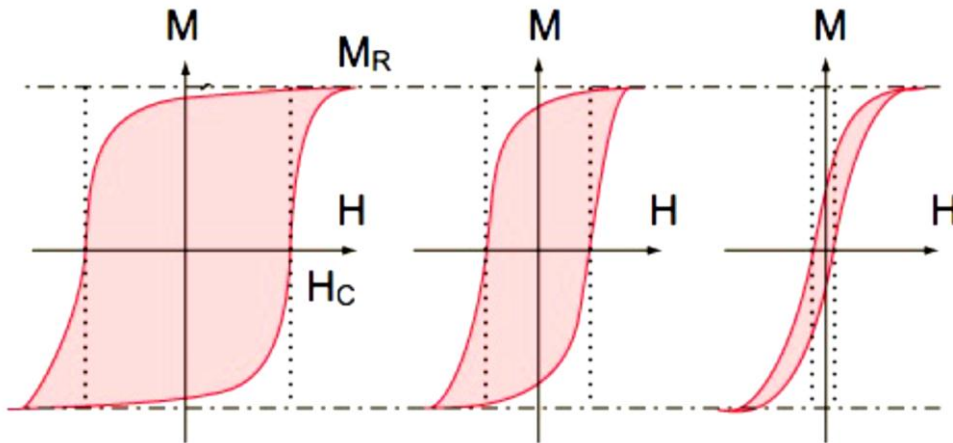


Figure4 : Représentation schématique d'une hystérèse magnétique, avec M , l'aimantation, H , l'intensité du champ appliqué, M_R , l'aimantation en champ nul, aussi appelée aimantation rémanente, et H_C , le champ pour lequel l'aimantation est nulle, aussi appelé champ coercitif. L'évolution des hystérèses de gauche à droite est caractéristique d'interactions entre moments magnétiques microscopique devenant de plus en plus faibles par rapport à leur interaction avec le champ magnétique externe.

II. Approche Quantique du magnétisme :

Tous les phénomènes magnétiques ne peuvent pas être décrits avec seulement une approche classique. L'intérêt porté au magnétisme a nécessité de comprendre précisément comment et par quels mécanisme les différents sites magnétiques peuvent interagir. Ce type d'étude se situe à la frontière entre, la chimie, la chimie quantique ^[12] et la physique. Les propriétés magnétiques de ces systèmes sont décrites par un Hamiltonien de spin. Celui-ci doit prendre en compte les interactions d'échange magnétiques (Heisenberg) entre les spins ainsi que l'interaction de ces spins avec le champ magnétique appliqué (effet Zeeman). Pour un système isotrope, un Hamiltonien de spin \hat{H} doit être introduit pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques. Cet Hamiltonien \hat{H} se décrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{Ech} \quad (13)$$

Pour l'interaction Zeeman, il s'agit de l'interaction entre les moments magnétiques de spin et le champ magnétique externe H . L'application de ce champ lève la dégénérescence des états de même spin en fonction de la projection M_S . Le moment magnétique de spin $\hat{\mu}_S$ d'un électron de spin \hat{S} est donné par :

$$\hat{\mu}_S = -\hat{g}_e \cdot \beta \cdot \hat{S} \quad (14)$$

Le champ H engendre une perturbation, dite perturbation Zeeman électronique. L'Hamiltonien Zeeman associé prend la forme :

$$\hat{H}_{Zee} = -\hat{\mu}_s \overrightarrow{H} = \hat{g}_e \cdot \beta \cdot \hat{S} \cdot \overrightarrow{H} \quad (15)$$

où β est le magnéton de Bohr et g le rapport gyromagnétique de l'électron, \hat{S} est l'opérateur du moment de spin tel que :

$$\hat{S} = \sum_I \hat{S}_i \quad (16)$$

Avec \hat{S}_i , les moments individuels de spin du système.

Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg,^[13,14] et la dégénérescence initiale est levée en fonction du spin total. Physiquement, les porteurs de spins sont dans un état de spin donné avec une énergie fixée ($S_1 = S_2$, avant de ressentir le couplage). Lorsque le couplage est effectif, deux micro-états d'énergies différentes (S_1+S_2 et S_1-S_2) sont construits à partir des états initiaux. L'Hamiltonien décrivant cette interaction est donné par la formule :

$$\hat{H}_{Ech} = -2J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (17)$$

Cet Hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres A et B de spins respectifs \hat{S}_A et \hat{S}_B . J est appelée constante de couplage ou encore constante d'échange et a donc la dimension d'une énergie. Son signe va nous renseigner sur le type d'interaction existant entre deux spins. D'après l'écriture de cet Hamiltonien, les interactions seront ferromagnétiques si $J > 0$ et antiferromagnétiques lorsque $J < 0$. Comme vu à la section I.2.

Ce Hamiltonien permet de déterminer les niveaux d'énergie en fonction du paramètre J et de calculer la variation de χ en fonction de la température. Il est important de noter que ce Hamiltonien est phénoménologique. Les interactions sont purement électrostatiques et correspondent uniquement à un couplage spin-spin qui en aucun cas ne correspond au mécanisme réel. Cette notation n'est pas normalisée et peut varier d'un auteur à l'autre. Il faut donc être très prudent dans la comparaison de constante de couplage. Il est aussi important de préciser l'Hamiltonien utilisé.

II.1.L'interaction dipolaire électron-électron :

L'origine de cette interaction provient de l'action du champ magnétique local créé par chaque moment magnétique individuel sur les autres moments magnétiques présent dans le système défini.^[15] L'Hamiltonien dipolaire classique décrivant cette interaction s'écrit :

$$\hat{H}_{dip} = g^2 \cdot \beta^2 \cdot \left(\frac{\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_A \cdot r) \cdot (\hat{S}_B \cdot r)}{r^5} \right) \quad (18)$$

Où r est la distance électron-électron. Cette interaction dépend donc de la distance existante entre les spins électroniques localisés et leur orientation relative. [16,17]

II.2.L'interaction hyperfine électron-noyau :

L'interaction hyperfine subdivise les niveaux éclatés par les interactions précédentes, en fonction du spin nucléaire et du spin électronique (uniquement à l'échelle atomique). Physiquement, elle traduit le fait que les spins nucléaires et électroniques subissent le champ magnétique, et réagissent en émettant l'un et l'autre un champ magnétique. Cette interaction est décrite par l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{e-n} = \hat{I} \cdot \hat{A} \cdot \hat{S} \quad (19)$$

où \hat{I} est le tenseur du couplage hyperfin. Ce tenseur peut être décomposé en deux termes, le premier caractérisant l'interaction dipolaire électron-noyau, le second est appelé terme de contact de Fermi. Ce dernier est associé à l'interaction du moment nucléaire avec les courants électriques associés à la densité électronique présente dans le noyau. Pour décrire le comportement magnétique d'un système, il n'est pas nécessaire de prendre en compte chacune des quatre interactions qui viennent d'être décrites. L'ordre de grandeur des perturbations qu'elles introduisent n'est pas toujours comparable, particulièrement dans le cas de l'interaction hyperfine électron-noyau.

II.3.Intervention du moment orbital, couplage spin-orbite :

Le moment orbital \hat{L}_A de chaque électron non apparié peut se coupler, lorsqu'il est non nul, avec son moment de spin \hat{S}_A , et par conséquent intervenir dans les grandeurs opérantes des phénomènes magnétiques. Lorsqu'il intervient dans un système, ce couplage, appelé couplage spin-orbite, doit être pris en compte. Il est nécessaire de décrire alors le moment magnétique μ_j par l'équation suivante :

$$\hat{\mu}_j = -\hat{g}_j \cdot \beta \cdot \hat{J} \quad (20)$$

$$\text{Avec } \hat{J} = \hat{S} + \hat{L} \text{ et } \hat{g}_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2 \cdot J(J+1)}$$

Où \hat{J} désigne le moment cinétique total. Le couplage spin-orbite introduit, entre autres effets, des complications importantes dans les mécanismes des interactions responsables des comportements magnétiques des composés étudiés. Rigoureusement, il devrait toujours être

pris en compte dans l'interprétation de ces comportements, mais afin d'alléger le traitement théorique des phénomènes magnétiques, il est nécessaire de le négliger dès que possible.

II.4.L'anisotropie ou Zero Field Splitting:

Lorsque l'état fondamental possède une multiplicité de spin supérieure à 2, le niveau fondamental peut se coupler avec les états excités en l'absence de champ magnétique externe, grâce au couplage spin-orbite. Une levée de dégénérescence partielle de l'état fondamental est alors provoquée, divisant les niveaux de spin S en fonction de la norme de leurs projections m_S . On parle de levée de dégénérescence en champ nul ou « Zero Field Splitting » (ZFS) pour la dénomination anglaise communément utilisée. Cette interaction est décrite par l'Hamiltonien :

$$\hat{H}_{ZFS} = D \cdot \frac{S_z^2 - S(S+1)}{3} - E(S_x^2 - S_y^2) \quad (21)$$

Où S_x , S_y et S_z sont les opérateurs de spin, D est le paramètre d'anisotropie axiale et E est le paramètre d'anisotropie rhombique. Ces deux derniers paramètres peuvent être mesurés par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). Cette dernière interaction est fondamentale dans les propriétés des molécules-aimants.

III. Les différents régimes de relaxation :

Dans la relaxation paramagnétique on distingue différents types d'interaction selon le réservoir d'énergie avec laquelle les spins interagissent. ^[18] Dans le cas de la relaxation spin-phonon, lors d'une transition de spin, l'énergie de Zeeman est convertie en énergie de vibration du réseau cristallographique. Ce processus de relaxation peut se produire de différentes manières. La relaxation spin-spin est basée sur la conversion de l'énergie de Zeeman vers une énergie d'interaction entre les spins. L'énergie de Zeeman libérée lors d'une transition de spin est transformée vers l'énergie d'interaction dans tout le système de spin (énergie d'interaction dipolaire ou énergie d'échange entre les spins.).

III.1. Interaction spin-phonon :

Le mécanisme qui est à l'origine de l'interaction spin-phonon est la modulation du champ cristallin par le mouvement des charges électriques qui est provoqué par les vibrations du réseau cristallin.

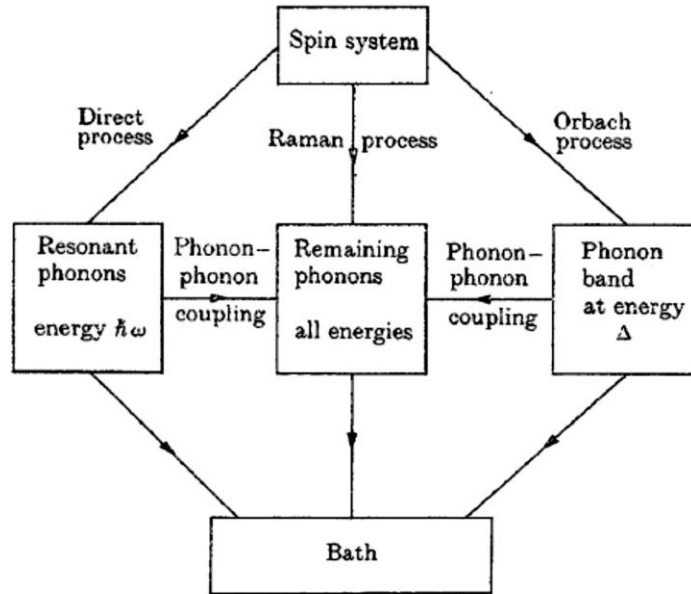


Figure 5: Schéma général de la relaxation de spin. Le système de spin (en haut) est couplé aux phonons par plusieurs processus d'interaction. À basse température ce sont notamment le processus direct, le processus de Raman et le processus d'Orbach qui sont les mécanismes les plus importants de relaxation de spin. Les phonons générés vont ensuite thermaliser au bain thermique. (image extraite de ^[19])

Ce mécanisme, qui explique des transitions de spin par un champ cristallin oscillant, a été proposé par Heitler et Teller et la théorie a été élaborée par Kronig et Van Vleck dans les années 1940. Il existe plusieurs processus différents à basse température qui permettent de coupler les degrés de liberté d'un spin aux vibrations cristallines. La figure 4 montre schématiquement ce couplage d'un système de spin à un ensemble de phonons dans un cristal. Les processus les plus pertinents sont :

III.1.1. Processus direct :

Le processus direct décrit la relaxation (l'excitation) d'un spin par l'émission (l'absorption) d'un phonon. L'énergie du phonon est donnée par la différence en énergie des deux états de spin. Ce processus simple dépend fortement de la densité des phonons et en général c'est le processus le plus important à très basse température de l'interaction spin-phonon. Dans le cas d'un doublet de Kramers le temps caractéristique du processus direct est donné par :^[19]

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{3|V^{(1)}|^2}{2\pi\rho c^5 \hbar} \omega^3 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right) \quad (22)$$

Où $V^{(1)}$ décrit l'élément de matrice qui couple les deux états et $\hbar\omega \sim H$ est la différence entre les deux niveaux d'énergie, ce qui est proportionnel aux champs magnétiques appliqués. À très basse température la dépendance du taux de relaxation est également proportionnelle à la température $1/\tau_1 \sim T$. Pour un spin macroscopique S avec ses $2S + 1$ états la description du processus spin phonon est similaire au cas d'un doublet. Le taux de transition du processus direct d'un niveau m vers un niveau $m + 1$ est décrit par : [20,21]

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{g^2 S \pm 1}{12\pi\rho c^5 \hbar^4} \frac{(\epsilon_{m \pm 1} - \epsilon_m)}{e^{\beta(\epsilon_{m \pm 1} - \epsilon_m)} - 1} \quad (23)$$

Où g est la constante de couplage spin-phonon, $S \pm 1 = (S \mp m)(S \pm m + 1)(2m \pm 1)^2$, $S \pm 1 = (S \mp m)(S \pm m + 1)(S \mp m - 1)(2m \pm 2)^2$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et ϵ_m est l'énergie d'un niveau m . Le taux de transition d'un processus direct dépend fortement de la vitesse du son c qui intervient en puissance cinq. La vitesse du son dans le matériau est très souvent le seul paramètre inconnu et l'étude de la relaxation de spin permet donc de le déterminer.

III.1.2. Processus de Raman :

La relaxation de spin proposée par Raman fait intervenir deux phonons dans le processus d'interaction spin-phonon. La relaxation du spin d'un niveau $|1\rangle$ vers un niveau $|2\rangle$ se fait en deux étapes : d'abord l'absorption d'un phonon avec une fréquence ω_1 excite le spin de l'état $|1\rangle$ vers un état virtuel, ensuite l'émission d'un phonon avec une fréquence ω_2 permet au spin de transiter vers le niveau final $|2\rangle$. Ce processus à deux phonons doit satisfaire la conservation de l'énergie $E_{|1\rangle} - E_{|2\rangle} = \omega_2 - \omega_1$. Ce processus à deux phonons nécessite l'interaction de ces deux phonons. En principe les deux phonons génèrent une vibration du réseau cristallin à une fréquence $\omega = \omega_2 - \omega_1$ qui permet au spin de faire la transition d'un état vers l'autre. La dépendance en température de ce processus est très forte : on observe une loi du type

$$\frac{1}{\tau_1} \sim T^n \quad (24)$$

Où $n = 9$ pour un doublet de Kramers et $n = 7$ pour un doublet non-Kramers. L'importance du processus de Raman croît rapidement avec la température. Souvent à partir de $T = 10$ K la relaxation de type Raman est beaucoup plus favorable que le processus direct. [19]

Récemment, une étude théorique de l'interaction spin-phonon dans le cas des aimants moléculaires a montré que le processus de Raman reste négligeable devant le processus direct jusqu'à des températures bien supérieures à la température de Debye. ^[22]

III.1.3. Processus d'Orbach :

La relaxation de spin de type Orbach est similaire au processus de Raman. La relaxation d'un état $|1\rangle$ vers un état $|2\rangle$ se fait par un état intermédiaire réel $|3\rangle$, qui est situé à une $\Delta \approx k_B T$ au-dessus du niveau $|1\rangle$. Un phonon est absorbé pour passer par un processus direct de l'état $|1\rangle$ à l'état $|3\rangle$. Par émission spontanée ou induite le spin passe ensuite de l'état $|3\rangle$ vers l'état final $|2\rangle$. La dépendance en température de ce processus de relaxation indirecte par un état excité est décrite par :

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \Delta^3 \left(-\frac{\Delta}{k_B T} \right) \quad (25)$$

Où Δ est la distance en énergie de l'état excité $|3\rangle$. Le processus d'Orbach n'est que suffisamment important si l'état excité $|3\rangle$ est thermiquement accessible ($\Delta \approx k_B T$). Dans le cas de l'aimant moléculaire Fe_8 les états excités par lesquelles on pourrait envisager des processus d'Orbach sont assez hauts en énergie et par conséquent ce type de relaxation ne devrait pas contribuer d'une manière principale à la dynamique de spin à basse température.

III.1.4. Phonon bottleneck :

Dans la description des différents processus de relaxation spin-phonon on a supposé que les phonons forment un grand ensemble de particules qui sont en équilibre thermique entre eux et avec le bain extérieur (Figure. 6). Un tel système est décrit par une température T qui est donnée par la température du bain extérieur.

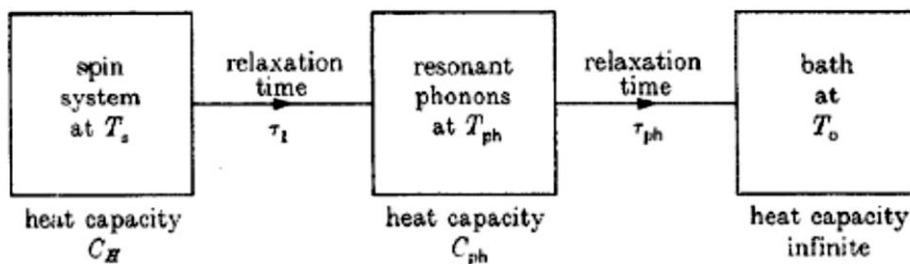


Figure 6: Schéma décrivant la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct entre spins et phonons. L'interaction spin-phonon se passe avec un temps caractéristique τ_1 et les phonons quant à eux se thermalisent avec le bain extérieur sur une échelle de temps beaucoup plus longue τ_{ph} . (image extraite de ^[19])

En général l'équilibre thermique de l'ensemble des phonons peut être facilement perturbé et l'échelle de temps sur laquelle cet ensemble de phonons atteint à nouveau un équilibre thermique avec le bain extérieur est relativement long. La figure 5 montre la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct et le chemin du transfert de l'énergie vers un bain de phonons extérieur. La relaxation directe des spins génère des phonons à une fréquence bien définie. Ce processus se passe avec un temps caractéristique τ_1 qui est en général beaucoup plus rapide que le processus de thermalisation des phonons avec le bain $\tau_{ph} \gg \tau_1$. Le temps de vie caractéristique des phonons τ_{ph} est essentiellement donné par la dimension latérale de l'échantillon, comme la thermalisation des phonons se fait par diffusion sur les bords du cristal. Pour un échantillon de taille typique $L = 1$ mm on obtient un temps caractéristique de thermalisation des phonons de l'ordre de 10^{-6} s. Pour obtenir le comportement dynamique d'un tel système qui est constitué de trois parties en interaction (spins, phonons et bain) on regarde des simulations numériques du transfert de l'énergie. [23] Ces simulations montrent que l'équilibre thermique global est atteint sur une échelle de temps τ_b qui est donnée par

$$\tau = \frac{C_{spin}}{C_{phonon}} \tau_{ph} \quad (26)$$

Souvent la capacité de chaleur spécifique du système de spin C_{spin} est beaucoup plus grande que celle des phonons C_{phonon} et par conséquent le temps caractéristique de relaxation vers un équilibre thermique τ_b peut être encore plus grand que le temps caractéristique de thermalisation des phonons τ_{ph} . Cet effet de relaxation lente vers un équilibre thermique, qui est lié aux difficultés de transférer de l'énergie du système de spins vers un bain extérieur à travers un système de phonons faiblement peuplé, est appelé " goulot d'étranglement des phonons " (phonon bottleneck). Cet effet de phonon bottleneck a été observé dans le domaine des aimants moléculaires de nombreuses fois. Et c'est justement la difficulté de comprendre et de pouvoir expliquer cet effet de manière cohérente à l'échelle microscopique qui fait que cette problématique constitue toujours un axe de recherche à présent. [24-29]

III.2. Interaction spin-spin :

On regarde un système de spins en interaction et on suppose qu'il n'y ait pas de processus spin-phonon. Les deux interactions principales entre les spins sont alors l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques des spins ou l'interaction par échange. Pour les distances d'interaction très petites (typiquement $d < 0.5$ nm) l'interaction par

échange constitue le processus le plus important. Ce type d'interaction est par exemple très important à l'intérieur d'une molécule aimant qui est composée de plusieurs centres magnétiques. La formation du spin macroscopique se passe essentiellement par l'interaction d'échange.

Dans le cas limite des grandes distances entre les spins, l'interaction par échange devient complètement négligeable et l'interaction spin-spin est décrite essentiellement par l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques des spins. C'est par exemple le cas pour l'interaction entre les spins macroscopiques dans un réseau cristallographique d'un aimant moléculaire. La distance entre deux spins macroscopiques étant $d \approx 1$ à 2 nm, c'est donc l'interaction dipolaire à longue portée qui est à l'origine de tout les effets liés aux interactions magnétiques entre différentes molécules dans un cristal. Un effet typique lié à l'interaction spin-spin dans un cristal de molécules aimants est par exemple la relaxation croisée entre plusieurs spins couplés (spin-spin cross relaxation).^[30] Comme l'interaction spin-spin est en général beaucoup plus rapide que l'interaction spin-phonon, le transfert d'énergie spatiale à travers un cristal se passe à l'aide de l'interaction dipolaire entre les spins, ce qui est bien connu sous le nom de diffusion de spin.

III.2.1. Spin-spin cross relaxation:

Un processus de relaxation spin-spin qui conserve l'énergie totale est par exemple donné par un simple processus "flip-flop" de deux spins en interactions. Les deux états dégénérés $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'un doublet de Kramers permettent aux spins en interaction de faire des transitions opposées. Un spin fait la transition de l'état $|1\rangle$ vers $|2\rangle$, tandis que l'autre spin est soumis à la transition de l'état $|2\rangle$ vers $|1\rangle$. Ce processus conserve l'énergie totale du système de spin.

La relaxation croisée de deux spins est un cas spécial de la relaxation spin-spin. On regarde un système de spins avec plusieurs états non-dégénérés qui sont tous suffisamment peuplés (comme c'est le cas pour un spin macroscopique d'un aimant moléculaire à température finie). La population d'une multitude de niveaux permet aux spins de faire des processus de relaxation plus compliqués. La relaxation croisée peut être vue comme une relaxation à deux spins avec l'échange d'un quantum d'énergie virtuel entre ces deux spins. Un des deux spins est excité vers un état d'énergie plus haut tandis que l'autre spin va dans un état plus bas en énergie. L'énergie totale du système, qui comprend les énergies de Zeeman et toutes les énergies d'interactions entre les spins, ne change bien sûr pas pendant la relaxation croisée. La relaxation croisée augmente la possibilité de relaxation d'un spin dans un système

à plusieurs états non-dégénérés de manière considérable. Elle constitue un mécanisme de relaxation efficace dans des systèmes à plusieurs spins couplés.

Dans le cas des molécules aimants à deux spins couplés (dimère moléculaire) la relaxation croisée se comprend facilement. On regarde une molécule avec deux spins S_1 et S_2 en interaction qui forment l'état quantique qui décrit la molécule $|S_1, m_1, S_2, m_2\rangle$. La relaxation croisée est un processus qui change simultanément les états des deux spins S_1 et S_2 . Le cas le plus simple est donné par un changement du premier spin de m_1 vers $m'_1 = m_1 + 1$ et une transition du deuxième spin m_2 vers $m'_2 = m_2 - 1$. Les différences des énergies de Zeeman $\Delta E_{m_i} = E_{m_i} - E_{m'_i}$ des deux spins ne doit pas forcément se compenser. Un éventuel écart entre les deux énergies de Zeeman est compensé par un changement de l'énergie d'interaction des deux spins.

III.2.2. Diffusion de spin :

Dans des systèmes de spins étendus peuvent apparaître des inhomogénéités locales de l'excitation des différents spins. Dans le sens d'une température de spin, une telle inhomogénéité représente un gradient en température de spin. Un équilibre macroscopique de la température de spin va s'établir sur une échelle de temps τ_2 qui est donnée dans les systèmes de spins à forte concentration par l'interaction dipolaire entre les spins. Le transfert d'énergie d'une zone à haute température à une zone de basse température dans le cristal est dû aux interactions spin-spin (qui sont plusieurs ordres de grandeur plus rapides que les interactions spin-phonon). Ce transfert d'énergie est souvent appelé "diffusion de spin".^[19] Dans le cas d'un cristal d'aimant moléculaire Fe_8 cette diffusion de spin est déterminée par l'interaction dipolaire des moments magnétiques des spins macroscopiques. Comme la distance entre les molécules est assez petite l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire atteint des valeurs en énergie $E \gtrsim 0.12 \text{ K}$ Et le champ magnétique dipolaire qui est créé par un spin macroscopique aux sites voisins est de l'ordre de 50 mT.^[31-34] Nous nous attendons donc à des processus spin-spin relativement rapides $\tau \sim \frac{h}{E}$ qui sont de l'ordre de grandeur de la nanoseconde.

IV. Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire :

IV.1. Considérations générales sur les lanthanides :

La série des lanthanides est constituée des 15 éléments chimiques compris entre le lanthane ($Z=57$) et le lutécium ($Z=71$). Avec l'yttrium et le scandium, les lanthanides forment

le groupe des terres rares. Les terres rares sont caractérisées par une structure électronique et un comportement chimique proche ^[35], rendant notamment possible la synthèse de complexes isostructuraux sur toute la série des lanthanides voire des Terres-Rares.

Malgré leur nom, les terres rares sont relativement répandues dans la croûte terrestre, avec des abondances naturelles semblables à celles des métaux de transition. Elles sont principalement présentes sous la forme de deux minerais, la bastnäsite ($\{Ln, Y, Sc\}CO_3F$) et la monazite ($LnPO_4$). Du fait de leurs propriétés chimiques analogues, la séparation des terres rares dans ces minerais est rendue difficile et nécessite le recours à des procédés relativement complexes et coûteux. En raison de l'absence de réglementations sanitaires et environnementales, le monopole de la production de lanthanides est actuellement détenu par la Chine. En effet, l'extraction et le traitement de ces éléments s'accompagnent d'importants rejets toxiques (métaux lourds, acide sulfurique, uranium, thorium) et représentent donc un réel risque pour la santé (cancers, malformations) et l'environnement (pollution, radioactivité). En dépit de ces faits d'armes peu glorieux, les lanthanides ont pourtant récemment été élus "métaux stratégiques du 21^e siècle" en raison de leur utilisation intensive dans le domaine des hautes technologies.^[36,37] Ils sont en effet utilisés comme agents dopants dans les matériaux optiques ^[38,39] type lasers, fibres optiques, luminophores,^[40] ou encore diodes électroluminescentes, comme additifs dans les aciers, comme pigments dans les verres et céramiques ^[41] comme traceurs pour l'imagerie médicale ^[42] et la science forensique, comme sonde biologique ^[43, 44] comme marqueurs anti-contrefaçon (par exemple dans les billets d'euros), comme aimants permanents, comme catalyseurs chimiques pour le craquage des hydrocarbures. Ils sont également présents dans la composition des disques durs et autres composants électroniques de nos ordinateurs, smartphones et tablettes servent dans certains traitements ^[45] tels que la radiothérapie et la curiethérapie sans oublier de façon plus anecdotique, ils entrent dans la composition des pierres à briquet

IV.2. Propriétés électroniques des lanthanides :

Les lanthanides possèdent une configuration électronique formelle $[Xe]4f^n5d^16s^2$, au degré d'oxydation zéro, avec n allant de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Comme ces derniers sont de puissants réducteurs, ils forment facilement les ions trivalents Ln^{3+} , de configuration $[Xe]4f^n$ (Tableau 1) en transférant les électrons des couches 5d et 6s. Les électrons de la couche 4f étant particulièrement difficiles à arracher du fait d'un potentiel d'ionisation élevé (Tableau 1) aucun autre degré d'oxydation autre que le degré (III) n'est stable pour les ions lanthanide (Pour le cérium et l'ytterbium, les degrés d'oxydation +4 et +2,

respectivement, sont également stabilisés car leur couche 4f se retrouve alors soit complètement vide soit complètement pleine).

Tableau 1 : Configuration électronique des ions lanthanide trivalents avec leur rayon ionique ^[46] et leur potentiel de 4^e ionisation ($Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$).^[47]

Z	Symbole	Configuration	Rayon ionique/Å	Potentiel d'ionisation/eV
57	La ³⁺	4f ⁰	1.16	49.9
58	Ce ³⁺	4f ¹	1.14	36.8
59	Pr ³⁺	4f ²	1.13	39.0
60	Nd ³⁺	4f ³	1.11	40.4
61	Pm ³⁺	4f ⁴	1.09	41.0
62	Sm ³⁺	4f ⁵	1.08	41.4
63	Eu ³⁺	4f ⁶	1.07	42.3
64	Gd ³⁺	4f ⁷	1.05	44.0
65	Tb ³⁺	4f ⁸	1.04	39.8
66	Dy ³⁺	4f ⁹	1.03	41.5
67	Ho ³⁺	4f ¹⁰	1.02	42.5
68	Er ³⁺	4f ¹¹	1.00	42.6
69	Tm ³⁺	4f ¹²	0.99	42.7
70	Yb ³⁺	4f ¹³	0.99	43.7
71	Lu ³⁺	4f ¹⁴	0.98	45.2

Dans les lanthanides, les orbitales 4f (Figure 6) sont relativement contractées sur le noyau (Figure 7). Le rayon ionique des lanthanides est lié au remplissage de l'orbital 4f. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital 4f augmente (Tableau 1). Cette réduction est appelée contraction lanthanidique.

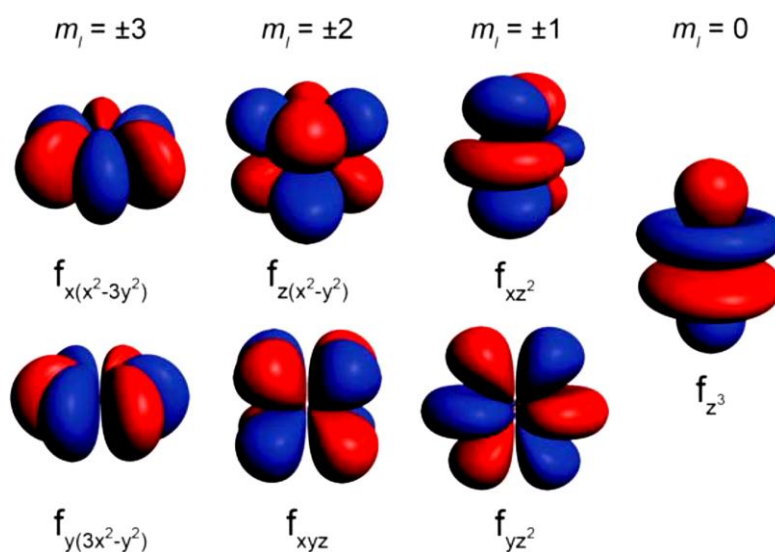


Figure 7 : Représentation des 7 orbitales 4f^[48]

Egalement, les orbitales 4f (Figure 7) sont efficacement écrantées par les orbitales plus diffuses des couches supérieures (Figure 8). Elles sont donc très peu sensibles aux perturbations extérieures et participent peu voir pas du tout à la liaison avec d'éventuels ligands, qui se trouve finalement être de nature principalement électrostatique (en moyenne moins de 10% de covalence).

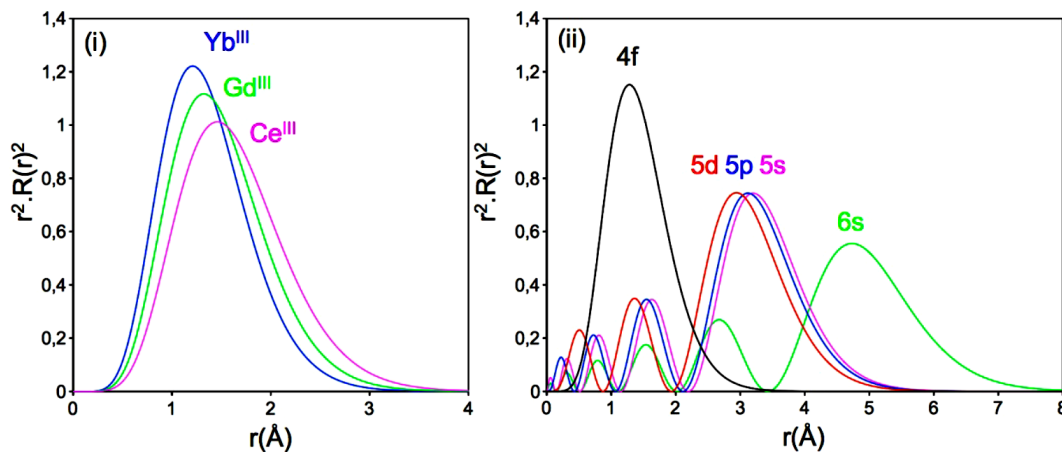


Figure 8 : à gauche représentation de la densité radiale des orbitales 4f pour les ions cérium(III), gadolinium(III) et ytterbium(III), à droite représentation des densités radiales des orbitales 4f, 5s, 5p, 5d et 6s pour l'ion dysprosium(III).

IV.3 Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents :

Comme les ions lanthanide trivalents possèdent une sous-couche 4f partiellement remplie avec des électrons non appariés, plusieurs configurations électroniques sont associées à chacun de ces ions. Ces dernières correspondent aux différentes occupations possibles des sept orbitales 4f par les n électrons 4f (Tableau 2). Le nombre N de configurations possibles est donné par :

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (27)$$

Du fait de la répulsion inter-électronique et comme ces configurations correspondent à des occupations différentes des 7 orbitales 4f (Figure 6), elles ne possèdent pas toutes la même énergie. La levée partielle de leur dégénérescence est de l'ordre de plusieurs milliers de nombres d'onde (Figure 8). Les configurations de même énergie sont regroupées sous un même terme spectroscopique, noté ^{2S+1}L , avec L et S , les nombres quantiques, respectivement associés aux opérateurs des moments angulaires orbital et de spin \vec{L} et \vec{S} de l'ion. Chacun de ces termes resté dégénéré $2L+1$ fois et pour un ion donné, le terme spectroscopique de plus basse énergie est donné par les règles de Hund.

Dans les ions lanthanides trivalents, en plus de la répulsion inter-électronique, les électrons de la couche 4f sont également soumis à l'effet du couplage spin-orbite. Cet effet, d'origine purement relativiste, correspond à l'interaction du spin des électrons avec le champ magnétique généré par leur mouvement dans le champ des charges nucléaires et électroniques du système, et entraîne une levée partielle de la dégénérescence des termes spectroscopiques ^{2S+1}L (Figure 8). Les niveaux spectroscopiques ainsi obtenus sont notés $^{2S+1}L_J$ (Figure 8), avec J le nombre quantique associé à l'opérateur de moment angulaire total \vec{J} tel que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (modèle de Russell-Saunders) et sont séparés de plusieurs centaines de nombres d'onde. Ces niveaux sont dégénérés $2J+1$ fois, avec des valeurs données de L , S et J variant en valeurs entières entre $|L + S|$ et $|L - S|$. Ici aussi, le terme associé à l'état fondamental est déterminé par les règles de Hund.

Tableau 2 : Configuration électronique des ions lanthanide trivalents avec le nombre de configurations associées à la couche 4f, les termes spectraux du multiplet fondamental et du premier multiplet excité, et l'énergie moyenne qui sépare ces deux multiplets.^[1]

Symbole	Configuration	N	$^{2S+1}L_J$	$^{2S+1}L_J^*$	$\frac{\Delta E}{\text{cm}^{-1}}$
La ³⁺	4f ⁰	1	¹ S		
Ce ³⁺	4f ¹	14	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2200
Pr ³⁺	4f ²	91	³ H ₄	³ H ₅	2100
Nd ³⁺	4f ³	364	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1900
Pm ³⁺	4f ⁴	1001	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1600
Sm ³⁺	4f ⁵	2002	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1000
Eu ³⁺	4f ⁶	3003	⁷ F ₀	⁷ F ₁	300
Gd ³⁺	4f ⁷	3432	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2}	30000
Tb ³⁺	4f ⁸	3003	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2000
Dy ³⁺	4f ⁹	2002	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	3000
Ho ³⁺	4f ¹⁰	1001	⁵ I ₈	⁵ I ₇	4500
Er ³⁺	4f ¹¹	364	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6500
Tm ³⁺	4f ¹²	91	³ H ₆	³ H ₅	5000
Yb ³⁺	4f ¹³	14	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10000
Lu ³⁺	4f ¹⁴	1	¹ S		

Enfin, même si les ions lanthanide trivalents interagissent très peu avec leur environnement (ligands) *via* les orbitales 4f, la dégénérescence des niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$ peut être partiellement levée par l'effet du potentiel électrostatique généré par cet environnement sur la densité 4f (Figure 9). Par abus de langage, on parle souvent d'effet de champ cristallin, même si, fondamentalement, cette appellation est fautive. En effet, la théorie du champ cristallin est basée sur des considérations de recouvrement orbitalaire. Or les orbitales 4f n'interagissent pas de façon covalente avec leur environnement. Les états ainsi

obtenus sont séparés de plusieurs dizaines voire d'une centaine de nombres d'onde et sont appelés micro-états ou niveaux de Stark. Ils sont notamment à l'origine de la structure fine observée dans les spectres d'émission des complexes à base d'ions lanthanide trivalents. Pour les ions Kramer (nombre impair d'électrons 4f), ces niveaux sont tous au moins doublement dégénérés (deux micro-états). On parle alors de doublets de Kramer. Pour les ions non Kramer (nombre pair d'électrons 4f) cette double dégénérescence n'est par contre pas garantie. Les différents micro-états issus d'un même niveau spectroscopique $^{2S+1}L_J$ sont caractérisés par les valeurs et vecteurs propres de l'opérateur scalaire \hat{J}_Z associé, respectivement M_J et $|J, M_J\rangle$, qui à chaque moment angulaire \vec{J} associe sa projection sur l'axe de quantification Z. Dans le cas d'un complexe, en fonction de l'asymétrie de l'environnement et de la nature chimique des ligands, les niveaux de Stark ne sont plus forcément décrits correctement par un seul état $|J, M_J\rangle$, mais par une combinaison linéaire de ces derniers, qu'il est possible de déterminer en utilisant les opérateurs de Stevens.

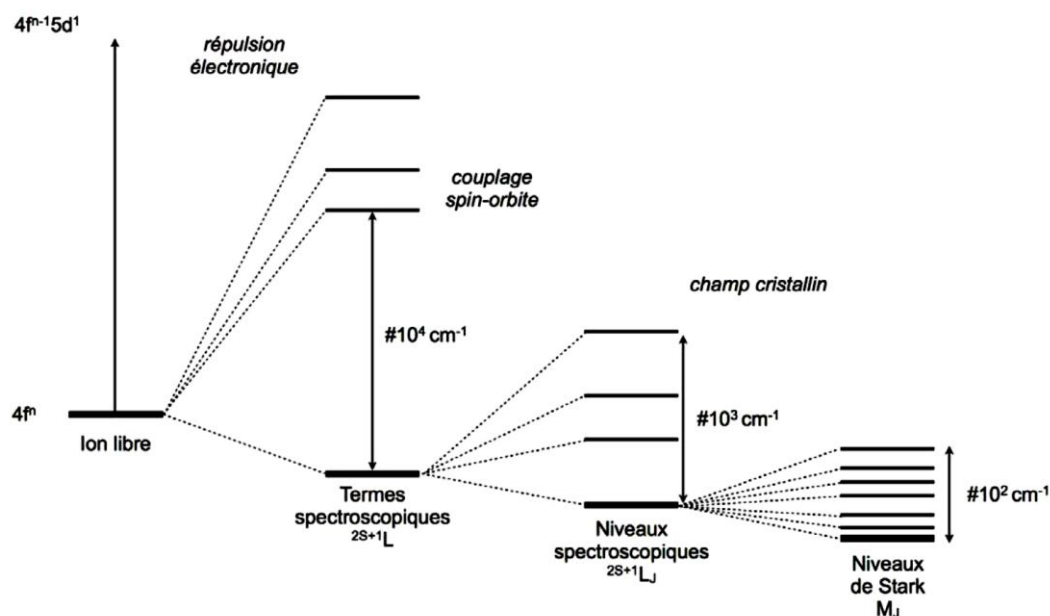


Figure 9 : Représentation schématique du spectre électronique d'un ion lanthanide trivalent [50]

La dégénérescence des niveaux de Stark peut quant à elle être levée par l'application d'un champ magnétique externe, et plus précisément par l'interaction de ce dernier avec le moment magnétique associé à chaque micro-états par effet Zeeman. L'énergie séparant les micro-états d'un même niveau de Stark dépend de l'intensité du champ appliqué mais également de sa direction. Elle est de l'ordre du nombre d'onde. En effet, en fonction de

l'orientation du moment magnétique de chaque micro-état par rapport à la direction du champ magnétique externe, l'interaction moment/champ sera plus ou moins intense et stabilisante.

Enfin, dans un autre contexte, lorsque d'autres centres paramagnétiques (avec un moment magnétique non nul) sont présents dans un complexe en plus de l'ion lanthanide trivalent, des interactions d'échange peuvent apparaître entre les centres magnétiques, et venir perturber également le spectre énergétique associé à la couche 4f de l'ion lanthanide trivalent. Toutefois, comme ces interactions sont généralement d'intensité relativement faible ($\approx 10\text{cm}^{-1}$), elles ne perturbent que les niveaux de Stark de plus basse énergie. La structure électronique unique des ions lanthanide trivalents ainsi établie est responsable des propriétés optiques et magnétiques uniques des complexes contenant de tels ions.

IV.4. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents :

Tous les ions lanthanides, à l'exception du La(III) et du Lu(III) sont paramagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd(III) est particulièrement intéressant :

- Ses sept électrons non appariés ($S = 7/2$) lui confèrent un moment magnétique élevé.
- Son temps de relaxation électronique est long ($\tau_{1e} > 10^{-9}$ s) en comparaison des autres ions Ln(III) paramagnétiques ($\sim 10^{-13}$ s pour Eu^{3+} , Yb^{3+} et Dy^{3+}) du fait de son état orbital S symétrique. [51] Ces deux propriétés sont à l'origine d'un couplage dipolaire efficace entre le moment magnétique du Gd(III) et le moment magnétique des protons à proximité qui induit une augmentation de la vitesse de relaxation des protons. De ce fait, les complexes de Gd(III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique.

Le comportement magnétique des complexes à base d'ions lanthanide trivalents est directement lié à la nature (en termes d'états $|J, M_J\rangle$, par abus, aussi noté M_J) et à l'énergie des micro-états du multiplet fondamental $^{2S+1}L_J$ de chaque ion. [52, 53] En termes de propriétés, les ions lanthanide trivalents possèdent en effet un moment magnétique intense (par rapport aux métaux 3d) ainsi qu'une forte anisotropie intrinsèque (sauf pour le gadolinium trivalent qui est isotrope et l'euprimum(III), dont l'état fondamental est non magnétique) pouvant conduire à des complexes avec une forte anisotropie magnétique, indispensable pour pouvoir observer un comportement de molécule aimant. Cette anisotropie intrinsèque des ions lanthanide (III) trouve son origine dans le couplage spin-orbite, et plus particulièrement dans le fait que cette interaction entraîne l'apparition d'un moment angulaire total \vec{J} , par couplage des moments angulaires orbital et de spin ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) qui n'est pas colinéaire au moment

magnétique qui lui est associé, $\vec{\mu}_J$ (Figure 32). De plus, du fait de la quantification du moment angulaire totale \vec{J} par ses projections suivant l'axe de quantification Z, chaque micro-état d'un multiplet $^{2S+1}L_J$ possède une anisotropie intrinsèque qui lui est propre. Plus la valeur de M_J (la valeur propre de l'opérateur de projection \vec{J}_Z) est grande (proche de J), plus l'anisotropie du micro-état en question est axiale. Du point de vue mathématique, pour un ion et un multiplet $^{2S+1}L_J$ donnés, l'anisotropie intrinsèque est caractérisée par le tenseur symétrique d'ordre 2 appelé tenseur g ou tenseur de Landé et qui relie entre eux le moment angulaire total et le moment magnétique, tel que :

$$\vec{\mu}_J = -g\mu_B\vec{J} \quad (28)$$

Les valeurs principales du tenseur g (g_x , g_y et g_z) caractérisent la forme ainsi que l'amplitude de l'anisotropie : si $g_x \approx g_y > g_z \approx 0$, l'anisotropie est planaire ; si $g_x \approx g_y \approx 0 < g_z$, l'anisotropie est axiale ; enfin si $g_x \approx g_y \approx g_z$, il n'y a pas d'anisotropie.

Malgré la non colinéarité du moment magnétique $\vec{\mu}_J$ et du moment angulaire total \vec{J} , il est possible d'évaluer, de façon effective, l'intensité du moment magnétique en projetant ce dernier dans la direction de \vec{J} (Figure 10). Le moment magnétique effectif est ainsi donné par :

$$\vec{\mu}^{eff} = -g_J\mu_B\vec{J} \quad (29)$$

Avec

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (30)$$

et son intensité, par :

$$\mu^{eff} \approx g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (31)$$

Le Tableau 3 donne les valeurs de g_J et les intensités des moments magnétiques effectifs de l'ion cérium(III) à l'ion ytterbium(III).

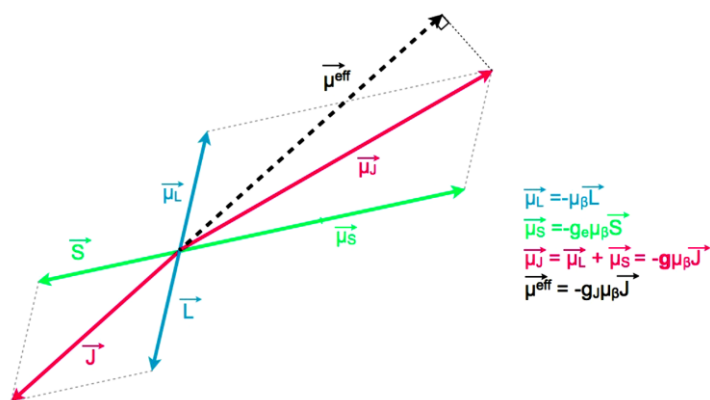


Figure 10 : Représentation schématique des moments angulaires \vec{S} , \vec{L} et \vec{J} , et des moments magnétiques associés.

À partir de l'expression (47) pour le moment magnétique effectif il est également possible de déterminer une valeur effective pour la composante g_z du tenseur d'anisotropie, telle que :

$$g_z^{eff} = 2 \cdot g_J \cdot |M_J| \quad (32)$$

Plus la valeur de g_z^{eff} est importante, plus l'anisotropie est axiale. Pour les ions lanthanide trivalents, les anisotropies les plus axiales sont d'ailleurs obtenues pour le terbium(III), le dysprosium(III) et l'erbium(III), avec des valeurs de g_z^{eff} respectivement de 18, 20 et 18.

Tableau 3 : Pour chaque ion lanthanide trivalent, le terme spectroscopique du multiplet fondamental ainsi que les valeurs associées de g_J (48), du moment magnétique effectif μ^{eff} (49) et du produit $\chi_M T$ (66) [1]

Symbole	Terme spectroscopique	g_J	$\mu^{eff}(\mu_\beta)$	$\chi_M T$ ($cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$)
Ce ³⁺	² F _{5/2}	6/7	2.54	0.80
Pr ³⁺	³ H ₄	4/5	3.58	1.60
Nd ³⁺	⁴ I _{9/2}	8/11	3.62	1.64
Pm ³⁺	⁵ I ₄	3/5	2.68	0.90
Sm ³⁺	⁶ H _{5/2}	2/7	0.85	0.09
Eu ³⁺	⁷ F ₀	0	0	0.00
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2}	2	7.94	7.88
Tb ³⁺	⁷ F ₆	3/2	9.72	11.82
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2}	4/3	10.65	14.17
Ho ³⁺	⁵ I ₈	5/4	10.61	14.07
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}	6/5	9.58	11.48
Tm ³⁺	³ H ₆	7/6	7.56	7.15
Yb ³⁺	² F _{7/2}	8/7	4.54	2.57

En plus de posséder une forte anisotropie intrinsèque, les ions lanthanide trivalents possèdent également une forte anisotropie de leur densité 4f (Figure 11). En fonction de sa forme "en obus" ou "en disque", cette dernière est caractérisée d'oblate ou de prolatae.^[48]

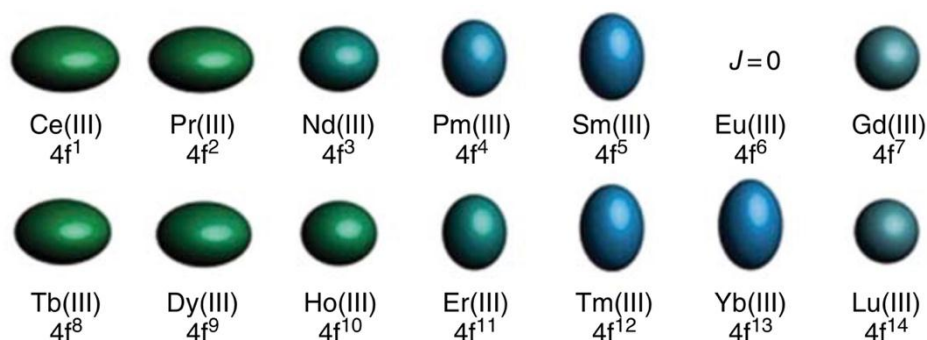


Figure 11 : Représentation schématique de la densité électronique 4f des ions lanthanide trivalents. Pour les ions à gauche (Ce^{III} et Tb^{III}), la densité est dite oblate et pour les ions à droite (Sm^{III} et Tm^{III}), elle est dite prolatae. Pour le Gd^{III} et le Lu^{III} , la densité 4f est isotrope. Représentation tirée de la référence.^[48]

Lorsqu'un ion lanthanide trivalent se retrouve impliqué dans un complexe, sous l'effet du champ électrostatique généré par les ligands qui l'entourent, son anisotropie intrinsèque conduit à l'apparition d'une anisotropie magnétique dans le complexe. Plus précisément, en fonction de la façon dont cette densité 4f s'accommode de la perturbation provoquée par le champ des ligands, un état propre $|J, M_J\rangle$ se retrouve stabilisé d'avantage que les autres, de même que l'anisotropie qui lui est associé. L'anisotropie magnétique est donc intrinsèquement liée à une anisotropie de la densité 4f. L'anisotropie magnétique du complexe reste donc caractérisée par le tenseur g qui possède maintenant une orientation bien définie dans le repère de la molécule considérée. Comme pour l'anisotropie intrinsèque, on parle d'anisotropie axiale et planaire.

D'ailleurs, dans le cas d'une anisotropie axiale (planaire), la direction associée à la composante g_z (aux composantes g_x et g_y) du tenseur est appelée axe (plan) facile d'aimantation, et correspond à la direction suivant laquelle la molécule peut le plus facilement acquérir une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique externe. L'orientation du tenseur d'anisotropie dans la molécule peut être déterminée expérimentalement, en effectuant des mesures de susceptibilité magnétique sur monocristal.^[54] Dans le cas d'un complexe, il est finalement possible de déterminer une expression effective de la susceptibilité magnétique en utilisant l'opérateur de Zeeman pour obtenir une expression de E_n (en termes de calcul, l'approche est identique). Pour un opérateur de Zeeman tel que :

$$\widehat{H}^{Zeeman} = -\vec{\mu}^{eff} \cdot \vec{H} \quad (33)$$

Les valeurs propres sont de la forme :

$$E_n = \mu_\beta \cdot g_J \cdot M_J \cdot H \quad (34)$$

conduisant ainsi à

$$E_n^{(0)} = 0 \quad (35)$$

$$E_n^{(1)} = \mu_\beta \cdot g_J \cdot M_J \quad (36)$$

$$E_n^{(2)} = 0 \quad (37)$$

En injectant ces valeurs dans la formule de Van Vleck

$$\langle \chi \rangle = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)})^2 / k_B T - 2E_n^{(2)} \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)} \quad (38)$$

Et en sachant que MJ varie entre J et -J, la valeur moyenne de la susceptibilité magnétique pour le multiplet $^{2S+1}L_J$ est donc donnée par :

$$\langle \chi^{eff} \rangle = \frac{N \cdot g_J^2 \cdot \mu_\beta^2}{k_B T} J(J+1) \quad (39)$$

Cette expression ne tient cependant pas compte de l'anisotropie du tenseur g associé à chacun des micro-états du multiplet $^{2S+1}L_J$. Les valeurs ainsi calculées ne sont donc comparables à l'expérience que dans la limite où tous les micro-états sont peuplés (à relativement haute température), et dans la limite où les moments magnétiques associés à ces micro-états se compensent (pour une mesure sur poudre). En tenant compte de l'anisotropie du tenseur g, c'est-à-dire en utilisant l'expression du moment magnétique $\vec{\mu}_J(28)$ plutôt que celle du moment magnétique effectif (29) dans l'opérateur de Zeeman (33), on obtient :

$$\chi_u = \frac{N \cdot g_u^2 \cdot \mu_\beta^2}{4k_B T} \quad (40)$$

avec u = x, y ou z. Sur poudre on a donc :

$$\langle \chi \rangle = \frac{1}{3} (\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad (41)$$

Cette formulation implique cependant de connaître l'évolution des valeurs de g_x , g_y et g_z avec la température, ce qui est loin d'être trivial. Néanmoins, à basse température (dans la limite où seul le micro-état ou le doublet de plus basse énergie est peuplé), et dans l'hypothèse d'une anisotropie fortement axiale, il est possible d'utiliser l'approximation du pseudo-spin (L'approximation du pseudo-spin consiste à décrire un multiplet dégénéré N fois par un spin

effectif \tilde{S} plutôt que par son terme spectroscopique. \tilde{S} est tel que $2\tilde{S}+1=N$ ($\tilde{S} = \frac{1}{2}$) (Dans le cas présent, comme on ne considère que l'état fondamental, qui est toujours doublement dégénéré dans les molécules aimants, $N=2$ et donc $\tilde{S} = \frac{1}{2}$), pour évaluer de façon efficace la valeur de la susceptibilité magnétique. Sachant que :

$$g^2 = \frac{1}{3}(g_X^2 + g_Y^2 + g_Z^2) \quad (42)$$

Avec $g_Z = g_Z^{eff}$ et $g_X = g_Y = 0$, on obtient en effet :

$$\langle \chi \rangle = \frac{N \cdot \mu_B^2}{4k_B T} \cdot \frac{(g_Z^{eff})^2}{3} \quad (43)$$

Au final, les ions lanthanide trivalents constituent de bons candidats pour le magnétisme moléculaire, puisqu'ils possèdent : (i) un moment magnétique relativement intense, (ii) une forte anisotropie intrinsèque pouvant conduire à une forte anisotropie magnétique, et enfin (iii) une barrière importante pour le renversement du moment magnétique. Il existe d'ailleurs déjà un très large panel de molécule aimant à base d'ions lanthanide trivalents.

IV.5. Propriétés optiques des ions lanthanide trivalents :

En plus de leur comportement magnétique singulier, les complexes à base d'ions lanthanide trivalents possèdent également bien souvent des propriétés de luminescence.^[38,55] Tous les ions lanthanides, exceptés le La(III) et le Lu(III) (de configurations respectives $4f^0$ et $4f^{14}$) sont luminescents. Les transitions f-f sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction. Il en résulte :

- Un coefficient d'extinction molaire faible (entre 1 et $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- Une durée de vie d'émission de luminescence longue pour certains lanthanides (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)).

Le champ cristallin a une faible influence sur les orbitales 4f. Cela se traduit par une absence de variation de la longueur d'onde d'émission du métal en fonction du ligand. De plus, l'absorption et l'émission sont quasi-monochromatiques. Au cours de la série, différentes efficacités de luminescence des ions Ln(III) sont observées en fonction de la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental. Plus la différence d'énergie est

faible, plus les processus de désexcitation non radiatifs sont probables. Le diagramme partiel d'énergies des ions Ln(III) aqueux est représenté sur la Figure 12.

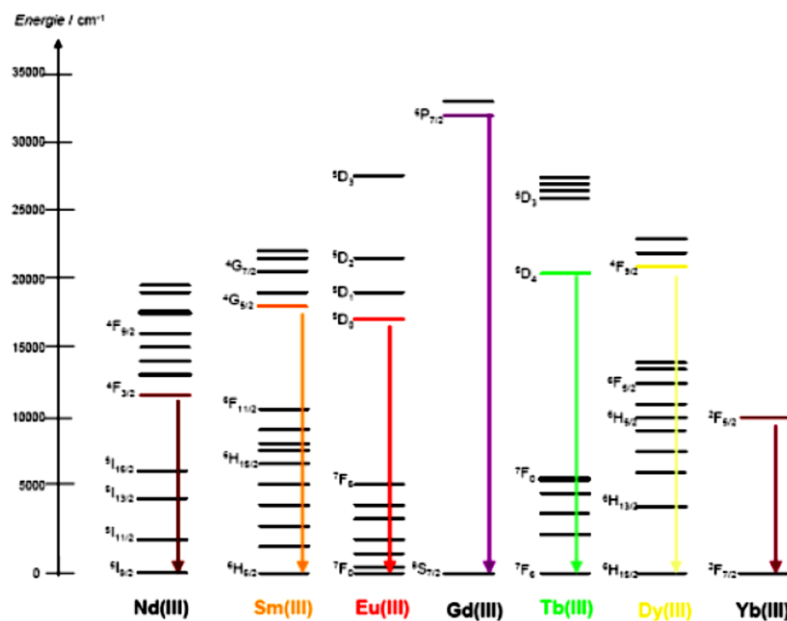


Figure 12 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux ^[56].

Les ions lanthanide trivalents émettent avec une intensité relativement faible, de l'ultra-violet au proche infra-rouge, en passant aussi bien par des mécanismes de fluorescence que de phosphorescence. Grâce à ces propriétés optiques, les ions lanthanide trivalents peuvent être utilisés également dans la fabrication de dispositifs multi-fonctionnels.

V. La luminescence :

V.1. Définition :

Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental (S_0), absorbe un photon d'énergie $q=h\nu$ d'origine non thermique, il en résulte un état électronique d'énergie supérieure appelé "état excité". Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état S_0 peut se faire soit par des processus vibrationnels (10^{-12} – 10^{14} s).^[57] soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée luminescence. L'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et le niveau accepteur de l'état fondamental. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre $S_1 \rightarrow S_0$ sont illustrés par le diagramme de Jablonski (Figure 13).

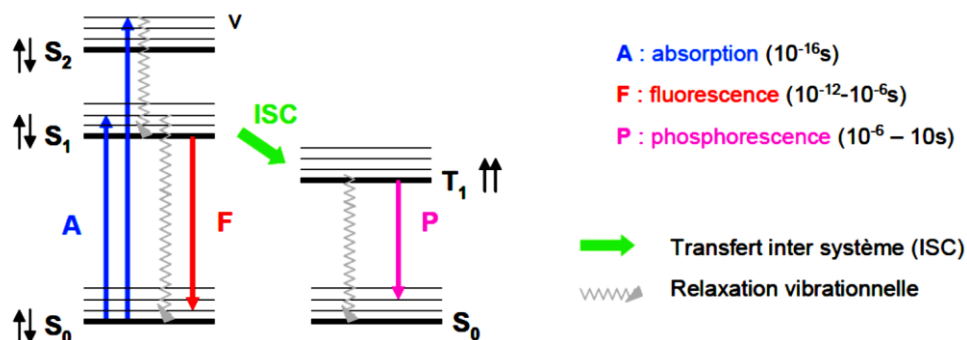


Figure 13 : Diagramme de Jablonski.

(S : état singulet, T : état triplet, v : niveaux vibrationnels associés)

Depuis les premières études sur la luminescence des lanthanides au 19^{ème} siècle, les progrès ont été considérables. L'application de tels composés est étendue : agents d'extraction de solvants, sondes luminescentes pour les dosages fluoroimmunologiques, ^[58] auxquels s'ajoutent les agents de déplacement chimique en spectroscopie RMN. ^[59] La recherche de nouveaux domaines d'application devrait améliorer encore les connaissances liées à la luminescence.

V.2. Les paramètres caractéristiques de la luminescence :

Le processus de luminescence est caractérisé par des paramètres importants tels que le temps de vie de l'état excité et le rendement quantique de luminescence.

➤ Temps de vie de l'état excité τ et nombre d'hydratation q :

Le temps de vie de l'état excité est le temps nécessaire pour que l'intensité lumineuse décroisse de 1/e fois sa valeur initiale. Le retour à l'état fondamental se traduit par émission de lumière.

➤ Rendement quantique de luminescence :

L'efficacité d'un processus luminescent est donnée par son rendement quantique Φ . Il est défini comme le rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés, Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus important que les désexcitations non radiatives sont minimisées.

V.3. Luminescence des lanthanides:

Malgré l'interdiction par les règles de sélection des transitions f-f (règles de Laporte) pour les ions lanthanides, le fort couplage spin-orbite (CSO) permet de lever cette interdiction. En outre, les niveaux d'énergie sont fortement éclatés (sous l'effet du CSO) et bien séparés en énergie. Cette séparation énergétique entre l'état fondamental et les premiers

états excités est primordiale pour l'observation de la luminescence. Certains ions lanthanides émettent dans le visible : Eu^{III} dans le rouge et Tb^{III} dans le vert. D'autres émettent dans le proche infrarouge : Nd^{III} , Er^{III} et Yb^{III} . Leur intensité d'émission est de manière qualitative, inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre le niveau excité de l'ion Ln^{III} le plus bas et son état fondamental (figure 12). En raison des coefficients d'extinction molaire extrêmement faibles [60] des cations lanthanides (III). Il est nécessaire d'utiliser des sources intenses (Laser) pour pouvoir les exciter de manière directe. On peut toutefois les exciter de manière indirecte en les associant à un chromophore possédant un coefficient d'extinction molaire élevé et jouant ainsi le rôle de collecteur de photons. Au sein de ces complexes, le ligand organique possède un (ou plusieurs) chromophores présentant une forte absorption, distincte de celle de l'ion $\text{Ln}(\text{III})$. Ainsi l'excitation de ce chromophore peut être suivie d'un transfert d'énergie vers le lanthanide, permettant ainsi le peuplement efficace des états excités du métal, ainsi que l'émission radiative à partir de ces états : c'est ce qu'on appelle l'effet d'antenne, [61,62] ou processus "A.T.E.E." (Absorption – Transfert d'énergie – Emission)

V.3.1. Le principe de l'effet d'antenne :

Cet effet d'antenne fut décrit pour la première fois par S. I. Weissman en 1942, [63] et met généralement en jeu l'état triplet du ligand. Il se déroule en plusieurs étapes illustrées à la figure 14, sous forme d'un diagramme de Perrin-Jablonski Simplifié.

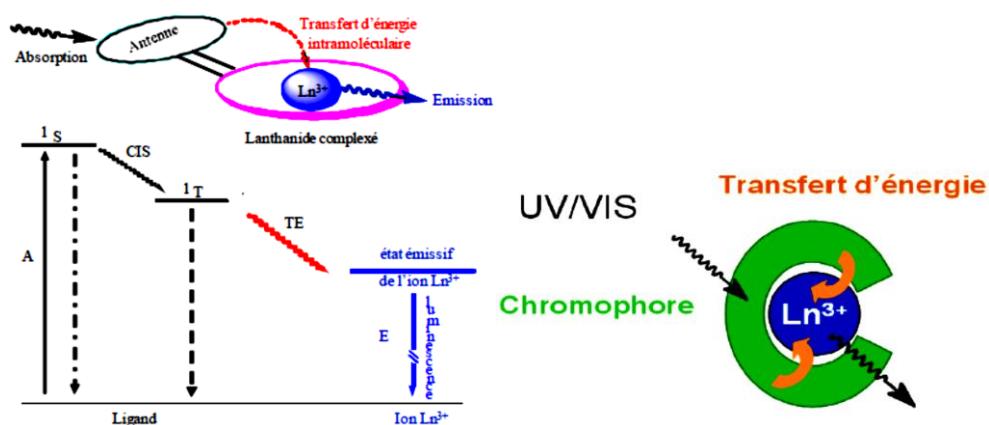


Figure 14 : Principe de l'effet d'antenne.

Dans un premier temps, le chromophore organique absorbe l'énergie lumineuse (photons) et passe de son état fondamental singulet S_0 à son état excité singulet S_1 . Par un processus de croisement intr-système favorisé par l'effet d'atome lourd dû aux lanthanides, le ligand passe de l'état singulet S_1 à l'état triplets T_1 , puis transfert de l'énergie au lanthanide. Les états excités du lanthanide sont ensuite relaxés par un processus radiatif, conduisant à

l'émission de lumière caractéristique. D'autres mécanismes de sensibilisation peuvent être également envisagés : Transferts par les bandes de transfert de charge, Sensibilisation par les métaux d.

V.3.2. L'ion europium (III) et la luminescence :

Les ions les plus intéressants pour des applications seraient donc les ions Eu^{III} ^[64-67] et Tb^{III} ^[68,69] avec des différences d'énergie entre leurs niveaux excités le plus bas et fondamental, respectivement de 12150 cm^{-1} et 14800 cm^{-1} . L'ion Gd^{III} émettant dans l'UV. Les transitions apparaissent comme des bandes fines et faibles en intensité. Ainsi chaque ion Ln^{III} a des bandes d'émission qui lui sont propres, aisément reconnaissables en spectroscopie. Dans cette thèse nous sommes principalement intéressés aux propriétés optiques des complexes à base d'europium(III). Sa configuration électronique 4f donne naissance à différents termes dont les énergies sont déterminées par combinaison de la répulsion inter-électronique, du couplage spin-orbite et du champ de ligand dans le cas d'un complexe.

La répulsion inter-électronique fournit des termes séparés d'environ 10000 cm^{-1} . Le couplage spin-orbite subdivise ensuite ces termes en différents niveaux avec un écart typique de 1000 cm^{-1} . En fin dans le cas d'un complexe, la dégénérescence des niveaux de l'ion libre est partiellement ou totalement levée par le champ de ligand (écart de l'ordre de 100 cm^{-1}). Il est à noter que les amplitudes relatives du couplage spin-orbite et du champ de ligand sont inversées par rapport aux complexes métalliques du bloc d. L'ion Eu^{III} présente une particularité spectroscopique qui en fait l'élément le plus intéressant pour l'analyse structurale de complexes luminescents, l'analyse détaillée de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ fournit des informations sur la coordination des ions Eu^{III} , tel que l'environnement chimique et le nombre de coordination^[70,71]. Il a ainsi été montré que l'énergie de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ est en corrélation avec l'effet induit par le ligand.^[72] En effet, après complexation, cette transition ne se situe plus à la même énergie que pour l'ion libre.

La variation de la différence d'énergie observée est en fonction de la nature des atomes coordinants du ligand et l'environnement qu'il crée autour de l'ion Eu^{III} , c'est-à-dire que la complexation a pour conséquence une déformation du nuage électronique situé autour de l'ion métallique. Pour un environnement donné, défini par la coordination imposée par le ligand, la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ se situe à une énergie donnée, ainsi, la présence de plusieurs maxima sur le spectre d'excitation de cette transition sera la preuve de l'existence de plusieurs sites, ou environnements chimiques pour l'ion Eu^{III} . Le nombre de composantes de chaque transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, ainsi que leurs intensités relatives, permettent de déterminer précisément

la symétrie du site dans lequel l'ion se trouve. La relaxation lente de l'aimantation dans les polymères de coordination et les complexes discretes des lanthanides, a été étudié de manière approfondie depuis la découverte du comportement de molécule-aimant dans le monomère bis(phatlocyaninato) lanthanide complexe par Ishikawa et al. ^[73] Contrairement aux métaux d, les niveaux d'énergie dans les complexes de LnIII sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés spectroscopiques et magnétiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique coordonné au métal. De tels composés à base de molécules sont souvent considérés comme des candidats prometteuses pour des applications de spintronique ou de stockage à haute densité, ^[53, 74-76] puisque'une barrière anisotrope importante, Δ , peut induire l'apparition d'une bistabilité magnétique.

VI. Références :

- [1]a) O. Kahn. *Molecular Magnetism*, VCH, New York.(1993).
b) A. Lannes. *Thèse de doctorat, université de Lyon I*.(2014).
c) S. Petit. *Thèse de doctorat, université de Lyon I*.(2007).
- [2] C. J. O'Connor. *Prog. Inorg. Chem.* 30, 203.(1982).
- [3] P. W. Atkins. *Chimie Physique. DeBoeck Université.* 670.(2000).
- [4] L. Smart, E. Moore. *Masson.* 275.(1995).
- [5] W. E. *Theory and application of Moléculaire Paramagnetism.* Eds. E. A. 1835.(1976).
- [6]A. Pacault. *Rev. Sci.* 86, 38.(1948).
- [7] P. Pascal. *Ann. Chim. Et. Phy.* 19, 5.(1910).
- [8] P. Pascal. *Ann. Chim. Et. Phy.* 25, 289.(1912).
- [9] P. Pascal. *Ann. Chim. Et. Phy.* 29, 218.(1913).
- [10] G. Foex, C. J. Gorter, *et al. Union. Internationale de. Chimie. Paris.*7.(1957).
- [11] R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC. Press. 128.(1977).
- [12]P. Anderson. *Academic Press, New York and London.* 25.(1963).
- [13] W. Z. Heisenberg. *Phys.* 49, 619.(1928).
- [14] J. H. Van Vleck. *Oxford Univ. Press. London and New York.*(1932).
- [15] O. Kahn, Y. Pei, *et al. Inorg. Mater.*(1992).
- [16] A. Herpin. *Théorie du magnétisme, INSTN-PUF Paris.*(1968).
- [17]A. Herpin. *Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires.* Vol. 18.(1968)
- [18] K-H. Hellwege. *Springer-Verlag.*(1981).
- [19] A. Abragam, B. Bleaney. *Oxford University Press.*(1970).
- [20] J. Villain, F. Hartman-Boutron, *et al. Euro. phys. Lett.* 27, 159.(1994).
- [21]M. N. Leuenberger, D. Loss. *Phys. Rev. B.* 61, 1286.(2000).
- [22] D. A. Garanin. *Cond-mat.* 0805, 0391v1.(2008).
- [23] H. R. Tu, W. B. Sun, *et al. Inorg. Chem. Front.* 4, 499.(2017).
- [24] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, *et al. Phys. Rev. Lett.* 84, 3454.(2000).
- [25]D. A. Garanin. *Phys. Rev. B,* 75, 094409.(2007).
- [26] M. Bal, J. R. Friedman, *et al. Cond-mat.* 0706, 3471.(2007).
- [27]M. Bal, J. R. Friedman, *et al. Euro. phys. Lett.* 82, 17005.(2008).
- [28] D. A. Garanin. *Phys. Rev. B.* 77, 024429.(2008).
- [29]G. de Loubens, D. A. Garanin, *et al. Cond-mat.* 0804, 3444.(2008).
- [30]W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, *et al. Phys. Rev. Lett.* 89, 197201.(2002).

- [31] N. V Prokof'ev, P. C. E. Stamp. *Phys. Rev. Lett.* 80, 5794.(1998).
- [32] W. Wernsdorfer, T. Ohm, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 82, 3903.(1999).
- [33] X. Martinez-Hidalgo, E. M. Chudnovsky, *et al.* *Euro. phys. Lett.* 55, 273.(2001).
- [34] A. Morello, P. C. E. Stamp, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 97, 207206.(2006).
- [35] J. Julie. *Thèse de doctorat, université de Rennes I.*(2015).
- [36] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New. J. Chem.* 35, 1165.(2011).
- [37] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva. *Chem. Sci.* 4, 1939.(2013).
- [38] A. D'Aleo, F. Pointillart, *et al.* *Coord. Chem. Rev.* 256, 1604.(2012).
- [39] P. A. Tanner. *Chem. Soc. Rev.* 45, 5090.(2013).
- [40] V. Haquin, M. Etienne *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3464.(2013).
- [41] K. Binnemans, R. Van Deun, *et al.* *J. Non-Crystal. Solids.* 238, 11.(1998).
- [42] M. L. P. Reddy, V. Divya, *et al.* *Dalton Trans.* 42, 15249.(2013).
- [43] A. D'Aleo, *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* 8, 2125.(2007).
- [44] R. Carr, N. H. Evans, *et al.* *Chem. Soc. Rev.* 41, 7673.(2012).
- [45] D. Yang, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 44, 1416.(2015).
- [46] R. D. Shannon. *Acta Cryst. A.* 32, 751.(1976).
- [47] L. R. Morss. *Chem. Rev.* 76, 827.(1976).
- [48] D. J. Rinehart, R. J. Long. *Chem. Sci.* 2, 2078.(2011).
- [49] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., In. Ed.* 42, 268.(2003).
- [50] P. Hanninen, H. Harma. *Springer.*(2011).
- [51] P. Caravan, J. J. Ellison, *et al.* *Chem. Rev.* 99, 2293.(1999).
- [52] L. Sorace, C. Benelli, *et al.* *Chem. Soc. Rev.* 40, 3092.(2011).
- [53] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* 41, 13556.(2012).
- [54] G. Cucinotta, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 1606.(2012)
- [55] S. Shuvaev, V. Utochnikova, *et al.* *Dalton Trans.* 43, 3121.(2014).
- [56] J. C. G. Bünzli, C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.*(2005).
- [57] C. Marchal. *Thèse de doctorat, université de Grenoble I.*(2008).
- [58] J. C. G. Bünzli. *Inc., New York.* 42, 39.(2004)
- [59] R. E. Sievers. *Academic Press, New York.*(1973)
- [60] J. C. G. Bünzli, C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.* 34, 1048.(1993).
- [61] N. Sabbatini, M. Guardigli, *et al.* *Coord. Chem. Rev.* 123, 201.(1993).
- [62] D. Parker, R. S. Dickins, *et al.* *Chem. Rev.* 102, 1977.(2002)
- [63] a) S. I. Weissman. *J. Chem. Phys.* 10, 214.(1942).
- b) S. Abada. *Thèse de doctorat, université de Strasbourg.*(2013).

- [64] A. D'Aleo, A. Picot, *et al. Inorg. Chem.* 47, 10269.(2008).
- [65] S. M. Bruno, R. A. S. Ferreira, *et al. Inorg. Chem.* 48, 4882.(2009)
- [66] R. Carr.L. D.Bari, *et al. Dalton Trans.* 41, 13154.(2012).
- [67] S. J. Butler, B. K. McMahon, *et al. Chem. Eur. J.* 19, 9511.(2013).
- [68] S. Biju, *et al. Inorg. Chem.* 52, 8750.(2013).
- [69] W. B. Sun.B.-L. Han, *et al. Dalton Trans.* 42, 13397.(2013).
- [70] J. C. Bunzli, B. Klein, *et al. Inorg. Chem.* 21, 808.(1982).
- [71] R. C. Holz, L. C. Thompson. *Inorg. Chem.* 32, 5251.(1993).
- [72] S. T. Frey, W. D. W. Horrocks. *Inorg. Chim. Acta.* 229, 383.(1995).
- [73] N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 2931.(2005).
- [74] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, *et al. Chem. Rev.* 113, 5110.(2013).
- [75] F. Troiani, M. Affronte. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3119.(2011).
- [76] L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nat. Mater.* 7.(2008).

Chapitre II

Synthèse, étude structurale et propriétés physiques de six nouveaux complexes de coordination dinucléaires à base d'acide 2-méthoxy-cinnamique.

I. Introduction :

Les molécules-aimant (SMMs) offrent la possibilité fascinante de créer des dispositifs commutables à l'échelle moléculaire qui stockent ou traitent l'information en orientant leur spin moléculaire.^[1-3] Leurs propriétés cohérentes quantiques suscitent un intérêt croissant, car les applications potentielles couvrent les dispositifs de stockage de données de haute densité, la spintronique et l'information quantique.^[4-8]

En effet, les SMM à base de lanthanides ont permis d'atteindre l'objectif des SMM à haute performance en raison de l'état de spin intrinsèque important et de la grande anisotropie magnétique de certains ions lanthanides (Dy^{III} , Tb^{III} , Ho^{III} et Er^{III}) repoussant les frontières vers une plus grande barrière d'énergie effective de l'aimantation (U_{eff}) et une température de blocage plus élevée (T_{B}).^[9-17]

Le comportement de SMM des systèmes à base des terres-rares est extrêmement sensible à la géométrie de coordination et à l'effet de champ de ligand couplé à la force des interactions magnétiques entre les sites de lanthanides adjacents. Dans les systèmes dinucléaires, l'environnement de coordination pourrait être modulé par une modification subtile du champ de ligand, y compris les solvants en réseau,^[18,19] les solvants coordonnées,^[20] les valeurs de pH des solutions^[21] et l'environnement électrostatique.^[22]

En étudiant de tels systèmes, on pourrait s'attendre à comprendre la nature et la force des interactions entre les ions lanthanides ainsi que l'alignement possible des vecteurs de spin et des axes d'anisotropie.^[23] Il est évident que la mise en place de lignes directrices efficaces pour la synthèse de Ln_2 -SMM pose un défi important, explorant comment les interactions f - f et l'anisotropie uni-axiale affectent le comportement magnétique, obtenant ainsi des corrélations magnéto-structurelles.

II. Rappel sur les molécules-aimants SMMs :

II.1. Généralités :

Les molécules-aimants plus connues sous leur appellation anglaise de Single-Molecule Magnets sont des complexes d'ion métalliques avec des électrons non appariés qui possèdent la propriété remarquable de présenter une relaxation extrêmement lente de

leur aimantation en dessous d'une certaine température dite de blocage.^[4,24] Ces molécules font l'objet d'une intense activité de recherche fondamentale qui vise les applications potentielles en particulier dans le domaine du traitement de l'information. La majorité des molécules-aimants sont des composés de coordination polynucléaires de métaux de transition ou/et de lanthanides, dont l'archétype est un complexe polymétallique de manganèse avec l'acétate de formule $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (dit "Mn12")^[25,26] possèdent la propriété remarquable de se comporter individuellement comme des aimants en dessous de la température de blocage. À la différence des aimants classiques ce n'est pas une propriété collective de l'état solide mais la propriété de la molécule unique. Ce comportement de SMM est notamment lié à l'anisotropie magnétique du composé et à un axe de facile aimantation. (Figure 1).

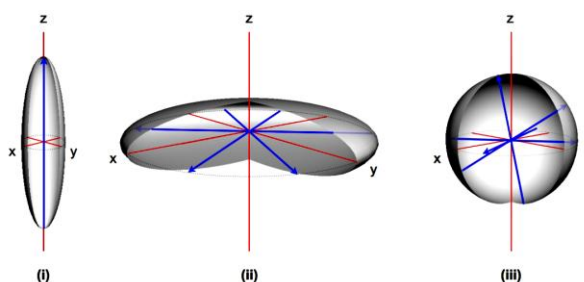


Figure 1: Représentation schématique de différentes formes d'anisotropie magnétique possibles : fortement axiale (i) et planaire (ii). La limite isotrope est représentée en (iii). Les flèches bleues représentent des orientations possibles/préférentielles du moment magnétique pour chaque type d'anisotropie représenté. Les axes rouges correspondent quant à eux aux axes du repère xyz.

Cette anisotropie trouve son origine dans la structure électronique unique de ce type de molécules et caractérise les orientations préférentielles du moment magnétique de la molécule.^[27] Dans le cas d'une anisotropie fortement axiale (Figure 1-i), il n'y a qu'une seule direction possible pour le moment magnétique, avec soit une orientation up, soit une orientation down (par analogie avec le spin). L'axe déterminé par cette direction est appelé axe de facile aimantation ou encore axe d'anisotropie magnétique. Cette forme d'anisotropie (fortement axiale) est indispensable à l'observation d'un comportement de molécule aimant puisqu'elle garantit le caractère binaire du système magnétique.

Du point de vue énergétique, l'anisotropie axiale est souvent schématisée par un double puits, où chacun des minima correspond à une orientation possible du moment magnétique (Figure 2) Plus la barrière énergétique effective pour le renversement du moment magnétique, souvent notée Δ_A est grande, plus la relaxation du moment

magnétique est lente, pouvant enfin conduire au phénomène d'hystérèse magnétique. ^[28,29]
(Figure 2).

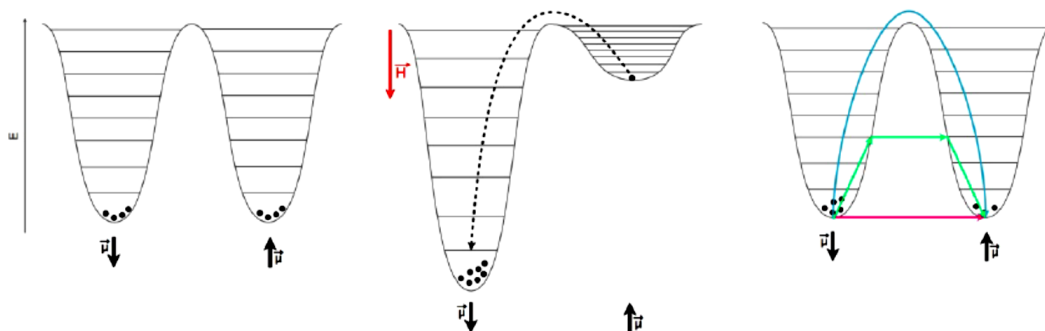


Figure 2 : Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une anisotropie magnétique fortement axiale. L'orientation du moment magnétique est symbolisée par les flèches noires. Les mécanismes possibles pour la relaxation du moment magnétique sont : l'effet tunnel (en rose), la relaxation purement thermique (en bleu), et l'effet tunnel, thermiquement assisté (en vert). Cette relaxation fait suite à la dépopulation d'un des deux puits de potentiel par application d'un champ magnétique externe (figure du milieu).

Tout comme dans le cas des matériaux ferromagnétiques, ce phénomène d'hystérèse n'est observable que dans la limite d'une température critique, analogue à la température de Curie. La barrière effective pour le renversement du moment magnétique n'est pas forcément égale à la barrière énergétique caractéristique de la structure en double puits mais dépend des mécanismes microscopiques impliqués dans la relaxation. ^[24, 30]Trois mécanismes sont possibles (Figure 2) :

- (i) L'effet tunnel, ou « Quantum Tunnelling » en anglais (Figure 2, en rose), qui implique que les deux états concernés soient dégénérés et que le recouvrement de leurs fonctions d'onde soit non nul. A basse température, ce processus peut être annihilé efficacement par l'application d'un champ magnétique. Ce dernier permet en effet de lever la dégénérescence des deux états de plus basse énergie.
- (ii) La relaxation thermique (Figure 2, en bleu) qui passe par l'absorption et l'émission de phonons d'énergie suffisante pour passer la barrière Δ_A .
- (iii) L'effet tunnel thermiquement assisté, « Thermally Assisted Tunnelling » en anglais (Figure 2, en vert), qui est une combinaison des deux mécanismes précédents : l'absorption de phonons d'énergie moindre que la barrière Δ_A permet d'amener le système dans un état intermédiaire à partir duquel il peut passer la barrière par effet tunnel.

Les processus d'absorption et/ou d'émission de phonons associés à ces mécanismes de relaxation peuvent être de trois types ^[26] (Figure 3), (ces processus ont été bien détaillés dans le chapitre précédent) sont :

(i) le processus direct, qui repose sur l'absorption d'un seul phonon dont l'énergie est strictement égale à la différence d'énergie δE entre les deux états concernés par la transition (Figure 3-i).

(ii) le processus dit de Orbach, qui est un processus à deux phonons, avec d'abord l'absorption d'un phonon d'énergie $\delta E'$ supérieure à la barrière δE et qui amène le système dans un état intermédiaire réel, puis l'émission d'un second phonon d'énergie $\delta E' - \delta E$ qui permet d'amener le système dans l'état final (Figure 3-ii).

(iii) le processus Raman, qui est également un processus à deux phonons mais avec la particularité de passer par un état intermédiaire virtuel (Figure 3-iii).

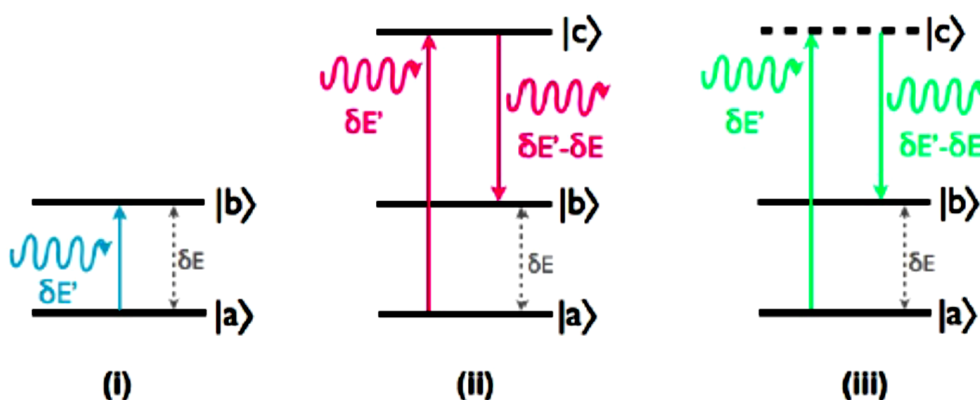


Figure 3 : Représentation schématique des trois processus possibles pour l'absorption et l'émission de phonons : le processus direct (i), le processus Orbach (ii) et le processus Raman (iii). Les flèches ondulées représentent les phonons.

Pour la relaxation du moment magnétique d'une molécule aimant, il est possible de définir un temps caractéristique de relaxation τ , intrinsèque au fonctionnement de cette dernière et aux mécanismes microscopiques mis en jeu. Ce dernier est défini tel que ^[26]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{QTM}} + AH^2T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff} / k_B T) \quad (1)$$

avec τ_{QTM} , le temps caractéristique de l'effet tunnel, AH^2T le terme associé au processus direct, CT^n , le terme associé au processus Raman.

(Typiquement, $n = 4, 5, 7$ ou 9), et $\tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/k_B T)$, le terme associé au processus Orbach, avec une loi d'Arrhenius. Les chimistes ont utilisé des complexes contenant des ions réputés pour leur anisotropie, l'ion Mn^{III} , mais aussi d'autres ions de la série 3d, dont les ions Fe^{III} , Ni^{II} , Co^{II} ou même des ions terres rares. Une remarquable avancée dans le domaine des SMMs est apparue avec la synthèse d'une série de complexes mononucléaires

à base de phtalocyanine et des terres-rares (figure 4)^[31](NBu₂)[Pc₂Ln] (avec Ln = dysprosium ou terbium). La relaxation lente de l'aimantation s'effectue à des températures beaucoup plus élevées que celles observées pour des molécules-aimants à base d'ions des métaux de transition "usuels".

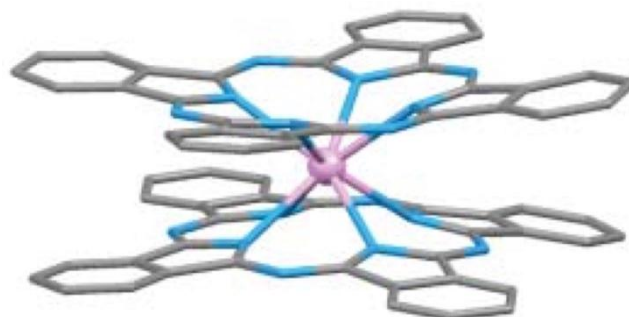


Figure 4 : structure moléculaire du composé [Pc₂Ln]

L'utilisation d'ions f est extrêmement prometteuse car malgré la complexité apportée par ces ions, leurs spins élevés et leur grande anisotropie associées aux constantes de Curie les plus grandes dans le tableau périodique.^[11] Le candidat Ln^{III} le plus populaire est sans aucun doute l'ion Dy^{III} qui possède le plus grand moment magnétique (constante de Curie = 14.17 cm³K mol⁻¹) et dans la plupart des cas une anisotropie axiale, un ingrédient clé pour stabiliser les SMMs. Ainsi, nombreux SMMs de nucléarité variable à base de lanthanide ont été préparés et étudiés au cours de la dernière décennie.^[20,22,32-44]

II.2. Approche théorique de la molécule-aimant :

Les aimants moléculaires sont généralement des complexes polynucléaires d'ions de transition 3d ou/et de terres rares, hétéronucléaires ou homonucléaires. Les ions métalliques sont reliés par des ligands pontant monoatomiques ou poly-atomiques formant un "cœur magnétique" entouré de ligands. Ces ions métalliques sont couplés par des interactions d'échange et les ligands périphériques isolent magnétiquement les molécules les unes des autres. Les interactions d'échange entre les molécules-aimants sont le plus souvent négligeables par rapport aux interactions à l'intérieur de la molécule-aimant. Ainsi, dans le cas de molécules toutes identiques dans un cristal les mesures macroscopiques donnent accès aux propriétés d'une seule molécule.

Ces systèmes possèdent un grand nombre de niveaux d'énergie bien définis, peuplés suivant la statistique de Boltzmann. Chaque niveau énergétique est caractérisé par sa valeur de spin et sa multiplicité $2S + 1$. À très basse température, quand les énergies de

couplage sont grandes devant $k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann et T la température), seul l'état fondamental de spin S_T est peuplé. Alors on peut considérer que la molécule se comporte comme un "macro-spin" ou "spin géant".

Par ailleurs, les molécules-aimants possèdent une anisotropie magnétique essentiellement due à l'anisotropie des ions. ^[45] De fait, l'état fondamental d'un agrégat magnétique est caractérisé par deux paramètres cruciaux : son spin total S_T , résultat des interactions d'échange, et les anisotropies magnétiques axiales et rhombiques : D et E , respectivement. Le modèle le plus simple utilisé pour décrire les propriétés d'une SMM à basse température quand seul l'état fondamental S_T est peuplé est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 + E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H} \quad (2)$$

avec S_T le spin de l'état fondamental ; S_{Tx} , S_{Ty} , S_{Tz} représentant les trois composantes de S_T , D et E les constantes d'anisotropie axiale et rhombique (transversale) qui peuvent être déterminées par des mesures magnétiques ou par spectroscopie RPE. Les deux premiers termes de l'Hamiltonien correspondent à la levée de dégénérescence en champ nul tandis que le dernier terme décrit l'énergie Zeeman associée à l'application du champ magnétique externe \vec{H} . La levée de dégénérescence en champ nul (Zero Field Splitting en anglais, notée ZFS) résulte du couplage spin-orbite et/ou de distorsions géométriques à prendre en compte pour des ions métalliques de spin $S \geq 1$.

Dans un premier temps, nous décrivons le cas le plus simple, c'est-à-dire un système à anisotropie uni-axiale ($E = 0$). Puis nous détaillerons dans un second temps les effets induits par l'anisotropie rhombique E . En présence de la seule anisotropie uni-axiale D (selon z appelé l'axe facile de l'aimantation) et sous champ magnétique H , un agrégat magnétique dont l'état fondamental a un spin S_T peut être décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H} \quad (3)$$

Si le champ magnétique est parallèle à l'axe de l'anisotropie H ($\parallel z$), les niveaux d'énergie des $(2S+1)$ états, en fonction de m_s (les niveaux d'énergie sont indexés par les nombres quantiques $m_s = -S_T, \dots, +S_T$) et H_z , sont :

$$E(m_s) = +Dm_s^2 - g\mu_s m_s \cdot H \quad (4)$$

II.2.1. Comportement à champ nul :

En absence de champ, l'effet de l'Hamiltonien H sur l'état fondamental S_T est de lever partiellement la dégénérescence des niveaux m_s . Les niveaux m_s sont répartis schématiquement de part et d'autre d'une parabole représentant une barrière d'énergie (Figure 5a), les niveaux restent dégénérés par paires $\pm m_s$ (excepté pour $m_s = 0$ dans le cas où S_T est un nombre pair). Pour $D < 0$ (anisotropie uniaxiale), les états pour lesquels $|m_s|$ est le plus grand auront l'énergie la plus basse. La différence d'énergie Δ_A , en champ nul, (Figure 1-i), entre les états de plus basse énergie et ceux de plus haute énergie est donc :

$$\Delta_A = |D|S_T^2 \text{ pour } S_T \text{ pair}$$

$$\text{et} \quad \Delta_A = |D|(S_T^2 - 1/4) \quad \text{pour } S_T \text{ impair.}$$

Dans cette situation, à l'état d'équilibre à basse température et sans champ magnétique, la moitié des molécules de l'échantillon sont dans le niveau $m_s = +S_T$ "spin up", et l'autre moitié est dans le niveau $m_s = -S_T$ "spin down" de telle sorte que l'aimantation de l'échantillon est nulle. Le spin a une direction privilégiée (l'axe z dit de facile aimantation) qui minimise son énergie et pour passer d'un état à l'autre, le spin doit avoir assez d'énergie pour sortir de cet axe privilégié pour franchir la barrière d'énergie Δ_A par activation thermique.

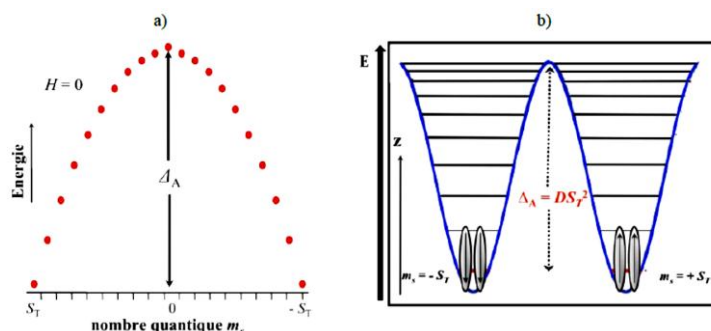


Figure 5: a) Distribution des états d'un spin libre sur une barrière quasi-parabolique en champ nul. b) Même représentation avec des puits d'énergie. On voit, qu'en champ nul et à basse température, chaque SMM (flèche) est bloquée au fond des puits dans les états $m_s = \pm S_T$.

II.2.2. Comportement sous l'effet d'un champ longitudinal H_z

Sous champ magnétique longitudinal (c'est-à-dire quand un champ est appliqué suivant l'axe de facile aimantation) (Figure 6), tous les spins vont s'aligner parallèlement au champ créant une aimantation $M \neq 0$, les SMMs passent ainsi dans l'état d'énergie plus stable qui est alors l'état $m_s = +S_T$.

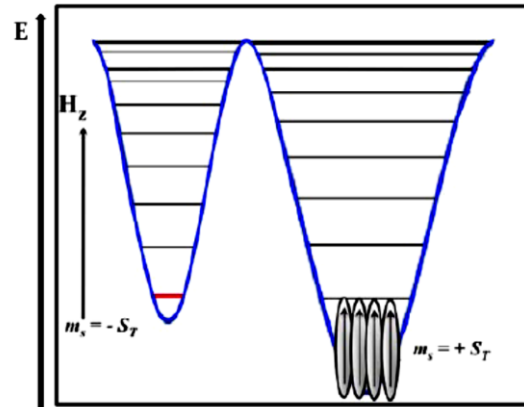


Figure 6: L'application d'un champ magnétique permet de peupler sélectivement l'un ou l'autre des puits suivant la direction du champ. Quand le champ magnétique est appliqué suivant z (H_z), l'état $m_s = -S_T$ est déstabilisé et $m_s = +S_T$ est stabilisé.

II.3. Détermination des paramètres caractéristiques pour les molécules aimants :

En absence de champ magnétique l'échantillon d'une molécule-aimant se trouve dans l'état d'équilibre : 50% des molécules ont leur aimantation orientée suivant l'axe dit de facile aimantation dans un sens et l'autre moitié dans le sens opposé. Sous l'application d'un champ magnétique fort suivant l'axe de facile aimantation, tous les macro-spins s'orientent dans le sens du champ, créant ainsi une aimantation $M \neq 0$. Lorsque le champ magnétique est coupé, la barrière énergétique Δ_A empêche le retour immédiat du système vers la situation d'équilibre, ce qui induit une relaxation lente de l'aimantation. Le système retourne à l'état d'équilibre (50% "up" et 50% "down" suivant une dynamique propre à chaque composé.^[47] Dans le cas simple, l'aimantation suit alors une décroissance exponentielle en fonction du temps :

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (5)$$

où $M_0 = M_S(t = 0)$ est l'aimantation saturée à $t = 0$, $M(t)$ est l'aimantation au temps t et τ est le temps de relaxation. Ce temps de relaxation dépend de la température et suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \quad (6)$$

où Δ_A est la hauteur de la barrière, k_B la constante de Boltzmann et τ_0 le pré-facteur de l'exponentielle (appelé aussi facteur de fréquence) déterminé expérimentalement qui dépend principalement de l'environnement de la molécule-aimant. D'après l'équation 6,

plus la température est élevée, plus le temps de relaxation de l'aimantation est rapide et inversement. Il n'est donc possible de mesurer ce temps de relaxation τ avec les techniques actuelles qu'à basses températures, typiquement en dessous de 15 K.

II.3.1. Détermination du temps de relaxation par mesure de la susceptibilité ac :

La technique expérimentale la plus utilisée qui permet d'étudier la dynamique de relaxation lente d'aimantation d'une SMM est la mesure de la susceptibilité magnétique dans le champ oscillant mesuré à l'aide d'un magnétomètre dans le mode alternatif "ac".

$$\chi^{ac} = \chi'(réelle ; \text{en phase}) + i\chi''(\text{imaginaire ; hors phase}) \quad [4]$$

Les mesures consistent à enregistrer les deux composantes de la susceptibilité magnétique d'un échantillon placé dans un champ oscillant à une fréquence ν_{exp} en absence de champ statique. Ainsi, lorsque le temps de relaxation du composé τ est beaucoup plus faible que le temps caractéristique de l'expérience τ_{exp} , défini par $\tau_{exp} = 1/(2\pi\nu_{exp})$, la réponse du composé est en phase avec l'oscillation et seule une composante réelle de la susceptibilité, χ' , est observée. En revanche, dans le cas où le temps de relaxation de l'échantillon (τ) est beaucoup plus long que le τ_{exp} , l'aimantation ne peut plus suivre l'oscillation du champ et il en résulte un déphasage de la réponse de l'échantillon, qui se traduit par l'apparition d'un signal différent de zéro dans la composante imaginaire de la susceptibilité χ'' . Le maximum qui apparaît sur la courbe χ'' à une température fixe correspond $\tau = \tau_{exp}$. Ils existent deux façons de mesurer la dynamique des molécule-aimants:

1) en fixant la température et en variant la fréquence (Figure.7-a)

2) en fixant la fréquence et en variant la température (Figure.7-b).

Sur la Figure.7 sont illustrées les courbes de la susceptibilité imaginaire mesurées pour un composé Mn_2^{III} . [47]

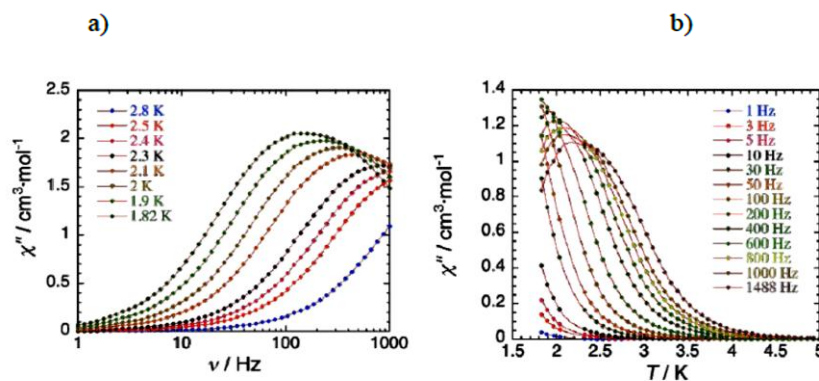


Figure 7 : La composante χ'' de la susceptibilité magnétique pour le composé $[Mn^{III}_2]$
 a) dépendance en fréquence à différentes températures,
 b) dépendance en température à différentes fréquences.

Dans le deuxième cas, la température du maximum définit la température de blocage T_B qui dépend donc de la fréquence. On extrait de ces types de mesures les points $(T_B ; \nu_B)$ ^[47] tels que ν_B est la fréquence au maximum du signal χ'' à la température T_B pour les mesures en fréquence (Figure.7-a), T_B est la température au maximum du signal χ'' à la fréquence ν_B pour les mesures en température (Figure.7-b). Le temps de relaxation est alors déduit à chaque température T_B par la relation :

$$\tau = 1/(2\pi\nu_B). \quad (7)$$

Pour visuellement démontrer le caractère thermiquement activé du temps de relaxation, on trace τ (ou $1/\tau$) en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de T comme le montre la Figure.8. Le comportement linéaire démontre que le temps de relaxation est thermiquement activé et on peut déduire directement Δ_A par la valeur de la pente de la droite.

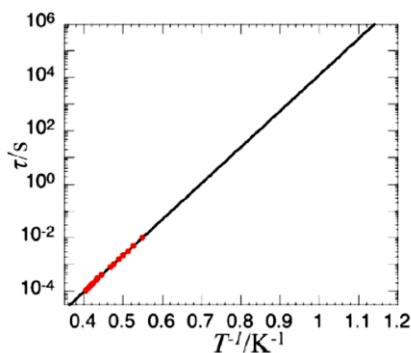


Figure 8 : Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures ac pour Mn_2^{III} . Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une loi d'Arrhenius. ^[47]

Le système choisi présenté est donc bien dans un régime où le retournement des spins est thermiquement activé. Le paramétrage des données avec une loi d'Arrhenius (6) permet d'obtenir dans ce cas l'énergie d'activation expérimentale ou effective $\Delta_{eff}/k_B = 14$ K et $\tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-7}$ s. [47]

II.3.2. Détermination du temps de relaxation par mesure directe de l'aimantation en fonction du temps :

Une autre technique consiste à suivre directement l'évolution de l'aimantation en fonction du temps. Pour expliquer cette technique, on va reprendre les données obtenues sur monocristal du même composé Mn_2^{III} , $S = 9/2$. [47] Le composé est aimanté sous champ, à température fixe, pendant un temps donné noté t_M . Puis le champ est ramené à 0 et l'aimantation du composé est ensuite mesurée au cours du temps. L'expérience est réalisée à différentes températures, mais toujours avec le même temps t_M pour toute la série de mesures, ce qui explique pourquoi l'aimantation au temps $\tau = 0$ n'est pas la même suivant la température. Pour vérifier que la dynamique de relaxation est la même sur toute la gamme de températures étudiées, toutes les courbes de relaxation peuvent être recalées en une seule courbe dite maîtresse. Comme la décroissance de l'aimantation est dans les cas simples une fonction exponentielle décroissante du temps, le temps de relaxation τ est extrait à chaque température en prenant $\tau = t$ quand l'aimantation atteint $1/e$. En pratique, on représente $M(t)/M_S(t=0)$ (pour simplifier, on écrit M/M_S) en fonction du temps à différentes températures. A la fin, nous obtenons les courbes montrées Figure.9-a. Le graphe τ en fonction de $1/T$ (Figure.9-b) représente la série de points ($T ; \tau$) extraites depuis la Figure 9-a.

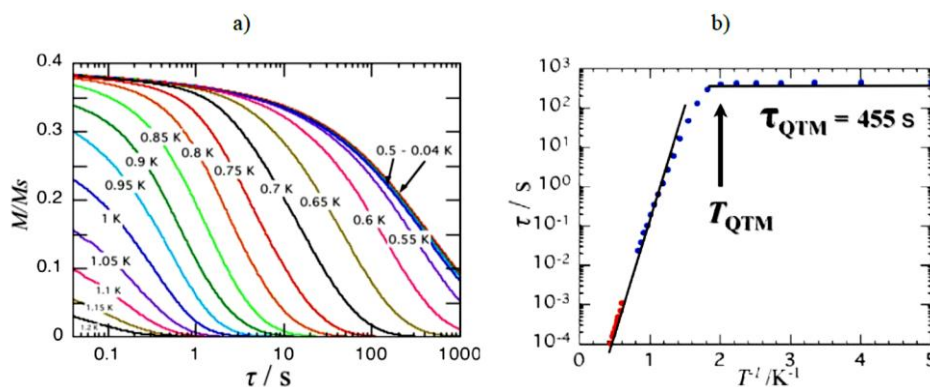


Figure 9 : a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_S à différentes températures (où M_S est l'aimantation à saturation du composé sous un champ $1T$; orientation du cristal le long de l'axe facile b) ; b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminée par des mesures d'aimantation (symboles rouges-mesures ac ; symboles bleus-mesures dc). Le trait plein noir indique le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-7}$ s et $\Delta_{eff}/k_B = 14$ K. Ces courbes ont été obtenues lors de l'étude du composé $(NEt_4)[Mn_2^{III}(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$, $S = 9/2$. [47]

En effet, les courbes de la Figure.9 mettent en évidence un régime thermiquement activé en dessus de $T_{QTM} = 0.4$ K puis un régime indépendant de la température à basse température. De toute évidence les courbes de la Figure 9-b montrent plusieurs phénomènes. Si la loi d'Arrhenius est vérifiée à haute température, cela n'est plus vrai à basse température, le processus de relaxation n'est plus seulement activé thermiquement mais est régi par des processus quantiques dont nous allons parler maintenant.

II.4. L'effet tunnel magnétique quantique :

Jusqu'à présent, les propriétés magnétiques des molécules-aimants ont été modélisé en considérant l'Hamiltonien H (équation 3) qui ne prend en compte que la contribution de l'anisotropie uni-axiale ($E = 0$). Pour expliquer les expériences en particulier pour $T < T_{QTM}$, il faut introduire une expression plus générale de l'anisotropie et le cas le plus simple est de considérer une anisotropie rhombique (équation 2).^[48] Quand de part et d'autre de la barrière d'énergie, deux niveaux se trouvent à la même énergie, il peut y avoir passage d'un état à l'autre par effet tunnel en champ nul (Figure 10). Grâce aux termes transverses qui permettent de briser la symétrie axiale, le spin a maintenant deux possibilités de se retourner : soit par activation thermique, avec une énergie supérieure à Δ_A , soit par effet tunnel (QTM : Quantum Tunnelling Magnetization) (Figure 10).

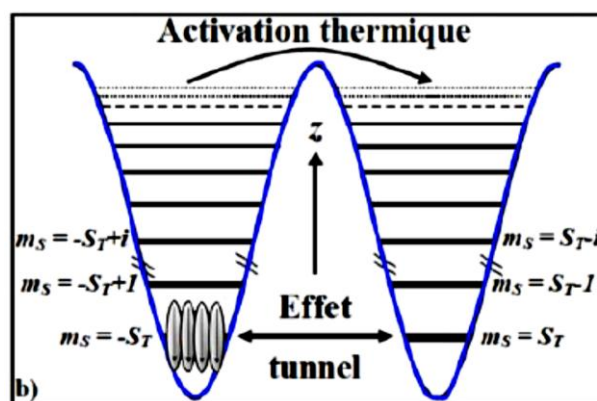


Figure 10 : Puits de potentiel représentant les différents états d'énergie m_s . Schéma présentant les deux chemins pour le retournement des spins.

De façon générale, l'effet tunnel magnétique est observé à très basse température où dominent les effets quantiques et quand le régime thermiquement activé est très lent. Ces effets tunnel peuvent aussi s'observer sous champ quand deux niveaux se croisent (Figure 11) : on parle alors de relaxation quantique résonante.

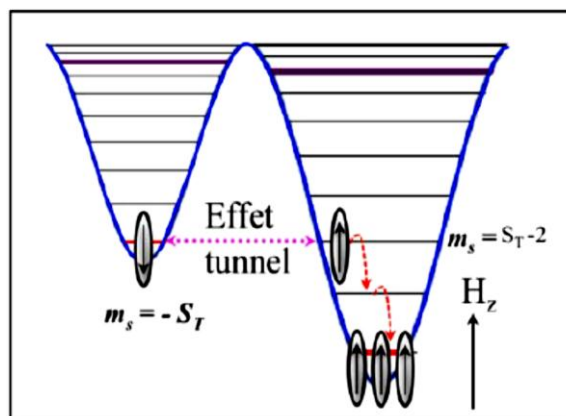


Figure 11 : Le matériau est aimanté par l'application d'un champ magnétique \vec{H} . Pour certaines valeurs de ce champ des niveaux m_s ont la même énergie (ici $m_s = -S_T$ et $m_s = S_T - 2$), il y a alors relaxation de l'aimantation par l'effet tunnel. Les flèches en pointillés rouges représentent les processus de relaxation pour aller vers l'état le plus stable en énergie.

En effet, sous champ, les niveaux se croisent à des champs de résonance H_z^* donnés par l'équation 6 :

$$H_z^* = n|D| g\mu_B \quad (8)$$

Avec $n = 1, 2, 3 \dots$

Ces processus de relaxation par effet tunnel (Figure 11) ont lieu à très basse température et permettent de comprendre qu'en dessous d'une certaine température notée T_{QTM} (Figure 9-b), le temps de relaxation devient indépendant de T . En revanche, plus on monte en température, plus on s'approche de la linéarité, c'est-à-dire que l'on s'approche d'un domaine de relaxation régi par l'activation thermique. Les données paramétrées avec la loi d'Arrhénius (équation 6) permettent d'obtenir l'énergie d'activation Δ_A . Ainsi entre la zone de relaxation par activation thermique et le domaine de relaxation par effet tunnel il y a une zone de températures, où le mécanisme de retournement correspond à un régime intermédiaire, c'est-à-dire un effet tunnel thermiquement activé (Figure 12).^[49,50] Celui-ci implique le passage entre des états excités vers des états de même énergie par effet tunnel.

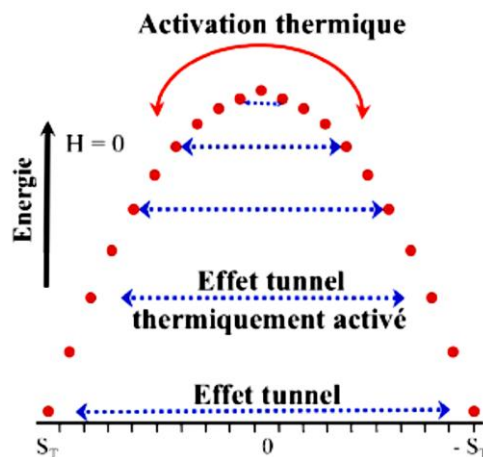


Figure 12 : Diagramme schématisant les trois régimes du retournement de l'aimantation en champ nul, dans le cas d'une SMM de spin S_T : l'effet tunnel dans l'état fondamental entre les états $m_s = \pm S_T$; effet tunnel activé thermiquement dans des états excités et le passage au-dessus de la barrière par activation thermique.

En résumé il y a trois régimes de relaxation pour une molécule-aimant qui sont effectifs dans différents domaines de température : Un régime haute température, l'aimantation relaxe par activation thermique selon la loi d'Arrhenius. Un régime basse température ($< T_{QTM}$), l'aimantation relaxe par un processus purement quantique : l'effet tunnel. Le temps de relaxation, τ_{QTM} , est indépendant de la température. Un régime intermédiaire où les deux modes de relaxation sont en compétition. L'effet tunnel thermiquement activé est un mélange complexe des deux processus précédents. Tous les phénomènes décrits précédemment, ont été observés et étudiés dans les molécules-aimants.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X et par spectroscopie IR ainsi que l'étude des propriétés magnétiques et optiques de six nouveaux complexes dinucléaires à base des terres rares (III) avec l'acide 2-methoxy cinnamique.

III. Procédure générale de synthèse et analyse spectroscopique :

Les composés décrits dans ce chapitre ont été synthétisés en conditions normales par la réaction de trois équivalents de l'acide 2-Methoxycinnamique (0.75mmol, 0.13g) avec un équivalent du sel de terre rare $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.25mmol) (Tableau 1) dans le DMSO. Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de quelques jours de la solution obtenue. Les produits obtenus sous la forme de monocristaux ont été caractérisés par DRX sur monocristal (schéma1).

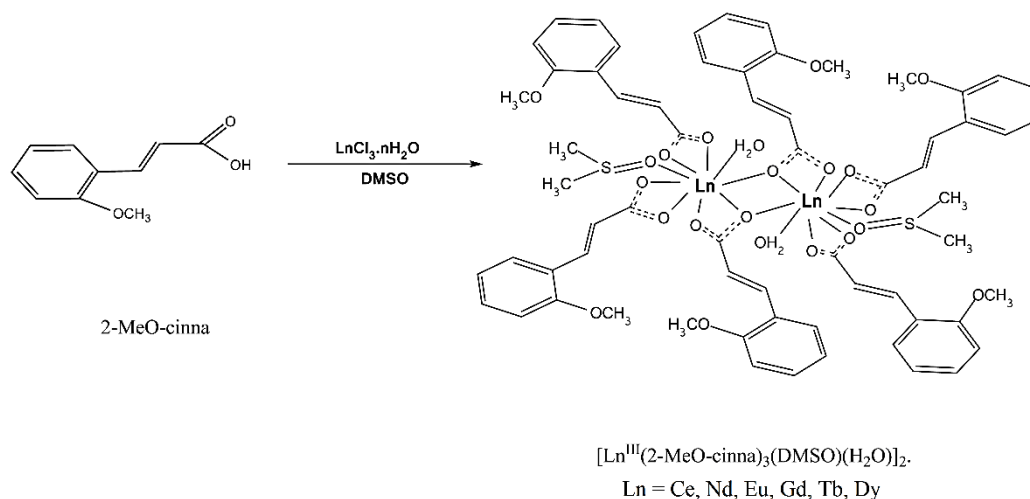


Schéma1 : Schéma réactionnel de la synthèse des complexes **1-6**.

Les masses respectives des sels de départ ainsi que les rendements des réactions sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions de synthèse des complexes **1-6**.

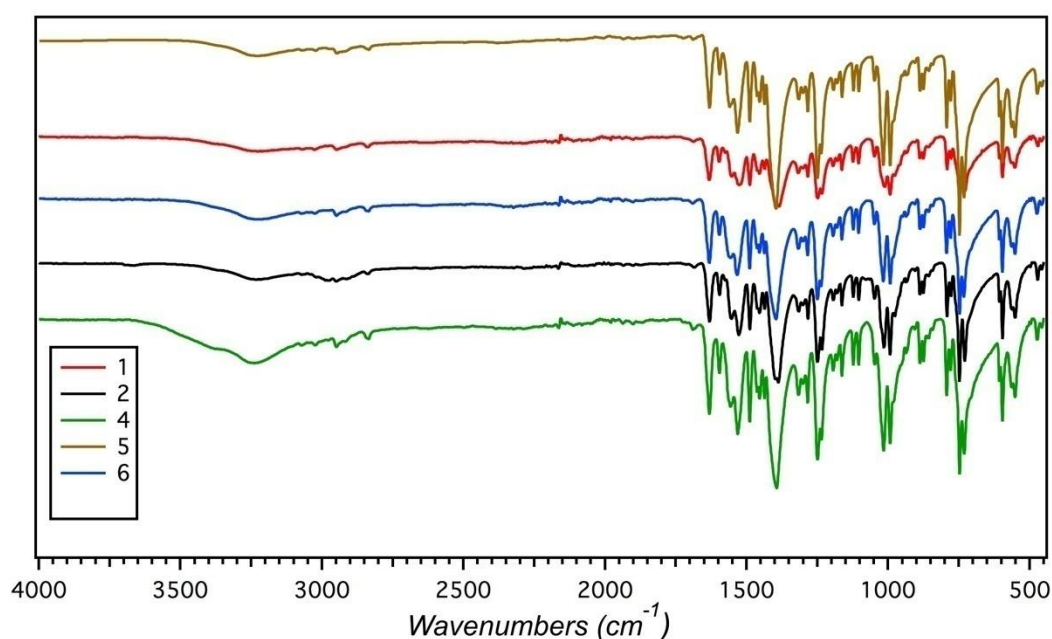
Complexes	Sel de terre rare	La masse de $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Couleur des cristaux obtenus	Masse (mg) / R (%) des produits
1	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.093 g	Jaune pâle	45 / 48
2	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.089 g	Violet	30 / 33
3	$\text{EuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.064 g	Incolore	30 / 47
4	$\text{GdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.092g	Incolore	40 / 43
5	$\text{TbCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.093g	Incolore	50 / 54
6	$\text{DyCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.070g	Incolore	30 / 42

Une analyse élémentaire (CHN) a été réalisée sur tous les produits afin de nous permettre de déterminer la contenance en carbone et hydrogène dans chaque produit, et viennent confirmer l'homogénéité de nos produits (Tableau 2). Aussi, une analyse par spectroscopie Infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) ^[51] a été aussi effectuée pour l'ensemble des complexes **1-6** sur un spectromètre 'Spectrum two' de Perkin Elmer dans un domaine de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Les résultats des analyses élémentaires ainsi que les bandes caractéristiques en IR sont résumés dans le tableau ci-dessous tableau 2:

Tableau 2 : Analyse élémentaire et IR des complexes 1-6.

Complexes	Analyse élémentaire : mesuré /calculé		IR : $\nu(\text{cm}^{-1})$	
	C (%)	H (%)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1	50.38 /50.45	4.01 /3.83	1632, 1596, 1559, 1532, 1489	1394, 1250, 1235
2	50.25 /50.18	3.92 /3.81	1631, 1596, 1558, 1533, 1489	1388, 1285, 1250
3	50.25 / 50.18	3.92 / 3.81	1631, 1596, 1558, 1533, 1489	1388, 1285, 1250
4	49.52 /49.34	3.67 /3.75	1631, 1597, 1558, 1532, 1489	1388, 1285, 1250.
5	50.25 /50.18	3.92 / 3.81	1631, 1596, 1558, 1533, 1489	1388, 1285, 1250
6	49.18 / 49.01	3.83 /3.72	1631, 1596, 1558, 1533, 1489	1394, 1285, 1250

La superposition des spectres IR pour l'ensemble des complexes **1-4**, montrent les bandes caractéristiques des composés et la très grande similitude entre les spectres confirmant ainsi que tous les composés sont iso-structuraux comme le montre la Figure 13.

**Figure13 : Spectres infrarouge des produits 1, 2, 4-6**

IV. Étude structurale par DRX sur monocristal :

Les cristaux des produits synthétisés ont été utilisés pour l'étude cristallographique à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre automatique du type Bruker APEX II (Mo $K\alpha_1$ $\lambda=0.71073$ Å). Le goniomètre à 4 cercles de géométrie "kappa" permet une grande liberté dans le positionnement de l'échantillon au cours d'une même collecte. Le détecteur bidimensionnel est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de 62 mm² et avec des distances cristal-détecteur pouvant être réduite

jusqu'à 50mm. Ce capteur est constitué de 4096 ×4096 pixels. Les monocristaux sont choisis sous une loupe binoculaire et placés à l'extrémité d'une plume en matière plastique.

Lors de la collecte, les images ont été enregistrées grâce au détecteur CCD en faisant tourner le cristal autour de l'axe oméga et phi du goniomètre. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de 0,5° en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. La collecte, l'intégration et la mise à l'échelle sont réalisés par la suite logicielle APEX2.^[52] La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes *via* le programme (SHELXS-2014), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2014.^[53] L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées à partir des différentes cartes de fourrier, attribué avec le facteur de déplacement isotropique, les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions des atomes d'hydrogène par l'utilisation des contraintes géométriques. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON,^[54] les illustrations graphiques ont été effectuées à l'aide des programmes de dessin : ATOMS,^[55] Mercury^[56] et Diamond.^[57] Toutes les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3: Données cristallographiques des composés $[Ln^{III}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$:

Données cristallographiques						
Les complexes	1	2	3	4	5	6
Formule chimique	$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{CeO}_{11}\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{NdO}_{11}\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{EuO}_{11}\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{GdO}_{11}\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{TbO}_{11}\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{DyO}_{11}\text{S}$
Masse moléculaire	764.75	765.85	773.57	778.86	778.51	784.11
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$\text{P2}_1 / \text{c}$ (14)	$\text{P2}_1 / \text{c}$ (14)	$\text{P2}_1 / \text{c}$ (14)	$\text{P2}_1 / \text{c}$ (14)	$\text{P2}_1 / \text{c}$ (14)	$\text{P2}_1 / \text{c}$ (14)
Paramètres de maille	a= 17.4880(5) Å b= 22.6191(6) Å c= 8.4758(2) Å β = 98.997 (1) °	a= 17.4737(3) Å b= 22.5304(4) Å c= 8.4222(16) Å β = 98.658 (7) °	a= 17.5012(16) Å b= 22.5028(15) Å c= 8.3786(7) Å β = 98.824 (4) °	a= 17.5136(12) Å b= 22.5139(13) Å c= 8.3615(5) Å β = 98.739 (4) °	a= 17.5094(9) Å b= 22.4665(12) Å c= 8.3450(5) Å β = 98.686(3) °	a= 17.5183(6) Å b= 22.4699(9) Å c= 8.3297(3) Å β = 98.672 (2) °
Volume (Å ³)	V= 3311.46(15)	V= 3277.95(10)	V= 3260.66(5)	V= 3241.40(2)	V= 3245.10(3)	V= 3241.40(2)
Z	4	4	4	4	4	4
dc (g cm ⁻¹)	1.534	1.552	1.576	1.588	1.594	1.607
Coefficient d'absorption	μ = 1.50	μ = 1.71	μ = 2.05	μ = 2.16	μ = 2.30	μ = 2.43
F(000)	1544	1540	1552	1556	1552	1564
Conditions d'enregistrement						
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD					
Température (K)	296	296	296	296	296	296
Réflexions mesurées	38361	37711	25995	6823	37944	44390
Réflexions indépendantes	9661	9596	6654	5506	9433	5659
Réflexions $I > 2 \sigma(I)$; R_{int}	8339 ; 0.024	6392 ; 0.063	4525 ; 0.128	4395 ; 0.068	6504 ; 0.065	4705 ; 0.065

$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	1.5° - 30.1°	4.0° - 26.4°	3.3° - 26.5°	1.5° - 24.7°	4.0° - 30.1°	1.5° - 25.0°
H ; k ; l	-24/24 ; -31/20 ; -11/11	-20/21 ; -28/28 ; -10/10	-18/21 ; -28/28 ; -10/10	-9/21 ; 0/28 ; -9/10	-24/20 ; -31/3 ; -11/11	-20/20 ; -26/26 ; -9/9
<i>Affinement</i>						
R1 (all data) ; wR2(all data)	0.065 ; 0.115	0.094 ; 0.105	0.109 ; 0.173	0.103 ; 0.156	0.085 ; 0.101	0.062 ; 0.099
R1 (obs data) ; wR2 (obs data)	0.054 ; 0.111	0.048 ; 0.091	0.069 ; 0.154	0.075 ; 0.147	0.048 ; 0.090	0.048 ; 0.094
S(Goof)	1.28	1.03	1.06	1.22	1.05	1.26
Réflexions	9661	9596	6654	5506	9433	5659
Paramètres	430	429	410	428	428	428
Min, max, resd, dens, [$e/\text{\AA}^3$]	-0.98 ; 1.46	-0.57 ; 1.27	-1.44 ; 0.98	-0.92 ; 1.10	-0.84 ; 0.97	-0.81 ; 0.92

IV.1. Description des structures :

Tous les composés cristallisent dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ (N°14) du système monoclinique et adoptent la même structure avec la formule générale : $[Ln^{III}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ où : Ln= Ce (1) ; Ln= Nd(2) ; Ln= Eu (3) ; Ln= Gd (4) ; Ln= Tb (5) ; Ln= Dy (6)(Tableau3)

Tout d'abord, on signale que la résolution structurale de tous les complexes s'est heurtée à une difficulté portant sur un désordre de position de la molécule de DMSO dans les six composés, où les atomes de cette dernière occupent deux sites. Les commandes « **PART1** ; **PART2** ; **PART0** » dans le fichier *.ins* ^[58] ont été utilisés pour traiter ce désordre.

Vu que les six composés cristallisent dans la même structure, nous nous limiterons par la description d'une seule structure relative au composé (4) montrée sur la figure 14. Les données structurales pour chaque complexe sont données en annexes. La structure dimérique du composé 4 peut être décrite comme deux cations Gd(III) avec une coordinance 9 sont coordonnés à six ligands cinnamates noté :2-MeO-cinna, alors que l'unité asymétrique est composée de trois ligands 2-méthoxycinnamate coordonnés à un atome de Gadolinium cristallographiquement indépendant, avec une molécule de DMSO et une molécule d'eau qui viens compléter la sphère de coordination (figure 14).

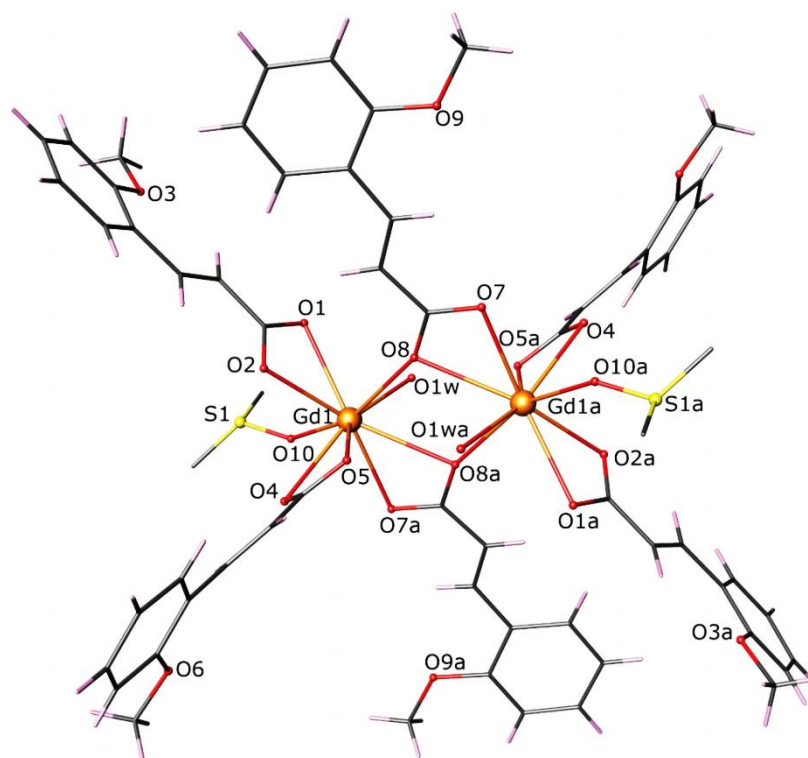


Figure 14 : Représentation ATOMS du composé $[Gd^{III}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (4). Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des molécules de DMSO ont été omis pour soucis de clarté. Codes de symétries : (a) $-x+1, -y+1, -z+1$.

L'environnement de l'atome métallique est LnO_9 , où les quatre oxygènes O1, O2, O4 et O5 sont fournies par deux groupements carboxylate en mode η^2 , alors que les trois oxygènes O7, O8 et O8a sont fournies par deux autres groupements carboxylate mais en mode $\eta^2:\eta^1:\mu_2$, les oxygènes O10 et O1w sont fournies par une molécule de DMSO et une molécule d'eau, respectivement. Les deux centres métalliques dans le *[bis(μ -3-(2-methoxyphenyl)prop-2-enoato)-diaqua-tetrakis(3-(2-methoxyphenyl)prop-2-enoato)-bis(dimethylsulfoxide)-di-Gadolinium(III)]*, sont liés par deux ponts carboxylate, avec le mode de coordination bidentate pontant et chélate selon la conformation $\eta^2:\eta^1:\mu_2$. Donnant ainsi naissance à un cycle centrale $\text{Gd-O}_2\text{-Gd}$ avec une distance intermétallique directe $\text{Gd}^{\text{III}}\dots\text{Gd}^{\text{III}}$ de 4.181(2) Å, ces valeurs sont du même ordre que ceux rencontrés en littérature pour ce type de complexes. ^[59]

Tableau 4: Les distances $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ au sein des complexes $[\text{Ln}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$:

Ce...Ce	4.291 (5) Å	Gd...Gd	4.181 (2) Å
Nd...Nd	4.242 (5) Å	Tb...Tb	4.164(2) Å
Eu...Eu	4.190(.8.) Å	Dy...Dy	4.157 (1) Å

Les angles de liaisons $\text{Ln-O}_8\text{-Ln}$ des ponts carboxylate μ_2 varient autour de 113° (figure 15). Ces valeurs sont du même ordre que ceux observés pour ce type de liaisons. ^[59]

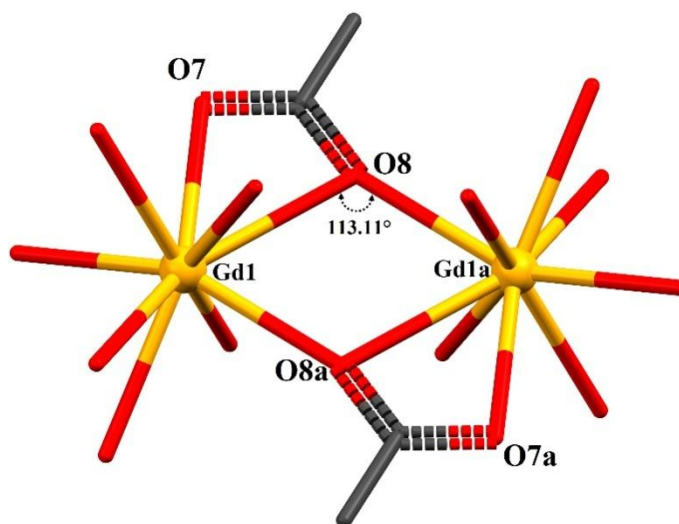


Figure 15 : Angles entre les ions Ln et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate μ_2 . Code de symétrie $:(a) : -x+1, -y+1, -z+1$.

L'ensemble des angles de liaisons observés dans les complexes **1-6** sont résumés sur le tableau **5**.

Tableau 5 : Angles de liaison Ln–O8–Ln dans les complexes 1-6:

Ce–O8–Ce	112.73(12)°.	Gd–O8–Gd	113.11(3)°
Nd–O8–Nd	112.98(8)°	Tb–O8–Tb	113.04(2)°
Eu–O8–Eu	112.80(3)°	Dy–O8–Dy	112.92(2)°

La longueur de la liaison **Gd–O η^2** varie entre 2.388(5) et 2.587(3) Å (tableau.6), et la longueur de la liaison **Gd–O μ_2** varie de 2.354(4) Å à 2.678(3) Å, ce type de coordination des anions carboxylates avec les lanthanides a été déjà rapporté en littérature.^[60] La longueur de la liaison Ln–O_{DMSO} est la plus courte, tandis que la liaison Ln–O μ_2 est la plus longue. Les distances métal oxygène dans la structure des composés **1-6** est reporté dans le tableau **6**.

Tableau 6 : Distances interatomiques (Å) dans les complexes 1-6 :

Distances (Å)	1	2	3	4	5	6
Ln-O1	2.587(3)	2.558(3)	2.539(5)	2.518(7)	2.525(3)	2.512(4)
Ln-O2	2.540(4)	2.500(4)	2.448(7)	2.439(7)	2.426(3)	2.407(4)
Ln-O4	2.573(4)	2.545(4)	2.523(6)	2.523(8)	2.512(3)	2.508(5)
Ln-O5	2.538(4)	2.492(4)	2.446(7)	2.433(8)	2.415(4)	2.388(5)
Ln-O7	2.529(4)	2.495(4)	2.452(6)	2.443(7)	2.423(3)	2.409(4)
Ln-O8	2.678(3)	2.649(4)	2.633(6)	2.619(7)	2.629(3)	2.630(4)
Ln-O8a	2.474(3)	2.436(3)	2.394(5)	2.389(7)	2.361(3)	2.354(4)
Ln-O10	2.421(5)	2.382(4)	2.343(6)	2.336(8)	2.315(4)	2.306(5)
Ln-O1W	2.500(4)	2.461(3)	2.407(6)	2.401(7)	2.384(3)	2.366(4)

Code de symétrie : a : -x+1, -y+1, -z+1

Les angles de liaisons O–Ln–O de la sphère de coordination sont comprises entre 49.47(9) et 155.56(14)°, Une sélection des angles de liaisons des structures des composés **1-6** sont reportés dans le tableau **7**.

Tableau 7 Angles interatomiques (°) dans les complexes **1-6** :

Angles (°)	1	2	3	4	5	6
O7–Ln–O8	49.47(9)	50.20(11)	50.82(17)	50.90(2)	51.08(10)	51.12(15)
O2–Ln–O1	50.72(11)	51.16(11)	52.10(2)	52.70(2)	52.47(10)	52.70(14)
O8a–Ln–O8	67.27(12)	67.01(12)	67.20(2)	66.90(3)	66.99(11)	67.08(15)
O1w–Ln–O8	72.04(12)	72.01(11)	72.38(19)	72.10(2)	71.77(10)	71.70(14)
O10–Ln–O1w	84.68(18)	83.56(17)	82.00(3)	81.60(3)	81.59(14)	81.24(19)
O5–Ln–O7	94.19(16)	93.52(15)	92.10(2)	91.40(3)	91.38(13)	90.88(18)
O5–Ln–O1	120.67(14)	121.52(13)	122.90(2)	123.20(3)	123.67(12)	123.96(16)
O8–Ln–O1	138.70(12)	138.25(11)	137.65(18)	137.20(2)	136.94(10)	136.56(13)
O7–Ln–O2	149.72(14)	148.99(13)	148.20(2)	147.40(3)	147.92(12)	147.72(16)
O1w–Ln–O4	155.56(14)	154.59(14)	153.70(2)	153.10(3)	152.69(12)	152.35(18)

Code de symétrie : a : -x+1, -y+1, -z+1

Les géométries d'environnement des ions lanthanide trivalents peuvent être caractérisés par le facteur SHAPE, qui permet de quantifier les différences entre la géométrie du complexe et une géométrie idéale donnée.^[61,62] Ainsi, une analyse de la géométrie a été effectuée à l'aide du logiciel **SHAPE**^[63] (tableau 8).

Tableau 8: Analyse de la géométrie (**SHAPE**) pour la structure du **[LnO₉]** pour les composés **1- 6**.

Structure [LnO ₉]	JJCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR
1 (Ce)	10.736	9.154	3.592	2.625	4.533	3.768
2 (Nd)	10.663	9.062	3.426	2.497	4.242	3.568
3(Eu)	10.460	8.847	3.224	2.368	3.812	3.266
4 (Gd)	10.283	8.801	3.221	2.332	3.706	3.183
5 (Tb)	7.672	7.099	3.920	2.476	3.864	2.691
6(Dy)	10.193	8.797	3.103	2.296	3.407	3.058

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

Cette étude révèle que l'environnement de l'ion **Ln** peut être décrit par une géométrie de type antiprisme carré capée sphérique comme le montre la figure **16**.

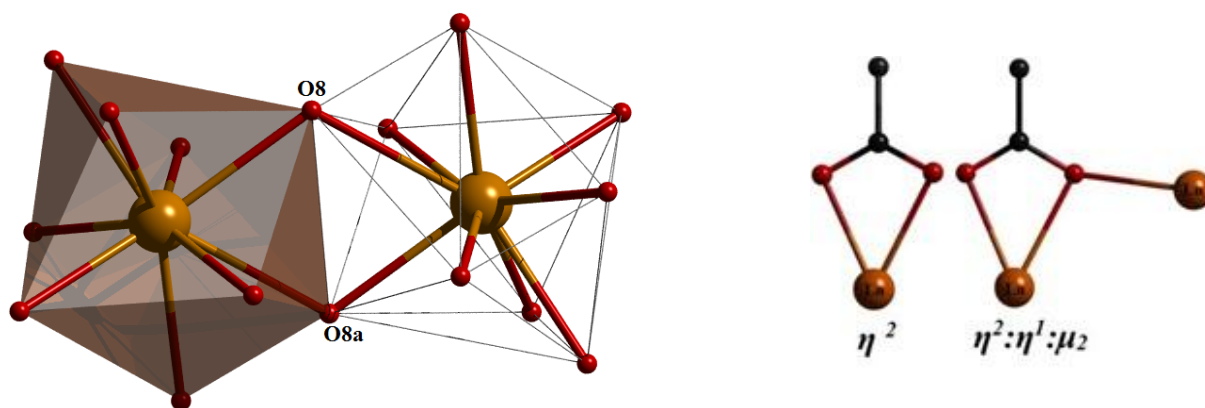


Figure 16 : Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Ln^{3+} ainsi que les modes de coordination des groupements carboxylate observés dans les complexes **1-6**.

IV.2. Les Liaisons hydrogènes :

Du point de vue supramoléculaire, les dimères se développent sous forme de chaînes en zigzag *via* des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires moyennes du type O–H...O entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupements carboxylates du ligand 2-MeO-cinnamate, les chaînes sont interconnectés *via* de faibles liaisons hydrogène intermoléculaire du type C–H...O entre les atomes de carbone des molécules de DMSO et des groupement méthoxy (OCH₃) du ligand 2-MeO-cinnamate et les atomes d'oxygène des groupements carboxylates et des groupements méthoxy parallèles à l'axe "*b*" situées à $a/2$ et forment des couches parallèles au plan (*ab*) (Figure 17).

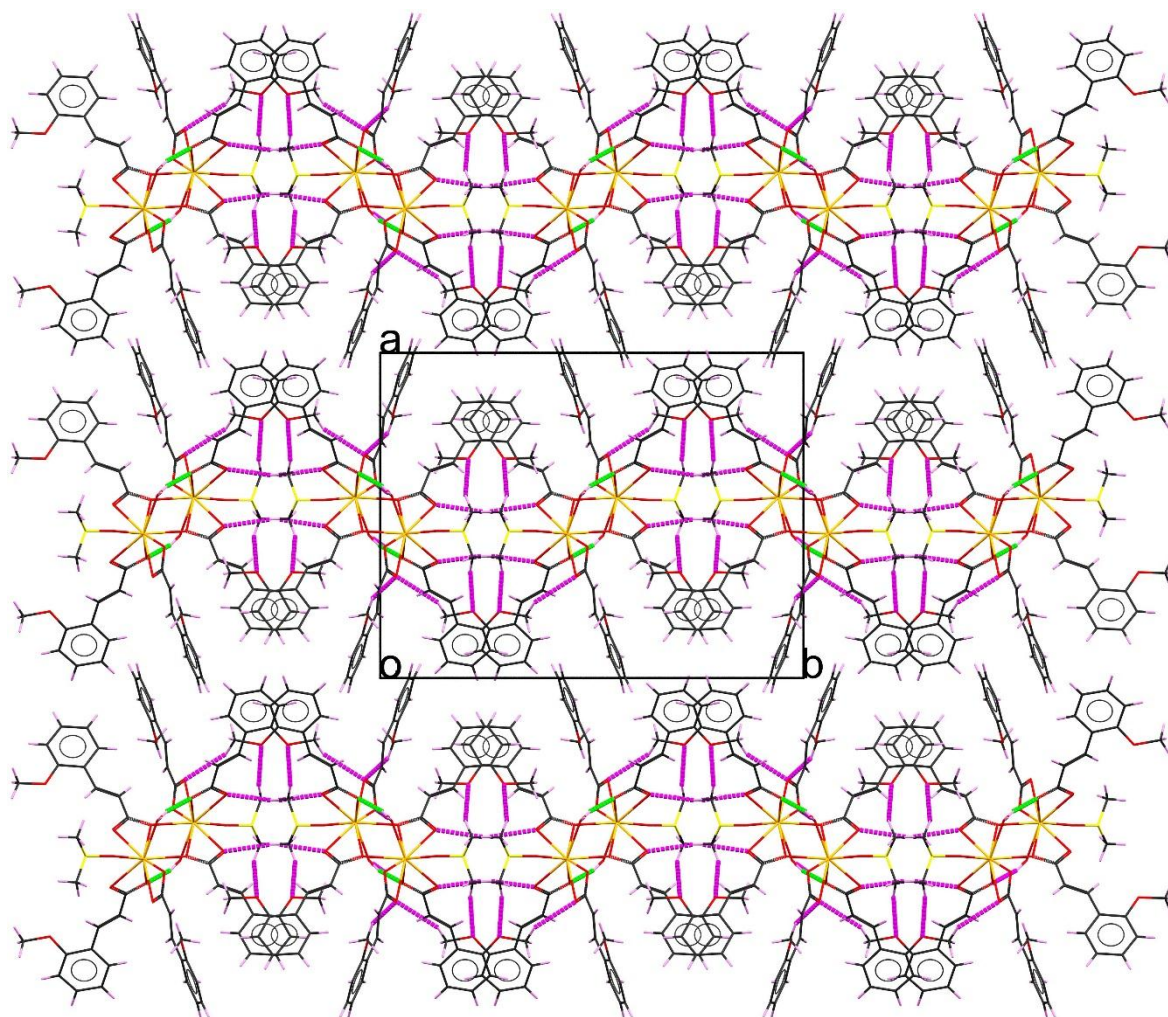


Figure 17 : Représentation des interactions type liaisons hydrogènes
Observés dans les composés **1-6**.

Une forte liaison hydrogène intramoléculaire de type O–H...O est observée également entre l'hydrogène H1WA porté par l'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau de coordination avec l'oxygène O5 du groupement carboxylate η^2 avec $[d(O1W... O5_{\#1}) = 2.684(11) \text{ \AA}, \angle O1W-H1WA...O5_{\#1} = 166^\circ, \text{code de symétrie } \#1 : 1-x, -y, 2-z]$ (Figure 18).

La connexion entre les molécules le long de l'axe *b* est assurée par l'interaction à trois centres entre l'atome de carbone de la molécule de DMSO C31B et les atomes d'oxygène O7 du groupement carboxylate μ_2 et O9 du groupement méthoxy du ligand 2-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* les hydrogènes H31F et H31D, respectivement $[d(C31B...O7_{\#3}) = 3.470(3) \text{ \AA}, \angle C31B-H31F...O7_{\#3} = 170^\circ, \text{et } d(C31B...O9_{\#3}) = 3.350(3) \text{ \AA}, \angle C31B-H31d...O9_{\#3} = 140^\circ, \text{code de symétrie } \#3 : x, 1/2 -y, 1/2 +z.]$, par l'interaction à trois centres entre l'atome de carbone de la molécule de DMSO C32 et les atomes d'oxygène O4 du groupement carboxylate η^2 et O6 du groupement méthoxy 2-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* les hydrogènes H32B et H32C, respectivement $[d(C32...O4_{\#3})$

=3.310(2) Å, \angle C31B—H32B...O4_{#3} = 167 °, et d(C32C...O6_{#3}) =3.400(2) Å, \angle C32C—H32C...O6_{#3} = 163°, code de symétrie #3 : x, 1/2 -y, 1/2 +z.], et par l'interaction entre l'atome de carbone du groupement méthoxy du ligand 2-MeO-cinnamate C20 et l'atome d'oxygène O2 du groupement carboxylate η^2 du ligand 2-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* les hydrogènes H20A [d(C20...O2) =3.412(2) Å, \angle C20—H20A...O2 = 137 °].

En plus de l'interaction observée entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O1W et l'atome d'oxygène O1 du groupement carboxylate η^2 du ligand 2-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H1WB [d (O1W... O1_{#2}) =2.754(10) Å, \angle O1W —H1WB...O1_{#2} = 173°, code de symétrie #2 : 1-x, -y, 1-z] et l'interaction entre l'atome de carbone du groupement méthoxy du ligand 2-MeO-cinnamate C10 et l'atome d'oxygène O2 du groupement carboxylate η^2 du ligand 2-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H10A [d (C10... O2) =3.497(3) Å, \angle C10 —H10A...O2= 144°]. Formant ainsi un réseau bidimensionnel des chaînes de dimères (Figure 17).

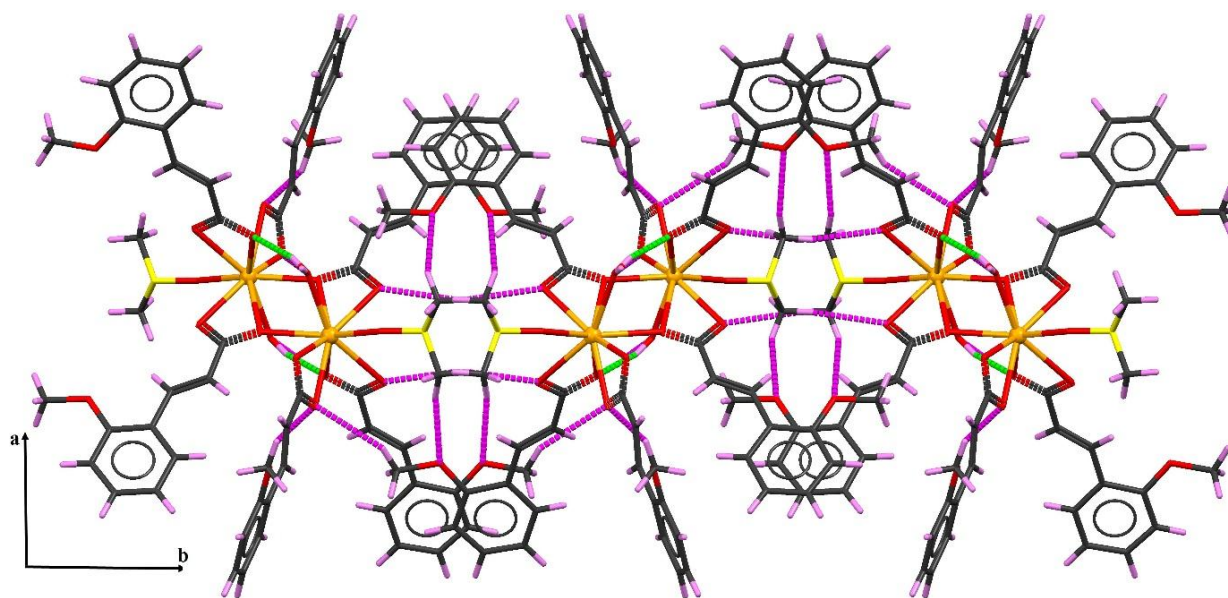


Figure 18 : Représentation des liaisons hydrogènes des composés 1-6.
(En vert les liaisons intramoléculaires et en magenta les liaisons intermoléculaires)

La connexion entre les molécules le long de l'axe "c" (figure 19), est assurée par l'interaction entre l'atome d'oxygène (O1WB) de la molécule d'eau et les atomes d'oxygène O1 du groupement carboxylate *bidentate chélate* de la molécule adjacente.

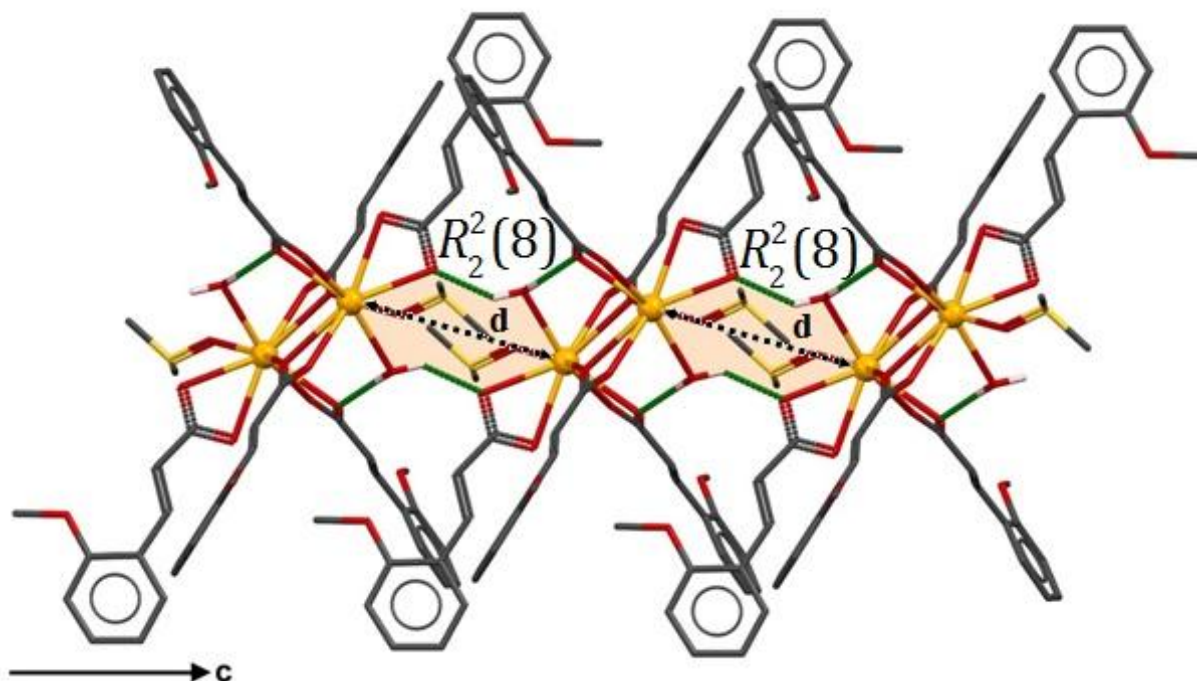


Figure 19 : Empilement cristallin des composés **1-6**, selon l'axe "c". Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté, sauf pour les molécules d'eau.

Donnant naissance à des cycles de motif $R_2^2(8)$, qui se déploient le long de l'axe "c" avec des distances directs **Ln.....Ln** variées de 6,621 à 6,739Å.

Tableau 9 : Les distances **Ln.....Ln** dans les composés **1-6**.

Ln.....Ln	Ce.....Ce	Nd.....Nd	Eu.....Eu	Gd.....Gd	Tb.....Tb	Dy.....Dy
d	6.739 (2)Å	6.691 (1) Å	6.661 (4)Å	6.646 (3)Å	6.630 (3)Å	6.621 (2) Å

L'ensemble des liaisons hydrogènes observé dans le complexe **4** sont résumées dans le tableau **10**.

Tableau 10 : Les liaisons hydrogène dans le composé $[Gd^{III}(2\text{-MeO-cinna})_3(DMSO)(H_2O)]_2$.

<i>D-HA...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W—H1WA....O5 _{#1}	0.86	1.84	2.684(11)	166
O1W—H1WB....O1 _{#2}	0.86	1.90	2.754(10)	173
C20—H20A....O2	0.96	2.65	3.412(2)	137
C10—H10A....O2	0.96	2.67	3.497(3)	144
C31B—H31D....O9 _{#3}	0.96	2.56	3.350(3)	140
C31B—H31F....O7 _{#3}	0.96	2.52	3.470(3)	170
C32—H32B....O4 _{#3}	0.96	2.37	3.310(2)	167
C32—H32C....O6 _{#3}	0.96	2.48	3.400(2)	163

Codes de symétrie : (#1) : 1-x, -y, 2-z ; (#2) : 1-x, -y, 1-z ; (#3) : x, 1/2 -y, 1/2 +z.

V. Propriétés magnétiques :

V.1. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) :

Les mesures magnétiques des complexes **1**, **2**, **4**, **5**, **6** ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID du type MPMS-XL de Quantum Design sur des échantillons polycristallins orientés aléatoirement, dans une gamme de température de 1.8 à 300 K et sous un champ appliqué de 1000 Oe. Les variations thermiques des produits de la susceptibilité magnétique χT par la température de ces complexes sont représentées sur la figure **20**. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

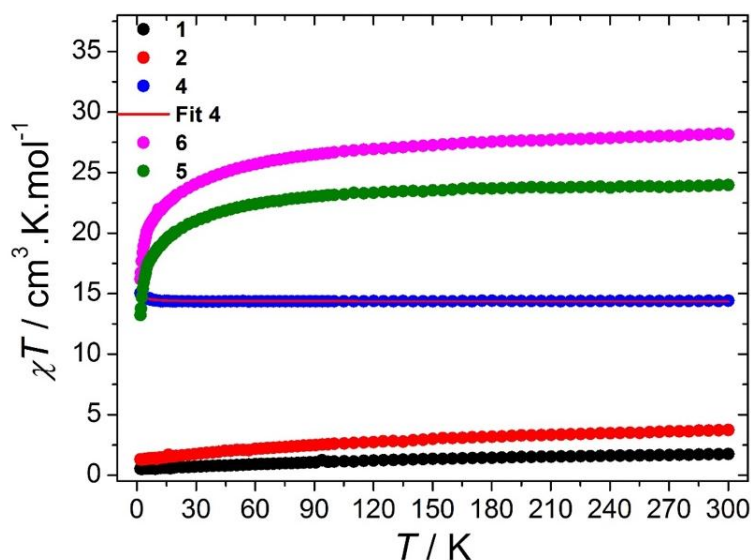


Figure 20 : La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, La courbe en trait plein en rouge correspond à l'ajustement d'une loi théorique pour le produit au Gd (**4**).

À 300 K, les valeurs du produit χT pour les composés **1** (Ce), **2** (Nd), **4** (Gd), **5** (Tb) et **6** (Dy) sont respectivement égales à $1.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $3.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $14.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $23.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $28.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, en accord avec les valeurs théoriques de $1.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour deux ions Ce(III) ($S = 5/2$, $^2F_{5/2}$, $g = 6/7$), de $3.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour deux ions Nd(III) ($S = 9/2$, $^4I_{9/2}$, $g = 8/11$), de $15.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour deux ions Gd(III) ($S = 7/2$, $^8S_{7/2}$, $g = 2$), de $23.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour deux ions Tb(III) ($S = 3$, 7F_6 , $g = 3/2$) et de $28.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour deux ions Dy(III) ($S = 15/2$, $^6H_{15/2}$, $g = 4/3$).

Pour le composé **4** (Gd) la valeur du χT reste constante en abaissant la température jusqu'à 15 K, puis la courbe augmente légèrement jusqu'à atteindre $15.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1.8 K. L'équation utilisée pour l'ajustement de χT vs T pour le composé **4** est :

$$C_m T = \frac{2N_g^2 b^2}{k} \left[\frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \right]$$

Avec $x = J/KT$

Ce comportement est caractéristique d'interactions ferromagnétique prédominant. Le comportement expérimental est reproduit par un modèle théorique dérivé de l'Hamiltonien de spin :

$$H = -JS_{Gd} \cdot S_{Gd} \quad (9).$$

Le meilleur ajustement entre le comportement expérimental et celui calculé est obtenu pour une constante d'échange $J = +0.0107 \pm 0.0004 \text{ cm}^{-1}$ et un facteur de Landé $g = 1.9093 \pm 0.0003$. Comme attendue pour les ions lanthanides, l'interaction d'échange est assez faible en raison du faible recouvrement entre les orbitales 4f. Le signe et l'amplitude de la constante d'échange sont comparable avec les systèmes dinucléaire à base des lanthanides pontés par des ponts carboxylates trouvés en littérature, tel que le composé $[Gd(OAc)_3(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ qui présente des angles et des distances comparables^[64,65] Cependant, il faut noter que cette constante d'échange peut être sous-estimée en raison de l'éclatement à champ nul (ZFS), ce qui peut induire cette diminution de la dépendance à la température de χT .^[10] En plus, les interactions intermoléculaires ont été négligés.

À l'exception du composé **4**, les courbes χT des autres dimères présentent une diminution, pendant le refroidissement. Les courbes χT par la température de **1**(Ce) et **2**(Nd) diminuent lentement et continuellement lorsqu'on abaisse la température jusqu'à un minimum de $0.5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de $1.4 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1.8 K, respectivement. La courbe χT vs T du composé **5** (Tb) et **6**(Dy) diminue aussi très lentement jusqu'à $22.50 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $26.80 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 105 K respectivement, puis diminue fortement pour atteindre $13 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $16 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement à 1.8 K. Cette diminution des courbes provient de la dépopulation thermique des sous-niveaux de Stark, qui est le signe d'interactions antiferromagnétiques prédominant entre les ions Ln^{III} . Dans ce sens, la nature et la force de l'interaction d'échange entre les porteurs de spin de ces composés dinucléaires peuvent être quantifié en utilisant le composé **4**, dans lequel les ions gadolinium ne présentent pas de couplage spin-orbite du premier ordre.

La variation de l'aimantation en fonction du champ des composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6a** été mesurée à $T = 1.8 \text{ K}$ (Figure 21).

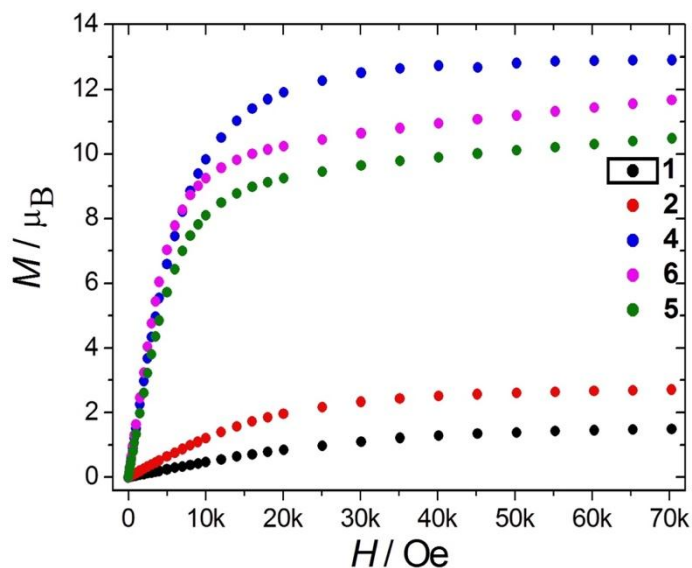


Figure 21 : La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T=1.8\text{ K}$ pour les composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6**.

Les valeurs obtenues sont de : $1.49\mu_B$, $2.71\mu_B$, $12.90\mu_B$, $10.48\mu_B$ et $11,67\mu_B$, pour **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, respectivement mise à part la valeur de Gd **4**, proche de la valeur théorique comme attendu dans le cas des deux ions Gd(III) magnétiquement isotrope, alors que pour les valeurs obtenues pour le Ce(**1**), Nd(**2**), Tb (**5**) et Dy(**6**), les courbes ne saturent pas ceci est due à la présence d'anisotropie magnétique dans ces composés.

V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 1 :

Un signal très significatif est observé dans la composante imaginaire de la susceptibilité magnétique (χ'') à champ nul sans la présence d'un maximum, cela est due à l'effet tunnel, connu sous l'acronyme anglo-saxon **QTM** pour Quantum Tunneling relaxation of the Magnetization. Cependant, l'application de champs DC externes révèle la présence d'un maximum dans une gamme de fréquences <1488 Hz (Figure 22). Le champ optimal correspondant au champ pour lequel le temps de relaxation τ est le plus lent a été trouvé égal à 5000 Oe (Figure 22). Ce champ a été choisi pour étudier les propriétés de relaxation lente de l'aimantation induite par un champ externe. Cette valeur a été trouvée par une étude de la dynamique de relaxation du composé en fonction du champ, indiquant qu'il s'agissait du champ où la relaxation est proche de la valeur la plus lente. Sous ce champ optimal (5000 Oe), la dépendance de χ'' par la fréquence et pour des températures différentes ne révèle qu'un seul pic indiquant une relaxation lente de l'aimantation sous champ induit (Figure 23).

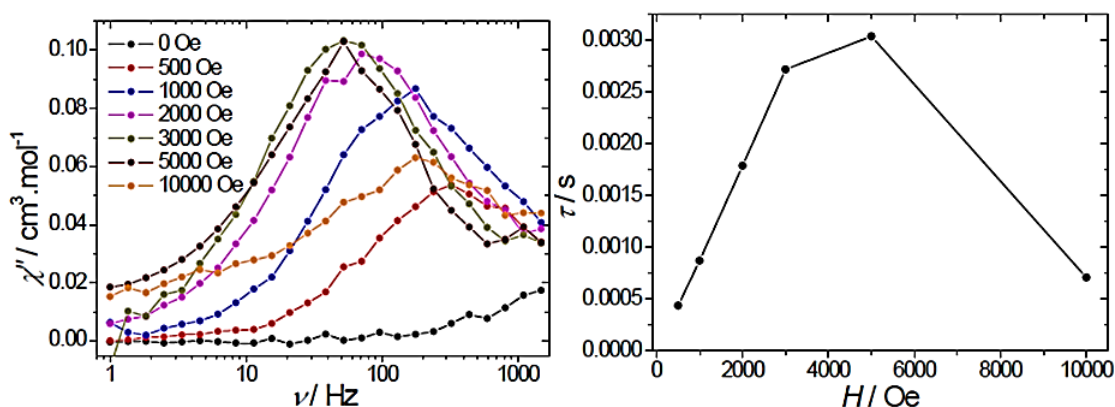


Figure 22 : courbes de $\chi''=f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour **1** (à gauche). La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 1,8 K pour **1** (à droite)

L'ajustement des courbes Cole-Cole (courbes présentant la variation de χ'' en fonction de χ' pour diverses températures) par le modèle de Debye généralisé ^[66](Figure 23), abouti à une distribution modérée des temps de relaxation avec des valeurs du paramètre α qui varie de 0.079 à 0.326 (tableau 11).

Tableau11 : L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 3.60 K et sous un champ dc de 5000 Oe pour le composé **1**.

T (K)	α	$\chi_s(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
1.80	0.326	0.028	0.223
2.00	0.356	0.026	0.200
2.125	0.362	0.024	0.188
2.250	0.335	0.020	0.185
2.375	0.320	0.013	0.173
2.50	0.168	0.010	0.175
2.625	0.289	0.006	0.161
2.75	0.165	0.002	0.159
2.875	0.100	0.006	0.159
3.00	0.237	0.000	0.237
3.125	0.079	0.000	0.149
3.25	0.146	0.000	0.138
3.40	0.118	0.000	0.136
3.60	0.029	0.000	0.135

Le mécanisme de la relaxation peut être décrit aussi par l'analyse de la dépendance à la température du temps de relaxation, comme on peut le voir sur la figure **32**, l'absence d'une partie linéaire claire suggère que la relaxation est principalement thermiquement activée.

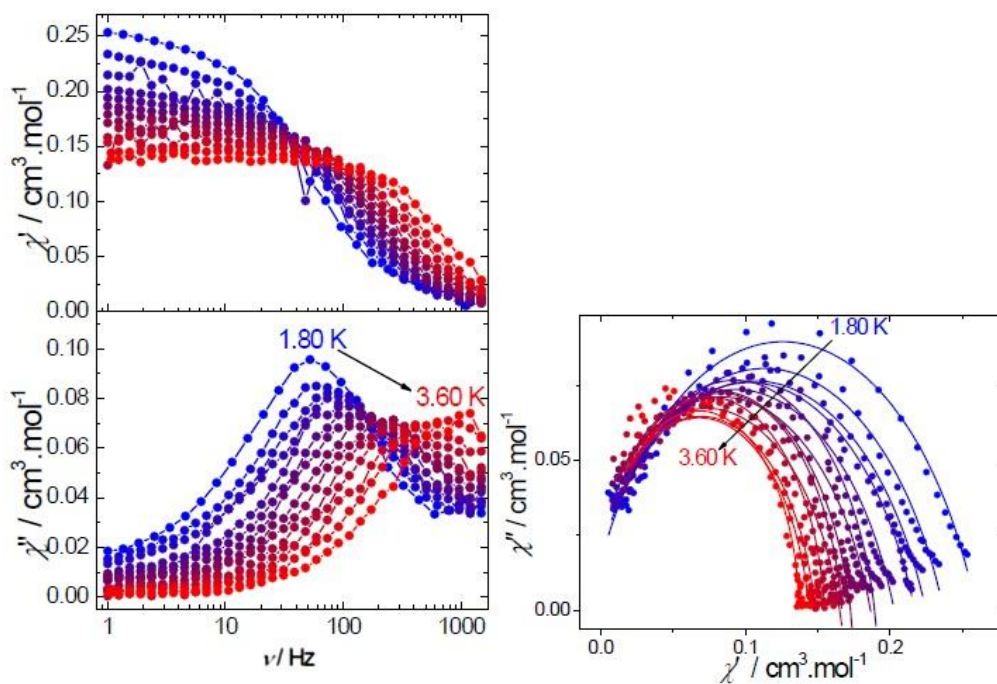


Figure 23 : La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence pour les températures comprises entre 1.80-3.60K sous un champ $H_{dc}=5\text{KOe}$ pour le composé **1** (à gauche), à droite les courbes Cole-Cole à T comprises entre 1.80-3.60K avec $H_{dc}=5\text{KOe}$ pour le composé **1**. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé.

Des essais d'ajustement ont été effectués en considérant le modèle suivant :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + AT^n \quad (10).$$

Où la première composante explique un processus de relaxation thermiquement activée, tandis que le deuxième et le troisième terme représentent l'effet Raman et le processus direct respectivement. Pour éviter le sur-paramétrage, les valeurs de $m=9$ et $n=1$ ont été fixées aux valeurs trouvées pour le Raman à deux phonons (pour les ions Kramer) et au processus direct, bien que $n=2$ puisse être trouvé dans le cas d'étranglement de phonons ou (phonon bottleneck).^[67,68] Cependant il n'a pas été possible d'obtenir des paramètres d'ajustement satisfaisants et par conséquent l'ajustement de la dépendance à la température de τ peut être effectué en utilisant un modèle prenant en compte uniquement l'effet Raman et le processus direct (equation 11), et laisser le paramètre m libre (Tableau 11).

$$\tau^{-1} = CT^m + AT^n \quad (11).$$

L'ajustement effectué avec l'équation 2 donné les paramètres suivants: $m = 6.4 \pm 0.3$, $n = 1^a$, $C = 1.39 \pm 0.54 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-9}$ et $A = 170 \pm 29 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (a : est un paramètre fixe). La faible valeur du paramètre m peut être attribuée à la présence de phonons sonores^[10] ce qui indique que la relaxation se produit principalement par combinaison de l'effet Raman et le processus direct.

V.3. Les propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 2 :

Les mesures de la susceptibilité ac pour le composé 2 ne montrent pas une composante hors-phase (χ'') sous un champ nul. Cependant, l'application d'un champ magnétique statique externe, induit l'apparition d'une forte composante hors-phase. Le champ optimal, pour lequel le temps de relaxation τ est le plus long est de 2000 Oe (Figure 24). La fréquence de la dépendance de χ'' présentée dans la figure 24, présente un pic unique qui se déplace vers les hautes fréquences. Car l'augmentation de la température confirme une relaxation lente de l'aimantation.

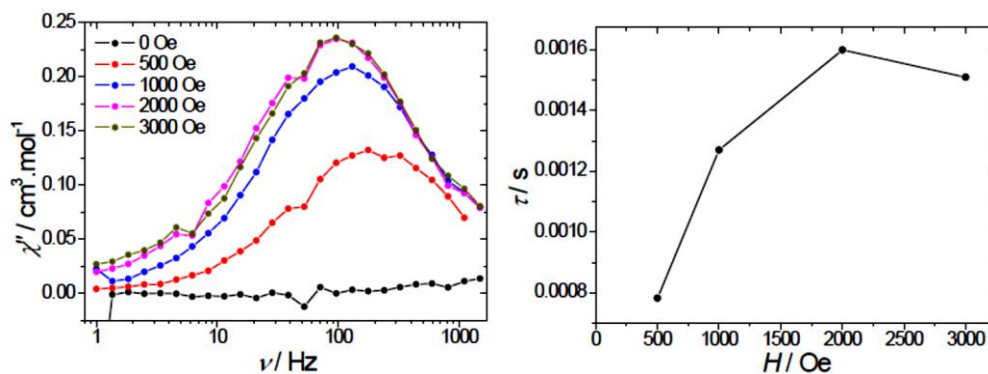


Figure 24 : Courbes de $\chi''=f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour **2** (à gauche). La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 1,8 K pour **2** (à droite)

L'ajustement des courbes Cole-Cole (Figure 25) par un modèle de Debye généralisé, donne des valeurs modérées du paramètre α qui varie de 0.018 à 0.272 ce qui indique une distribution étroite des relaxations (tableau.12).

Tableau 12 : L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 3.53 K avec $H_{dc} = 5000$ Oe pour le composé **2**.

T (K)	α	$\chi_s(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$
1.80	0.272	0.115	0.629
1.95	0.279	0.104	0.585
2.07	0.279	0.094	0.553
2.19	0.273	0.083	0.524
2.31	0.187	0.068	0.504
2.43	0.254	0.061	0.478
2.55	0.195	0.059	0.468
2.68	0.173	0.049	0.451
2.80	0.115	0.043	0.438
2.92	0.086	0.041	0.429
3.04	0.129	0.019	0.410
3.16	0.070	0.022	0.403
3.28	0.013	0.029	0.394
3.40	0.018	0.013	0.379
3.53	0.001	0.028	0.373

L'ajustement de la dépendance à la température du temps de relaxation a été effectué avec les deux équations(10)donné les valeurs : $\Delta = 12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_0 = (1.2 \pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ s}$, $C = 0.01 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}.\text{K}^{-9}$ et $A = 337 \pm 32 \text{ s}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La faible valeur de Δ suggère une faible Contribution du model thermiquement activée. Alors que l'ajustement avec l'équation (11) donne

des résultats satisfaisants : $n = 1^a$, $C = 11 \pm 2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-m}$ et $A = 210 \pm 28 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec $m = 5.3 \pm 0.2$, proches des valeurs théoriques attendue pour un ion Kramer (a : est un paramètre fixe).

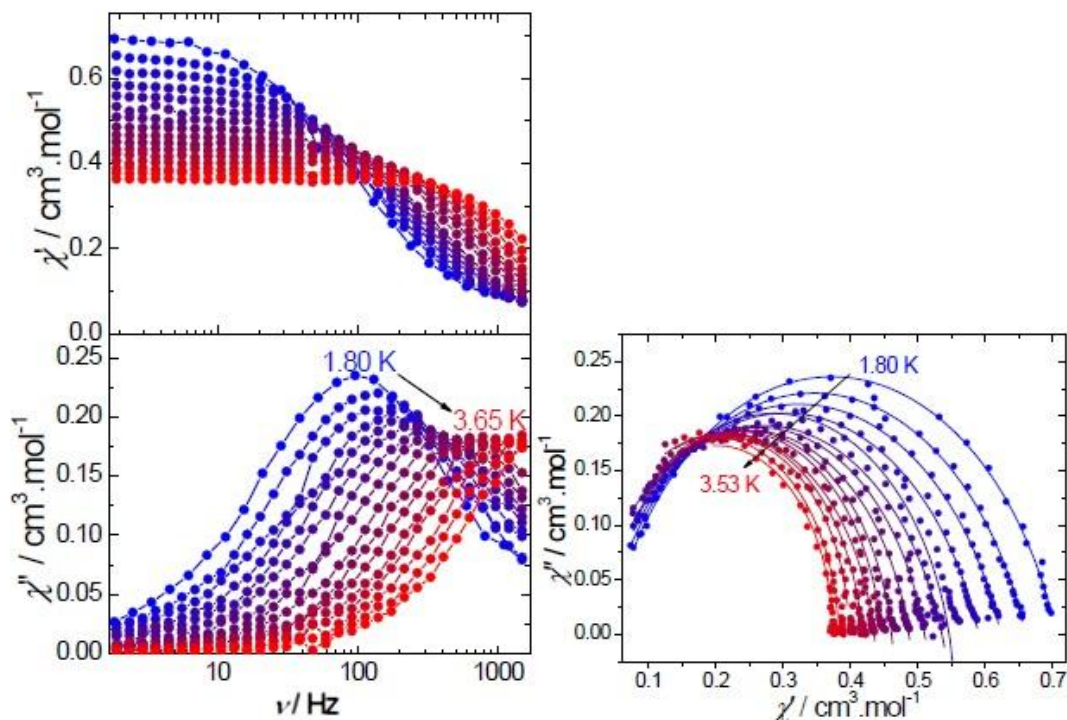


Figure 25 : La variation de χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la fréquence à 1.80-3.65 K avec $H_{dc} = 2 \text{ KOe}$ pour **2** (à gauche), courbe des Cole-Cole à 2000 Oe pour **2**. Les lignes continues correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé (à droite)

V.4. Les propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé **4** :

D'une façon inattendue, le dimère à base de Gadolinium présente une forte composante hors-phase lorsqu'il est soumis sous un champ externe, avec une dépendance au champ du complexe et l'existence de deux processus de relaxation (Figure 26).

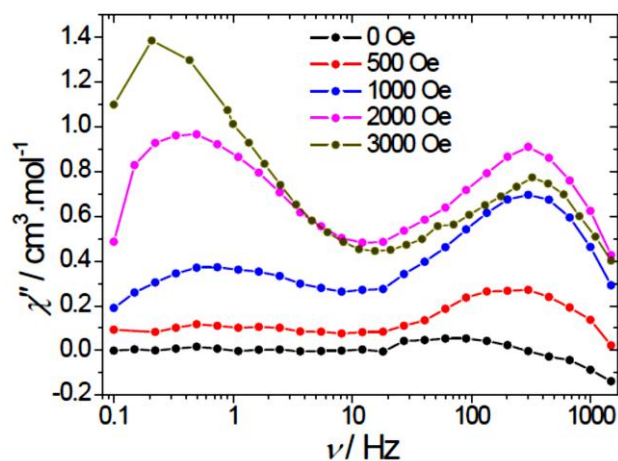


Figure 26 : Courbes de $\chi'' = f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour **4**

Sous un champ de 2000Oe, la dépendance en fréquence de χ'' pour différentes températures montre que le processus à basse fréquence est très large et disparaît progressivement à fur et à mesure que la température augmente. Pendant ce temps, le maximum du processus à haute fréquence se déplace vers les hautes fréquences, ce qui indique une relaxation lente de l'aimantation. (Figure 27).

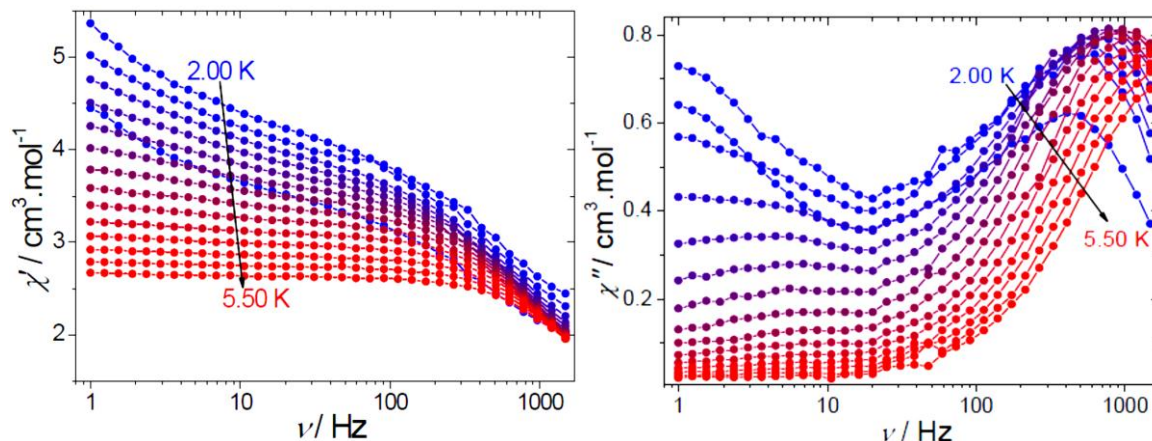


Figure 27 : La dépendance en fréquence de la composante χ' (à gauche) et χ'' (à droite) de la susceptibilité magnétique à différentes températures avec $H_{dc}=2\text{KOe}$ pour **4**

L'ion Gd^{3+} est généralement considéré comme un ion magnétiquement isotrope, donc il ne pouvait pas présenter une barrière anisotrope, qui est habituellement associée au comportement SMM. Cependant, il existe plusieurs exemples de structures étendues (1-D à 3-D) pontées à base de lanthanides présentant une relaxation similaire de l'aimantation^[69-74] À l'exception du composé $[\text{Gd}(\text{glu})(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})_2]^{[74]}$ (glu = acide glutarique; pic = acide picolinique) un tel comportement a été attribué à un effet de (phonon-bottleneck relaxation) issu de l'interruption des phonons résonnants ce qui empêche la relaxation d'un bain de spin à un bain thermal. Cet effet peut être amélioré par la dimensionnalité plus élevée du réseau de coordination, contrairement aux espèces strictement moléculaires. Dans ce cas, la dépendance du temps de relaxation à la température suit une simple dépendance, avec $n=2$.^[75,76]

$$\tau^{-1} = AT^n \quad (12)$$

Dans le cas du composé **4**, l'ajustement de la dépendance thermique de τ pour le processus haute fréquence peut être effectué, cela donne les paramètres : $n=1.47\pm 0.02$ et $A=803 \pm 21\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, la valeur de n est intermédiaire entre le processus direct à simple spin ($n=1$) et la relaxation par (phonon-bottleneck relaxation) ($n=2$). La présence d'au moins deux

relaxations ainsi que la dépendance du complexe au champ peuvent s'expliquer par la présence de transitions inter-niveaux spin-phonon.

Les liaisons hydrogène ont créés un réseau supramoléculaire étendu qui peut expliquer la présence de (phonon-bottleneck relaxation). Dans le cas présent, la valeur intermédiaire de n suggère l'apparition d'une relaxation à un seul spin (the phonon-bottleneck relaxations). Remarquablement, la dépendance de la susceptibilité ac par la température (2000Oe) indique que les signaux hors-phase peuvent encore être observés jusqu'à 18K. (Figure28).

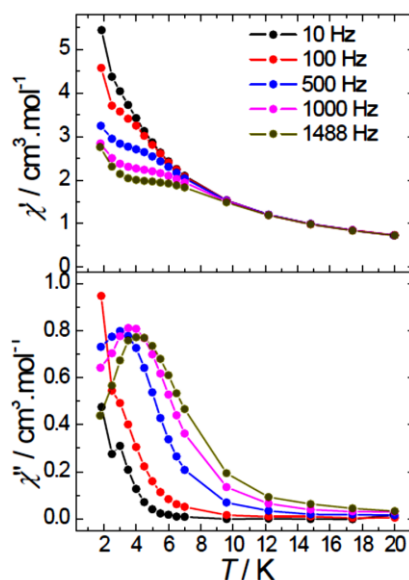


Figure 28 : Susceptibilité magnétique χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la température du composé **4** à 2000 Oe pour différentes fréquences

De manière étonnante, et contrairement au composé impliquant les ions lanthanides anisotropes, le complexe de Gadolinium présente la température la plus élevée pour laquelle des signaux hors-phase peuvent être observés. Cette caractéristique a été expliquée par le fait que les complexes de Gadolinium présentent un couplage spin-phonon plus faible, ce qui entraîne des taux de relaxation spin-phonon considérablement plus faible par rapport aux ions lanthanides anisotropes. ^[42]

V.5. Les propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé **6** :

En absence d'un champ magnétique externe, les mesures de susceptibilité ac montrent une composante hors-phase (χ'') dans la gamme des fréquences disponibles. Cependant, les courbes χ'' de complexe de Dy^{III} ne présentent pas de maxima que pour les champs magnétiques externes supérieurs à 1000Oe (figure29). Un champ de 2000Oe a été choisi pour investiguer les propriétés de relaxation lente de l'aimantation induite par champ. Ce choix

s'est fait après une étude de la dynamique de relaxation de ce composé en fonction du champ (figure30).

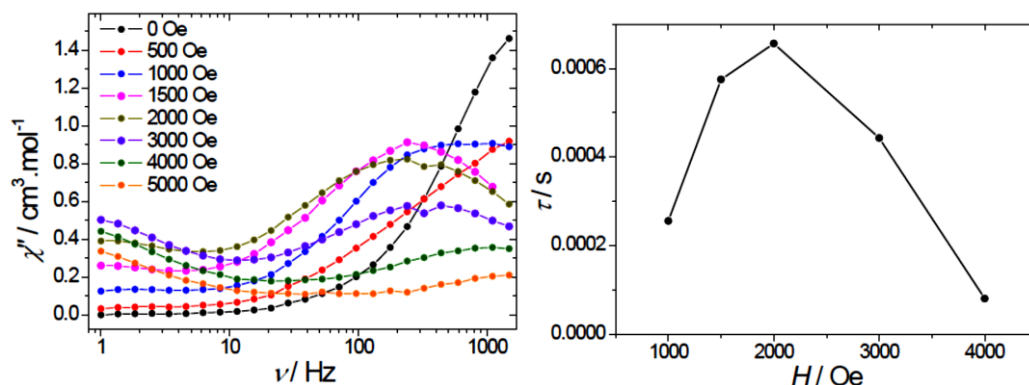


Figure 29 : *Dépendance en fréquence de la composante hors-phase χ'' de la susceptibilité magnétique pour différents champs à 1,8K (à gauche) et La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 1,8K (à droite) du composé 6.*

Cependant, il faut noter que pour les champs magnétiques supérieurs à 2000Oe, un deuxième processus de relaxation apparait à faibles fréquences (sans la présence d'un maxima), la dépendance à la fréquence de la susceptibilité imaginaire à différentes températures sous un champ de 2000Oe (figure30) confirme la présence de deux relaxations, une relaxation indépendante de la fréquence (à faibles fréquence) attribué à des interactions inter/intramoléculaires ou dipolaire entre les centres paramagnétiques et une relaxation dépendante de la fréquence (à fréquences élevées) associé à une relaxation lente de l'aimantation associée au comportement SMM.

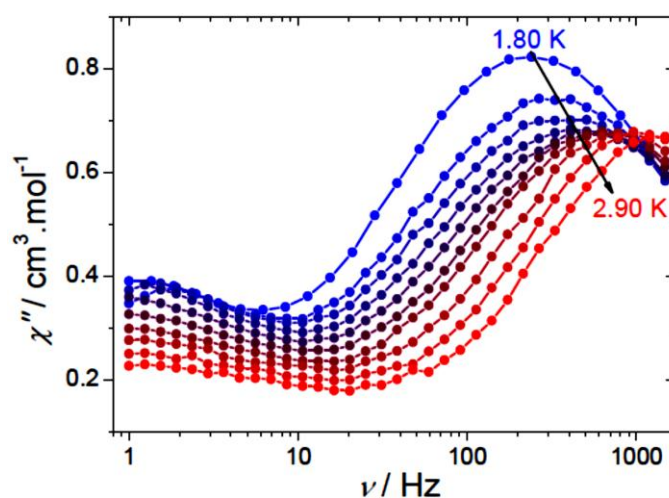


Figure 30 : *la variation de la susceptibilité imaginaire en fonction de la fréquence à différentes températures avec $H_{dc}=2KOe$ du composé 6.*

La présence de la deuxième relaxation est confirmée par les courbes Cole-Cole (figure 31), pour lesquelles les données du processus à haute fréquence peuvent être ajustées par un modèle de Debye généralisé (tableau 13).

Tableau 13 : L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 et 2.90 K avec $H_{dc} = 2000$ Oe pour le composé 6.

T (K)	α	$\chi_s(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
1.80	0.629	1.436	2.849
2.00	0.737	1.469	2.447
2.10	0.770	1.460	2.290
2.21	0.789	1.435	2.180
2.33	0.706	1.283	2.255
2.44	0.655	1.182	2.271
2.55	0.597	1.122	2.328
2.67	0.465	1.000	2.389
2.78	0.425	0.939	2.364
2.90	0.396	0.909	2.340

Le paramètre α varie de 0.396 à 0.629 abouti à une large distribution du processus de relaxation. L'assemblage entre différentes relaxations peut être attribué à la présence d'un seul centre cristallographique.

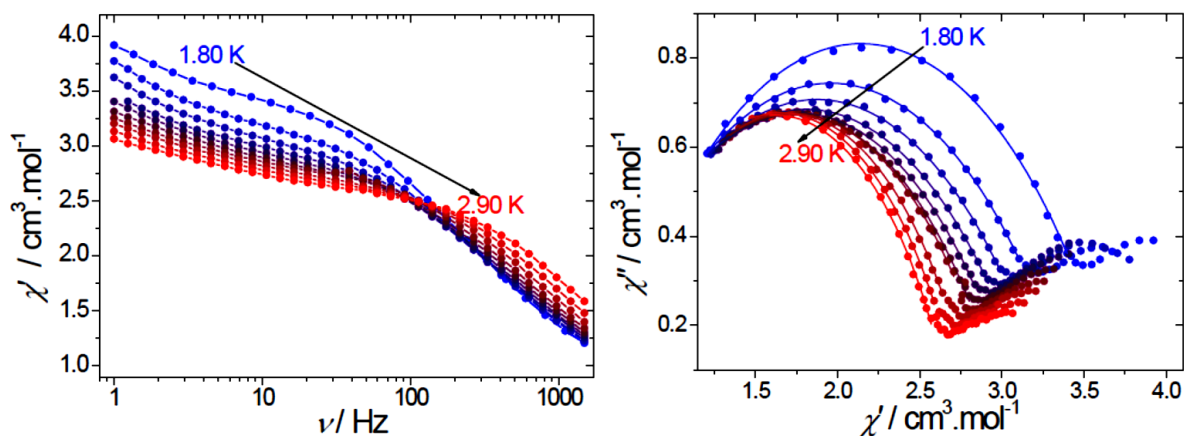


Figure 31 : La variation de la susceptibilité réelle en fonction de la fréquence à différentes températures avec $H_{dc}=2\text{KOe}$ (à gauche) et courbe des Cole-Cole à 2KOe, les lignes continues correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé (à droite) du composé 6.

Le mécanisme de la relaxation peut être décrit aussi par l'analyse de la dépendance du temps de relaxation par la température (figure 32), l'absence d'une partie linéaire claire indique

une contribution modérée du comportement thermiquement activée. Les essais d'ajustement ont été effectués en considérant l'équation (10). Pour éviter une paramétrisation excessive, les valeurs de $m=9$ et $n=1$ ont été fixées aux valeurs trouvées pour l'effet Raman à deux phonon (pour les ions Kramer) et le processus direct, bien que $n=2$ puisse être trouvé dans le cas du (phonon bottleneck).^[48,49] Les paramètres trouvés sont: $\Delta = 2.2 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_0 = (1.0 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}$, $C = 0.36 \pm 0.03 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-9}$ et $A = 0 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cependant, cela donne une valeur de barrière qui n'est pas surprenant en raison de l'absence d'un processus thermiquement activée claire (Orbach ou TA-QTM). Par conséquent, l'ajustement de la dépendance de τ par la température peut être effectué en utilisant un modèle prenant en compte uniquement l'effet Raman et le processus direct (eq 11), qui donne les paramètres suivants: $C = 0.38 \pm 0.02 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-m}$ et $A = 983 \pm 36 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, avec $m = 9^a$ et $n = 1^a$.

Les tentatives d'ajustement en laissant le paramètre m libre donnent une très grande déviation standard pour le paramètre C ($m=8.4$). Ainsi les valeurs de m et n ont été fixées aux valeurs trouvées pour deux phonon Raman (ions Kramer) et des processus directs ($m=9$ et $n=1$). Les meilleurs paramètres obtenus en utilisant l'équation (11) indiquent une forte contribution de la relaxation directe à basse température. De plus, bien que la présence de QTM ne puisse pas être totalement négligée son assimilation dans l'équation (11) donne des valeurs de déviation standard élevées des paramètres obtenus. Donc, dans ce complexe dinucléaire de Dy(III), la relaxation de l'aimantation se fait principalement par les processus Raman et direct.

Pour mieux comprendre les mécanismes qui peuvent être obtenues grâce à l'analyse de la dépendance du temps de relaxation en fonction de la température (figure 32) pour les composés **1**, **2,4**, **6**. L'absence d'une partie linéaire claire indique une contribution modérée du comportement thermiquement activée.

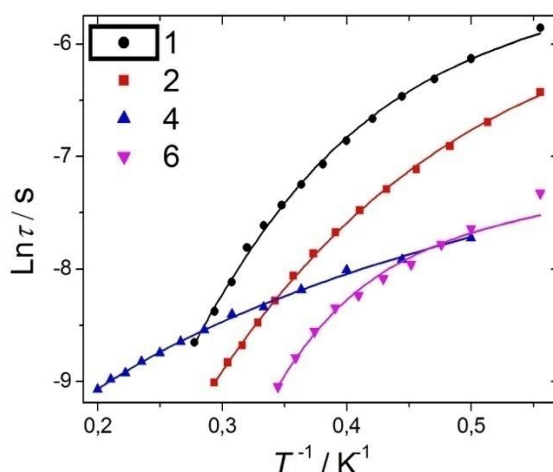


figure 32 : L'analyse des temps de relaxation en fonction de T^{-1} , les lignes solides présentent l'ajustement avec les processus directs et/ou Raman pour les composés **1, 2, 4, 6** (à droite).

VI. Propriétés optiques (luminescence) du composé **3** :

Une mesure de luminescence a été réalisée à l'état solide et à température ambiante sur le complexe à base d'euporium (**3**). Sur la figure **33** est présenté les spectres d'excitation à gauche et d'émission à droite. La mesure indique une très forte luminescence rouge qui correspond aux transitions : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ avec $J = 0$ à 4 caractéristiques typiques^[77,78] de l'ion Eu^{III} . Comme attendue, la bande d'émission la plus intense est située entre 610 et 630 nm, et correspond à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ hypersensible à l'environnement de ligand^[79], les deux bandes situées entre 585 et 600 nm et entre 680 et 705 nm, sont respectivement attribuées aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ peu sensible^[79] et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ très sensible^[79], la bande avec l'intensité la plus faible située entre 645 et 660 nm, est attribuée à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Une autre bande moins intense est également présente entre 578 et 580 nm et correspond à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, l'analyse détaillée de cette transition fournit des informations sur la coordination de l'ion Eu^{III} tel que l'environnement chimique et le nombre de coordination^[80,81], à chaque site cristallographique différent correspond une transition unique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ^[82]. Donc pour un environnement donné, défini par la coordination imposée par le ligand, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se situe à une énergie donnée, ainsi, la présence de plusieurs maxima sur le spectre d'excitation de cette transition sera la preuve de l'existence de plusieurs sites.

Le nombre de composantes de chaque transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1$ à 3), ainsi que leur intensité relative, permettent de déterminer précisément la symétrie du site dans lequel l'ion se trouve.

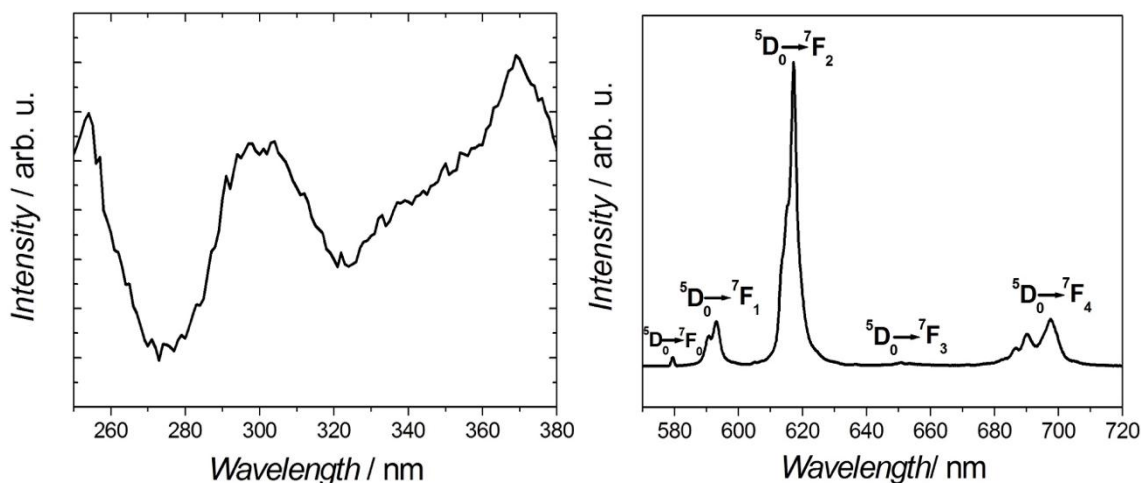


Figure 33 : Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) du complexe **3**

VII. Conclusion :

Une série de composés dinucléaire à base des ions lanthanides trivalent et d'acide 2-méthoxycinnamique ont été synthétisés et caractérisés structuralement et magnétiquement. L'étude structurale par la diffraction des rayons x sur monocristal des six composés a permis de mettre en évidence la structure moléculaire de chaque complexe, cette étude a révélé que les six complexes sont iso-structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (N°14) du système monoclinique sous la forme d'un dimère symétrique avec la formule : $[\text{Ln}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$. L'unité asymétrique des complexes **1** à **6**, contient un seul ion lanthanide géométriquement indépendant entouré par neuf oxygènes fournis par trois ligands ainsi qu'une molécule de DMSO et une molécule d'eau. Le métal central adopte une géométrie de coordination similaires : anti-prismatique carré capée sphérique. Le ligand (2-MeO-cinna) adopte deux modes de coordination différents pontant et chélate, les distances intermétalliques $\text{Ln} \dots \text{Ln}$ varient entre 4.157 et 4.291 Å. La stabilité des édifices cristallins des six composés est assurée principalement par des liaisons hydrogène moyennes et faibles du type O-H...O et C-H...O qui conduisent à des chaînes interconnectées en formant des plans.

Les mesures magnétiques réalisés sur les composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6** ont révélés que les composés **1**, **2**, **4** et **6** présentent le comportement d'une SMM, ces derniers présentent des relaxations lentes de leur aimantation sous champ induit. Malgré que le composé au Gd (**4**) connue pour être un ion magnétiquement isotrope, une relaxation lente de son aimantation a été également observé.

Seul l'analogue à base de Gd présente des interactions ferromagnétiques. Les processus de relaxations des quatre composés se produisent principalement par une combinaison du processus Raman et Direct. Contrairement aux composés **1**, **2**, **4** et **6**, l'analogue à base de Tb (**5**) ne présente aucune relaxation de son aimantation.

La mesure de luminescence réalisée à l'état solide et à température ambiante sur le composé à base d'Eu (**3**), a révélé que ce composé présente les bandes d'émission caractéristiques de l'ion Eu^{III} .

VIII. Références :

- [1] A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, *et al. Nat. Mater.* 4, 335.(2005).
- [2] L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nat. Mater.* 7, 179.(2008).
- [3] M. Affronte. *J. Mater. Chem.* 19, 1731.(2009).
- [4] D. Gatteschi, R. Sessoli, *et al.* Oxford University Press, Oxford.(2006).
- [5] M. Mannini, F. Pineider, *et al Nat. Mater.*8, 194.(2009).
- [6] M. N. Leuenberger, D. Loss. *Nature.* 410,789.(2001).
- [7] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, *et al, Nat. Nanotechnol.* 2, 312.(2007).
- [8] M. Ganzhorn, S. Klyatskaya. *et al, Nat. Nanotechnol.* 8,165.(2013).
- [9] S. Osa, T. Kido, *et al. J.Am. Chem. Soc.* 126, 420.(2004)
- [10] N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694.(2003).
- [11] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, *et al. Chem. Rev.*, 113, 5110.(2013).
- [12] R. J. Blagg, L. Ungur, *et al. Nat. Chem.* 5, 673.(2013).
- [13]S. D. Jiang, B. W. Wang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 133, 4730.(2011).
- [14]S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, *et al. Chem. Sci.* 7, 5181.(2016).
- [15]J. Liu, Y. C. Chen, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 138, 5441.(2016).
- [16] Y. S. Ding, N. F. Chilton, *et al.Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 16071.(2016).
- [17] Y. C. Chen, J. L. Liu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 138, 2829.(2016).
- [18]X. J. Zhang, V. Vieru, *et al.Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 9861.(2015).
- [19]W. B. Sun, B. Yan, *et al.Dalton Trans.*45, 8790.(2016).
- [20]Y. Jiang, G. Brunet, *et al.Dalton Trans.* 45, 16709.(2016).
- [21]L. N. Zhang, S. T. Lu, *et al. Cryst. Eng. Comm.* 17, 846.(2015).
- [22]Y. L. Wang, C. B. Han, *et al. Inorg. Chem.* 55, 5578.(2016).
- [23]F. Habib, M. Murugesu. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3278.(2013).
- [24] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., In. Ed.* 42, 268.(2003).
- [25] T. Lis. *Acta Crystallogr. Sect. B.* 36, 2042.(1980).
- [26] A. Caneschi, D. Gatteschi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 113, 5873.(1991).
- [27] J. D. Rinehart, J. R. Long. *Chem. Sci.* 2, 2078.(2011).
- [28] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, *et al. Dalton Trans.* 40, 9953.(2011).
- [29] P. Zhang, L. Zhang. *et al. Chin. Sci. Bull.* 57, 2517.(2012)
- [30] D. Gatteschi, R. Sessoli, *et al. Oxford Univeristy Press.*(2011).
- [31] N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 2931.(2005).
- [32] H. R. Tu, W. B. Sun, *et al. Inorg. Chem. Front.* 4, 499.(2017).

- [33] E. C. Mazarakioti, J. Regier, *et al. Inorg. Chem.* 56,3568.(2017).
- [34] R. Boča, M. Stolárová, *et al. Dalton Trans.* 46, 5344.(2017).
- [35] Y. Peng, V. Mereacre, *et al. Inorg. Chem.* 55, 68.(2016).
- [36] P. Bag, C. K. Rastogi, *et al. Dalton Trans.* 44, 4328.(2015).
- [37] H. S. Ke, S. Zhang, *et al. Dalton Trans.* 44, 21025.(2015).
- [38] X. Y. Zou, P. F. Yan, *et al. RSC Adv.* 5, 96573.(2015).
- [39] W. Huang, F. X. Shen, *et al. Inorg. Chem.* 55, 5476.(2016).
- [40] H. X. Zhang, S. Y. Lin, *et al. Dalton Trans.* 43, 6262.(2014).
- [41] F. Yang, Q. Zhou, *et al. Dalton Trans.* 43, 1238.(2014).
- [42] L. Zhang, P. Zhang, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 1351.(2013).
- [43] Y. Ma, G. F. Xu, *et al. Chem. Commun.* 46, 8264.(2010).
- [44] J. Tang, I. Hewitt, *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45, 1729.(2006).
- [45] H. Oshio, M. Nakano. *J. Chem. Eur.* 11, 5178.(2005).
- [46] R. G. ABABEI. *Thèse de doctorat, université de Bordeaux I.*(2011).
- [47] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 127, 3090.(2005)
- [48] L. Lecren, W. Wernsdorfer, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 127, 11311.(2005).
- [49] B. Barbara, W. Wernsdorfer, *et al. J. Magn. Mater.* 140, 1825.(1995).
- [50] J. F. Hernandez, X. X. Zhang, *et al. Phys. Rev. B.* 55, 5858.(1997).
- [51] P.R.Griffiths, J.A.Haseth. *Fourier Transformed Infrared Spectrometry, Second edition. John Wiley & Sons, Inc.* 321.(2007).
- [52] Bruker. *APEX 2 and SAINT. B. A. Inc. Madison. Winsconsin, USA.*(2007).
- [53] G. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 71, 3.(2015).
- [54] A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 65, 148.(2009)
- [55] E. Dowty. *ATOMS. S. Software. Kingsport. Tennessee, USA.*(1999).
- [56] C. F. Macrae, P. R. Edgington, *et al. J. Appl. Crystallogr.*, 39, 453.(2006).
- [57] K. Brandenburg, M. Berndt. *DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact. Bonn Germany.*(2001).
- [58] P. Muller, R. Herbst-Irmer, *et al., Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL. Oxford University Press. P 6.*(2006).
- [59] L. Sun, S. Wei, *et al. J. Mater. Chem.C,* 5, 9488.(2017).
- [60] H. Bußkamp, G. B. Deacon, *et al. Cryst. Eng. Comm.* 9, 394.(2007).
- [61] S. Alvarez, *et al. Coord. Chem. Rev* 249, 1693.(2005).
- [62] S. Alvarez, *Dalton Trans.* 2209.(2005).
- [63] D. Casanova, M. Llunell, *et al. J. Chem. Eur.* 11, 1479.(2005).

- [64] S. T. Hatsche, W. Urland. *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 2862.(2003).
- [65] L. E. Roy, T. Hughbanks. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 568.(2006).
- [66] S. M. J. Aubin, Z. Sun, *et al.* *Inorg. Chem.* 38, 5329.(1999).
- [67] K. Binnemans. *Coord. Chem. Rev.* 109, 4283.(2009).
- [68] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* 41, 13556.(2012).
- [69] R. J. Holmberg, L. T. A. Ho, *et al.* *Dalton Trans.* 44, 20321.(2015).
- [70] L. Sedláková, J. Hanko, *et al.* *J. Alloys Compd.* 487, 425.(2009).
- [71] M. Orendáč, L. Sedláková, *et al.* *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 81, 214410.(2010).
- [72] A. Rossin, G. Giambastiani, *et al.* *Inorg. Chem.* 51, 6962.(2012).
- [73] B. Liu, B. Wang, *et al.* *Sci. China. Chem.* 55, 926.(2012).
- [74] P. I. Girginova, L. C. J. Pereira, *et al.* *Dalton Trans.* 43, 1897.(2014).
- [75] K. N. Shrivastava. *Phys. Status Solidi B.* 117, 437.(1983).
- [76] P. L. Scott, C. D. Jeffries. *Phys. Rev.* 127, 32.(1962).
- [77] G. Vicentini, L. B. Zinner, *et al.* *Coord. Chem. Rev.* 196, 353.(2000).
- [78] J. J. Lessmann, W. D. Horrocks. *Inorg. Chem.* 39, 3114.(2000).
- [79] a) F. S. Richardson. *Chem. Rev.* 82, 541.(1982).
b) N. Maindron. Thèse de doctorat, université de Rouen.(2012).
- [80] J. C. Bünzli, B. Klein, *et al.* *Inorg. Chem.* 21, 808.(1982)
- [81] R. C. Holz, L. C. Thompson. *Inorg. Chem.* 32, 5251.(1993)
- [82] a) P. A.M. Berdowski, G. Blasse. *Chem. Phys. Lett.* 107(3), 351.(1984).
b) G. Blasse, A. Bril. *Philips. Res. Rep.* 21, 369.(1966).
c) E. Antic-Finacev, J. C. Krupp, *et al.* *Mater. Sci. Forum.* 315, 373.(1999).
d) D. Vander Voort, G. J. Dirksen, *et al.* *J. Phys. Chem. Solids.* 53(2), 219.(1992).
e) C. Cascales, M. Lemaître, *et al.* *J. Solid. State. Chem.* 89, 118.(1990).
f) P. Valon, J.C. Gacon, *et al.* *J. Solid. State. Chem.* 21, 354.(1977).
g) V. Jubera. Thèse de doctorat, université de Bordeaux I.(2001).

Chapitre III

**Synthèse, étude structurale et propriétés physiques
de six nouveaux complexes de coordination à
based'acide 3-méthoxy-cinnamique à structure
dimérique et polymérique.**

I. Introduction :

Au cours des dernières décennies, les polymères de coordination à base de lanthanides ont été beaucoup étudiés en raison de leurs propriétés optiques et magnétiques importantes, ils peuvent servir à concevoir des matériaux multifonctionnels avec des applications magnéto-optiques, dans la réfrigération magnétique cryogénique, dans les dispositifs de stockage des données, dans la spintronique, dans la détection luminescente et dans l'imagerie IRM.^[1-9]

Ces composés peuvent être synthétisés en utilisant des ligands organiques pouvant supporter des ions lanthanides dans le but de modifier leurs barrières énergétiques. Dans cette optique, les ligands carboxylates sont d'excellents candidats pour la préparation de tel matériaux^[10,11] en raison de leurs différents modes de coordination et de l'affinité des lanthanides pour les donneurs durs d'atomes tels que l'oxygène (interaction entre base dure et acide dur).^[12] Ainsi de nombreux systèmes polymériques (1D, 2D et 3D) à base de lanthanides pontés par des ligands carboxylates ont été obtenus.^[13-26]

II. Rappel sur les chaînes-aimants SCMs :

II.1. Généralités :

Les chaînes-aimants appelées aussi Single-Chain Magnets (SCM) par analogie avec les Single-Molecule Magnets, sont des matériaux constitués de chaînes magnétiquement isolées possédant chacune une aimantation finie qui peut être "piégée" en l'absence d'un champ magnétique appliqué. À basse température, la relaxation de l'aimantation devient si lente que ces systèmes peuvent être considérés comme des aimants. Dans ces systèmes, la relaxation lente de l'aimantation est observée non pas sur des entités isolées comme les molécules-aimants, mais sur un enchaînement d'unités magnétiques élémentaires, portant chacune un macrospin anisotrope, en forte interaction entre elles dans la chaîne. La relaxation lente est favorisée par la combinaison d'une grande anisotropie uni-axiale et des interactions fortes entre macrospins de chaque unité le long de la chaîne.

La première preuve expérimentale de relaxation lente de l'aimantation dans un composé unidimensionnel a été reportée en 2001 par D. Gatteschi et col (Université de Florence, Italie).^[27] Ce composé est constitué d'une chaîne $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ (hfac = hexafluoroacétylacétonate, NITPhOMe = 4-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyle-3-oxide), où $\text{Co}(\text{hfac})_2$ et le radical organique NITPhOMe sont disposés en alternance pour former une chaîne en hélice (Figure 1) avec des interactions antiferromagnétiques. Un système purement unidimensionnel ne peut pas présenter un ordre à longue distance à

température finie. Cependant, un système 1D peut se comporter comme un aimant s'il présente une relaxation lente de l'aimantation à basse température.

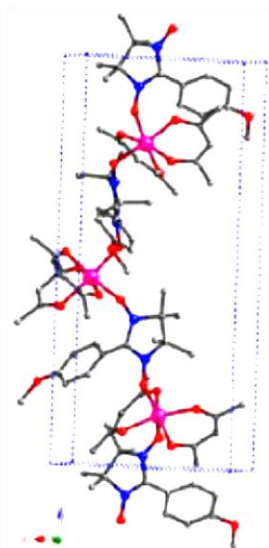


Figure 1 : Représentation de la chaîne $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$
(Co - violet; C - noir; N - bleu; O - rouge).^[28]

En 1963, R. J. Glauber avait prédit d'un point de vue théorique ce comportement dans le cas d'une chaîne de type Ising où les spins sont couplés de façon ferromagnétique.^[29] Cependant, le système expérimental $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ ne correspond pas au système imaginé par Glauber à cause de sa structure en hélice et des interactions antiferromagnétiques entre les ions Co^{II} et les radicaux organiques. En 2002, une chaîne ferromagnétique correspondant au système idéal de Glauber, est synthétisée et étudiée^[30] il s'agit de la chaîne $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ ($\text{saltmen}^{2-} = \text{N,N}'\text{-bis}(\text{salicylidène})\text{-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine}$, $\text{pao} = \text{pyridine-2-aldoximate}$, $\text{py} = \text{pyridine}$).^[30] Puis, toute une série de chaînes à base de ligands oximate a ensuite été obtenue $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L})_2](\text{A})_2\}_\infty$.^[31] En généralisant la théorie de Glauber dans la limite d'Ising pour une anisotropie finie D , il a été établi que la relaxation de l'aimantation est thermiquement activée avec une barrière d'énergie $\Delta = (8J + |D|)S_T^2$ où J représente l'interaction magnétique entre les unités magnétiques, S_T le spin total des unités présentes dans la chaîne et D l'anisotropie magnétique (l'hamiltonien du système était donné par l'équation 1).^[32] Ce résultat prévoit que les chaînes-aimants auront toujours une barrière d'énergie plus grande qu'une molécule-aimant d'anisotropie comparable, c'est-à-dire associée à une barrière d'énergie $\Delta_A = DS_T^2$ à cause du terme additionnel $8JS_T^2$. C'est donc l'augmentation de J , paramètre plus facile à contrôler expérimentalement que l'anisotropie D ,

qui pourrait permettre d'observer ce phénomène à haute température. Ces objets unidimensionnels aux propriétés magnétiques remarquables pourraient donc être une alternative aux molécules-aimants pour le stockage de l'information. Ainsi, la démarche synthétique pour construire des SCMs intéressantes est basée sur deux ingrédients importants :

1-L'utilisation de ligands pontant comme agents de couplages magnétiques efficaces pour lier les porteurs de spins anisotropes comme les métaux de transition Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{III} , Fe^{II} , ou les ions lanthanides ;

2-L'utilisation de liens séparateurs diamagnétiques qui permettent d'isoler les chaînes les unes des autres afin d'éviter un ordre magnétique à longue distance dans le matériau. Les molécules de solvant insérées dans les structures et les contre-ions peuvent également jouer ce rôle.

Dans la littérature, un nombre important de systèmes avec de telles propriétés a été synthétisé à base de liens pontant comme les ligands oxo^[33], cyano^[34], azido^[35], oxalato / oxamate^[36] carboxylate^[37], phosphate / phosphinate^[38] et organiques.^[39-41]

Afin d'accroître l'anisotropie des chaînes-aimants et ainsi augmenter la température de blocage, l'équipe de D. Gatteschi a utilisé les terres-rares. Le premier composé 1D à base de dysprosium et d'un radical nitronylnitroxide a été synthétisé $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{NITeT}]$ (avec hfac = hexafluoroacétylacétonate et NITeT = 4'-éthyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide).^[39b] Ce composé est l'analogue de la première SCM à base de Co^{II} . Ces travaux illustrent qu'un système peut être modulé pour contrôler de façon très précise les propriétés physiques^[42] La chaîne $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{NITeT}]_n$ s'organise en alternant les unités $\text{Dy}(\text{hfac})_3$ et les radicales NITeT. Ce composé montre une transition vers un ordre tridimensionnel aux alentours de 4.3 K induite par des phénomènes de couplage inter-chaînes. Afin de diminuer ce phénomène, D. Gatteschi a eu l'idée de fonctionnaliser les entités radicalaires à fort encombrement stérique et ainsi isoler les chaînes les unes des autres^[39c] Ainsi, il a pu obtenir les premières chaînes-aimants à base des Terres-Rares. Il décrit comment une modification rationnelle du ligand a permis de façonner la première SCM à partir de composés présentant un ordre tridimensionnel.

II.2. Approche théorique de la chaîne-aimant :

Afin de comprendre les propriétés typiques d'une chaîne-aimant, il est nécessaire de comprendre d'abord les propriétés du système à l'équilibre thermodynamique (pour vérifier si les propriétés magnétiques statiques sont en accord avec un modèle unidimensionnel), puis le comportement dynamique de l'aimantation à basse température (hors équilibre). Un résumé des principaux modèles nécessaires à la compréhension de la statique et de la dynamique de

ces systèmes a été fait en 2006 par l'équipe de C. Couon^[41] en collaboration avec H. Miyasaka.^[31g,41] L'Hamiltonien décrivant mieux le modèle de chaîne s'écrit :

$$H = -2J \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{S}_{T,i} \vec{S}_{T,i+1} + D \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{S}_{T,iz} \quad (1)$$

où J représente l'interaction magnétique entre les unités magnétiques le long de la chaîne, S_T le spin des unités, $S_{T,iz}$ la projection sur z du spins $S_{T,i}$, D l'anisotropie magnétique. Sans entrer dans le détail, il est important de savoir dans quelles limites thermodynamiques se placent les chaînes-aimants. Les SCMs sont constituées de spins anisotropes, donc ces systèmes répondent au modèle d'Heisenberg anisotrope soit dans la limite d'Ising, soit dans la limite d'Heisenberg. Dans le cas d'une anisotropie uni-axiale (z étant l'axe facile et D négatif dans l'équation 1), à la limite Ising, la longueur de corrélation ξ diverge exponentiellement à basse température et les domaines orientés de longueur 2ξ le long de la chaîne sont séparés par des parois étroites. Dans cette situation, la susceptibilité magnétique de la chaîne à basse température est donnée par l'équation 2 :

$$\chi T / C \approx \exp(\Delta_\xi / k_B T) \quad (2)$$

où Δ_ξ est l'énergie nécessaire à la création d'une paroi, C est la constante de Curie par unité magnétique et k_B est la constante Boltzmann. En pratique, les données expérimentales $\ln(\chi T) = f(1/T)$ montrent une droite avec une pente donnant directement Δ_ξ , confirmant la nature unidimensionnelle du composé dans la limite d'Ising. Dans quelques cas, il est possible de relier Δ_ξ aux paramètres J et D de l'Hamiltonien. B. Barbara a décrit en 1973 les deux cas limites simples (Ising et Heisenberg).^[43] Si l'anisotropie est grande, $\left|\frac{D}{J}\right| > \frac{4}{3}$ les parois sont étroites (de l'ordre de grandeur du paramètre de maille), on peut utiliser la limite d'Ising pour décrire le comportement des chaînes-aimants et l'énergie de création des parois s'écrit :

$$\Delta_\xi \approx 4JS_T^2 \quad (3)$$

Si l'anisotropie est faible avec $|D| \ll J$ (limite d'Heisenberg), les parois sont larges et l'expression de l'énergie Δ_ξ dépend à la fois de l'interaction et de l'anisotropie selon :

$$\Delta_\xi \approx 4S^2 \sqrt{|JD|} \quad (4)$$

Pour décrire les propriétés dynamiques des SCMs, on se réfère à la théorie de Glauber.^[29] Il a prédit que le temps de relaxation pour une chaîne de spins d'Ising couplés ferromagnétiquement pourrait s'écrire :

$$\tau(t) = \tau_i(t) \cdot \exp\left(\frac{2\Delta_\xi}{k_B T}\right) \quad (5)$$

où $\tau_i(t)$ est le temps caractéristique de retournement du spin anisotrope à l'intérieur d'une paroi. Le modèle de Glauber a été généralisé par C. Coulon et al.^[41] en considérant que :

$$\tau_i(t) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \quad (6)$$

où Δ_A est l'énergie pour retourner le spin et τ_0 le temps caractéristique d'une unité isolée de la chaîne. On en déduit :

$$\tau(t) = \tau_0 \exp\left(\frac{2\Delta_\xi + \Delta_A}{k_B T}\right) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{8JS_T^2 + |D|S_T^2}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Cependant, physiquement, les chaînes ne sont pas de longueur infinie. Au maximum, leur taille peut atteindre celle d'une cristallite, mais de toute évidence il y a toujours des défauts physiques ou chimiques qui vont influencer les propriétés dynamiques et statiques des SCMs. On note L la longueur de la chaîne (ou distance moyenne entre deux défauts) Figure 2.

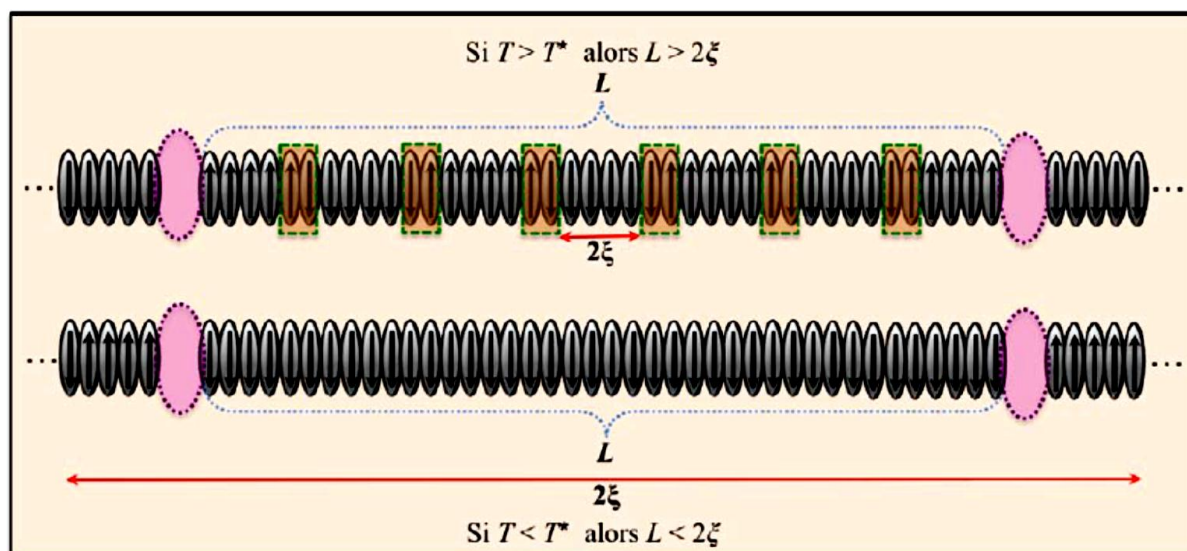


Figure 2 : Schéma de chaînes-aimants en fonction de la valeur ξ . Les flèches rouges symbolisent 2ξ , les ovales violets symbolisent les défauts chimiques. Lorsque $L < \xi$, il apparaît des domaines magnétiques séparés par des parois (en orange avec des pointillés verts). Dans le domaine de température où $L > 2\xi$ on parle de régime de chaîne infinie. Lorsque $L < 2\xi$, tous les spins de la chaîne-aimant sont alignés, on parle alors de régime de chaînes de taille finie.

Les équations 3 et 7 restent valables à haute température quand les chaînes peuvent être considérées comme infinies c'est-à-dire quand $L > 2\xi$. Lorsque la température diminue, la

taille des domaines (2ξ) devient grande jusqu'à être égale à L à la température T^* , la corrélation magnétique est alors coupée par les défauts chimiques. Tous les spins sont parallèles à l'intérieur d'un segment et peuvent être réduits à un spin effectif de valeur nS , induisant un comportement de type Curie avec $\chi T/C \approx n$. Comme pour la susceptibilité statique, un changement de régime est observé sur la dynamique de l'aimantation quand $T=T^*$ et $2\xi \approx L$. Quand $T < T^*$, la probabilité de retournement est plus grande au bout des segments car les spins terminaux sont seulement liés à un seul voisin et ils n'ont donc à « combattre » qu'une seule interaction. Par conséquent, dans ce régime de taille finie, les corrélations magnétiques donnent une contribution au temps de relaxation comme :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_\xi + \Delta_A}{k_B T}\right) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{4JS_T^2 + |D|S_T^2}{k_B T}\right) \quad (8)$$

Toutes les études faites jusqu'à présent montrent que l'analyse correcte d'un système de type chaîne-aimant passe par la comparaison entre les données statiques de la susceptibilité et les données de relaxation. En effet, l'observation d'un temps de relaxation thermiquement activé n'est pas caractéristique d'un comportement de SCM (on le retrouve dans d'autres systèmes comme les SMMs) et une discussion basée uniquement sur les données dynamiques demeure très ambiguë. La situation est différente si les propriétés thermodynamiques et dynamiques sont comparées simultanément. Ainsi, Δ_ξ est déduite des données de la susceptibilité magnétique à basse température, mais peut être calculé avec l'analyse des propriétés magnétiques à toute température par la détermination de J . $\Delta\tau$ est obtenu à partir des données de relaxation, et donc on peut alors estimer Δ_A . Par ailleurs, cette énergie Δ_A peut être déterminée : (i) par l'étude des unités magnétiques isolées quand elles existent, ou (ii) par des mesures directes de l'aimantation sur monocristal du composé SCM quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe facile (plan dur). Une comparaison détaillée de toutes ces données permet une analyse sans équivoque des matériaux SCM.

II.3. Exemple de chaîne-aimant :

Les équations 7 et 8 prennent en compte des caractéristiques associées aux objets constituant la chaîne (Δ_A) et aux interactions entre ces objets (Δ_ξ). Elles ont été validées expérimentalement dans le cas de chaînes-aimants obtenues à partir de molécules-aimants en interaction ferromagnétique comme par exemple avec la chaîne de formule $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6](5\text{-MeO-salen}^{2-}=\text{N,N}'\text{-bis}(5\text{-métohy-salicylidène})\text{éthylènediamine})$, (Figure 3). Ce composé a été synthétisé de façon raisonnée pour la première fois en 2005 par l'équipe du H. Miyasaka, en utilisant une démarche de synthèse "étape par étape" consistant à

assembler des molécules-aimants de type $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Mn}^{\text{III}}]$ de spin $S_{\text{T}} = 9/2$ au sein d'un édifice unidimensionnel. ^[44]

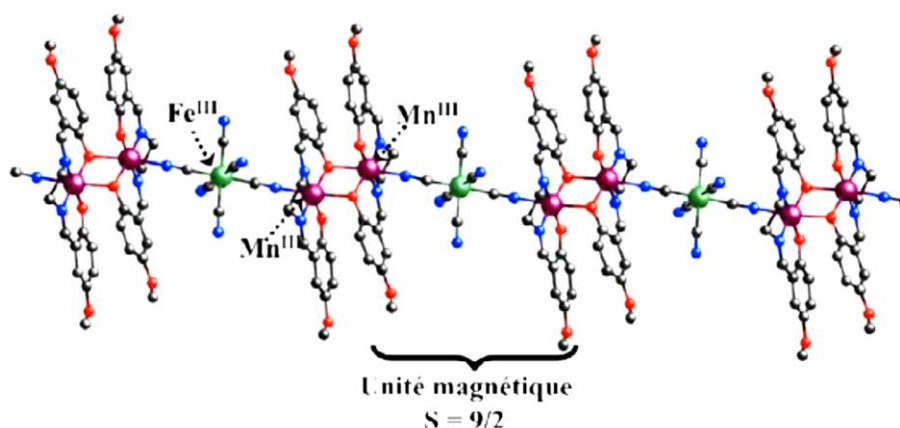


Figure 3 : Vue de la structure cristalline du composé $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Les atomes d'hydrogène et les ions tétraéthylamoniumsitués entre les chaînes ne sont pas représentés pour plus de clarté. ^[44]

La connexion des unités SMMs est réalisée grâce à la formation d'unités dinucléaires de $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2]^{2+}$, créant des ponts ferromagnétiques entre les SMMs. La nature unidimensionnelle de ce système est mise en évidence par l'augmentation linéaire de la courbe $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ au-dessus de 1.7 K (Figure 4).

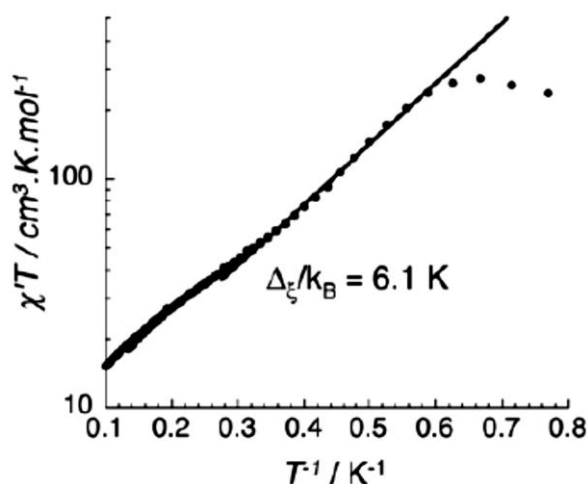


Figure 4 : Courbe de $\ln(\chi'T)$ en fonction de $1/T$ du composé $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (χ' étant la partie réelle de la susceptibilité ac mesurée en champ dc nul avec une fréquence de 1 Hz). ^[44]

En utilisant l'équation 2, on en déduit une énergie Δ_{ξ}/k_B de 6.1 K. Comme prévue par la théorie, la présence de défauts (quand $2\xi \gg L$) est visible en dessous de 1.4 K (saturation de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ (Figure 4). La valeur du produit χT dans ce régime permet de

déterminer une longueur de chaîne moyenne d'environ 40 unités soit $L \approx 55$ nm. Des mesures d'aimantation sur monocristal à basse température confirment une anisotropie uni-axiale forte.

De larges boucles d'hystérèse ont été observées sur les courbes M vs H lorsque le champ est appliqué parallèlement à la direction de la chaîne (axe facile) alors qu'une dépendance linéaire sans hystérèse est obtenue quand le champ est appliqué perpendiculairement aux chaînes (plan dur). Les mesures magnétiques statiques ont permis de déterminer les interactions d'échange ferromagnétiques entre les SMMs ($J/k_B = +0.07$ K) et le paramètre d'anisotropie de chaque unité SMM ($D/k_B = -0.94$ K). Les valeurs déduites pour l'énergie d'anisotropie ($\Delta_A/k_B = |D|(S^2-1/4)$) et de corrélation ($\Delta_\xi/k_B = 4JS^2$, équation 3) sont de 18.8 et 5.7 K, respectivement. L'estimation de Δ_ξ est donc en très bon accord avec la valeur expérimentale obtenue à partir des données de la Figure 4. Comme prévu, les propriétés dynamiques ont révélé deux régimes de relaxation :

(i) un régime de taille infinie ($\tau_1 = 3.7 \times 10^{-10}$ s et $\Delta_{\tau_1}/k_B = 31$ K),
(ii) un régime de taille finie ($\tau_2 = 3 \times 10^{-8}$ s et $\Delta_{\tau_2}/k_B = 25$ K), respectivement au-dessus et au-dessous de 1.4 K (Figure 5, composé a). Les barrières d'énergie pour le retournement de l'aimantation sont bien retrouvées par les équations 7 et 8 en utilisant les estimations précédentes de Δ_ξ and Δ_A , confirmant ainsi la présence d'une dynamique de chaîne-aimant dans ce composé. Un point important à mentionner ici est que le comportement dynamique de l'unité isolée SMM a été confirmé par l'étude du composé trinuécléaire $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Mn}^{\text{III}}]$ de spin $S = 9/2$, $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($\text{salmen}^{2-} = \text{rac-N,N}'\text{-bis(salicylidène)-1-méthylènediamine}$), qui présente un comportement de type SMM avec des paramètres intrinsèques : $S_T = 9/2$ et $D/k_B = -1.25$ K ($\Delta_A/k_B = 25$ K et $\Delta\tau/k_B = 14$ K voir la Figure 5, composé b).^[44]

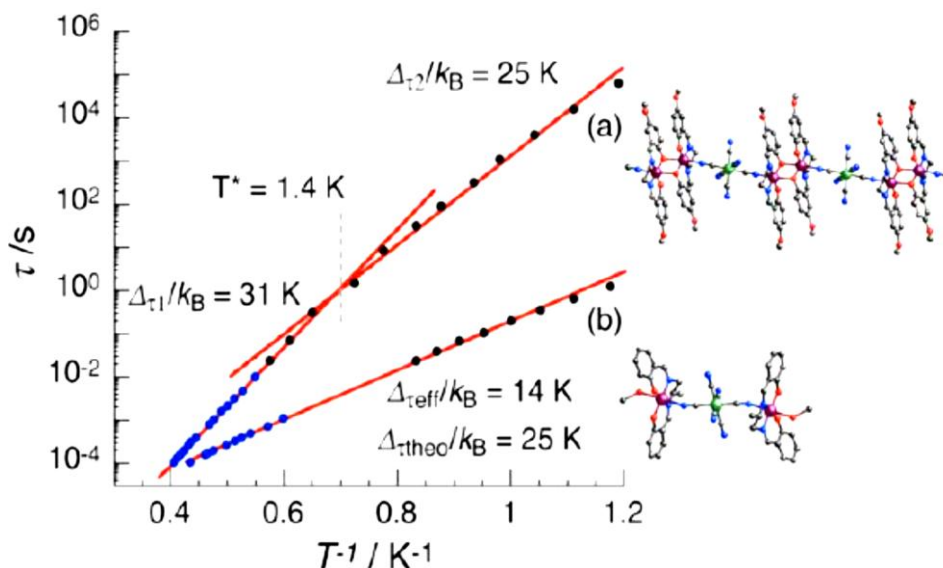


Figure 5 : Courbes semi-logarithmique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour les composés $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (a) et $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (b). Les points bleus et noirs ont été obtenus à partir des mesures ac et dc, respectivement. Les droites rouges sont les paramétrages des données expérimentales par la loi d'Arrhénius de part et d'autre de 1.4 K pour $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (a) et dans toute la gamme de température pour $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (b).^[44]

La comparaison de la dynamique de l'aimantation entre la chaîne-aimant $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ et son alter ego SMM, $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Figure 5), permet de matérialiser l'effet des corrélations magnétiques unidimensionnelles sur le temps de relaxation de ces systèmes. Ainsi à 1 K, le temps de relaxation pour la molécule-aimant est de 2×10^{-1} s alors qu'à la même température son alter-ego uni-dimensionnel a un temps de 1×10^3 s, ce qui représente un facteur 10000 entre ces deux valeurs.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse, l'analyse structurale par la spectroscopie IR et par la diffraction des rayons x sur monocristal ainsi que les propriétés magnétiques et optiques de six nouveaux complexes à structure dimérique et polymérique à base d'ions Ln(III) et du ligand : 3-méthoxy cinnamique.

III. Procédures générales de synthèse et analyse spectroscopique :

III.1. Synthèse des complexes 1et 2 :

Les deux complexes $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L})_3(\text{DMSO})]_n$, ont été synthétisés par la réaction de trois équivalents de l'acide 3-Méthoxycinnamique (0.75mmol, 0.13g) avec un équivalent (0.25mmol) du sel $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ce (1), Nd (2)) dans le DMSO (tableau 1).Après une évaporation lente de quelques jours, des cristaux transparents de bonne qualité ont été obtenus et caractérisé par DRX sur monocristal (schéma 1).

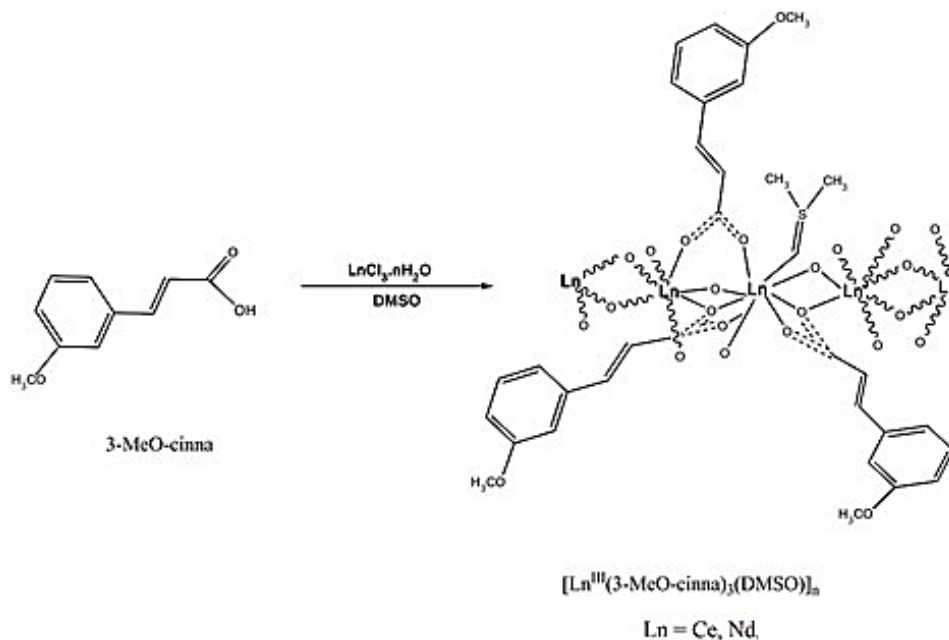


Schéma 1 : Synthèse des complexes 1-2.

III.2. Synthèse des complexes 3- 6 :

Les complexes $[\text{Ln}_2^{\text{III}}(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]_n \cdot \text{DMF}$: Eu(3); Gd(4); Dy(5) et $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]_2$ (6) ont été obtenus en suivant la même procédure: trois équivalents de l'acide 3-Méthoxycinnamique (L) (0.75mmol, 0.13g) avec un équivalent (0.25mmol) du sel $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont solubilisés dans le DMSO (tableau 1), le tout est maintenu sous agitation pendant 30 min, une solution trouble a été obtenue, ensuite 1ml de DMF est ajouté pour obtenir une solution homogène pour les composés 3, 4, 5 et 6. De manière remarquable, nous avons trouvé que la cinétique de la cristallisation constitue un paramètre important pouvant être utilisé pour fournir un degré de contrôle supplémentaire. Ainsi, pour les polymères de coordination 1D (3, 4 et 5) les cristaux se forment habituellement rapidement (1 à 3 jours), alors que si la cristallisation est maintenue plus longtemps (un mois), on obtient un composé différent de formule $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (6) (schéma 2).

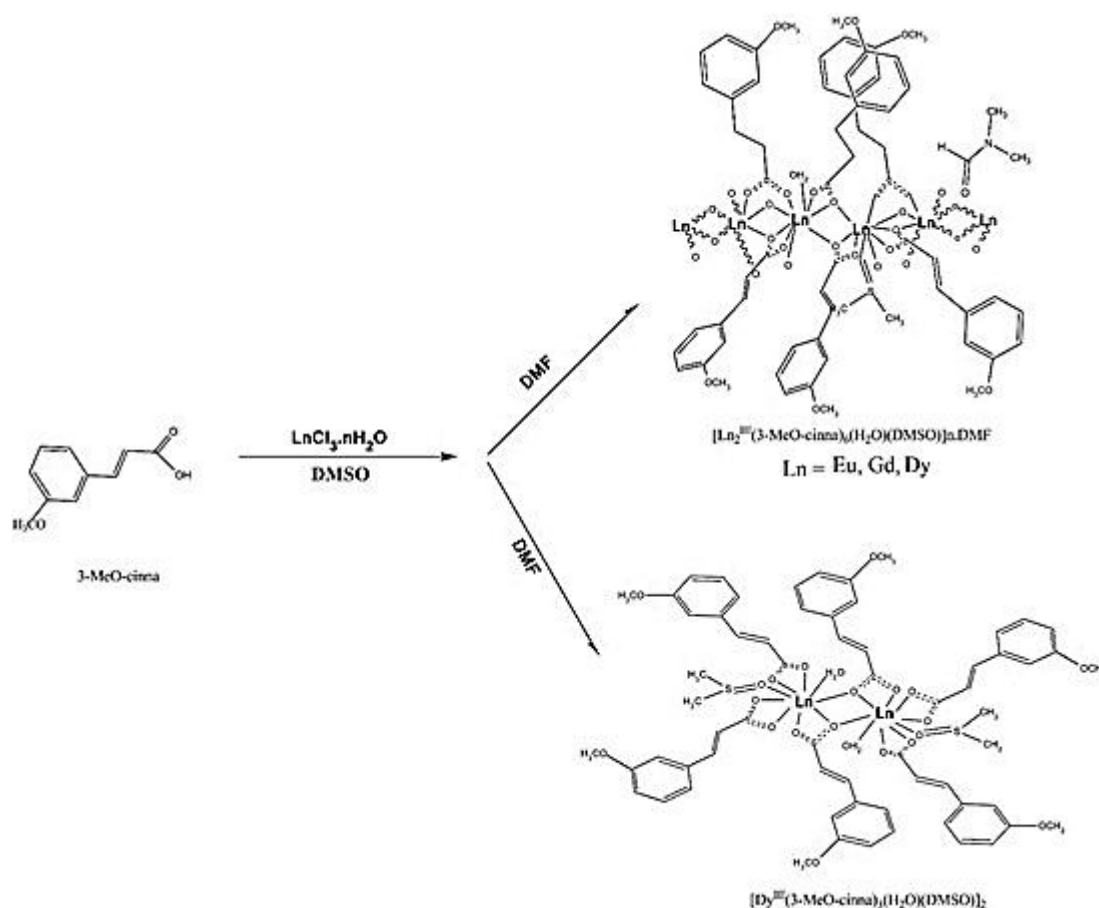


Schéma 2 : Synthèse des complexes 3-6.

Les masses respectives des sels de départ ainsi que les rendements des réactions sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions de synthèse des complexes 1-6.

Complexes	Sel de terre rare	La masse de $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Couleur des cristaux obtenus	Masse (mg) / R (%) des produits
1	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.093 g	Jaune pâle	60 / 64
2	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.089 g	Violet	30 / 33
3	$\text{EuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.064 g	Incolore	50 / 78
4	$\text{GdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.045g	Incolore	17 / 38
5	$\text{DyCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.070 g	Incolore	30 / 44
6	$\text{DyCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.070g	Incolore	30 / 88

L'analyse élémentaire (CHN) a été réalisée pour tous les produits afin de nous permettre de déterminer la contenance en carbone, hydrogène et azote dans chaque produit et viens confirmer l'homogénéité de nos produits. Une analyse par spectroscopie Infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) ^[45] a été aussi effectuée pour l'ensemble des

complexes **1,2, 4-6** via un spectromètre 'Spectrum two' de Berkin Elmer sur un domaine de 400-4000 cm^{-1} . Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Analyse élémentaire et IR des complexes 1-6.

Complexes	Analyse élémentaire : mesuré / calculé			IR : $\nu(\text{cm}^{-1})$	
	C (%)	H (%)	N (%)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1	51.41 / 51.26	4.38 / 4.43	—	1638, 1581, 1538, 1488	1436
2	50.82 / 50.98	4.35 / 4.41	—	1638, 1579, 1536, 1487	1435
3	51.02 / 50.89	4.48 / 4.60	0.92 / 0.91	1638, 1580, 1537, 1487	1435
4	50.59 / 50.46	4.64 / 4.50	0.91 / 0.89	1638, 1579, 1536, 1487	1436
5	50.22 / 50.16	4.52 / 4.40	0.93 / 0.90	1638, 1579, 1536, 1487	1435
6	49.18 / 49.01	3.83 / 3.72	—	1639, 1583, 1535, 1489	1432

La Figure 6 montre la superposition des spectres IR pour l'ensemble des complexes **1, 2, 4-6** et les bandes caractéristiques des composés.

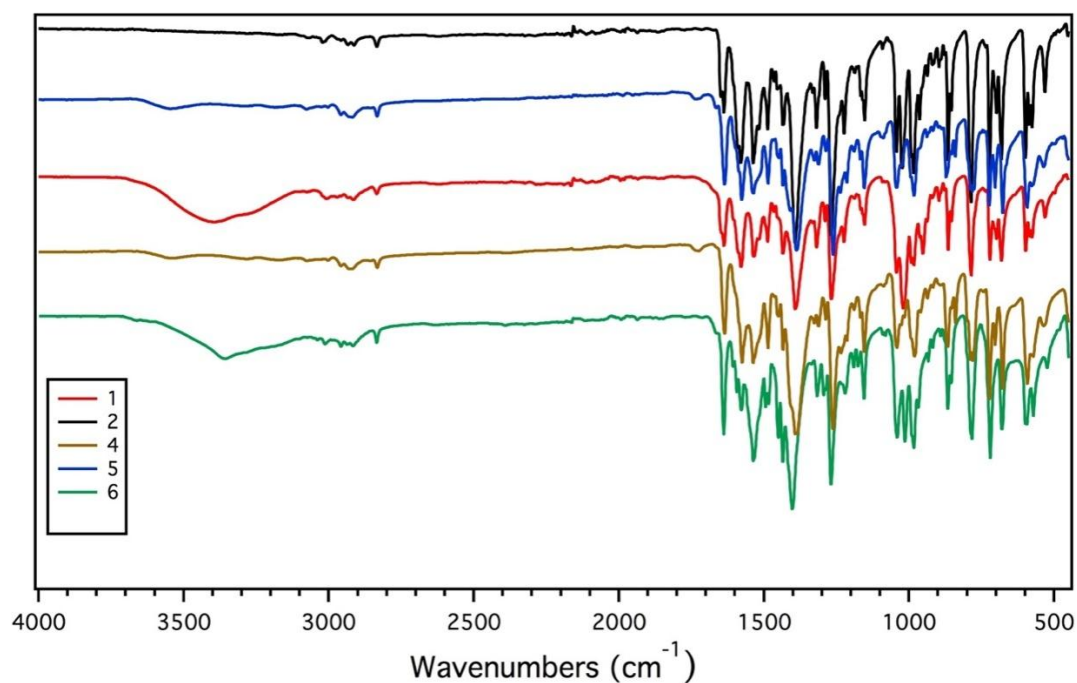


Figure 6 : Spectres infrarouge des produits 1, 2, 4, 5 et 6

IV. Étude structurale par DRX sur monocristal :

Les cristaux des produits **1–6** ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique du type Bruker APEX II (Mo K α 1 $\lambda=0.71073$ Å. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle APEX2. ^[46] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de 0,5° en rotation oméga) exposées 10 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes *via* le programme (SHELXS-2014), puis affinées sur la base de F² à l'aide du programme SHELXL-2014. ^[47] L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées à partir des différentes cartes de Fourier, attribuées avec le facteur de déplacement isotropique, les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions des atomes d'hydrogène par l'utilisation des contraintes géométriques. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON, ^[48] les illustrations graphiques ont été effectuées à l'aide des programmes de dessin : ATOMS, ^[49] Mercury ^[50] et Diamond. ^[51] Toutes les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportés dans le tableau **3**.

Tableau 3 : Données cristallographiques des composés 1-6 :

<i>Données cristallographiques</i>						
Les complexes	1	2	3	4	5	6
Formule chimique	C ₃₂ H ₃₃ CeO ₁₀ S	C ₃₂ H ₃₃ NdO ₁₀ S	C ₆₂ H ₆₂ Eu ₂ O ₂₀ S	C ₆₂ H ₆₂ Gd ₂ O ₂₀ S	C ₆₅ H ₆₂ Dy ₂ NO ₂₁ S	C ₃₂ H ₃₅ DyO ₁₁ S
Masse moléculaire (g/mol)	749.80	753.90	1463.20	1473.70	1550.30	790.20
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1 (2)	P-1 (2)	P-1 (2)	P-1 (2)	P-1 (2)	P-1 (2)
Paramètres de maille	a= 7.7883(1) Å b= 13.4228 (2) Å c= 16.1399 (3) Å α= 83.547 (1) ° β= 81.117(1) ° γ= 88.217 (1) °	a= 7.7045 (1)Å b= 13.4545 (3) Å c= 16.0890 (3) α= 83.456 (1) ° β= 81.041 (1) ° γ= 88.216 (1) °	a= 15.0890(4) Å b= 15.5721(5) Å c= 16.0626(5) Å α= 92.204(2) ° β= 117.276 (1) ° γ= 99.398(2) °	a= 15.0564 (18) Å b= 15.5571 (19) Å c= 16.0602 (19) Å α= 92.604 (5) ° β= 117.450(5) ° γ= 99.387 (5) °	a= 15.0687 (17) Å b= 15.4141 (17) Å c= 16.0754 (19) Å α= 92.555 (6) ° β= 116.958 (5) ° γ= 98.755 (5) °	a= 8.2231 (11) Å b= 12.8331 (20) Å c= 17.1750 (23) Å α= 80.864 (7) ° β= 77.901(7) ° γ= 88.862 (8) °
Volume (Å ³)	V= 1655.04 (3)	V= 1636.56 (3)	V= 3281.77(27)	V= 3262.20(112)	V= 3261.89 (109)	V= 1749.53(34)
Z	2	2	2	2	2	2
d _c (g cm ⁻¹)	1.505	1.530	1.480	1.500	1.578	1.500
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	μ= 1.49	μ= 1.70	μ= 1.99	μ= 2.12	μ= 2.38	μ= 2.25
F(000)	758	762	1472	1476	1550	794
<i>Conditions d'enregistrement</i>						
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD					
Température (K)	296	293	293	296	296	293
Réflexions mesurées	23435	38243	58137	42968	15654	26806
Réflexions indépendantes	5758	9995	13193	13014	15654	7078
Réflexions I > 2σ(I) ;	5246 ; 0.030	8480 ; 0.042	8736 ; 0.071	10630 ; 0.027	10468 ; 0.063	5878 ; 0.046

R_{int}						
$\theta_{min} - \theta_{max}$	3.2°-25.0°	2.8°- 30.6°	2.2° - 26.4°	1.5° - 24.7°	1.4°- 28.3 °	3.1°-26.4°
H ; k ; l	-9/9 ; -15/15 ; -19/19	-11/11; -19/19; -23/23	-18/18; -19/19; -20/20	-18/18; -19/19; -20/17	-20/17; -20/20;0/21	-10/10; -16/16; -21/20
<i>Affinement</i>						
R1 (all data); wR2(all data)	0.031; 0.063	0.043; 0.072	0.087; 0.144	0.044; 0.093	0.086; 0.126	0.060; 0.118
R1 (obs data); wR2 (obs)	0.025 ; 0.060	0.032; 0.067	0.049; 0.119	0.033; 0.085	0.045; 0.108	0.035 ; 0.076
S(Goof)	1.05	1.01	1.03	1.07	0.98	1.048
Réflexions	5758	9995	13193	13014	15654	7078
Paramètres	402	404	782	800	829	413
Min, max, resd, dens, [e/Å ³]	-0.61 ; 1.73	-1.55 ; 1.70	-1.51 ; 3.36	-0.80 ; 1.71	-2.32 ; 2.60	-0.54 ; 1.27

IV.1. Description structurale des composés $[\text{Ln}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$:

L'analyse cristallographique des complexes $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L})_3(\text{DMSO})]_n$, a révélé que ces deux composés **1**(Ce) et **2**(Nd) cristallisent dans le groupe d'espace Centrosymétrique P-1(N°2) du système triclinique (tableau 3). Ces composés sont iso-structuraux avec une structure polymérique 1D. L'unité asymétrique de ces chaînes comprend un seul ion lanthanide cristallographiquement indépendant, trois ligands 3-méthoxycinnamique et une molécule de DMSO coordonnée comme le montre la figure 7. Chaque ion lanthanide est entouré par neuf atomes d'oxygène fournis par deux groupements carboxylates bis-monodentates avec la configuration : $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$, quatre groupements carboxylates bidentate pontant et chélate avec la configuration : $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, et une molécule de DMSO.

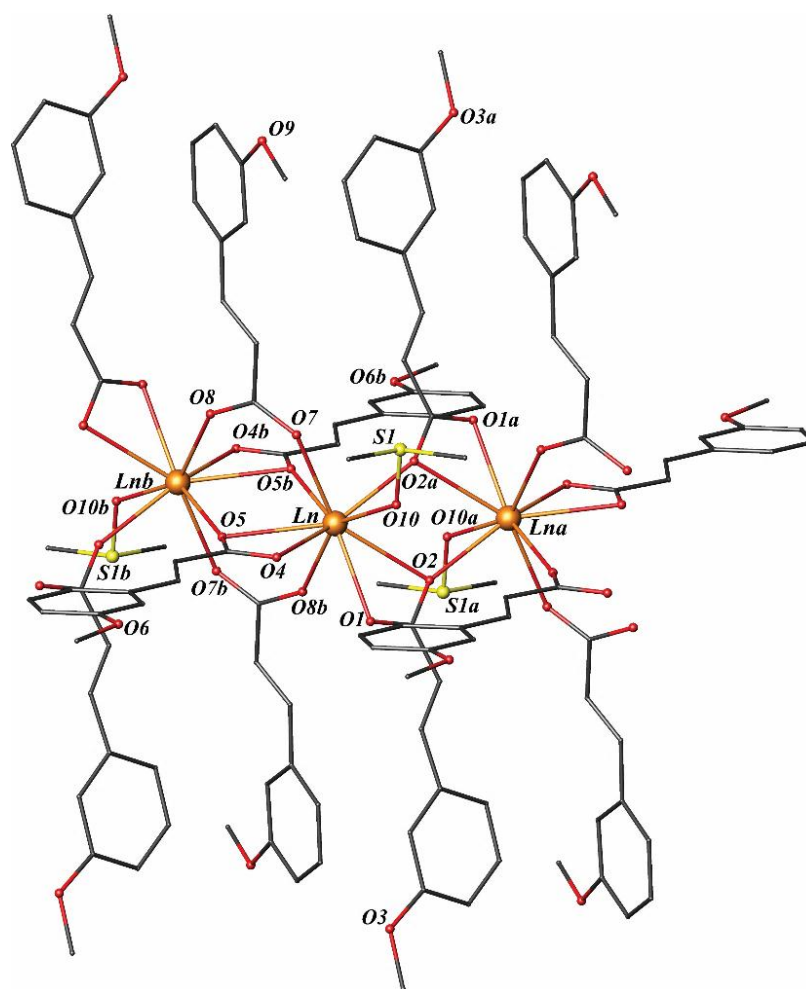


Figure 7 : Représentation ATOMS du complexe $[\text{Ln}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$.
 Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par souci de clarté
 Codes de symétries : (a) $-x+2, -y+2, -z+1$, (b) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Les géométries de l'environnement de ces ions lanthanide trivalents peuvent être caractérisés par le facteur Shape, qui permet de quantifier les différences entre la géométrie du complexe et une géométrie idéale donnée. ^[52, 53] Ainsi, l'analyse de géométrie avec précision

effectuée à l'aide du logiciel SHAPE ^[54], révèle que l'environnement du **Ln(III)** dans (1) et (2) peut être décrit par une géométrie de type antiprisme carré capé sphérique (Tableau 4).

Tableau 4: Analyse de la géométrie (*SHAPE*) pour la structure du $[LnO_9]$ pour les composés 1, 2.

Structure $[LnO_9]$	JJCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR
1 (Ce)	9.622	8.696	4.183	3.191	5.756	3.529
2 (Nd)	9.533	8.626	4.134	3.151	5.722	3.469

JJCU : Capped cube

CSAPR: Spherical capped square antiprism

CCU : Spherical- relaxed capped cube

JTCTPR : Tricapped trigonal prism

JCSAPR : Capped square antiprism

TCTPR : Spherical tricapped trigonal prism

Les angles de liaisons des ponts carboxylate μ_2 Ln–O2–Ln et Ln–O5–Ln, varient autour de 113 et 106°, respectivement alors que les angles de liaisons O–C–O des ponts carboxylate μ_2 : η^1 - η^1 Z-Z(O, O') varient autour de 125°. (figure 8).

Tableau 5 : Angles de liaison Ln–O–Ln et O–C–O des ponts carboxylate dans les complexes 1 et 2

complexes	Ln–O2–Ln	Ln–O5–Ln	O7–C–O8
1	113.24(1)°	106.28(1)°	125.54(1)°
2	113.76(2)°	106.71(1)°	125.94(1)°

Ces valeurs sont différentes de celles observées pour ce type de liaisons dans les composés dimérique obtenues dans le chapitre II.

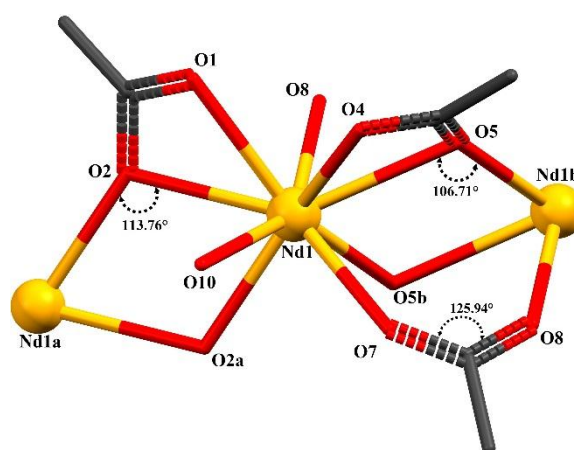


Figure 8 : Angles entre les ions Ln et les atomes d'oxygène des groupements μ_2 : η^2 - η^1 .

Code de symétrie : (a) $-x+2, -y+2, -z+1$, (b) $-x+1, -y+1, -z+1$.

L'antiprisme formé autour de l'ion lanthanide est entouré par neuf atomes d'oxygène [LnO₉] : O7, O8 fournie par le 3-MeO-cinnamatebis-monodentates, forment des angles de liaison O–Ln–O de 134.97(7)° pour le composé **1** et de 135.45(6)° pour le composé **2**, et O1, O2, O2a, O4, O5, O5b fournie par le 3-MeO-cinnamate bidentate pontant et chélate, forment des distances Ln–O varient entre 2.474(18) et 2.681(2) Å pour le composé **1** et entre 2.443(16) et 2.650(17) Å pour le composé **2**, La sphère de coordination est complétée par une molécule de DMSO via l'atome O10 avec une distance Ln–O qui varie entre 2.495(2) et 2.458(18) Å pour les composés **1** et **2**, respectivement.

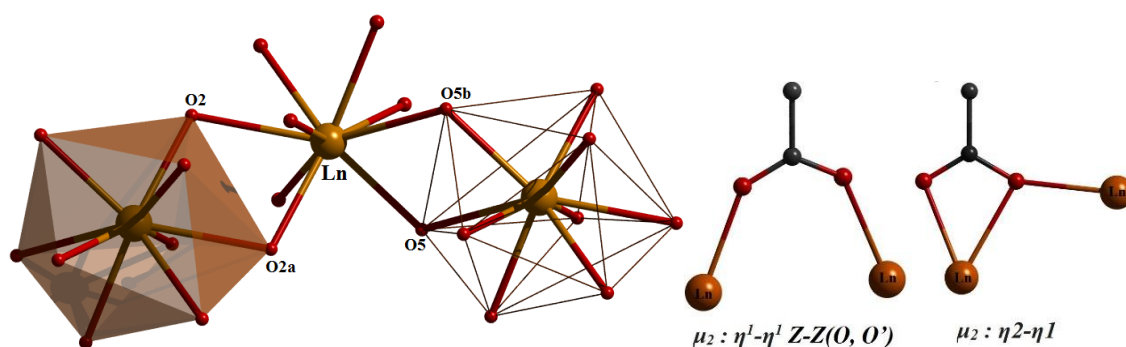


Figure 9 : Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Ln³⁺ ainsi que les modes de coordination adoptés des groupements carboxylate dans les complexes **1**, **2**.

Une sélection des distances métal oxygène ainsi que des angles de liaisons O–Ln–O dans la sphère de coordination des structures des composés **1,2** sont reportés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes **1** et **2** :

Distances (Å)	1	2	Angles (°)	1	2
Ln-O1	2.550(2)	2.501(17)	O2–Ln–O1	49.39(6)	49.98(5)
Ln-O2	2.681(2)	2.650(17)	O5–Ln–O4	49.75(7)	50.38(5)
Ln-O2 ^a	2.473(18)	2.443(16)	O8–Ln–O7	134.97(7)	135.45(6)
Ln-O4	2.540(2)	2.506(18)	O2–Ln–O2 ^a	66.76(7)	66.24(6)
Ln-O5	2.669(2)	2.641(17)	O5–Ln–O5 ^b	73.72(7)	73.29(6)
Ln-O5 ^b	2.482(2)	2.448(17)	O2i–Ln–O5 ^b	77.36(7)	77.72(6)
Ln-O7	2.482(4)	2.445(17)	O8–Ln–O2 ^a	114.57(8)	114.57(7)
Ln-O8	2.455(2)	2.425(18)	O1–Ln–O5 ^b	144.34(7)	144.66(6)
Ln-O10	2.495(2)	2.458(18)	O4–Ln–O5 ^b	121.26(7)	121.40(6)
			O8–Ln–O10	148.00(8)	147.66(7)

Codes de symétries : (a) $-x+2, -y+2, -z+1$, (b) $-x+1, -y+1, -z+1$.

La structure de ces complexes consiste à des chaînes 1D qui se développent le long de l'axe *a* (figure 10), où les ions Ln (III) sont liés par deux types différents de groupements carboxylates pontant.

Dans ces chaînes alternées, les distances intermétalliques $\text{Ln}^{\text{III}} \dots \text{Ln}^{\text{III}}$ sont de 4.306(1) et 4.267(1) Å pour **1** et **2**, respectivement entre les ions lanthanides liés uniquement *via* des ponts carboxylates $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$. Alors que ces distances sont plus courtes (4.124(1) Å pour **1** et 4.085(1) Å pour **2**) lorsque ces ions sont pontés aussi par les carboxylates $\mu_2 : \eta^1-\eta^1$ (*Z-Z(O, O')*), les angles Ln–Ln–Ln sont de 134.788(1) et 134.560(1)°, pour les deux composés respectivement, ces distances sont presque identiques de celles observées dans les dimères (chapitre II). La distance la plus courte entre les chaînes des composés **1** et **2** est de 13.423(2) et 13.455(3) Å, respectivement (figure 10).

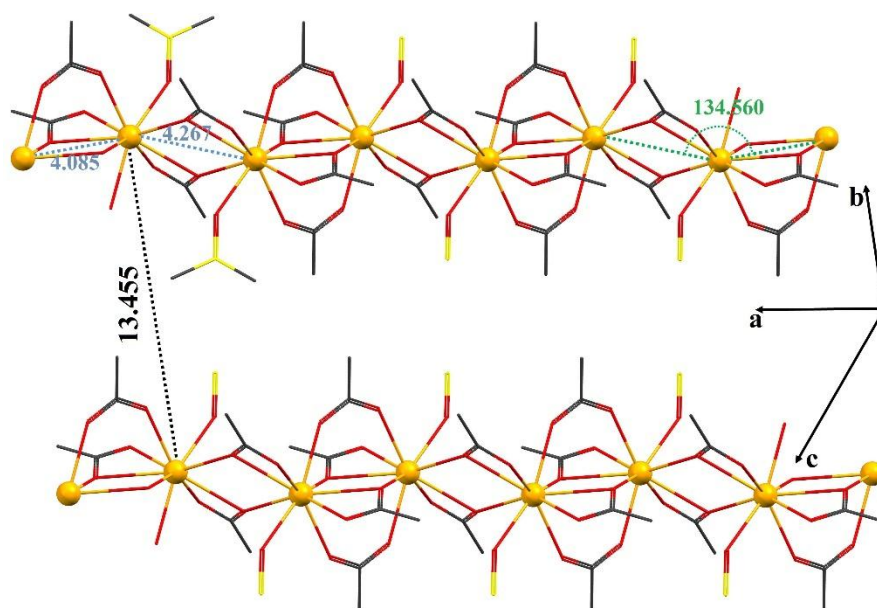


Figure 10 : Représentation des chaînes de Nd^{III} et des distances $M \dots M$

IV.2. Les liaisons hydrogènes :

Les chaînes dans les composés $[\text{Ln}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$, se déploient parallèlement à l'axe "*a*" et situés à $b/2$, ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (*a, b*) (figure 11). La cohésion des molécules dans le cristal est assurée principalement par deux types d'interaction : quatre liaisons hydrogènes faibles du type C–H...O, sont observées, trois intramoléculaires et une intermoléculaire. Formant ainsi des couches par chaînes 1D entre les ions Ln le long de l'axe *c* (figure 12).

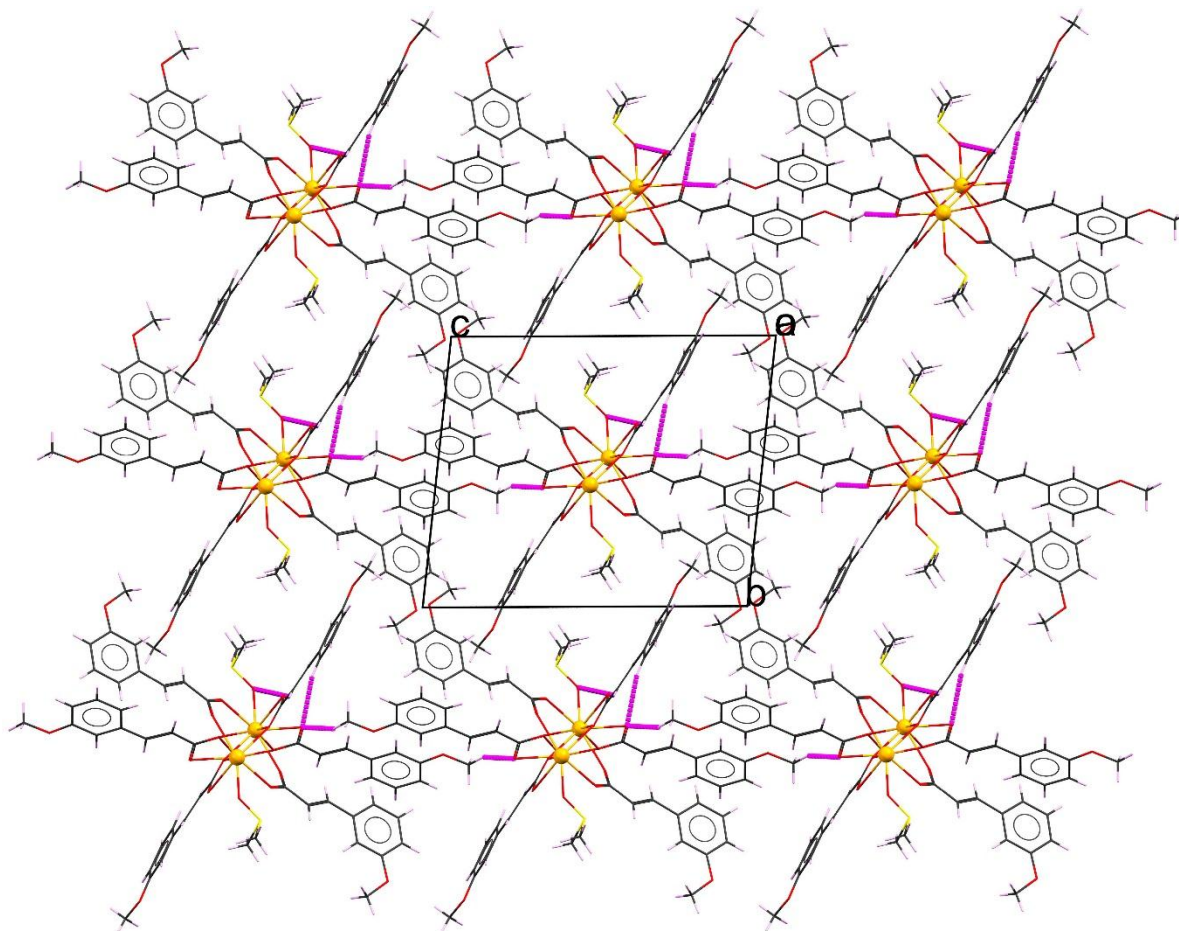


Figure 11 : Représentation des couches du composé **1** et **2**.

Les trois liaisons hydrogènes intramoléculaire sont observées entre l'atome de carbone C12 du ligand et l'atome d'oxygène O10 de la molécule de DMSO et O1 du groupement carboxylate *via* l'hydrogène H12 [$d(\text{C12}\dots\text{O10}_{\#3}) = 3.355(3) \text{ \AA}$, $\angle\text{C12}\text{---H12}\dots\text{O10}_{\#3} = 131.10^\circ$, code de symétrie #3 : $x, 1/2 -y, 1/2 +z$, et $d(\text{C12}\dots\text{O1}_{\#3}) = 3.616(3) \text{ \AA}$, $\angle\text{C12}\text{---H12}\dots\text{O1}_{\#3} = 158.21^\circ$, code de symétrie #3 : $x, 1/2 -y, 1/2 +z$.], et entre le carbone C19 du ligand 3-MeO-cinnamate et l'atome d'oxygène O1 du groupement carboxylate *via* l'hydrogène H19 [$d(\text{C19}\dots\text{O1}_{\#3}) = 3.571(3) \text{ \AA}$, $\angle\text{C19}\text{---H19}\dots\text{O1}_{\#3} = 166.08^\circ$, code de symétrie : #3 : $x, 1/2 -y, 1/2 +z$.]

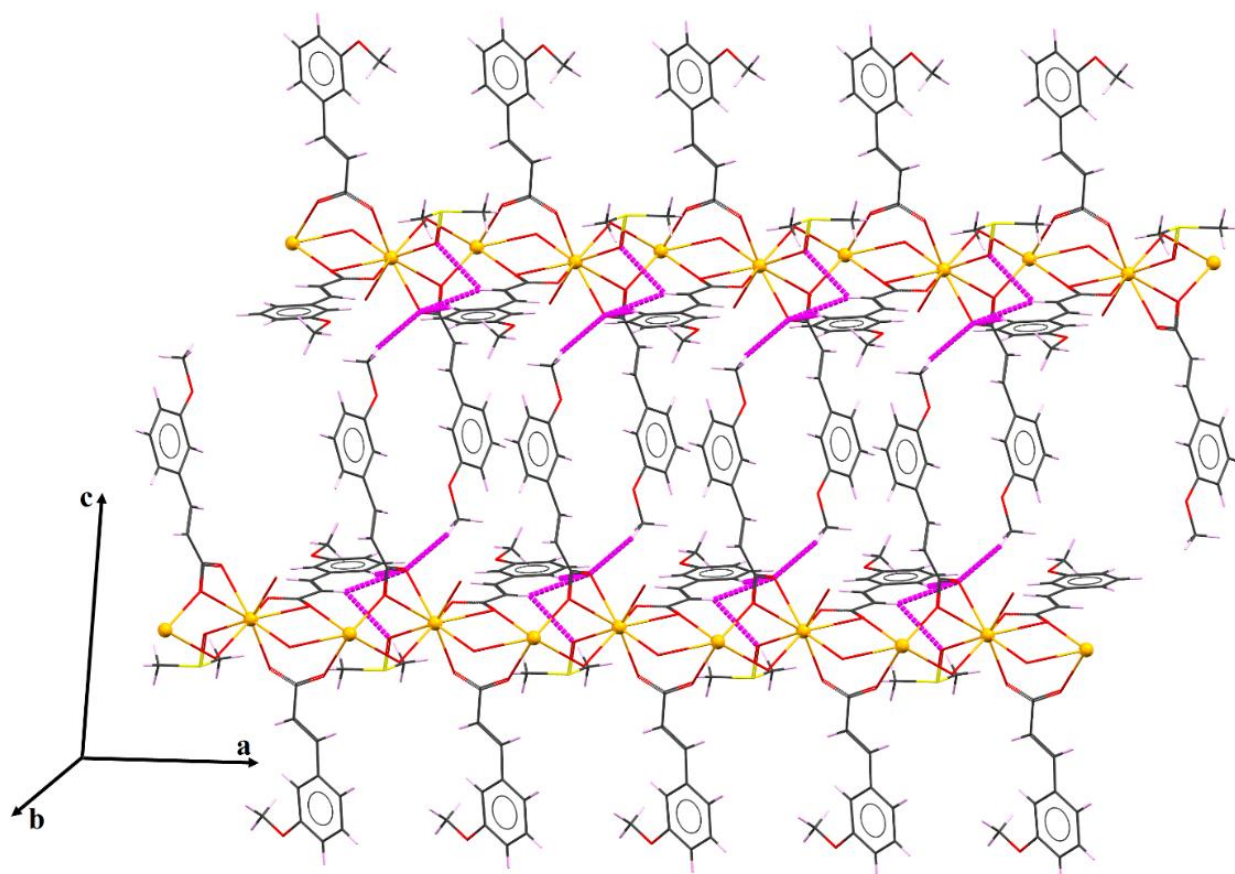


Figure 12 : Représentation des liaisons hydrogènes présent dans les complexes $[Ln^{III}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$
Codes de symétries (a) $-x+2, -y+2, -z+1$, (b) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Une interaction du type π - π stacking est également observée entre les centroïdes (cg) des cycles benzéniques (C4...C9) du ligand 3-MeO-cinnamate des chaînes 1D adjacentes avec des distances : $cg \dots cg$ pour les deux composés **1** et **2** de 3.600 et 3.585 Å, respectivement.

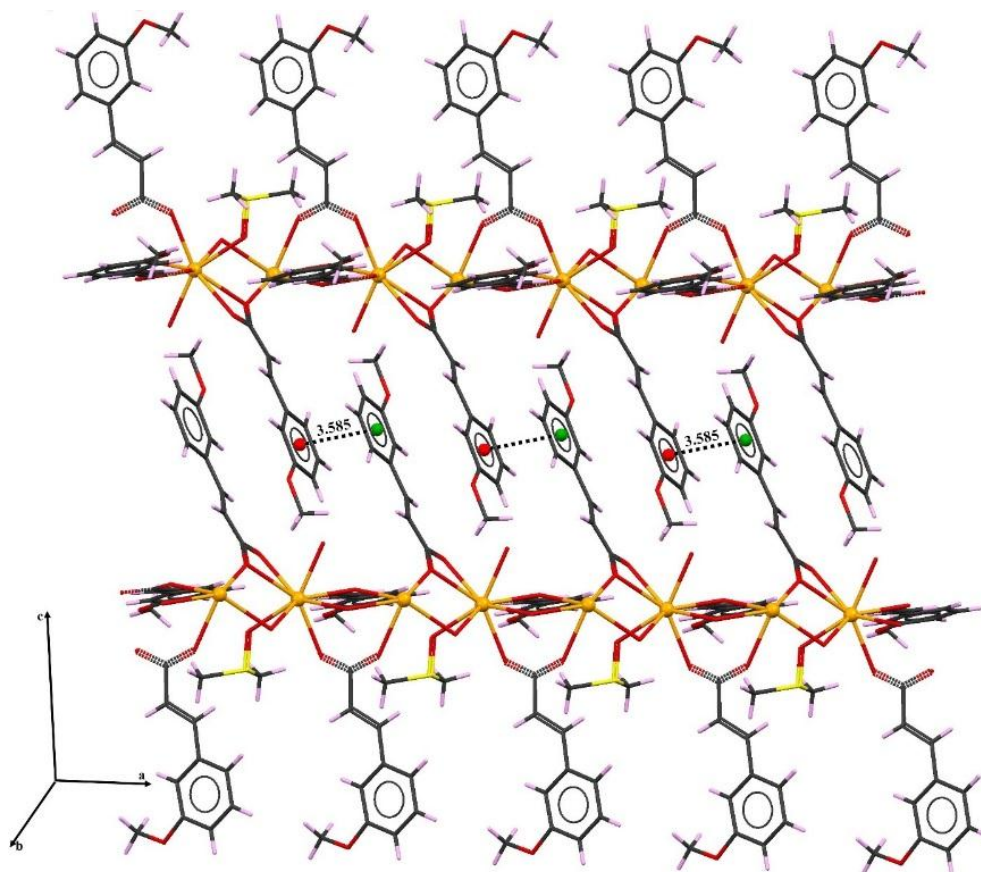


Figure 13 : Représentation des interactions π - π stacking présent dans le complexe 2

La connexion entre les molécules le long de l'axe "**b**" (figure 14), est assurée par La liaison intermoléculaire observée entre l'atome de carbone C10 du groupement O-CH₃ du ligand 3-MeO-cinnamate et l'oxygène O1 du groupement carboxylate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H10A [$d(\text{C10}\dots\text{O1}_{\#1}) = 3.288(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{C10}-\text{H10A}\dots\text{O1}_{\#1} = 152.00^\circ$, code de symétrie : #1 :- x, -y, 2-z.].Donnant ainsi naissance à des cycles de motif $R_2^2(20)$, qui se déploient le long de l'axe "**b**"

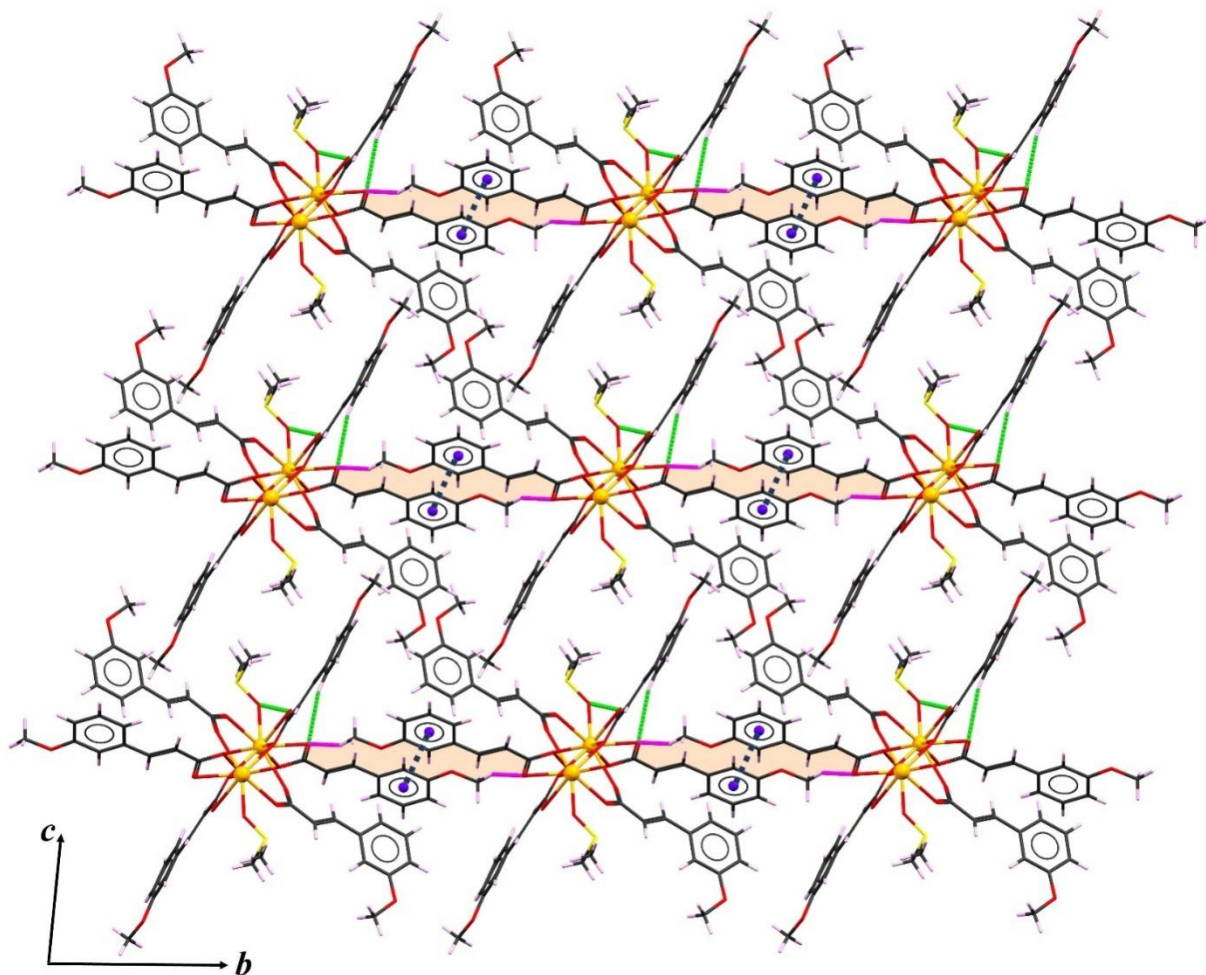


Figure 14 : Empilement cristallin des composés **1,2** selon l'axe "b"

(En vert les liaisons intramoléculaires, en magenta les liaisons intermoléculaires et en bleu les interactions π - π stacking)

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observé dans les complexes **1** et **2** sont résumées dans lestableaux7.

Tableau 7 : Les liaisons hydrogène dans le composé $[Ln^{III}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$.

<i>D-H...A</i>	<i>complexe</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
C19—H19....O1	1	0.93	2.672	3.584(4)	167
	2	0.93	2.662	3.571(3)	166
O12—H12....O1	1	0.93	2.693	3.635(1)	161
	2	1.00	2.668	3.616(1)	158
C12—H12....O10	1	0.93	2.645	3.386(1)	137
	2	1.00	2.611	3.355(1)	131
C10—H10A....O1 _{#1}	1	0.96	2.42	3.299(5)	153
	2	0.96	2.41	3.288(4)	152

Code de symétrie :(#1) :1-x, 1-y, -z (**1**) ; (#1) :-x, -y, 2-z (**2**)

IV.3. Description structurale des composés $[\text{Ln}_2^{\text{III}}(\text{3-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF}$:

Les composés $[\text{Ln}_2^{\text{III}}(\text{3-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF}$ avec Ln= Eu (**3**), Ln= Gd(**4**) et Ln= Dy (**5**), sont iso-structuraux avec une structure en chaîne qui est différente de celle observée dans les composés **1** et **2**. Les structures ont été résolues et affinées dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, ainsi que les résultats des affinements structuraux sont reportées dans le tableau 3. Nous signalons que la résolution structurale de ces composés s'est heurtée à diverses difficultés portant sur:

- Un désordre de position de la molécule de DMSO de coordination a été observé dans les trois composés où les atomes de soufre de cette dernière occupent deux sites. Les instructions «*PART1 ; PART2 ; PART0*» dans le fichier *.ins* ^[55] ont été utilisés pour traiter ce désordre.
- Un désordre de la molécule du solvant de cristallisation DMF génère des facteurs d'agitation thermique très élevés, pour les composés **3** et **4**. La fonction *SQUEEZE* du programme PLATON ^[56] nous a permis d'éliminer la contribution de la densité électronique du solvant dans les deux structures cristallines de ces complexes.

Les méthodes directes et les cartes de Fourier Différence ont permis de localiser l'unité asymétrique de ces complexes qui se compose comme suit : deux atomes métalliques (Ln1^{III} , Ln2^{III}) cristallographiquement indépendants, six ligands 3-MeOcinamate présentent deux modes de coordination différents, la sphère de coordination de la première atome métallique (Ln1^{III}) est complétée par une molécule d'eau, cette dernière est remplacé par une molécule de DMSO dans la sphère de coordination du deuxième centre métallique (Ln2^{III}). Une molécule de DMF de solvation est également présente dans l'unité asymétrique de ces complexes.

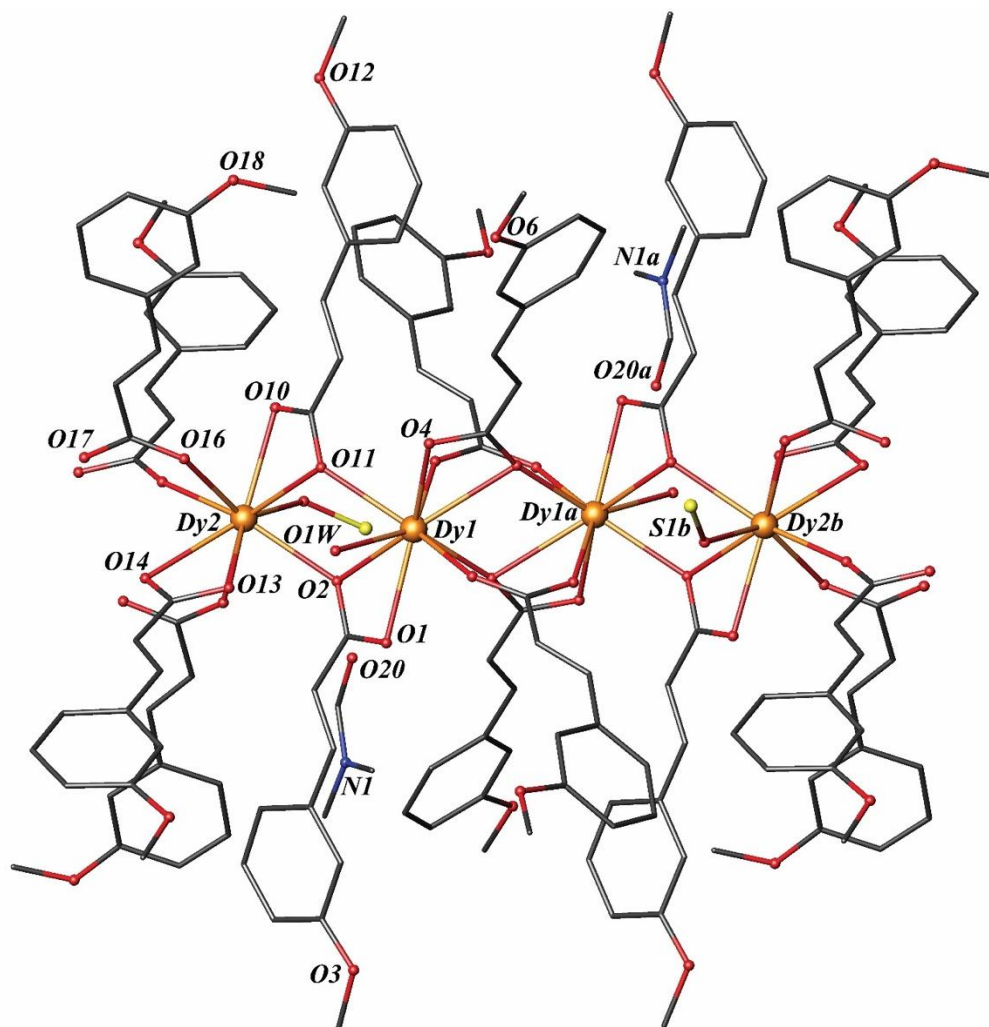


Figure 15 : Représentation ATOMS du complexe $[Dy^{III}_2(3\text{-MeOcinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n.\text{DMF}$. Les atomes de carbone de la molécule de DMSO et les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par souci de clarté
Codes de symétries : (a) $-x, -y, -z+1$, (b) $-x, -y+1, -z+1$.

Vu que les trois composés cristallisent avec la même structure, nous nous limiterons par la description d'une seule structure relative au composé (5). Le premier site métallique $Dy1^{III}$, est entouré par huit atomes d'oxygène fournis par trois groupements carboxylates bidentate pontant et chélate avec la configuration $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, et par deux groupements carboxylates en mode bis-monodentés avec la configuration $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$ et le neuvième atome d'oxygène provient de la molécule de coordination d'eau. Pour le deuxième centre métallique $Dy2^{III}$ le nombre de coordination est aussi neuf, le polyèdre de coordination de ce site est composé de huit atomes d'oxygène des groupements carboxylates de cinq ligands 3-MeO-cinnamate différentes : six atomes parmi eux sont fournis par quatre ligands $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, et deux par deux ligands $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$, la sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène fourni par la molécule de DMSO coordonné.

Les deux centres métalliques (Dy1, Dy2) sont liés entre eux par deux types différents des ponts carboxylates ($\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ et $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$), pour former un polymère de coordination à 1D.

L'analyse de la géométrie de coordination effectuée à l'aide du logiciel SHAPE,^[54] indique des différences dans les géométries de l'environnement des deux sites Dy^{III} cristallographiquement indépendants (Tableau 8). Cette analyse a révélé que l'environnement des Ln(III) peut être décrit par une géométrie de type antiprisme carré capée sphérique

Tableau 8: Analyse de la géométrie (SHAPE) pour la structure de [LnO₉]
Pour les composés 3-5

Structure [LnO ₉]	JJCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR
3 (Eu1)	10.075	9.446	2.436	1.858	3.324	2.265
3 (Eu2)	10.228	9.216	2.943	2.094	2.950	2.599
4 (Gd1)	10.120	9.542	2.271	1.731	3.246	2.198
4 (Gd2)	10.432	9.155	2.959	2.052	2.929	2.566
5 (Dy1)	9.861	9.254	2.296	1.742	3.012	2.094
5 (Dy2)	10.264	9.043	2.830	2.209	2.817	2.530

JJCU : Capped cube

CSAPR: Spherical capped square antiprism

CCU : Spherical- relaxed capped cube

JTCTPR : Tricapped trigonal prism

JCSAPR : Capped square antiprism

TCTPR : Spherical tricapped trigonal prism

Les angles de liaisons Ln–O–Ln des ponts carboxylate $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ varient autour de 105 et 114°, alors que les angles de liaisons O–C–O des ponts carboxylate $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$ varient autour de 126°. Ces valeurs sont du même ordre que ceux observés pour **1** et **2**.

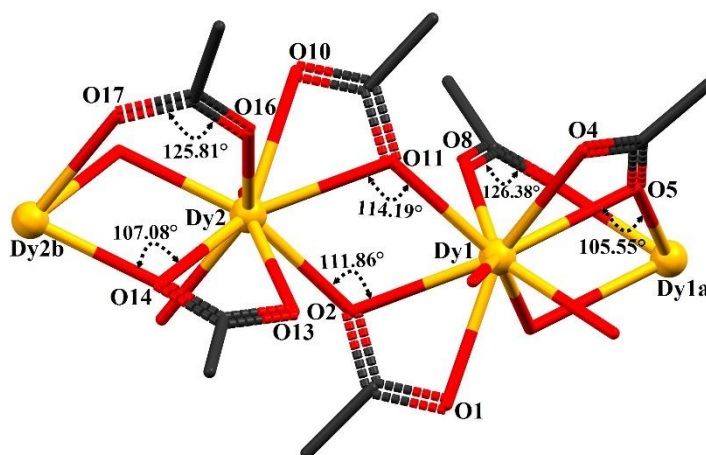


Figure 16 : Angles entre les ions Ln et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$, et $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$.

Codes de symétrie : (a) : $-x, -y, -z+1$, (b) $-x, -y+1, -z+1$.

L'ensemble des angles de liaisons entre les ions Ln et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$, et $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$, observés dans les complexes **3-5** sont résumés dans le tableau **9**.

Tableau 9 : Angles de liaison Ln–O–Ln et O–C–O dans les complexes **3-5**.

Angles (°)	3	4	5
Ln1–O2–Ln2	111.99(3)	112.21(9)	111.86(9)
Ln1–O11–Ln2	113.63(3)	114.16(9)	114.19(10)
Ln1–O5–Ln1a	104.97(3)	105.66(8)	105.55(9)
Ln2–O14–Ln2b	106.503(3)	106.72(9)	107.08(9)
O7–C21–O8	125.08(6)	126.17(18)	126.38(19)
O16–C51–O17	125.09(6)	126.46(18)	125.81(19)

L'antiprisme formé autour de l'ion Dy1 est entouré par neuf atomes d'oxygène MO₉ où les six oxygènes O1, O2, O4, O5, O5a et O11 sont fournies par quatre groupements carboxylate en mode $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ avec des distances Ln–O varient entre 2.318(3) et 2.641(3) Å, les deux atomes d'oxygène O8, O7a sont fournies par deux groupements carboxylate en mode $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$ avec des distances Ln–O varient autour de 2.301(4) et 2.356(3) Å, La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau *via* l'atome d'oxygène O1W avec une distance Ln–O de 2.429(4) Å. Une sélection des distances métal oxygène ainsi que des angles de liaisons O–Ln–O de la sphère de coordination de l'ion métallique Ln1^{III} dans les structures des composés **3-5** sont reportés dans le tableau **10**.

Tableau 10 : Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes



Distances (Å)	3	4	5	Angles (°)	3	4	5
Ln1–O1	2.531(5)	2.506(3)	2.509(3)	O4–Ln1–O5a	50.62(14)	50.87(9)	51.19(11)
Ln1–O2	2.536(4)	2.531(3)	2.502(3)	O1–Ln1–O2	51.16(14)	51.56(9)	51.81(11)
Ln1–O4	2.456(4)	2.438(3)	2.414(3)	O11–Ln1–O2	66.99(14)	66.61(9)	66.59(11)
Ln1–O5	2.367(4)	2.357(3)	2.318(3)	O8–Ln1–O5a	69.69(16)	70.19(10)	70.27(12)
Ln1–O5a	2.651(5)	2.641(3)	2.641(3)	O4–Ln1–O11	78.76(15)	78.64(10)	78.89(11)
Ln1–O11	2.447(4)	2.438(3)	2.419(3)	O1W–Ln1–O2	83.26(16)	82.82(10)	84.08(12)
Ln1–O7	2.344(4)	2.342(3)	2.301(4)	O4–Ln1–O8	90.22(17)	90.34(11)	89.46(13)
Ln1–O8	2.390(5)	2.371(3)	2.356(3)	O1–Ln1–O11	109.34(15)	109.37(9)	109.34(11)
Ln1–O1W	2.487(5)	2.469(3)	2.429(4)	O11–Ln1–O5a	114.17(14)	114.38(9)	115.73(10)
				O4–Ln1–O5	125.31(15)	124.91(10)	125.42(12)
				O7–Ln1–O8	134.60(16)	135.20(10)	135.17(12)
				O8–Ln1–O1W	142.21(17)	141.33(11)	142.04(13)
				O2–Ln1–O5a	153.49(15)	153.21(9)	153.30(10)

L'environnement de l'atome Dy2 est aussi MO₉ où les quatre oxygènes O2, O10, O11, O13, O14 et O14b sont fournies par quatre groupements carboxylate en mode $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ avec

des distances Ln-O varient entre 2.303(3) et 2.579(3) Å, alors que les deux oxygènes O16 et O17 sont fournies par deux autres groupements carboxylate mais en mode $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$ avec des distances Ln-O de 2.371(4) et 2.340(3) Å. La sphère de coordination est complétée par une molécule de DMSO *via* l'atome d'oxygène O19 avec une distance Ln-O de 2.377(4) Å. Une sélection des distances métal oxygène ainsi que des angles de liaisons O–Ln–O de la sphère de coordination du deuxième centre métallique Ln^{III} dans les structures des composés **3-5** sont reportés dans le tableau 11.

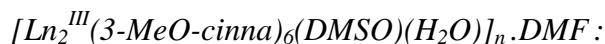
Tableau 11 : Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes $[Ln^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$:

Distances (Å)	3	4	5	Angles (°)	3	4	5
Ln2–O2	2.458(4)	2.454(3)	2.429(3)	O10–Ln2–O11	52.12(15)	52.61(9)	53.21(11)
Ln2–O10	2.485(5)	2.469(3)	2.467(3)	O2–Ln2–O11	67.38(14)	67.01(19)	67.32(11)
Ln2–O11	2.500(4)	2.491(3)	2.447(3)	O2–Ln2–O13	69.95(15)	70.29(10)	70.51(11)
Ln2–O13	2.522(5)	2.495(3)	2.492(3)	O14–Ln2–O17	76.79(15)	76.99(10)	77.32(12)
Ln2–O14	2.355(4)	2.336(3)	2.303(3)	O14–Ln2–O10	84.08(15)	84.26(10)	82.29(11)
Ln2–O14b	2.609(5)	2.611(3)	2.579(3)	O17–Ln2–O13	90.00(16)	89.79(11)	89.80(12)
Ln2–O16	2.401(4)	2.401(3)	2.371(4)	O19–Ln2–O11	93.72(17)	94.33(11)	92.96(13)
Ln2–O17	2.379(4)	2.367(3)	2.340(3)	O10–Ln2–O2	107.38(15)	106.76(9)	108.25(11)
Ln2–O19	2.414(5)	2.409(3)	2.377(4)	O13–Ln2–O14	122.69(16)	123.12(10)	122.96(11)
				O10–Ln2–O13	127.94(16)	127.83(10)	129.16(12)
				O16–Ln2–O2	130.53(15)	131.05(10)	130.75(12)
				O17–Ln2–O16	134.85(16)	134.97(12)	134.97(12)
				O19–Ln2–O16	137.76(17)	137.56(11)	138.08(12)
				O17–Ln2–O10	141.84(17)	142.08(11)	140.91(13)
				O17–Ln2–O11	146.52(14)	146.07(9)	146.03(12)
				O14–Ln2–O2	152.82(15)	152.39(10)	152.54(12)

Les deux centres métalliques dans le $[Dy_2^{III}(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$ sont liés par les ponts carboxylate $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ et $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$, en formant des chaînes alternées 1D qui se développe le long de l'axe *b*. Dans ces chaînes, la distance intermétallique directe Dy^{III}...Dy^{III} est de 4.085(4) Å lorsque les ions lanthanides sont liés uniquement *via* des ponts carboxylates $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$. Alors que ces distances sont plus courtes (3.930(4) et 3.954(4) Å) lorsque ces ions sont pontés par les deux types des ponts carboxylates $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ et $\mu_2 : \eta^1-\eta^1 Z-Z(O, O')$ (bidentate pontant et chélate et bis-monodentés). Ces courtes distances intermétalliques intra-chaîne sont particulièrement rares dans le domaine des polymères de coordination 1D à base de lanthanides,^[57-65] et sont aussi proches de celles trouvées dans les composés dinucléaires, ainsi, ces deux systèmes sont comparables en termes d'influence des interactions intermoléculaires sur leurs relaxations magnétiques. Les angles Dy–Dy–Dy sont

de 141.667(6) et 158.276(6), alors que la plus courte distance inter-chaîne de polymère **5** est un peu plus grand, de 13.979(2)Å.

Tableau 12 : Les distances **Ln...Ln** au sein des complexes



Distances (Å)	3	4	5
Ln1...Ln2	4.140(1)	4.137(5)	4.085(4)
Ln1...Ln1a	3.984(1)	3.986(4)	3.954(4)
Ln2...Ln2b	3.981(1)	3.972(5)	3.930(4)

IV.4. Les Liaisons hydrogènes :

Du point de vue supramoléculaire, Les chaînes unidimensionnels dans les complexes $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF}$, se déploient parallèlement à l'axe "**b**" et sont situés à $c/2$, ils forment les uns avec les autres des couches parallèles au plan (**bc**) (figure17).

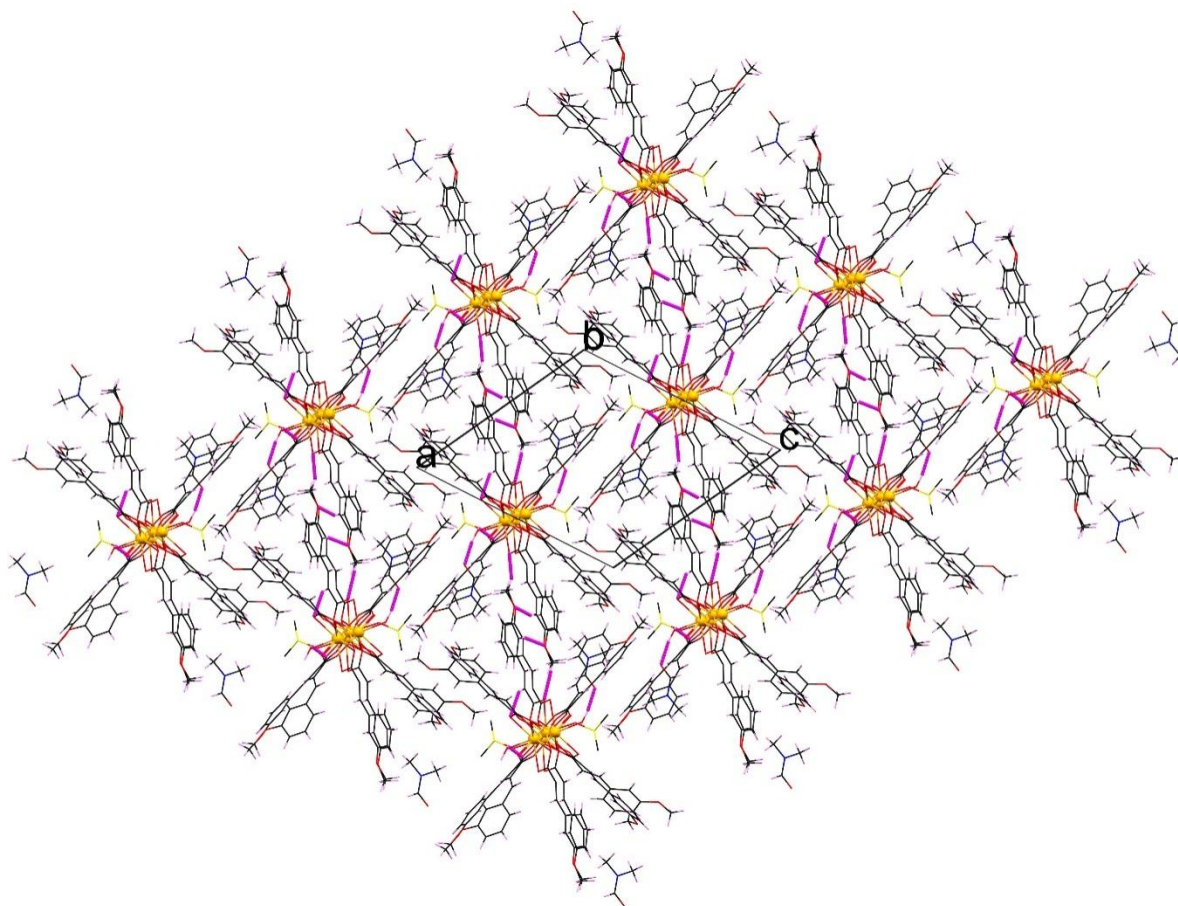


Figure 17 : Représentation des couches du composé **5**.

La cohésion des molécules est assurée par des liaisons hydrogène modérée inter et intra-chaîne du type O–H...O et C–H...O. trois liaisons intramoléculaires sont observés entre

les atomes de carbone du ligand, les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupements carboxylate de ligands et des molécules de DMF. La liaison hydrogène intramoléculaire à trois centre de type O–H...O est observée entre les deux atomes d'hydrogène H1WA et H1WB portés par l'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau de coordination avec l'oxygène O13 du groupement carboxylate $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ et l'oxygène O20 de la molécules de DMF de solvation, respectivement avec $[d(O1W... O13)= 2.910(6) \text{ \AA}, \angle O1W-H1WA...O13= 138^\circ$, et $d(O1W... O20_{\#1}= 2.731(9) \text{ \AA}, \angle O1W-H1WB...O20= 159^\circ$, code de symétrie #1 : -x, -y, 1-z]. Alors que La liaison hydrogène intramoléculaire de type C–H...O est observée entre l'atome de carbone C32 et l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate $\mu_2 : \eta^2-\eta^1$ via l'hydrogène H32 avec $[d(C32... O4)= 3.216(7) \text{ \AA}, \angle C32-H32...O4= 143]$. (Figure 18)

Les chaînes sont interconnectés selon l'axe "c" via la liaison hydrogène intermoléculaire du type C–H...O entre l'atome de carbone C20 du groupement méthoxy du ligand 3-MeO-cinnamate et l'atome d'oxygène O4 des groupements carboxylates du ligand des chaînes adjacents, via l'hydrogène H20B avec $[d(C20... O4)= 3.448(7) \text{ \AA}, \angle C20-H20B...O4= 144]$ formant ainsi des couches entre les chaînes des ions lanthanides parallèles au plan (bc) (figure 18).

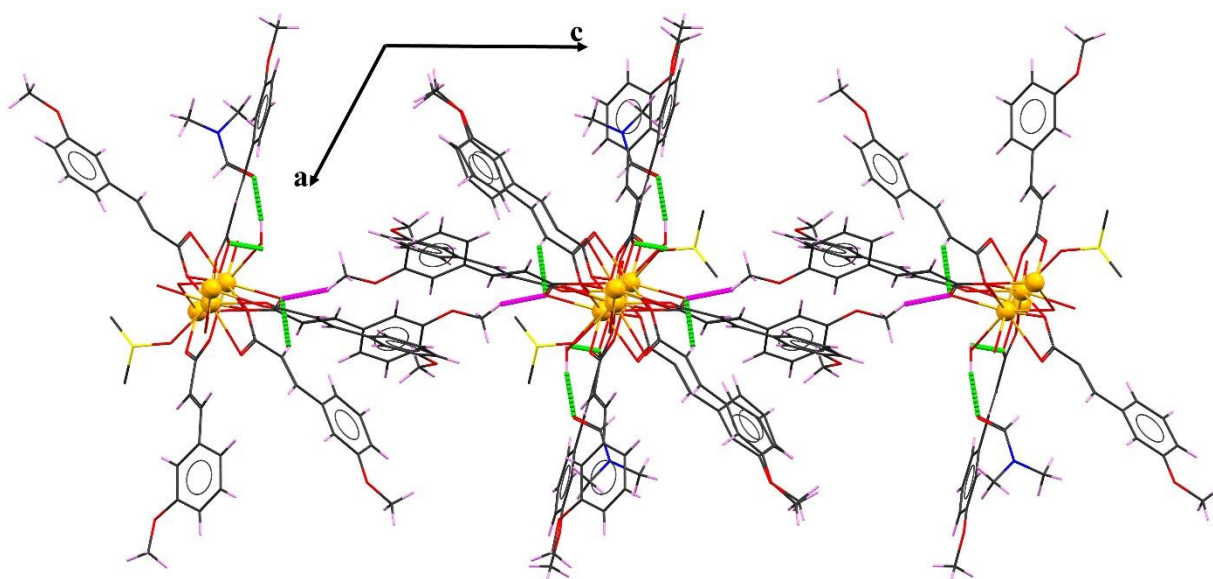


Figure 18 : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaires présentes dans le complexe $[Dy^{III}]_2(3\text{-MeO-cinna})_6(DMSO)(H_2O)_n.DMF$.

Les chaînes sont interconnectées le long de l'axe "a" via les interactions observées entre les atomes de carbone C10, C40 des groupements méthoxy du ligand 3-MeO-

cinnamate et les atomes d'oxygène O10 et O1 des groupements carboxylate du ligand 3-MeO-cinnamate de la molécule adjacente, *via* les hydrogène H10A, H40A, respectivement avec [$d(O10... O10) = 3.572(5) \text{ \AA}$, $\angle O10 - H10A... O10 = 176^\circ$, et $d(O40... O1) = 3.611(5) \text{ \AA}$, $\angle O40 - H40A... O1 = 156^\circ$] et les interactions entre les atomes de carbone C5, C35 du ligand 3-MeO-cinnamate et les atomes d'oxygène O12 et O3 des groupements méthoxy du ligand 3-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* les atomes d'hydrogène H5 et H35, respectivement, avec [$d(C5... O12) = 3.599(4) \text{ \AA}$, $\angle C5 - H5... O12 = 163^\circ$ et $d(C35... O3) = 3.603(5) \text{ \AA}$, $\angle C35 - H35... O3 = 163^\circ$] formant ainsi un réseau (Figure 19).

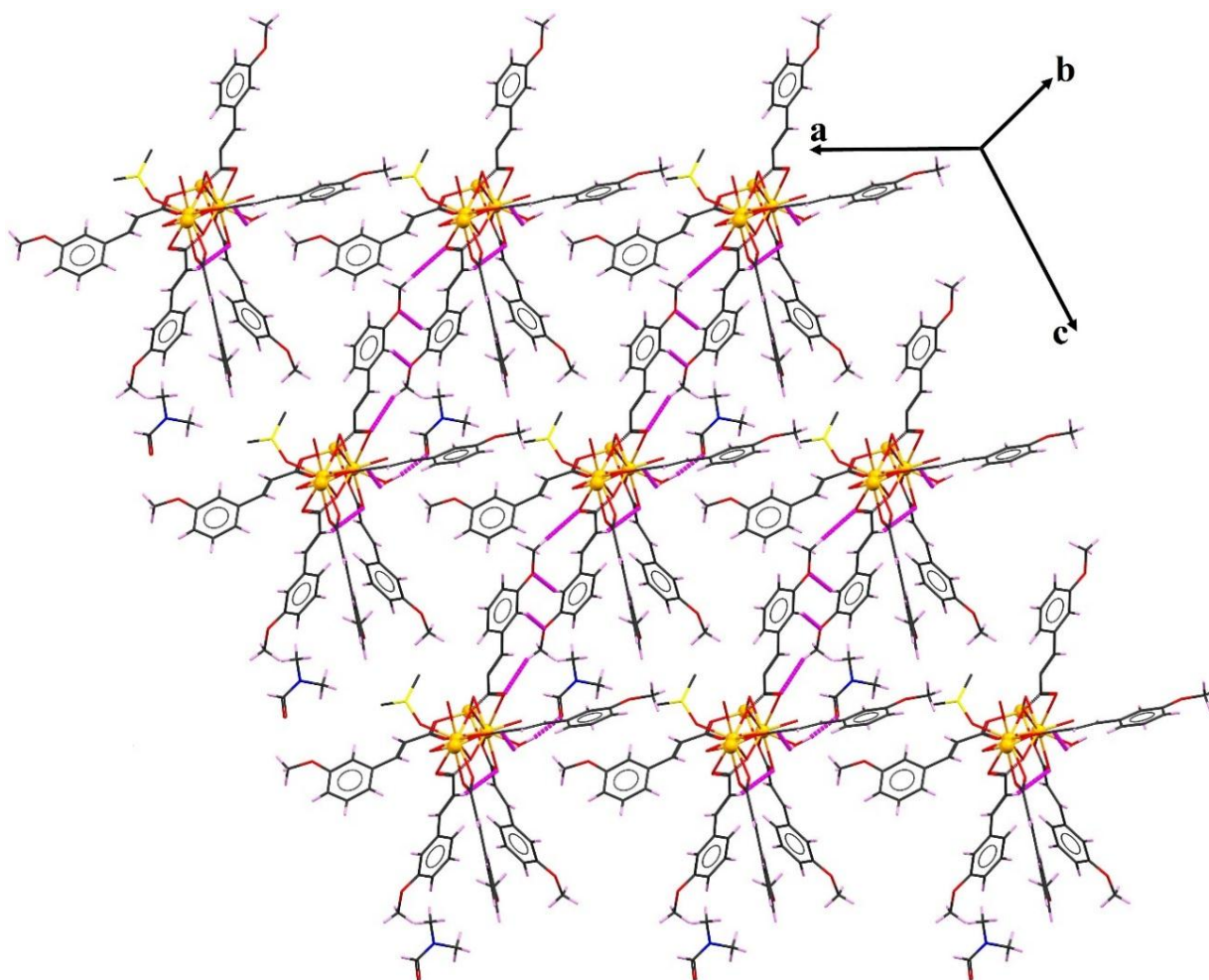


Figure 19 : Représentation de l'empilement tridimensionnel assurée par les liaisons hydrogènes présentées dans le complexe $[Dy^{III}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$.

L'ensemble des liaisons hydrogènes observé dans le complexe **5** sont résumées dans le tableau **13**

Tableau 13 : Les liaisons hydrogène dans le composé $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF}$.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W–H1WA....O13	0.86	2.22	2.910(6)	138
O1W–H1WB....O20 _{#1}	0.87	1.90	2.731(9)	159
C32–H32....O4	0.93	2.42	3.216(7)	143
C20–H20B....O4	0.96	2.62	3.448(7)	144
C5–H5....O12	0.93	2.70	3.599(4)	163
C10–H10A....O10	0.96	2.61	3.572(5)	176
C35–H35....O3	0.93	2.70	3.603(5)	163
C40–H40A....O1	0.96	2.71	3.611(5)	156

Code de symétrie : #1 : -x, -y, 1-z

IV.5. Description structurale de composé $[\text{Dy}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$:

La structure de ce composé est différente des premiers complexes obtenus avec ce ligand (des chaînes), malgré que la procédure de synthèse est pratiquement la même, avec une seule différence pour ce composé : les premiers cristaux **3-5** sont formés après quelques heures alors que la cristallisation maintenue plus longtemps donne un dimère (**6**). L'analyse par DRX sur monocristal indique que le complexe (**6**) est un dimère avec la formule : $[\text{Dy}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$, qui cristallise dans le groupe d'espace P-1 (N°2) du système triclinique (tableau **3**) contrairement au premiers dimères obtenus avec le premier ligand.

La structure dimérique du composé **6** peut être décrite comme deux cations Dy(III) avec une coordinance 9 coordonnés par six groupement carboxylate de l'anions 3-MeO-cinna qui adoptent deux modes de coordination différents, alors que l'unité asymétrique est composée de trois ligands 2-méthoxycinnamate coordonnés à un atome de Dy cristallographiquement indépendant, avec une molécule de DMSO et une molécule d'eau qui viens compléter la sphère de coordination (figure **20**).

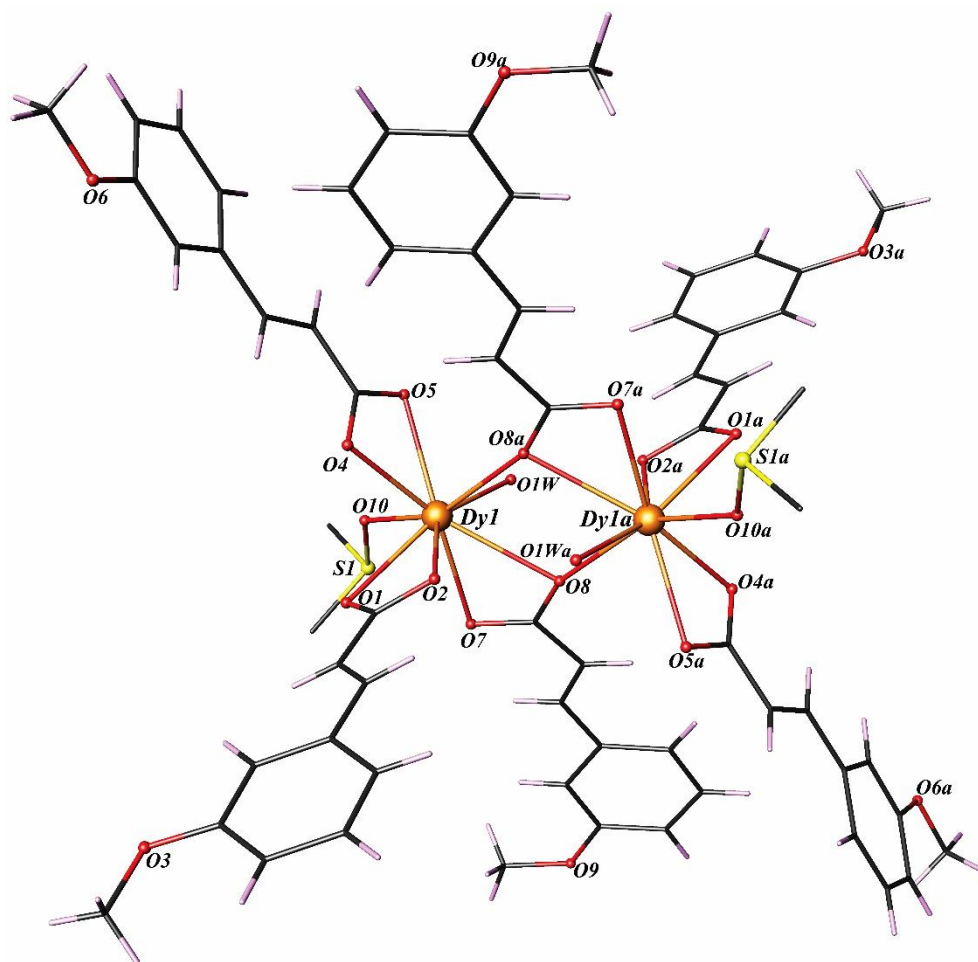


Figure 20 : Représentation ATOMS du composé $[\text{Dy}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{6})$.
 les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par souci de clarté
 Code de symétrie : (a) $-x+1, -y+1, -z+2$.

L'environnement de l'atome métallique est MO_9 : où les quatre oxygènes O1, O2, O4 et O5 sont fournies par deux groupements carboxylate en mode η^2 , alors que les trois oxygènes O7, O8 et O8a sont fournies par deux autres groupements carboxylate mais en mode $:\eta^2:\eta^1:\mu_2$, les oxygènes O10 et O1w proviennent d'une molécule de DMSO et une molécule d'eau, respectivement. Les deux centres métalliques dans le composé **6**, sont liés par deux ponts carboxylate, avec le mode de coordination bidentate pontant et chélate selon la conformation $:\eta^2:\eta^1:\mu_2$. Donnant ainsi naissance au cycle centrale $\text{Dy}_2\text{-O}_2$ définissant l'unité dimérique, avec une distance $\text{Dy}^{\text{III}}\dots\text{Dy}^{\text{III}}$ de 4.131 (4) Å. L'angle de liaison Ln–O8–Ln des ponts carboxylate μ_2 est de 112.95° (figure 21). Ces valeurs sont du même ordre que ceux observés pour les dimères (**1-6**) décrits dans le chapitre II.

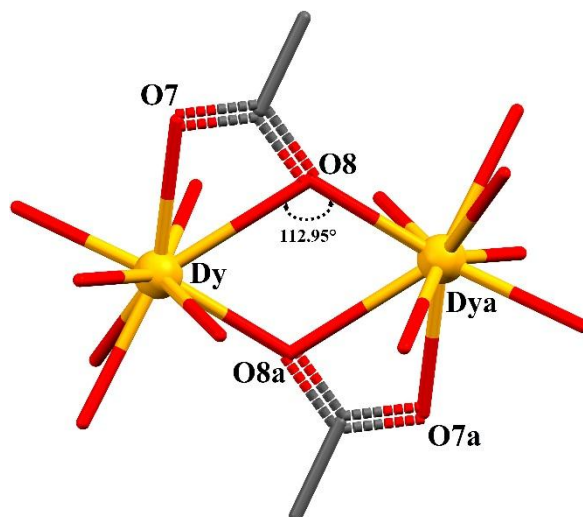


Figure 21: Angles entre les ions Dy et les atomes d'oxygène du groupement carboxylate μ_2 .
Code de symétrie :(a) : $-x+1, -y+1, -z+2$.

L'analyse de la géométrie effectuée à l'aide du logiciel **SHAPE**,^[54] révèle que l'environnement de l'ion **Dy** peut être décrit par une géométrie de type antiprisme carré capée sphérique comme le montre le tableau 14 ainsi que la figure 21.

Tableau.14: Analyse de la géométrie (**SHAPE**) pour la structure du $[DyO_9]$ pour le composé 6.

Structure [DyO ₉]	JJCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR
Dy	10.049	8.522	3.020	2.116	3.093	2.584
JJCU: Capped cube			CSAPR: Spherical capped square antiprism			
CCU: Spherical-relaxed capped cube			JTCTPR: Tricapped trigonal prism			
JCSAPR: Capped square antiprism			TCTPR: Spherical tricapped trigonal prism			

La longueur de la liaison **Dy–O** η^2 varie entre 2.410(4) et 2.455(4) Å (tableau.6), et la longueur de la liaison **Dy–O** μ_2 varie de 2.336(4) Å à 2.616(4) Å, ce type de coordination des anions carboxylates avec les lanthanides a été déjà reporté dans le chapitre II. La longueur de la liaison Dy-O_{DMSO} est la plus courte, tandis que la liaison Dy-O μ_2 est la plus longue. Les angles de liaisons O–Dy–O de la sphère de coordination sont comprises entre 51.22(12)° et 149.44(15)°.

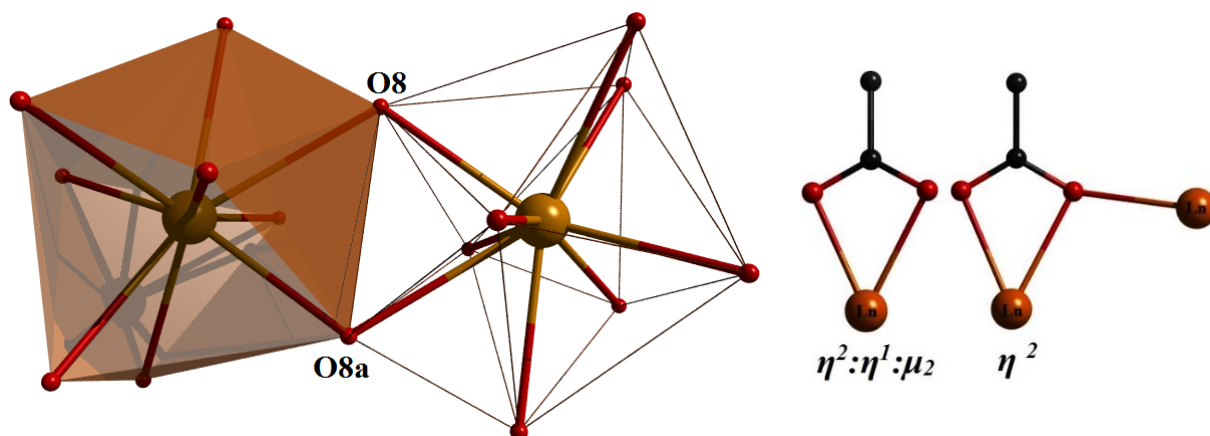
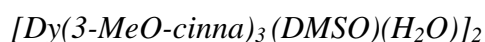


Figure 22 : Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Dy^{3+} ainsi que les modes de coordination des groupements carboxylate observés dans le complexe **6**.

Une sélection des distances et angles de la structure du composé **6** est reportés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans le complexe



Distances (Å)	6	Angles (°)	6
Dy–O1	2.455(4)	O2–Dy–O1	53.34(13)
Dy–O2	2.412(4)	O5–Dy–O4	53.57(13)
Dy–O4	2.410(4)	O8a–Dy–O8	67.05(14)
Dy–O5	2.453(4)	O5–Dy–O1	120.30(14)
Dy–O7	2.418(4)	O10–Dy–O1W	78.48(15)
Dy–O8	2.616(4)	O8–Dy–O1	106.63(13)
Dy–O8a	2.336(4)	O7–Dy–O2	88.65(15)
Dy–O10	2.317(4)	O1W–Dy–O4	127.56(14)
Dy–O1W	2.374(4)	O5–Dy–O7	142.92(14)
		O8–Dy–O1W	68.53(12)
		O8a–Dy–O10	149.44(15)

Code de symétrie : (a) : $-x+1, -y+1, -z+2$

IV.6. Les Liaisons hydrogènes :

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires moyennes du type O–H...O entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupements carboxylates du ligand 3-MeO-cinnamate, les chaînes sont interconnectées *via* de faibles liaisons hydrogène intermoléculaire du type C–H...O entre les atomes de carbone du ligand 3-MeO-cinnamate et les atomes d'oxygène des

groupements carboxylates et des groupements méthoxy et forment ainsi des couches parallèles au plan (bc) (Figure 23).

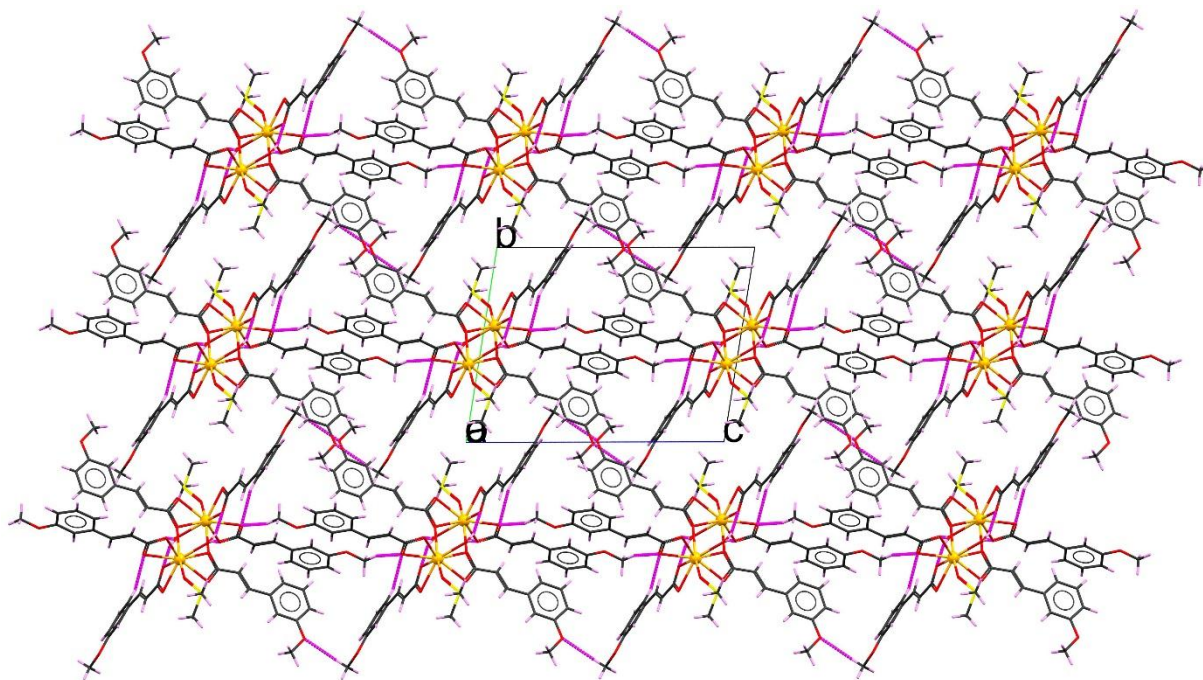


Figure 23: Représentation des couches du composé $[Dy^{III}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$

Une forte liaison hydrogène intramoléculaire de type O–H...O est observée entre l'hydrogène H1WA porté par l'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau de coordination avec l'oxygène O2 du groupement carboxylate η^2 avec $[d(\text{O1W} \dots \text{O2}_{\#1}) = 2.721(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{O1W} \text{---} \text{H1WA} \dots \text{O2}_{\#1} = 161^\circ$, code de symétrie #1 : 1-x, 1-y, -z] (Figure 24). La connexion entre les molécules le long de l'axe c est assurée par deux interactions de type C–H...O, la première entre l'atome de carbone C10 de groupement méthoxy de ligands μ_2 et l'atome d'oxygène O9 du groupement méthoxy de ligand μ_2 : $\eta^2\text{-}\eta^1$ de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H10A $[d(\text{C10} \dots \text{O9}_{\#3}) = 3.368(12) \text{ \AA}$, $\angle \text{C10} \text{---} \text{H10A} \dots \text{O9}_{\#3} = 139^\circ$ code de symétrie #3 : x-1, y, 1+z.], et la deuxième interaction entre l'atome de carbone C20 de groupement méthoxy de ligands μ_2 et l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate μ_2 du ligand 3-MeO-cinnamate de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H20A $[d(\text{C20} \dots \text{O4}_{\#4}) = 3.419(10) \text{ \AA}$, $\angle \text{C20} \text{---} \text{H20A} \dots \text{O4}_{\#4} = 158^\circ$, code de symétrie #4 : 1-x, 1-y, 1-z.], formant ainsi des chaînes de dimère le long de l'axe c .

Les chaînes de dimère sont interconnectées le long de l'axe b *via* deux interactions, la première de type O–H...O observée entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O1W et l'atome d'oxygène O5 du groupement carboxylate η^2 du ligand 3-MeO-cinnamate de la

molécule adjacente *via* l'hydrogène H1WB [d (O1W... O5_{#2}) = 2.690(5) Å, ∠O1W — H1WB...O5_{#2} = 171°, code de symétrie #2 : 2-x, 1-y, -z] et la deuxième interaction est de type C—H...O observée entre l'atome de carbone C9 du ligand 3-MeO-cinnamate η^2 et l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate η^2 de la molécule adjacente *via* l'hydrogène H9 [d (C9... O4) = 3.365(10) Å, ∠C9 —H9...O4 = 164°]. Formant ainsi un réseau bidimensionnel des chaînes de dimère (figure 24).

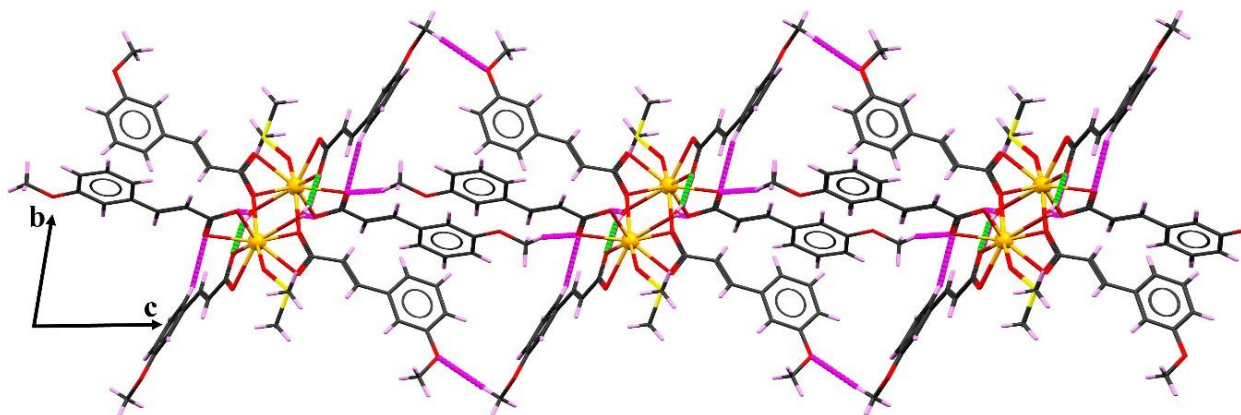


Figure 24 : Représentation des liaisons hydrogènes du composé 6.

La connexion entre les molécules le long de l'axe *a* est assurée par l'interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et les atomes d'oxygène O du groupement carboxylate *bidentate chélate* de la molécule adjacente. Donnant naissance à des cycles de motif $R_2^2(8)$, qui se déploient le long de l'axe '*a*' avec une distances **Dy.....Dy** égal à 6,18 Å (figure 25).

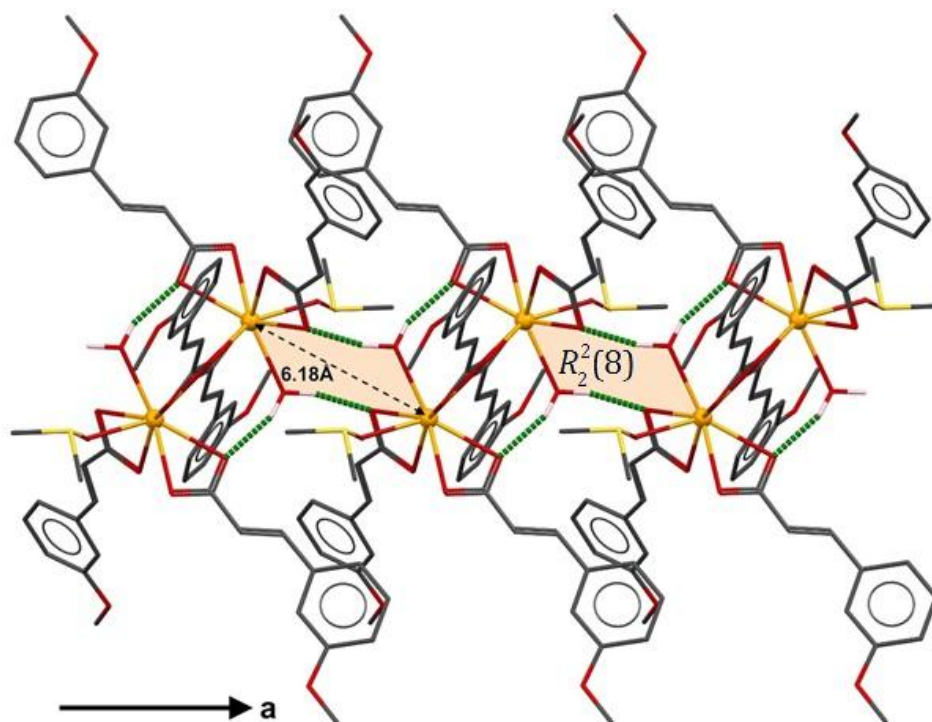


Figure 25 : Empilement cristallin selon l'axe *a* du composé **6**.

Forment ainsi des couches parallèles au plan (*bc*) avec des chaînes infinies de cycles de motif $C[R_2^2(20)]$, qui se déploient le long de l'axe *c* (figure **26**).

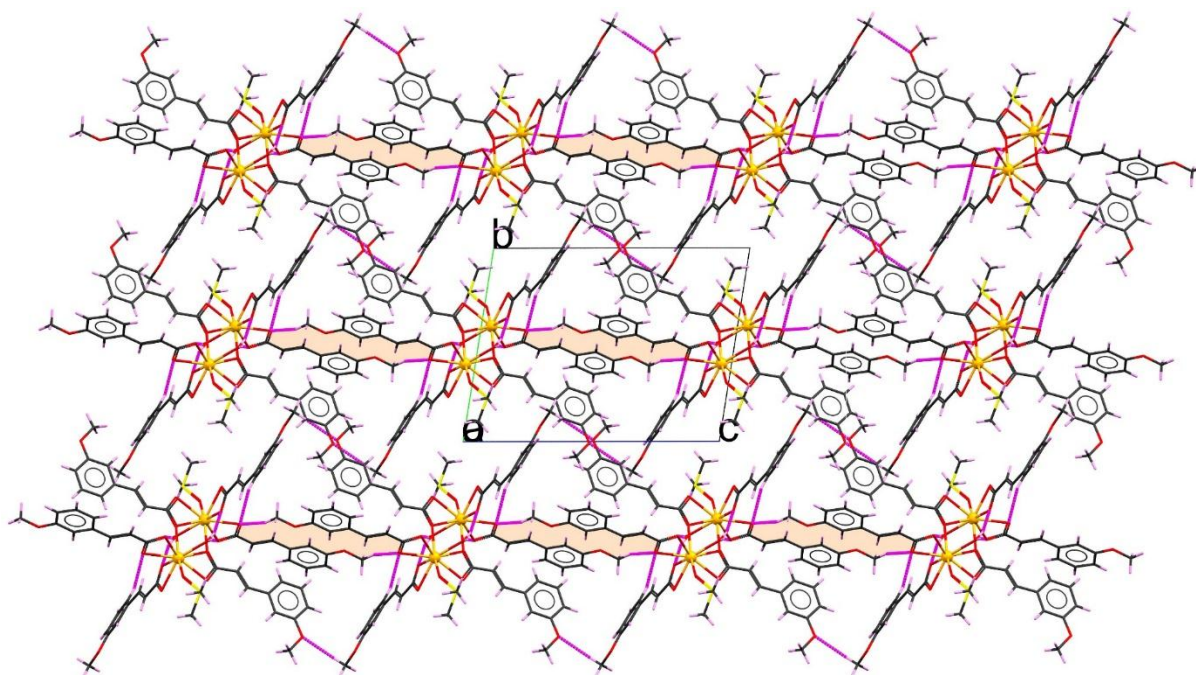


Figure 26 : Représentation des couches du composé **6**

L'ensemble des liaisons hydrogènes observé dans le complexe **6** sont résumées dans le tableau **16**.

Tableau 16 : Les liaisons hydrogène dans le composé $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$

<i>D-HA...A</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H...A (Å)</i>	<i>D...A (Å)</i>	<i>D-H...A (°)</i>
O1W—H1WA....O2 _{#1}	0.85	1.90	2.721(5)	161
O1W—H1WB....O5 _{#2}	0.85	1.85	2.692(5)	171
C10—H10A....O9 _{#3}	0.96	2.58	3.368(12)	139
C20—H20A....O4 _{#4}	0.96	2.51	3.419(10)	158
C9—H9....O4	0.93	2.66	3.365(10)	164

Codes de symétrie : (#1) : 1-x, 1-y, -z ; (#2) : 2-x, 1-y, -z ; (#3) : x-1, y, 1+z ; (#4) : 1-x, 1-y, 1-z.

V. Propriétés magnétiques :

V.1. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) :

Les mesures magnétiques des complexes **1**, **2**, **4**, **5**, **6** ont été réalisés sur un magnétomètre à SQUID du type MPMS-XL de Quantum Design sur des échantillons polycristallins orientés aléatoirement, dans une gamme de température de 1.8 à 300 K et sous un champ appliqué de 1000Oe. Les variations thermiques des produits de la susceptibilité magnétique χT par la température des complexes **1**, **2**, **4**, **5**, **6** sont représentés sur la figure 27. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit. À 300 K, les valeurs du produit χT pour les composés **1** (Ce), **2** (Nd), **4** (Gd), **5** (Dy) et **6** (Dy) sont respectivement égales à $0.65\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1.77\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $8.00\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $13.46\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $13.75\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, en accord avec les valeurs théoriques de $0.80\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un ion Ce(III) ($S = 5/2$, $^2F_{5/2}$, $g = 6/7$), de $1.64\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un ion Nd(III) ($S = 9/2$, $^4I_{9/2}$, $g = 8/11$), de $7.20\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un ion Gd(III) ($S = 7/2$, $^8S_{7/2}$, $g = 2$), de $14.17\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un ion Dy(III) ($S = 15/2$, $^6H_{15/2}$, $g = 4/3$).

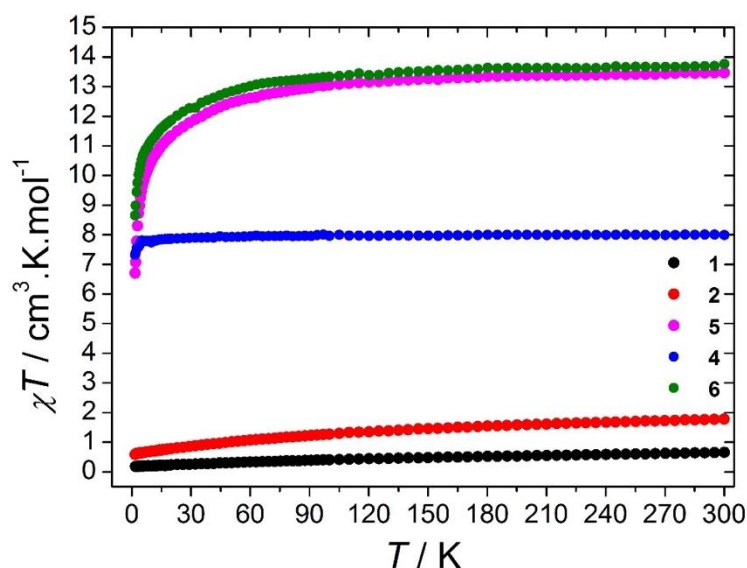


Figure 27 : La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6**.

Pour le composé **4** (Gd) la valeur du χT reste constante en abaissant la température jusqu'à 15 K, puis la courbe diminue légèrement jusqu'à atteindre $7.20\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 1.8K.

Pendant le refroidissement, les courbes χT par la température de **1** (Ce) et **2** (Nd) diminuent lentement et continuellement lorsqu'on abaisse la température jusqu'à un minimum de $0.25\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $0.72\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 1.8 K, respectivement. Les courbes χT vs T des

composés du dysprosium **5** et **6** diminue aussi très lentement jusqu'à 70K respectivement, puis diminue fortement pour atteindre $6.50 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $8.65 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement à 1.8 K. Cette diminution des courbes provient de la dépopulation thermique des sous-niveaux de Stark, qui est le signe d'interactions antiferromagnétiques prédominant entre les ions Ln^{III} figure 27.

La variation de l'aimantation en fonction du champ des composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6a** a été mesurée à $T=1.8 \text{ K}$ (Figure 28). Les valeurs obtenues sont de $0.50\mu_{\text{B}}$, $1.37\mu_{\text{B}}$, $7.04\mu_{\text{B}}$, $5.70\mu_{\text{B}}$ et $6.40 \mu_{\text{B}}$, pour **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, respectivement, mise à part la valeur de l'aimantation pour Gd (**4**) à $H=7 \text{ Tesla}$ et qui est proche de la valeur théorique pour un ion $\text{Gd}(\text{III})$ magnétiquement isotrope, les autres valeurs obtenues pour le Ce (**1**), Nd (**2**), Dy (**5**) et Dy (**6**), les valeurs sont plus basses de celles attendus, ceci est due à la présence d'anisotropie dans ces composés.

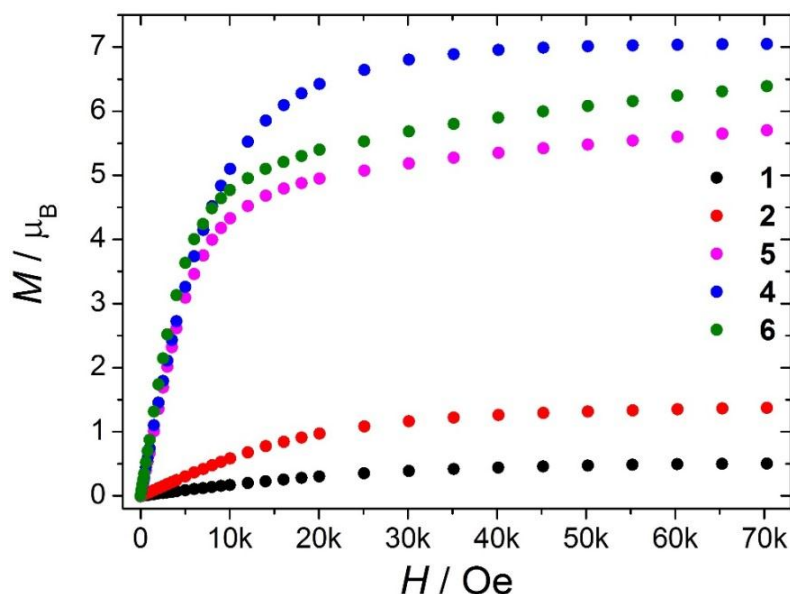


Figure 28 : La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T=1.8 \text{ K}$ pour les composés **1**, **2**, **4**, **5**, **6**.

V.2. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé **1** :

Le complexe **1** présente une composante hors-phase (χ'') en ZFS, mais sans la présence de maxima. Cependant, l'application de champs DC externes révèle la présence d'un maximum. Le temps de relaxation le plus long est observé pour 3000Oe (Figure 29).

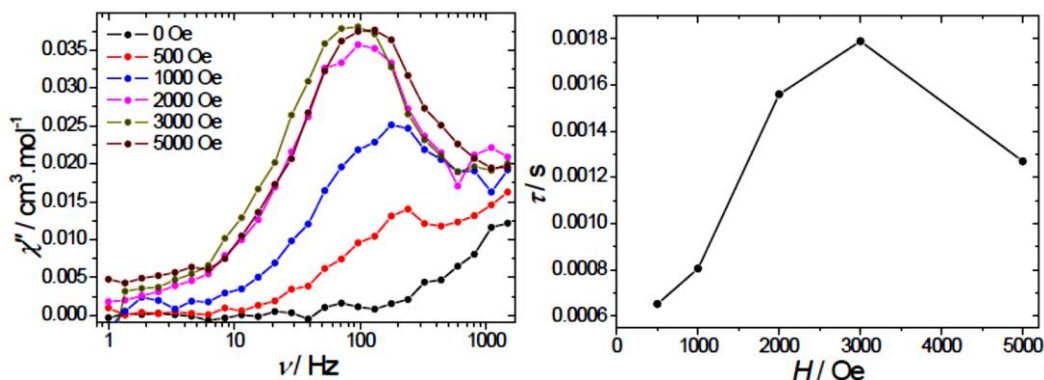


Figure 29 : Courbes de $\chi''=f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour **1** (à gauche). La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 1,8 K pour **1** (à droite)

Sous ce champ optimal (3000Oe), la dépendance de χ'' par la fréquence et pour des températures différentes ne révèle qu'un seul pic (Figure 30). Cependant, pour les températures les plus élevées, un plateau à hautes fréquences peut être observé, suggérant l'apparition d'un second processus de relaxation qui devient évident lors de l'élaboration des courbes de Cole-Cole (figure 30).

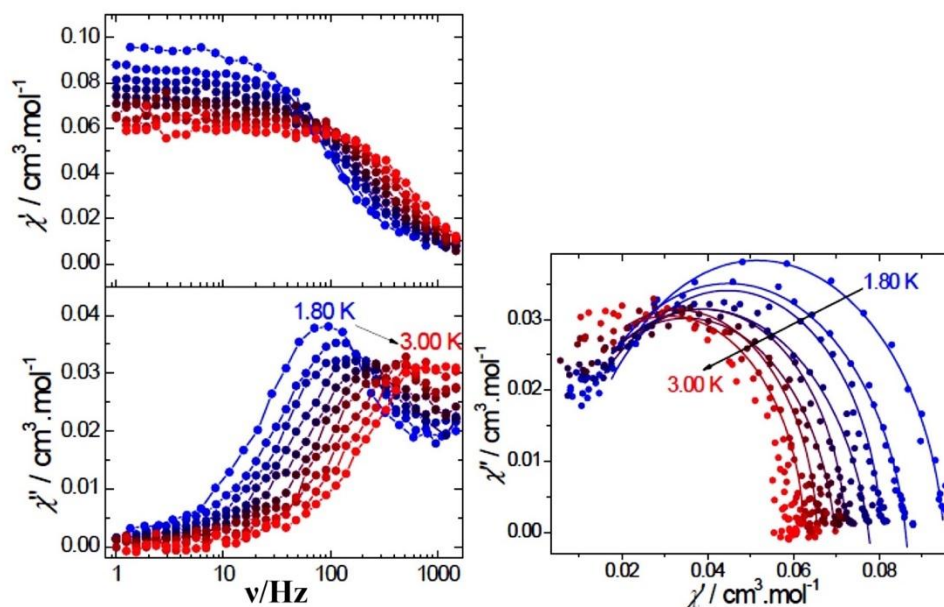


Figure 30 : La variation de χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la fréquence à 1.80-3.00K avec $H_{dc}=3KOe$ pour **1** (à gauche), courbe des Cole-Cole à 3000 Oe pour **1**. Les lignes continues correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé (à droite).

L'ajustement par un modèle de Debye généralisé pour la région en demi-cercle donne des valeurs du paramètre α allant de 0.024 à 0.116, ce qui indique une distribution étroite des processus de relaxation (tableau 17).

Tableau 17: L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 2.75 K avec $H_{dc} = 3000$ Oe pour le composé **1**.

T (K)	α	$\chi_s(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
1.80	0.089	0.011	0.091
2.00	0.116	0.008	0.082
2.125	0.032	0.010	0.079
2.25	0.072	0.005	0.072
2.375	0.041	0.006	0.071
2.50	0.096	0.003	0.066
2.625	0.025	0.0013	0.064
2.75	0.024	0.000	0.061

Des essais d'ajustement de la dépendance de la température du temps de relaxation ont été effectués en considérant le modèle suivant :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta/kT) + CT^m + AT^n \quad (9).$$

Où la première composante explique un processus de relaxation thermiquement activée, tandis que le deuxième et le troisième terme représentent l'effet Raman et le processus direct respectivement. Des paramètres d'ajustement irréalistes ont été obtenus en utilisant cette équation (9).

Alors que l'ajustement en utilisant un modèle prenant en compte uniquement l'effet Raman et le processus direct (l'équation 10)

$$\tau^{-1} = CT^m + AT^n \quad (10).$$

Donne les valeurs $C = 0.7 \pm 0.3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-m}$ et $A = 286 \pm 33 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, pour $m = 8.0 \pm 0.4$ et $n = 1^a$ (a : est un paramètre fixe), ce qui indique que la relaxation se produit principalement par le processus direct et une faible contribution de l'effet Raman.

V.3. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé **2** :

Pour le complexe **2**, Le champ optimal pour lequel le temps de relaxation τ est le plus long est de 2000Oe (figure **31**). La fréquence de la dépendance de χ'' présentée dans la figure **31**, présente un pic unique.

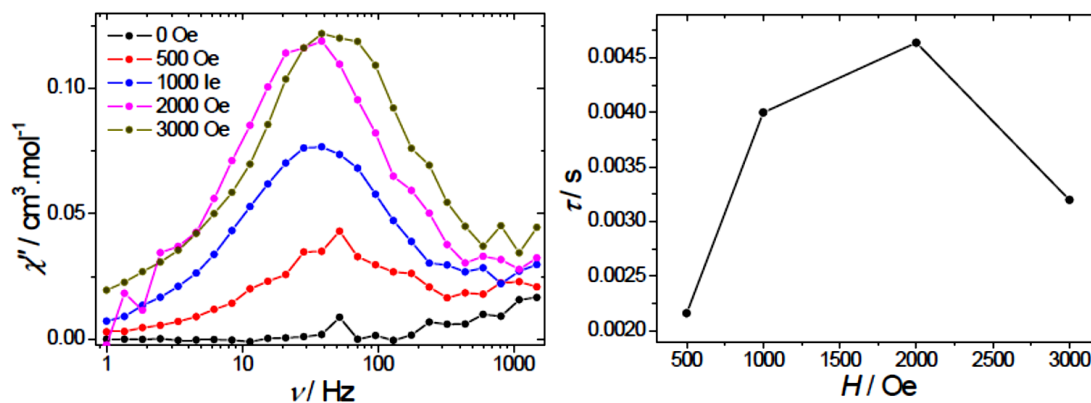


Figure 31 : Courbes de $\chi''=f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour **2** (à gauche). La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 1,8 K pour **2** (à droite)

L'ajustement des courbes Cole-Cole (Figure 32) par un modèle de Debye généralisé, donne des valeurs du paramètre α qui varie de 0.010 à 0.260 ce qui indique une distribution modérée des processus de relaxations (tableau.18).

Tableau 18 : L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le modèle de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 2.90 K avec $H_{dc} = 2000$ Oe pour le composé **2**.

T (K)	α	$\chi_s(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$
1.80	0.141	0.093	0.341
1.92	0.219	0.091	0.321
2.04	0.191	0.083	0.305
2.16	0.190	0.078	0.290
2.28	0.175	0.071	0.276
2.40	0.236	0.070	0.264
2.52	0.204	0.065	0.251
2.70	0.167	0.057	0.238
2.85	0.162	0.052	0.227
3.00	0.156	0.047	0.218
3.13	0.238	0.041	0.202
3.28	0.108	0.038	0.203
3.42	0.260	0.024	0.184
3.56	0.023	0.028	0.191
3.71	0.015	0.022	0.185
3.85	0.010	0.021	0.179

L'analyse de la dépendance à la température du temps de relaxation effectué avec l'équation (9), donne une faible barrière $\Delta = 8 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, ce qui suggère une faible contribution du modèle thermiquement activée, $\tau_0 = (6 \pm 7) \times 10^{-5} \text{ s}$, $C = 0.024 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}.\text{K}^{-9}$ et $A = 102 \pm 26 \text{ s}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

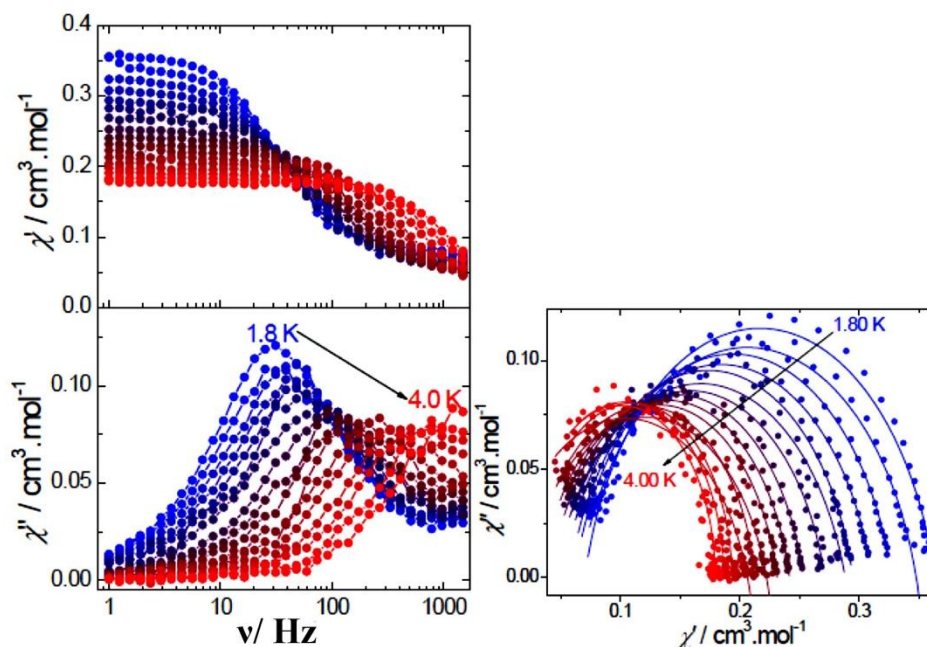


Figure 32 : La variation de χ' (en haut) et χ'' (en bas) en fonction de la fréquence à 1.80-4.00K avec $H_{dc}=2\text{KOe}$ pour **2** (à gauche), courbe des Cole-Cole à 2000 Oe pour **2**. Les lignes continues correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé (à droite)

Un ajustement plus raisonnable peut être obtenu avec l'équation (10) et donne des résultats proches des valeurs théoriques attendue pour un ion Kramer pour $m=7.9\pm 0.2$ et $n=1^a$ (a : est un paramètre fixe), $C=0.12 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}.\text{K}^{-m}$ et $A=126 \pm 8 \text{ s}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Comme pour le dimère de Néodyme (chapitre II), la relaxation de l'aimantation implique à la fois des processus Raman et directs.

V.4. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé **4** :

La dynamique de relaxation a été étudiée pour le composé **4**, sous l'action de plusieurs champs magnétiques. L'isotropie magnétique de l'ion Gd(III) empêche la levée de dégénérescence de l'état fondamental, et ne présente donc pas de comportement de molécule-aimant.

V.5. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé **5** :

En ZFS, le composé à 1D de Dy^{III} (**5**) présente une composante de susceptibilité hors-phase (χ'') non nul, mais sans la présence d'un maximum clair (figure 33). L'application d'un champ DC externe raccourcis le QTM, le temps de relaxation τ le plus long est observé pour 900 Oe (Figure 33).

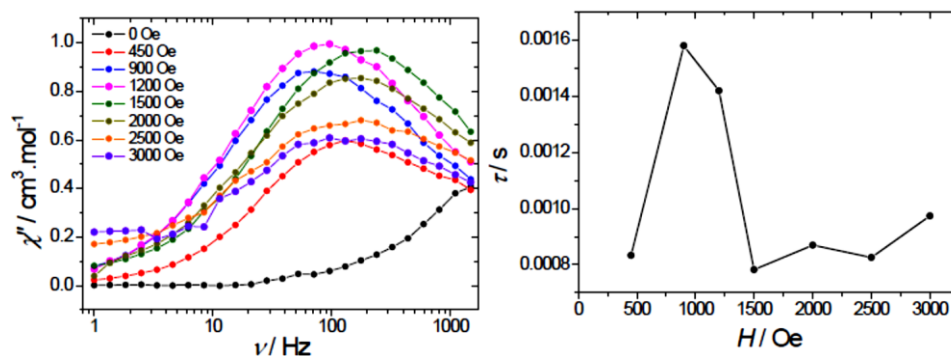


Figure 33 : Courbes de $\chi'' = f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour 5 (à gauche). La dépendance au champ du temps de relaxation τ à 1,8 K pour 5 (à droite)

La dépendance de χ'' par la fréquence et pour des températures différentes sous ce champ optimal présentée dans la figure 34, présente un large pic unique qui se déplace vers des fréquences plus élevées avec une température croissante. À première vue, l'ampleur du pic peut être attribuée à la présence de deux sites de dysprosium cristallographiquement indépendants.

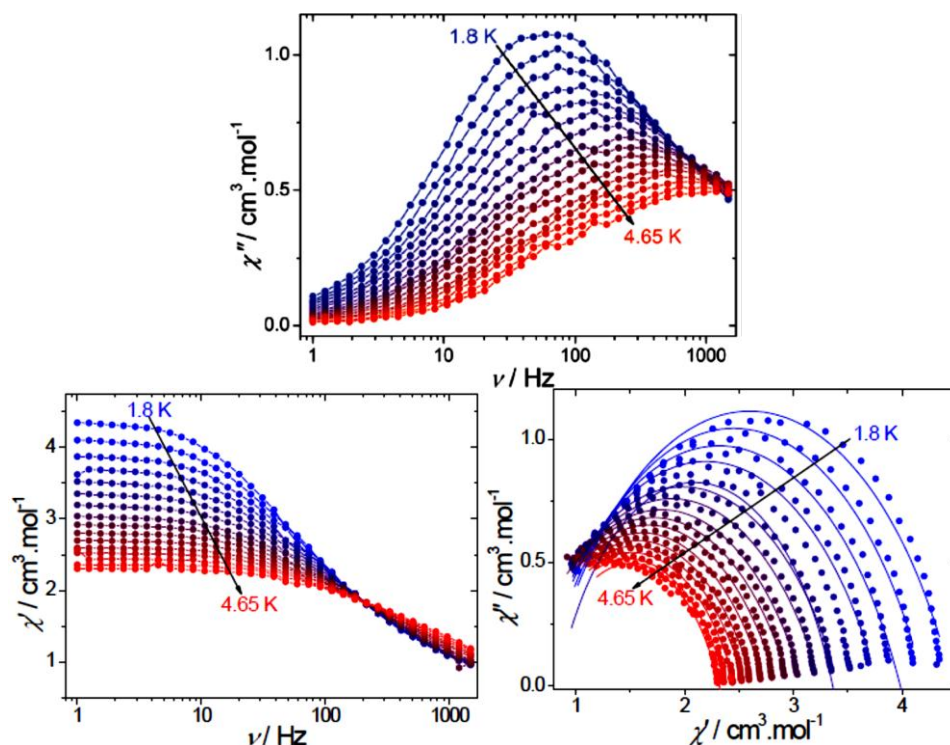


Figure 34 : La variation de la susceptibilité imaginaire (en haut) et réelle (en bas à gauche) en fonction de la fréquence à différentes températures avec $H_{dc} = 900$ Oe. Courbes des Cole-Cole à 900 Oe, les lignes continues correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé (à droite) du composé 5.

L'ajustement des courbes Cole-Cole (Figure 34) par un modèle de Debye généralisé, donne de grandes valeurs du paramètre α allant de 0.432 à 0.593 (tableau.19), confirmant la large distribution des processus de relaxations

Tableau 19 : *L'ajustement des courbes Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 4.65 K et sous un champ dc de 900Oe pour le composé 5.*

T (K)	α	$\chi_S(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
1.80	0.459	1.450	3.747
2.00	0.469	1.376	3.527
2.20	0.487	1.332	3.299
2.40	0.510	1.294	3.097
2.60	0.359	1.205	2.983
2.80	0.541	1.206	2.756
3.00	0.562	1.172	2.596
3.20	0.576	1.131	2.444
3.40	0.593	1.102	2.328
3.60	0.565	1.061	2.280
3.80	0.575	1.039	2.182
4.00	0.560	1.017	2.123
4.15	0.557	1.002	2.069
4.30	0.523	0.986	2.045
4.50	0.520	0.975	1.987
4.65	0.432	0.984	2.025

L'ajustement de la dépendance à la température du temps de relaxation effectué avec l'équation (9) donne les valeurs suivantes: $\tau_0 = (2.4 \pm 0.8) \times 10^{-5}$ s, $C = 0.0012 \pm 0.002$ s⁻¹.K⁻⁹ et $A = 262 \pm 13$ s⁻¹.K⁻¹, avec une valeur de Δ très faible ($\Delta = 12 \pm 2$ cm⁻¹), suggérant une contribution négligeable des processus thermiquement activés, comme dans le cas du composé dinucléaire de Dy^{III} (chapitre II)

Alors que l'ajustement avec l'équation (10) donne les résultats suivants: $n = 1^a$ (a : est un paramètre fixe), $C = 3.6 \pm 0.8$ s⁻¹.K^{-m} et $A = 249 \pm 12$ s⁻¹.K⁻¹ et $m = 4.5 \pm 0.2$, indiquant que la relaxation de l'aimantation implique à la fois des processus Raman et directs, tandis que la faible valeur du paramètre m suggère la présence de phonons optiques [66]

V-6. Propriétés magnétiques à champ alternatif (AC) du composé 6 :

Les propriétés magnétiques à champ alternatif Ac ont été réalisés à fin d'étudier l'apparition d'une relaxation lente de l'aimantation. Un signal significatif est observé dans la composante imaginaire de la susceptibilité magnétique (χ'') à champ nul, sans la présence d'un maximum. Cela est dû à la présence d'un QTM fort, qui peut provenir de facteurs

externes tels que les interactions dipolaires, l'effet intrinsèque dus aux interactions hyperfines ou l'écart de symétrie [67] Cependant, l'application des champs DC externes induit un raccourcissement de ce QTM et un décalage du maximum déphasé vers les basses fréquences. Le temps de relaxation τ le plus long est trouvé pour 2250 Oe (figure 35). Pour les champs magnétiques les plus élevés un deuxième maximum apparaît à faibles fréquences avec une diminution de τ attribué à la présence du processus direct qui devient prédominant.

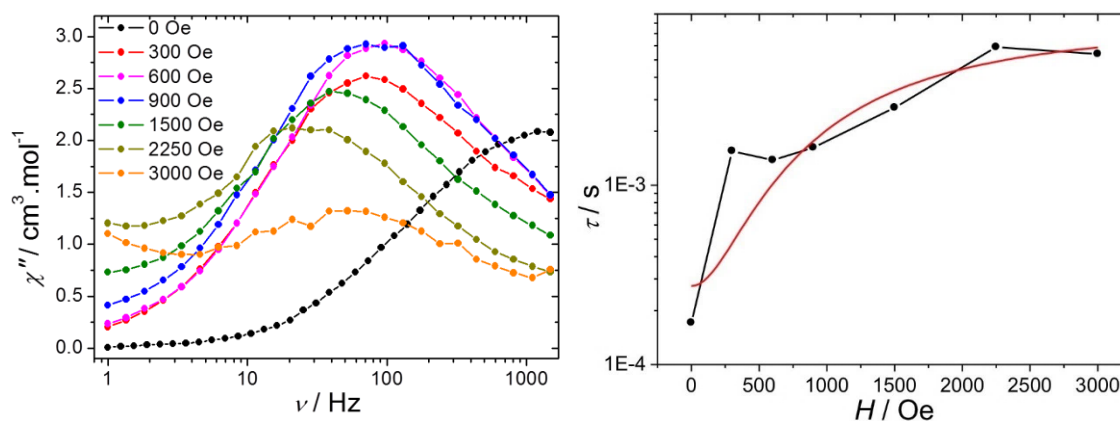


Figure 35: courbes de $\chi''=f(\text{fréq})$ pour différents champs magnétiques à 1,8 K pour 6 (à gauche). La dépendance au champ du temps de relaxation τ (à droite), la ligne rouge plaine correspond à l'ajustement en utilisant l'équation (11).

La dépendance au champ du temps de relaxation peut être modélisée avec l'équation suivante : [68]

$$\tau^{-1} = DH^4T + B_1 / (1 + B_2H^2) + K \quad (11)$$

Le premier terme présente le processus direct (pour les ions kramers), le second présente l'effet tunnel, tandis que le dernier est une constante qui explique les processus thermiquement activés indépendants du champ et l'effet Raman. Malgré la présence de quatre paramètres différents, il n'a pas été possible d'obtenir un ajustement significatif en utilisant ce modèle, suggérant un comportement plus complexe.

La dépendance en fréquence de (χ'') pour diverses températures sous un champ de 2250 Oe révèle un pic asymétrique dépendant de la fréquence (figure 36).

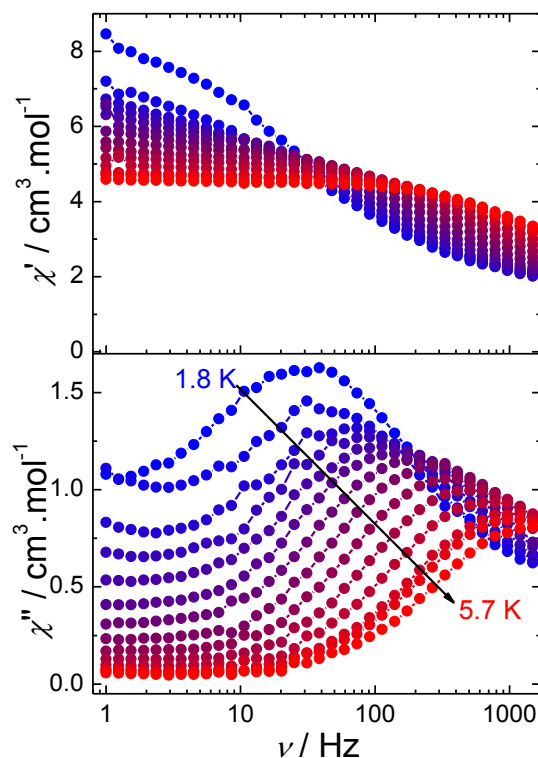


Figure 36 : La variation de la susceptibilité réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la fréquence pour les températures comprises entre 1.80-5.70 K sous un champ $H_{dc}=2250\text{Oe}$ pour le composé **6**

Ainsi, un second processus de relaxation est observé aux basses fréquences. Cependant, la légère dépendance en fréquence des signaux suggère l'apparition d'une seconde relaxation. D'autre part le maximum du pic dépendant de la fréquence se déplace vers des températures plus élevées sur une fréquence croissante, ce qui indique une relaxation lente de l'aimantation sous champ induit.

La présence d'un deuxième processus de relaxation à basse température est encore corroborée lors de l'élaboration des courbes Cole-Cole présentant un plateau (figure 37).

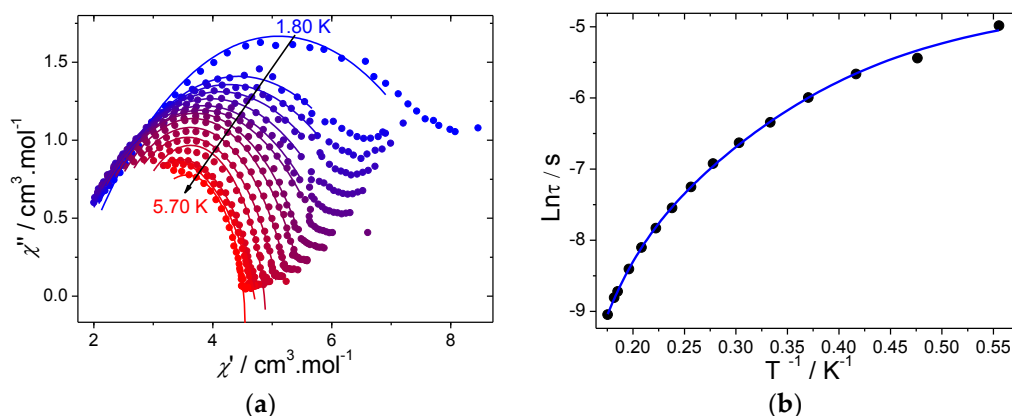


Figure 37 : Les courbes Cole-Cole sous un champ de 2250Oe pour le composé **6**. Les traits plains correspondent à l'ajustement par un modèle de Debye généralisé. (à gauche).

Par conséquent, les courbes Cole-Cole ont été ajustées en ne tenant compte que des données du demi-cercle correspondant au processus à haute température (Tableau 20). Malgré cela, les valeurs des paramètres α sont comprises entre 0.152 et 0.871, confirmant une large distribution des temps de relaxation.

Tableau 20 : L'ajustement de la courbe Cole-Cole par le model de Debye généralisé pour les températures comprises entre 1.80 to 5.70 K et sous un champ dc de 2250 Oe pour le composé 6.

T (K)	α	$\chi_S(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_T(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
1.80	4.647	5.560	0.899
2.10	3.946	4.924	0.871
2.40	3.774	4.750	0.866
2.70	3.725	4.511	0.889
3.00	3.341	4.613	0.808
3.30	3.048	4.661	0.736
3.60	2.911	4.695	0.690
3.90	2.544	4.859	0.514
4.20	2.479	4.856	0.439
4.50	2.466	4.786	0.378
4.80	2.474	4.681	0.336
5.10	2.588	4.671	0.182
5.40	2.505	4.411	0.299
5.50	2.365	4.206	0.417
5.70	2.733	4.393	0.152

Des aperçus supplémentaires dans le mécanisme de la relaxation lente de l'aimantation peuvent être obtenus en étudiant la dépendance de température de τ (figure 37b). L'écart par rapport au comportement thermiquement activée observé à basse température indique l'apparition de processus de relaxation supplémentaires, tels que Raman et/ou direct.

La dépendance à la température du temps de relaxation a été ajustée en utilisant le modèle suivant : [69]

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/kT) + CT^m + AT^n \quad (9).$$

Pour lequel le premier terme explique un processus de relaxation thermiquement activée, comme les transitions d'Orbach ou les transitions direct spin-phonon impliquant des états excités supérieurs. [70]

Tandis que le deuxième et le troisième terme représentent l'effet Raman à deux phonons et le processus direct respectivement. Pour éviter le sur-paramétrage, les valeurs de

$m=9$ et $n=1$ ont été fixées aux valeurs trouvées pour le Raman à deux phonons (pour les ions Kramer) et au processus direct.^[66,71]

Les meilleurs paramètres d'ajustements ont donné : $\Delta = 10 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_0 = (2.7 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ s}$, $C = 0.0078 \pm 0.0003 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-9}$ et $A = 79 \pm 15 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La faible valeur de Δ suggère une contribution modérée du processus d'Orbach dans cette gamme de température. Les essais d'ajuster la dépendance à la température du temps de relaxation en considérant seulement les processus Raman (m étant libres) et direct donnant un coefficient de corrélation plus faible par rapport à l'ajustement avec l'équation (9).

VI. Comparaison de la dynamique de relaxation observé dans les composés à base de Dy :

La comparaison de la dynamique de relaxation de l'aimantation des trois composés à base de Dy(III), montre qu'ils présentent tous les trois une relaxation lente de l'aimantation sous champ induit, principalement due aux deux processus de relaxation (Raman et Directs). L'apparition de relaxation multiple a été largement observée dans les SMMs à base de lanthanide induite par le champ même dans le cas d'un ion lanthanide relaxant cristallographiquement indépendant^[72-74]

D'autres informations sur le mécanisme de relaxation peuvent être obtenues grâce à une corrélation magnéto-structurelle basé sur le modèle électrostatique proposé par Rinehart et Long^[75], puis étendu par Chilton et *al.*^[76] Cependant, le temps de relaxation le plus long est observé pour le dimère de Dy(III) à base de 3-MeOcinna(L). Par exemple le temps de relaxation pour ce dernier est trois fois supérieur à celui pour le polymère à 1D et dix fois supérieur à celui du dimère à base de 2-MeOcinna (L) à 1.8 K.

Pour analyser plus avant ces différences, les orientations des axes anisotropes dans les trois systèmes ont été obtenus avec le logiciel MAGELLAN,^[76] qui repose sur des considérations de répulsion électrostatiques. Ainsi, cette méthodologie ne prend pas en compte la covalence, ce qui peut conduire à des déviations significatives.^[70, 77]

Pour les deux systèmes dimérique, les deux atomes de dysprosium connectés sont liés *via* un centre d'inversion, par conséquent les axes anisotropes sont colinéaires et pointent vers les carbones du cycle aromatiques des deux carboxylates situés en modes trans (figure 38).

L'état $\pm m_j = 15/2$ de l'ion Dy(III) présente un caractère oblate. La stabilisation efficace de la densité électronique oblate de l'ion Dy(III) pourrait être réalisée avec un fort

champ cristallin axial. Ce dernier dépend fortement de l'amplitude de l'interaction entre les atomes du ligand chargés négativement et l'ion Dy(III).

Pour les deux dimères, la présence de six atomes d'oxygène chargés négativement ou neutres distribués de façon homogène autour de site Dy(III) est responsable d'une déviation de l'axialité qui favorise le QTM. Ceci explique donc la nécessité d'utiliser un champ DC pour réduire cette relaxation. Dans le cas du système 1D, les deux ions dysprosium cristallographiquement indépendants présentent des environnements différents. Ceci est en effet confirmé lors de l'analyse des orientations des axes, qui semblent être inclinés d'environ 38° les uns par rapport aux autres (figure 38). Pour les deux ions Dysprosium la stabilisation de la densité électronique oblate semble être plutôt compliquée en raison de la présence de nombreux atomes d'oxygènes chargés négativement dans le plan équatorial, ce qui favorise le QTM.

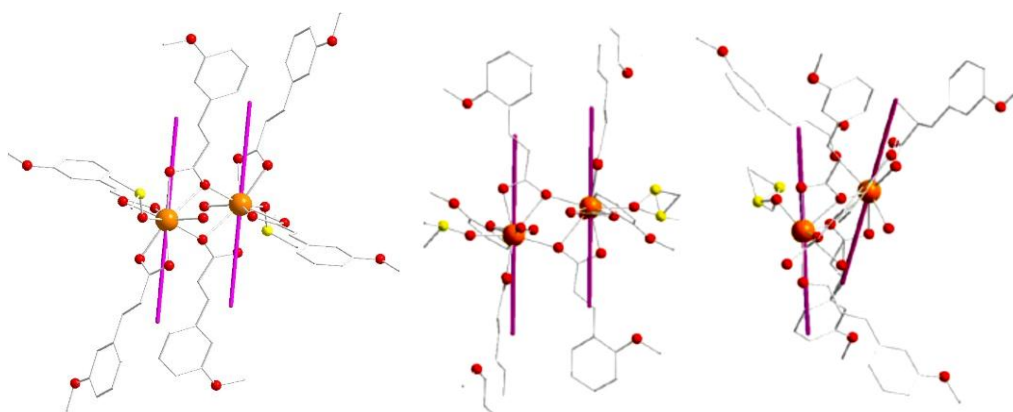


Figure 38 : *L'orientation des axes anisotropes des analogues de Dy(III) : dans le dimère à base de L'(au milieu), dans le complexe à 1D (à droite), dans le dimère à base de L(à gauche).*

La comparaison des trois analogues à base de Dy(III) impliquant les deux dérivés de l'acide cinnamique (L, L') met clairement en évidence le rôle de l'environnement de coordination et de l'empilement supramoléculaires sur la relaxation lente de l'aimantation. Deux processus de relaxation ont été observés pour le dimère incorporant le (L'), le processus d'Orbacha été négligeable, contrairement aux processus Raman et Direct.

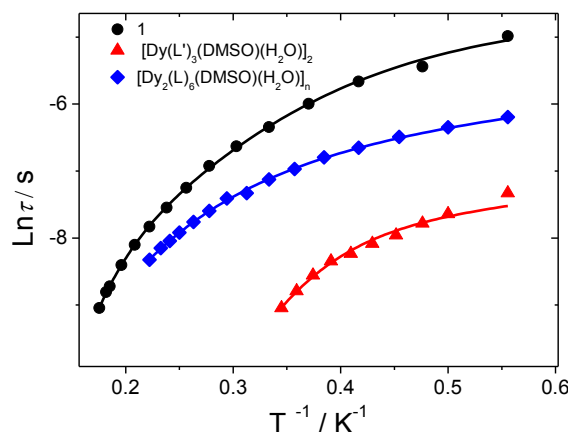


Figure 39 : la dépendance en température du temps de relaxation pour les trois différents composés de dysprosium. La ligne pleine représente l'ajustement.

Ainsi le temps de relaxation à 1.8 K pour le dimère à base de (L) (figure 39, Tableau 21) est dix fois supérieur à celui du dimère à base (L'), et les signaux hors-phase sont observés jusqu'à des températures plus élevées. De même le composé à 1D à base de ligand (L) mais avec deux ions Dy^{III} cristallographiquement indépendant se relaxe également *via* une combinaison des processus Raman et Directs, mais le temps de relaxation reste trois fois plus faible par rapport à le dimère à base de (L) (figure 39, Tableau 21).

Tableau 21: Comparaison des paramètres magnétiques pour les trois différents composés de dysprosium.

composé	dimensionnalité	τ à 1.8K (ms)	Δ (cm^{-1})	m	C ($\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-m}$)	A ($\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Dimère	6.84	10 ± 1	9*	0.0078 ± 0.0003	79 ± 15
$[\text{Dy}(\text{L}')_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Dimère	0.67	–	9*	0.38 ± 0.02	983 ± 36
$[\text{Dy}(\text{L})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{DMF}$	Structure à 1D	2.04	–	4.5 ± 0.2	3.6 ± 0.8	249 ± 12

L = 3-méthoxycinnamate, L' = 2-méthoxycinnamate, * paramètre fixe.

Cela suggère que l'organisation des ions Dy^{III} dans la structure unidimensionnelle (à 1D) n'améliore pas la relaxation magnétique. Par conséquent, parmi ces trois composés, le dimère à base de l'acide 3-Méthoxycinnamique (L) présente les meilleures performances magnétiques. En conséquence, les différences observées dans le comportement magnétique de ces composés pourraient plutôt être expliquées par des changements subtils dans l'environnement de coordination des sites Dy^{III} . Les liaisons hydrogène qui participent à la formation des empilements cristallin puissent également jouer un rôle du point de vue magnétique. Par exemple, prenant les liaisons de type C–H...O qui relie les groupement méthoxy des ligands carboxylate (donneurs/accepteurs de H) avec les molécules adjacents (figure 40). La différente localisation de ces groupement (OCH_3) génère clairement différentes organisations

structurales, qui affectent indirectement la première sphère de coordination des sites Dy^{III} . Il est ainsi probable d'imaginer que de telles différences structurales entraînent les différences observées sur l'étude des propriétés magnétiques.

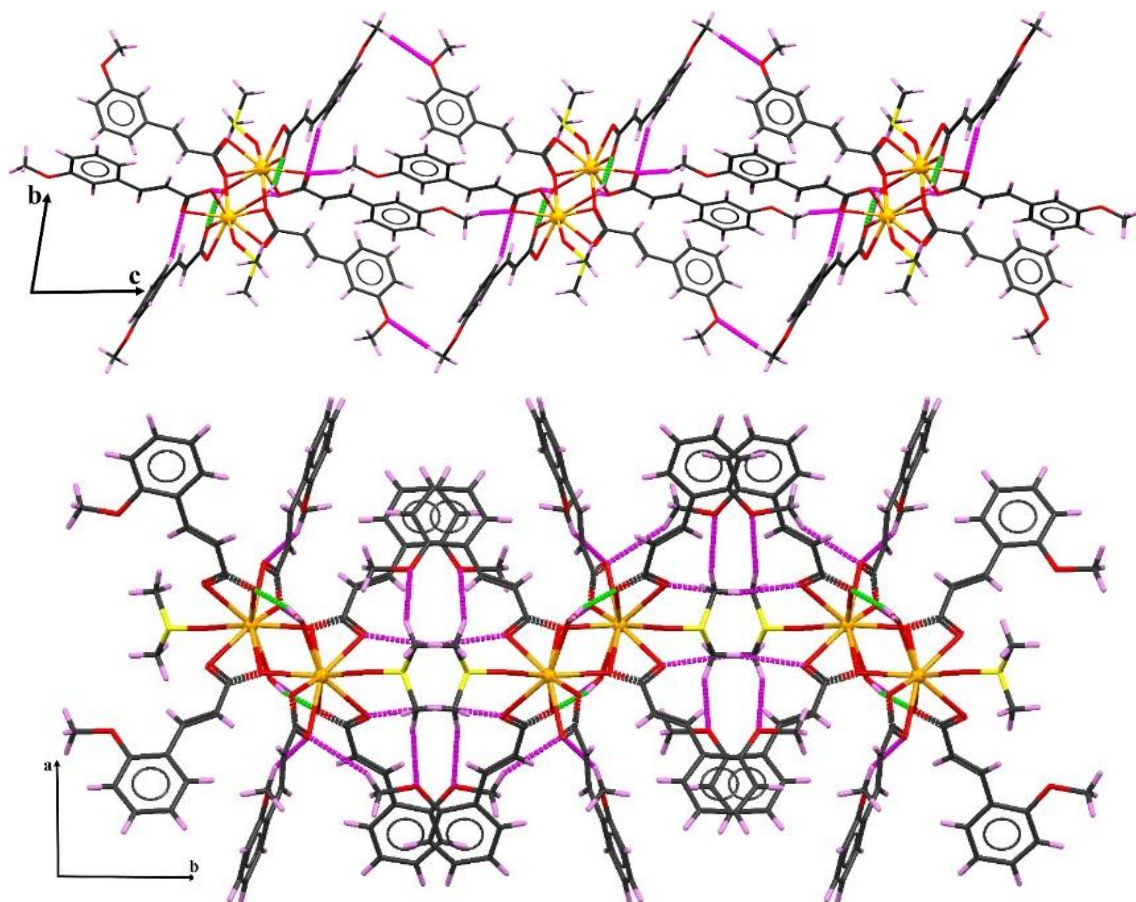


Figure 40: Représentation des différents empilements cristallin des deux dimères de Dy^{III} .
le dimère à base de (L) en haut et celui à base de (L') en bas

V. Propriétés optiques (luminescence) du composé 3 :

Une mesure de luminescence a été réalisée à l'état solide et à température ambiante sur le complexe à base d'euporium (3), la figure 41 présente les spectres d'excitation à gauche et d'émission à droite. La mesure indique une très forte luminescence dans le rouge qui correspond aux transitions caractéristiques typiques des complexes d'euporium $^{[78,79]}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ avec $J = 0$ à 4). Cinq bandes d'émission, situées entre 575 et 705 nm sont présentes. La bande la plus intense, est observée sous la forme d'un triplet entre 610 et 630 nm et correspond à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Bien que les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ soient également présentes, et sont respectivement situées entre 578 et 580 nm, entre 585 et 600 nm et entre 680 et 705 nm, une autre bande avec une intensité plus faible est également présente entre 645 et 660 nm, est attribuée à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

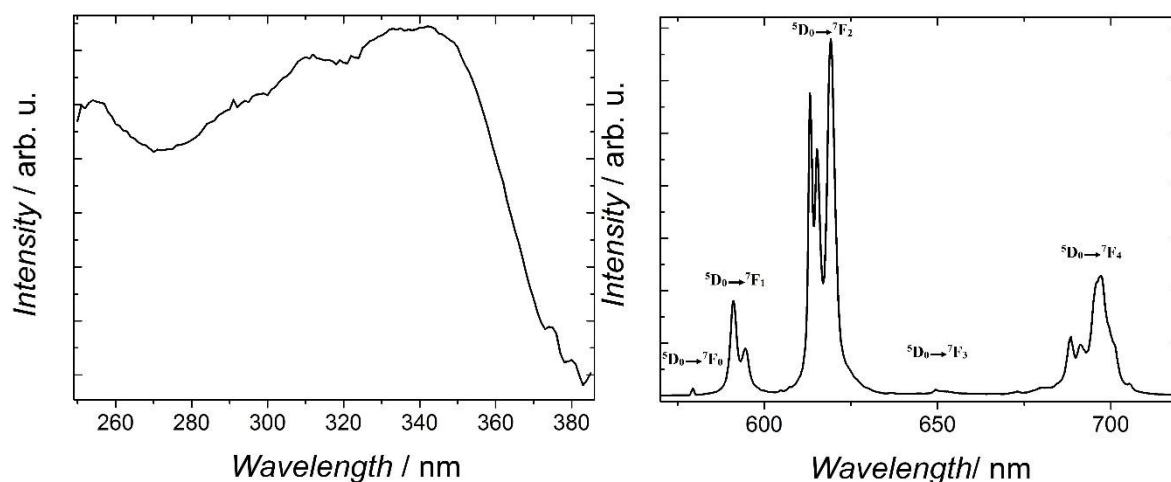


Figure 41 : Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) du complexe 3

VI. Conclusion :

Six nouveaux complexes à structure dimérique et polymérique à base d'ions lanthanides trivalent et d'acide 3-méthoxycinnamique ont été synthétisés et caractérisés structuralement et magnétiquement. L'étude structurale par la diffraction des rayons x sur monocristal des six composés a permis de mettre en évidence la structure moléculaire de chaque complexe, cette étude a révélé et que les six complexes cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique: Deux polymères (1D) **1** et **2** iso-structuraux avec la formule: $[\text{Ln}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})]_n$, avec: Ln= Ce, Nd. L'unité asymétrique de ces complexes contient un seul ion lanthanide géométriquement indépendant entouré par neuf oxygènes.

_Trois polymères (1D) **3-5** iso-structuraux avec la formule: $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n$.DMF, avec: Ln= Eu, Gd et Dy. L'unité asymétrique de ces complexes contient deux ions lanthanide géométriquement indépendants entourés par neuf oxygènes.

_Un dimère de coordination **6** avec la formule: $[\text{Dy}^{\text{III}}(3\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$. L'unité asymétrique de ce complexe contient un seul ion dysprosium géométriquement indépendant entouré par neuf oxygènes.

Le métal central adopte une géométrie de coordination $[\text{LnO}_9]$ similaires: anti-prismatique carré capée sphérique pour tous les complexes. Le ligand (3-MeO-cinna) adopte trois modes de coordination différents, les distances intermétalliques $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ varient entre 3.930 et 4.308 Å.

La stabilité des édifices cristallins des six composés est assurée principalement par des liaisons hydrogène moyennes et faibles du type O-H...O et C-H...O qui conduisent à des chaînes interconnectées en formant des plans.

Les mesures magnétiques réalisées sur les composés **1, 2, 4, 5, 6** ont révélés que les composés **1, 2, 5** et **6** présentent le comportement des molécules aimants (SCM et SMM), ces derniers présentent des relaxations lentes de leur aimantation sous un champ induit.

Tous les composés présentent des interactions antiferromagnétiques. Les processus de relaxations des composés **1, 2, 5** se produisent principalement par une combinaison du processus Raman et Direct. Contrairement aux composés **6**, où la faible valeur de Δ suggère une contribution modérée du processus d'Orbach dans la gamme de température choisie.

La mesure de luminescence réalisée à l'état solide et à température ambiante sur l'analogue à base d'Eu (**3**), a révélé que ce composé présente les bandes d'émission caractéristiques de l'ion Eu^{III} .

VII. Références :

- [1]. (a): K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* 109, 4283.(2009).
(b) :J.L. Liu, Y. C. Chen, *et al.Coord. Chem. Rev.* 281, 26.(2014).
(c) : M. Bottrill, L. Kwok, *et al. Chem. Soc. Rev.* 35, 557.(2006).
(d) : Y. F. Han, X. Y. Li, *et al. Inorg. Chem.* 49, 10781.(2010).
(e) : M. C. Heffern, L. M. Matosziuk. *et al, Chem. Rev.* 114, 4496.(2014).
(f) : G. Aromi, D. Aguila, *et al. Chem. Soc.Rev.*41,537.(2012).
- [2]Y. Li, J. W. Yu, *et al.Inorg. Chem.*54, 153.(2015).
- [3]J. Zhao, G. H. Zhu, *et al.Dalton Trans.* 44, 14424.(2015).
- [4]S. W. Zhang, W. Shi, *et al.Inorg. Chem.*53, 10340.(2014).
- [5]Z-Y. Li, Y.-L. Xu, *et al.Dalton Trans.*46, 16485.(2017).
- [6] a). R. GUTIUM ABABEI. *Thèse de doctorat, de l'Université de Bordeaux I.*(2011).
b). C. Marchal. *Thèse de doctorat, de l'Université de Grenoble I.*(2008).
c). A. Y. Robin, K. M. Fromm.*Coord. Chem. Rev.* 250, 2127.(2006).
- [7] G. Férey.*Chem. Soc. Rev.* 37, 191.(2008).
- [8] S. Kitagawa, R. Kitaura.*et al.Angew. Chem. Int.Ed.* 116, 2388.(2004).
- [9] R. J. Hill, D.-L. Long, *et al.J. Solid State Chem.* 178, 2414.(2005).
- [10] Y. Cui, B. Chen, *et al. Coord. Chem. Rev.* 76, 273.(2014).
- [11] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 4283, 109.(2009).
- [12]M. Watanabe, T. Nankawa, *et al. Inorg.Chem.* 42, 6977.(2003).
- [13] P. C. R. Soares-Santos, L. Cunha-Silva, *et al. Cryst. Growth Des.* 8, 2505.(2008).
- [14] J. W. Ye, J. Wang, *et al. CrystEng-Comm.*9, 515.(2007).
- [15]A. de Bettencourt-Dias, S.Viswanathan.*Dalton Trans.* 4093.(2006).
- [16]X. J. Zhang, Y. H. Xing, *et al. Cryst. Growth Des.* 7, 2041.(2007).
- [17]X. D. Guo, G. S. Zhu, *et al. Inorg. Chem.* 45, 2581.(2006).
- [18]Y. G. Wan, L. P. Zhang, *et al. Inorg. Chem.*42, 4985.(2003).
- [19]X. J. Zheng, Z. M. Wang, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 2968.(2004).
- [20]Z. He, E. Q. Gao, *et al. Inorg.Chem.* 44, 862.(2005).
- [21]D. X. Hu, F. Luo, *et al. Cryst. Growth Des.*7, 1733.(2007).
- [22]H. S. Wang, B. Zhao, *et al. Cryst. Growth Des.* 7, 1851.(2007).
- [23]H. L. Gao, L. Yi, *et al. Inorg. Chem.* 45, 5980.(2006).
- [24]T. Devic, C. Serre, *et al. J. Am.Chem. Soc.* 127, 12788.(2005).
- [25]Y. L. Yao, Y. X. Che, *et al. Cryst. Growth Des.* 8,2299.(2008).

- [26] a) M. S. Liu, Q. Y. Yu, *et al. Cryst. Growth Des.* 8, 4083.(2008).
b) W-H. Zhu, X. Xiong, *et al. Dalton Trans.* 46, 14114.(2017).
- [27] A. Caneschi, D. Gatteschi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 1760.(2001).
- [28]. B. Barbara, W. Wernsdorfer, *et al. J. Magn. Magn. Mater.* 140, 1825.(1995).
- [29] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* 4, 294.(1963).
- [30] R. Clérac, H. Miyasaka, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 124, 12837.(2002).
- [31]. a) H. Miyasaka, R. Clérac, *et al. Inorg. Chem.* 42, 8203.(2003).
b) H. Miyasaka, T. Nezu, *et al. Inorg. Chem.* 43, 5486.(2004).
c) H. Miyasaka, T. Nezu, *et al. Chem. Eur. J.* 11, 1592.(2005).
d) H. Miyasaka, R. Clérac. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78, 1725.(2005).
e) H. Miyasaka, A. Saitoh, *et al. Coord. Chem. Rev.* 251, 2622.(2007).
f) H. Miyasaka, A. Saitoh, *et al. Dalton Trans.* 2422.(2008).
g) H. Miyasaka, M. Julve, *et al. Inorg. Chem.* 48, 3420.(2009).
- [32]. a) C. Coulon, R. Clérac, *et al. Phys. Rev. B.* 69, 132408.(2004).
b) W. Wernsdorfer, R. Clérac, *et al. Phys. Rev. Lett.* 95, 237203.(2005).
c) C. Coulon, R. Clérac, *et al. Phys. Rev. B.* 76, 214422.(2007).
- [33] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, *et al. Inorg. Chem.* 48, 807.(2009).
- [34] a) R. Lescouëzec, J. Vaissermann, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1483.(2003).
b) L. M. Toma, R. Lescouëzec, *et al. Chem. Commun.* 1850.(2003).
c) L. M. Toma, F. S. Delgado, *et al. Dalton Trans.* 2836.(2004).
d) L. M. Toma, R. Lescouëzec, *et al. Dalton Trans.* 1850.(2007).
e) S. Wang, J. -L. Zuo, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 126, 8900.(2004).
f) S. W. Choi, H. Y. Kwak, *et al. Inorg. Chem.* 47, 10214.(2008).
g) D. Visinescu, L. M. Toma, *et al. Dalton Trans.* 4103.(2008).
h) V. Costa, R. Lescouëzec, *et al. Inorg. Chim. Acta.* 361, 3912.(2008)
i) J.-F. Guo, X.-T. Wang, *et al. Chem. Eur. J.* 16, 3524.(2010).
j) T. D. Harris, M. V. Bennett, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 132, 3980.(2010).
- [35] a) T.-F. Liu, D. Fu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125, 13976.(2003).
b) X.-T. Liu, X.-Y. Wang, *et al. Adv. Mater.* 18, 2852.(2006).
c) H.-B. Xu, B.-W. Wang, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7388.(2007).
d) H.-L. Sun, Z.- M. Wang, *et al, Chem. Eur. J.* 15, 1757.(2009).
- [36] a) E. Pardo, R. Ruiz-García, *et al. Adv. Mater.* 16, 1597.(2004).
b) E. Pardo, R. Ruiz-García, *et al. Chem. Eur. J.* 13, 2054.(2007).
c) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 130, 14987.(2008).
- [37] a) Y.-Z. Zheng, M.-L. Tong, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6310.(2006).
b) Y.-Z. Zheng, W. Xue, *et al. Inorg. Chem.* 47, 11202.(2008).
c) Y. -L. Bai, J. Tao, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 128, 16428.(2006).
d) X.-J. Li, X.-Y. Wang, *et al. Inorg. Chem.* 45, 1508.(2006).
e) S. Hu, L. Yun, *et al. Dalton Trans.* 1897.(2009).
- [38] a) Z-M. Sun, A. V. Prosvirin, *et al. J. Appl. Phys.* 97, 10305.(2005).
b) A. V. Palii, S. M. Ostrovsky, *et al. J. Phys. Chem. A.* 110, 14003.(2006).

- c) A. V. Pali, O. S. Reu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 130, 14729.(2008).
d) K. Bernot, J. Luzon, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 130, 1619.(2008).
- [39] a) H. Miyasaka, T. Madanbashi, *et al. Chem. Eur. J.* 12, 7028.(2006).
b) L. Bogani, C. Sangregorio, *et al, Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 5817.(2005).
c) K. Bernot, L. Bogani, *et al, J. Am. Chem. Soc.* 128, 7947.(2006).
d) K. Bernot, J. Luzon, *et al. Phys. Rev. B.* 79, 134419.(2009).
- [40] H.-L. Sun, Z.-M. Wang, *et al. Coord. Chem. Rev.* 254, 1081.(2010).
- [41] C. Coulon, H. Miyasaka, *et al. Struct. Bond.* 122, 163.(2006).
- [42] C. Benilli, A. Canechi, *et al. Adv. Mater.* 4, 504.(1992).
- [43] B. Barbara, *J. Phys.* 34, 1039.(1973).
- [44] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 127, 3090.(2005).
- [45] P.R., Griffiths, J.A. Haseeth. *Fourier Transformed Infrared Spectrometry. Second edition. John Wiley & Sons. Inc.* 321.(2007).
- [46] Bruker, APEX 2 and SAINT, B. A. Inc., Madison, Wisconsin, USA.(2007).
- [47] G. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 71, 3.(2015).
- [48] A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 65, 148.(2009).
- [49] E. Dowty. ATOMS. S. Software, Kingsport. Tennessee, USA.(1999).
- [50] C. F. Macrae, P. R. Edgington, *et al. J. Appl. Crystallogr.*, 39, 453.(2006).
- [51] K. Brandenburg, M. Berndt. *DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact. Bonn Germany.*(2001).
- [52] S. Alvarez, P. Alemany, *et al. Coord. Chem. Rev* 249, 1693.(2005).
- [53] S. Alvarez, *Dalton Trans.* 2209.(2005).
- [54] D. Casanova, M. L. Lunell, *et al. J. Chem. Eur.* 11, 1479.(2005).
- [55] P. Muller, R. Herbst-Irmer, *et al., Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL. Oxford University Press. P* 6.(2006).
- [56] A. L. Spek. *Acta Cryst.* 65, 148.(2009).
- [57] Y. Wang, X.-L. Li, *et al. Inorg. Chem.* 49, 969.(2010).
- [58] J. Tian, B. Li, X. *et al. Dalton Trans.* 42, 8504.(2013).
- [59] E. Bartolome, J. Bartolome, *et al. Dalton Trans.* 42, 10153.(2013).
- [60] J. Jung, F. Le Natur, *et al. Chem. Commun.* 50, 13346.(2014).
- [61] Q. Chen, Y.-S. Meng, *et al. Chem. Commun.* 50, 10434.(2014).
- [62] X.-C. Huang, M. Zhang, *et al. Dalton Trans.* 44, 20834.(2015).
- [63] R. J. Holmberg, L. T. A. Ho, *et al. Dalton Trans.* 44, 20321.(2015).
- [64] T. Han, J.-D. Leng, *et al. Dalton Trans.* 44, 13480.(2015).
- [65] R. J. Holmberg, I. Korobkov *et al. RSC Adv.* 6, 72510.(2016).

-
- [66] K. N. Shrivastava. *Phys. Status Solidi B*. 117, 437.(1983).
- [67] F. Pointillart, K. Bernot, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 1504.(2015).
- [68] J. M. Zadrozny, M. Atanasov, *et al.* *Chem. Sci.* 4, 125.(2013).
- [69] K.R. Meihaus, S.G. Minasian, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6056.(2014).
- [70] L. Ungur, L. F. Chibotaru. *Inorg. Chem.* 55, 10043.(2016).
- [71] P. L. Scott, C. D. Jeffries. *Phys.Rev.* 127, 32.(1962).
- [72] S.T. Liddle, J. van Slageren. *Chem. Soc. Rev.* 44, 6655.(2015).
- [73] R.J. Blagg, L. Ungur, *et al.* *Nat. Chem.* 5, 673.(2013).
- [74] A. Amjad, A. Figuerola, *et al.* *Magnetochemistry.* 2, 27.(2016).
- [75] J. D. Rinehart, J. R. Long. *Chem. Sci.* 2, 2078.(2011).
- [76] N. F. Chilton, D. Collison, *et al.* *Nat. Commun.* 4, 2551.(2013).
- [77] L. Ungur, L. F. Chibotaru. *Chem. Eur. J.*, 23, 3708.(2017).
- [78] G. Vicentini, L. B. Zinner, *et al.* *Coord.Chem. Rev.* 196, 353.(2000).
- [79] J. J. Lessmann, W. D. Horrocks. *Inorg. Chem.* 39, 3114.(2000).

Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce manuscrit, nous allons rappeler l'ensemble des résultats obtenus et essayer de présenter les perspectives pour de prochaines études.

Ce travail de thèse a été consacré à la synthèse, la caractérisation structurale et magnétiques ainsi que les propriétés optiques de nouveaux complexes à base de lanthanides et de ligands carboxylates : l'acide 2-méthoxycinnamique et l'acide 3-méthoxycinnamique.

L'utilisation de l'acide 2-méthoxycinnamique conduit à une série de six complexes dinucléaires de formule générale :

- $[Ln^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$. Avec Ln(III)= Ce (1) ; Nd (2) ; Eu(3) ; Gd (4) ; Tb (5) ; Dy (6).

La modification de la position du groupement méthoxy sur le cycle c'est révélé cruciale dans la dimension des composés obtenus, elle nous a conduit à cinq polymères de coordination (1D) et un sixième complexe à structure dimérique avec les formules générales suivantes :

- $[Ln^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n$. avec Ln(III) = Ce (1) ; Nd (2).
- $[Ln_2^{III}(3-MeO-cinna)_6(H_2O)(DMSO)]_n.DMF$. avec Ln(III) = Eu (3) ; Gd (3) ; Dy (5).
- $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(H_2O)(DMSO)]_2$. (6)

Tous les composés ont été synthétisés par voie aqueuse, puis caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal, par spectroscopie IR, et enfin mesurés sur un magnétomètre à SQUID pour déterminer leurs comportements magnétiques.

Pour les analogues à base d'Europium des mesures de fluorescence ont été réalisés.

La résolution structurale par la diffraction des rayons X à montrer que :

- Les six complexes dinucléaires à base de 2-MeO-cinnamate sont iso-structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique.
- Alors que les six composés à base de 3-MeO-cinnamate cristallisent dans le groupe d'espace $P-1$ ($N^{\circ}2$) du système triclinique.
- Pour les composés dimériques : l'unité asymétrique se constitue d'un seul ion lanthanide cristallographiquement indépendant coordonné à trois ligands, une molécule de DMSO et une molécule d'eau de coordination.

- Les ligands carboxylates adoptent deux modes de coordination différents dans le même composé : tridentates pontant et chélate et le mode bidentates chélatant.
- Pour les composés polymériques : les composés (1) et (2) sont iso-structuraux, dont l'unité asymétrique est constituée d'un seul ion lanthanide cristallographiquement indépendant coordonné à trois ligands 3-MeO-cinnamate et une molécule de DMSO de coordination.
- Les polymères de coordination (3), (4) et (5) sont aussi iso-structuraux, et leurs unités asymétriques est constituée de deux ions lanthanides cristallographiquement indépendants.
- Dans les cinq composés polymérique, le ligand 3-MeO-cinnamate adoptent deux modes de coordination différents : bidentates pontant et chélate et le mode bis-monodentates.
- Dans tous les structures les atomes métalliques adoptent une coordination 9 avec une géométrie anti-prismatique carré capée sphérique
- Dans les composés dinucléaires les distances intramoléculaires $\text{Ln}^{\text{III}} \dots \text{Ln}^{\text{III}}$ sont normales pour de tels composés et varie de 4.157 à 4.291 Å, cependant, les mêmes distances sont presque identiques pour les architectures unidimensionnelles (3.930 à 4.308 Å), permettant une comparaison directe entre les deux systèmes.
- Tous les composés mesurés au SQUID montrent des interactions antiferromagnétiques prédominantes à l'exception du dimère de Gadolinium qui montre des interactions ferromagnétiques prédominantes.
- Tous les composés mesurés à l'exception du polymère de Gd et du dimère de Tb, présentent une relaxation lente de l'aimantation induite par un champ externe.
- Pour le complexe dinucléaire du Gadolinium, une relaxation lente de l'aimantation est clairement observée jusqu'à des températures relativement élevées. Ce fait peut être particulièrement intéressant pour l'ingénierie de nouveaux systèmes magnétique.
- Indépendamment de la dimension les analogues à base Ce(III), Nd(III) et Dy(III) (à l'exception du dimère de Dy à base de 3-MeOcinna) ne montrent pas la relaxation d'Orbach habituellement attendu pour les systèmes anisotropes, et la relaxation de leurs aimantations se produit principalement par une combinaison des processus Raman et Direct.
- Le temps de relaxation est plus important dans le cas des systèmes -1D pour le composé à base de Nd(III), alors que la situation est inversée dans le cas du composé contenant du Ce(III).

- La mesure de luminescence a été réalisée à l'état solide et à température ambiante sur les composés à base d'Eu(III) et indique une très forte luminescence dans le rouge qui correspond aux transitions : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ avec $J = 0$ à 4 caractéristique typique de l'ion Eu^{III} .

Le prolongement de ce travail consiste à compléter les mesures optiques des autres analogues. Aussi et vu de l'intérêt des ligands carboxylates dans le domaine de la chimie de coordination avec des modes de coordination très variés, aussi dans le domaine du magnétisme moléculaire, il est envisageable d'élaborer d'autres complexes hétéro-métalliques avec des métaux mixtes (3d-4f) et essayer d'étudier leurs propriétés magnétiques.

L'acide cinnamique est aussi intéressant dans le domaine de la biologie, il possède avec ses dérivés une large gamme d'applications en tant qu'agents antifongiques, antibactériens et antiparasitaires, des tests biologiques sont aussi envisageables.

Annexe: Données Cristallographiques

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $[Ce^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (1)**

Crystal Data	
Formula	C32 H35 Ce O11 S
Formula Weight	764.75
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	17.4880(5), 22.6191(6), 8.4758(2)
beta [deg]	90.000, 98.997(1), 90.000
V [Ang**3]	3311.46 (15)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.534
μ [/mm]	1.495
F(000)	1544
Data Collection	
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	1.5, 30.1
Dataset	± 24 ; $-31/20$; ± 11
Tot., Uniq. Data, R(int)	38361, 9661, 0.024
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	8339
Refinement	
Nref, Npar	9661, 430
R, wR2, S	0.054 ; 0.111, 1.281
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	-0.98 ; 1.46

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
 $[Ce^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (1)**

Atoms	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Ce1	0.5584 (2)	0.9400 (2)	0.1748 (3)	0.0312 (7)	
S1A	0.5926 (2)	0.84197 (18)	0.5172 (4)	0.0685 (13)	0.442 (5)
S1B	0.5503 (3)	0.79968 (15)	0.4208 (4)	0.0990 (16)	0.558 (5)
O1	0.6026 (17)	0.9888 (16)	0.4502 (3)	0.0439 (8)	
O2	0.69428 (18)	0.96458 (17)	0.3124 (4)	0.0475 (8)	
O3	0.8086 (2)	1.03133 (19)	0.8879 (4)	0.0550 (9)	
O4	0.6472 (2)	0.86473 (16)	0.0659 (5)	0.0611 (10)	
O5	0.6386 (2)	0.95114 (18)	-0.0486 (4)	0.0589 (10)	
O6	0.7951 (3)	0.7213 (2)	-0.1515 (6)	0.0775 (13)	
O7	0.4638 (2)	0.86782 (14)	0.0227 (4)	0.0547 (9)	
O8	0.45040 (17)	0.95605 (12)	-0.0826 (3)	0.0352 (6)	
O9	0.3234 (2)	0.70826 (16)	-0.2168 (5)	0.0658 (11)	
O10	0.5541 (3)	0.86078 (19)	0.3652 (5)	0.0822 (14)	

O1W	0.43721 (17)	0.97477 (15)	0.2678 (4)	0.0419 (7)		
C1	0.6742 (2)	0.98437 (18)	0.4384 (5)	0.0326 (8)		
C2	0.7324 (2)	1.0047 (19)	0.5722 (5)	0.0334 (8)		
C3	0.8062 (2)	1.0100 (2)	0.5562 (5)	0.0373 (9)		
C4	0.8727 (2)	1.0328 (2)	0.6661 (5)	0.0390 (9)		
C5	0.8738 (3)	1.0442 (2)	0.8290 (6)	0.0421 (10)		
C6	0.9399 (3)	1.0683 (3)	0.9194 (7)	0.0595 (14)		
C7	1.0050 (3)	1.0796 (3)	0.8506 (8)	0.0699 (17)		
C8	1.0058 (3)	1.0681 (3)	0.6934 (8)	0.0693 (17)		
C9	0.9400 (3)	1.0448 (3)	0.6023 (7)	0.0536 (13)		
C10	0.8077 (4)	1.0355 (3)	1.0554 (6)	0.0694 (17)		
C11	0.6697 (3)	0.9015 (2)	-0.0265 (6)	0.0493 (12)		
C12	0.7366 (3)	0.8876 (3)	-0.1115 (6)	0.0565 (13)		
C13	0.7702 (3)	0.8367 (3)	-0.1020 (6)	0.0515 (12)		
C14	0.8364 (3)	0.8188 (3)	-0.1767 (6)	0.0493 (12)		
C15	0.8495 (3)	0.7581 (3)	-0.1958 (6)	0.0569 (14)		
C16	0.9138 (4)	0.7395 (3)	-0.2590 (7)	0.075 (2)		
C17	0.9643 (4)	0.7807 (4)	-0.3038 (8)	0.085 (2)		
C18	0.9526 (4)	0.8400 (4)	-0.2863 (7)	0.077 (2)		
C19	0.8883 (3)	0.8587 (3)	-0.2242 (6)	0.0613 (15)		
C20	0.8070 (5)	0.6588 (3)	-0.1536 (9)	0.087 (2)		
C21	0.4287 (2)	0.90225 (18)	-0.0789 (5)	0.0333 (8)		
C22	0.3614 (3)	0.88203 (19)	-0.1921 (5)	0.0381 (9)		
C23	0.3362 (3)	0.82705 (19)	-0.1913 (5)	0.0395 (9)		
C24	0.2709 (2)	0.80045 (19)	-0.2966 (5)	0.0373 (9)		
C25	0.2651 (3)	0.7386 (2)	-0.3061 (6)	0.0443 (10)		
C26	0.2032 (3)	0.7124 (2)	-0.4040 (7)	0.0573 (14)		
C27	0.1477 (3)	0.7464 (3)	-0.4916 (7)	0.0642 (16)		
C28	0.1519 (3)	0.8073 (3)	-0.4855 (7)	0.0636 (15)		
C29	0.2131 (3)	0.8338 (2)	-0.3874 (6)	0.0494 (12)		
C30	0.3202 (4)	0.6454 (2)	-0.2203 (9)	0.0777 (19)		
C31A	0.5243 (11)	0.8513 (8)	0.6306 (19)	0.091 (6)	0.442 (5)	
C31B	0.4897 (9)	0.7809 (8)	0.538 (3)	0.158 (10)	0.558 (5)	
C32	0.6265 (8)	0.7768 (6)	0.5352 (15)	0.173 (6)		

$U(\text{eq}) = 1/3$ of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Ce^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (1)**

Atoms	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ce1	0.03192 (11)	0.02835 (11)	0.03195 (11)	0.00060 (9)	0.00020 (8)	-0.00238 (10)
S1A	0.083 (3)	0.082 (3)	0.0395 (17)	0.024 (2)	0.0042 (15)	0.0118 (16)
S1B	0.187 (5)	0.0611 (19)	0.0446 (16)	-0.018 (2)	0.003 (2)	0.0028 (13)
O1	0.0316 (15)	0.070 (2)	0.0296 (15)	-0.0012 (15)	0.0028 (12)	-0.0103 (15)
O2	0.0335 (15)	0.075 (2)	0.0334 (16)	0.0030 (15)	0.0023 (12)	-0.0178 (15)
O3	0.0455 (19)	0.085 (3)	0.0339 (17)	-0.0045 (18)	0.0034 (14)	-0.0043 (17)
O4	0.060 (2)	0.043 (2)	0.082 (3)	0.0159 (17)	0.019 (2)	-0.0095 (19)
O5	0.062 (2)	0.073 (3)	0.0431 (19)	0.033 (2)	0.0135 (16)	0.0059 (17)
O6	0.070 (3)	0.059 (3)	0.104 (4)	0.005 (2)	0.016 (3)	-0.021 (2)
O7	0.064 (2)	0.0341 (17)	0.057 (2)	-0.0113 (16)	-0.0207 (17)	0.0058 (15)
O8	0.0386 (15)	0.0262 (13)	0.0396 (16)	-0.0067 (11)	0.0021 (12)	-0.0023 (11)
O9	0.072 (3)	0.0328 (18)	0.086 (3)	-0.0044 (17)	-0.007 (2)	-0.0068 (18)
O10	0.112 (4)	0.057 (3)	0.070 (3)	-0.006 (2)	-0.011 (3)	0.032 (2)
O1W	0.0373 (16)	0.059 (2)	0.0302 (15)	0.0049 (14)	0.0082 (12)	-0.0008 (14)
C1	0.0320 (19)	0.037 (2)	0.0263 (18)	-0.0015 (16)	-0.0011 (15)	0.0009 (16)
C2	0.0328 (19)	0.040 (2)	0.0252 (18)	-0.0004 (16)	-0.0024 (15)	0.0009 (16)
C3	0.036 (2)	0.042 (2)	0.032 (2)	0.0012 (18)	0.0026 (16)	-0.0019 (17)
C4	0.032 (2)	0.040 (2)	0.043 (2)	-0.0006 (17)	-0.0001 (17)	0.0001 (18)
C5	0.040 (2)	0.043 (2)	0.040 (2)	0.0006 (18)	-0.0047 (18)	0.0029 (18)
C6	0.056 (3)	0.065 (4)	0.050 (3)	-0.009 (3)	-0.014 (2)	-0.006 (3)
C7	0.051 (3)	0.081 (4)	0.069 (4)	-0.021 (3)	-0.015 (3)	-0.004 (3)
C8	0.041 (3)	0.088 (5)	0.078 (4)	-0.019 (3)	0.004 (3)	0.000 (4)
C9	0.038 (2)	0.069 (4)	0.053 (3)	-0.006 (2)	0.006 (2)	-0.001 (3)
C10	0.076 (4)	0.097 (5)	0.035 (3)	0.002 (4)	0.009 (3)	-0.005 (3)
C11	0.056 (3)	0.052 (3)	0.038 (2)	0.009 (2)	0.003 (2)	-0.006 (2)
C12	0.060 (3)	0.065 (3)	0.046 (3)	0.015 (3)	0.013 (2)	0.003 (3)
C13	0.046 (3)	0.061 (3)	0.049 (3)	0.005 (2)	0.011 (2)	-0.013 (2)
C14	0.041 (2)	0.069 (3)	0.037 (2)	0.008 (2)	0.0034 (19)	-0.014 (2)
C15	0.049 (3)	0.072 (4)	0.046 (3)	0.014 (3)	-0.003 (2)	-0.017 (3)
C16	0.065 (4)	0.098 (5)	0.059 (4)	0.037 (4)	-0.001 (3)	-0.023 (3)
C17	0.048 (3)	0.152 (8)	0.057 (4)	0.026 (4)	0.011 (3)	-0.015 (4)
C18	0.051 (3)	0.125 (7)	0.055 (4)	0.000 (4)	0.011 (3)	-0.005 (4)
C19	0.056 (3)	0.084 (4)	0.044 (3)	0.002 (3)	0.009 (2)	-0.004 (3)
C20	0.103 (6)	0.063 (4)	0.084 (5)	0.012 (4)	-0.017 (4)	-0.019 (4)

C21	0.039 (2)	0.0298 (19)	0.0306 (19)	-0.0068 (16)	0.0032 (16)	-0.0068 (15)
C22	0.041 (2)	0.035 (2)	0.036 (2)	-0.0078 (18)	-0.0024 (17)	-0.0029 (17)
C23	0.043 (2)	0.034 (2)	0.040 (2)	-0.0065 (18)	0.0021 (18)	-0.0044 (18)
C24	0.039 (2)	0.038 (2)	0.035 (2)	-0.0124 (18)	0.0071 (17)	-0.0058 (17)
C25	0.046 (2)	0.040 (2)	0.048 (3)	-0.011 (2)	0.010 (2)	-0.010 (2)
C26	0.056 (3)	0.048 (3)	0.068 (4)	-0.020 (2)	0.011 (3)	-0.021 (3)
C27	0.050 (3)	0.075 (4)	0.066 (4)	-0.025 (3)	0.004 (3)	-0.024 (3)
C28	0.048 (3)	0.075 (4)	0.064 (4)	-0.008 (3)	-0.004 (3)	-0.002 (3)
C29	0.047 (3)	0.047 (3)	0.053 (3)	-0.010 (2)	0.005 (2)	-0.001 (2)
C30	0.095 (5)	0.037 (3)	0.101 (5)	-0.001 (3)	0.016 (4)	-0.009 (3)
C31A	0.129 (15)	0.086 (12)	0.072 (10)	0.032 (11)	0.054 (10)	0.015 (9)
C31B	0.078 (10)	0.142 (16)	0.24 (2)	-0.039 (10)	-0.006 (12)	0.123 (17)
C32	0.199 (13)	0.169 (11)	0.158 (11)	0.124 (10)	0.049 (9)	0.064 (9)

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 Geometric parameters (Å, °) for: $[\text{Ce}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (1)

Ce1-O1	2.588 (3)	C2-C1	1.475 (5)
Ce1-O2	2.539 (3)	C2-C3	1.323 (6)
Ce1-O4	2.572 (3)	C3-C4	1.466 (6)
Ce1-O5	2.539 (4)	C4-C5	1.402 (6)
Ce1-O7	2.531 (3)	C4-c9	1.397 (7)
Ce1-O8	2.678 (3)	C5-C6	1.394 (6)
Ce1-O8 ⁱ	2.473 (3)	C6-C7	1.382 (9)
Ce1-O10	2.422 (4)	C7-C8	1.360 (9)
Ce1-O1W	2.500 (3)	C8-C9	1.385 (7)
O8-Ce1 ⁱ	2.473 (3)	C11-C12	1.501 (7)
O1-C1	1.274 (5)	C12-C13	1.290 (7)
C1-O2	1.257 (5)	C13-C14	1.462 (7)
O3-C5	1.346 (6)	C14-C15	1.405 (8)
O3-C10	1.426 (6)	C14-C19	1.384 (8)
O4-C11	1.247 (6)	C16-C15	1.384 (8)
O5-C11	1.249 (6)	C17-C16	1.377 (11)
O6-C15	1.361 (8)	C18-C17	1.367 (11)
O6-C20	1.428 (8)	C19-C18	1.380 (8)
O7-C21	1.249 (5)	C21-C22	1.471 (5)
O8-C21	1.277 (5)	C22-C23	1.320 (6)
O9-C25	1.357 (6)	C23-C24	1.464 (6)
O9-C30	1.423 (6)	C24-C25	1.405 (6)
O10-S1A	1.422 (5)	C24-C29	1.392 (7)
O10-S1B	1.465 (5)	C26-C25	1.390 (7)
S1A-C31A	1.660 (15)	C27-C26	1.364 (9)
S1A-C32	1.586 (11)	C28-C27	1.380 (9)
S1B-C31B	1.616 (18)	C29-C28	1.385 (7)
S1B-C32	1.606 (12)		

O2-Ce1-O1	50.68 (9)	O5-C11-O4	121.40 (5)
O4-Ce1-O1	119.60 (12)	O7-C21-O8	119.70 (4)
O5-Ce1-O1	120.56 (12)	O1-C1-C2	118.90 (4)
O7-Ce1-O1	144.51 (12)	O2-C1-C2	120.90 (4)
O8-Ce1-O1	138.66 (1)	O3-C5-C4	116.30 (4)
O8 ⁱ -Ce1-O1	82.83 (10)	O3-C5-C6	124.0 (5)
O10-Ce1-O1	75.57 (14)	O4-C11-C12	120.50 (5)
O1W-Ce1-O1	74.38 (10)	O5-C11-C12	118.0 (5)
O2-Ce1-O4	74.66 (12)	O6-C15-C14	115.60 (5)
O5-Ce1-O2	74.61 (11)	O6-C15-C16	124.50 (6)
O7-Ce1-O2	149.92 (12)	O7-C21-C22	120.90 (4)
O8-Ce1-O2	146.62 (10)	O8-C21-C22	119.40 (4)
O2-Ce1-O8 ⁱ	86.87 (11)	O9-C25-C24	115.50 (4)
O10-Ce1-O2	88.85 (14)	O9-C25-C26	124.40 (5)
O1W-Ce1-O2	124.43 (10)	O10-S1A-C31A	101.80 (7)
O5-Ce1-O4	50.41 (13)	O10-S1B-C31B	120.80 (8)
O7-Ce1-O4	76.85 (13)	O10-S1A-C32	118.80 (6)
O8-Ce1-O4	100.68 (11)	O10-S1B-C32	115.0 (7)
O4-Ce1-O8 ⁱ	121.82 (12)	C32-S1A-C31A	110.80 (8)
O10-Ce1-O4	80.32 (16)	C32-S1B-C31B	96.20 (8)
O1W-Ce1-O4	155.52 (12)	C3-C2-C1	121.10 (4)
O5-Ce1-O7	94.41 (14)	C2-C3-C4	131.0 (4)
O8-Ce1-O5	77.31 (11)	C5-C4-C3	125.30 (4)
O5-Ce1-O8 ⁱ	71.64 (11)	C9-C4-C3	117.10 (4)
O10-Ce1-O5	130.42 (15)	C9-C4-C5	117.60 (4)
O1W-Ce1-O5	142.99 (11)	C6-C5-C4	119.70 (5)
O8-Ce1-O7	49.47 (9)	C7-C6-C5	120.60 (5)
O7-Ce1-O8 ⁱ	116.68 (10)	C8-C7-C6	120.80 (5)
O10-Ce1-O7	77.01 (14)	C8-C9-C4	122.30 (5)
O1W-Ce1-O7	81.04 (12)	C7-C8-C9	119.0 (6)
O8-Ce1-O8 ⁱ	67.25 (10)	C13-C12-C11	122.50 (6)
O10-Ce1-O8	123.46 (13)	C12-C13-C14	127.20 (6)
O8-Ce1-O1W	71.93 (10)	C15-C14-C13	118.40 (5)
O10-Ce1-O8 ⁱ	155.12 (14)	C19-C14-C13	123.0 (5)

O1W—Ce1—O8 ⁱ	77.73 (10)	C19—C14—C15	118.60 (5)
O10—Ce1—O1W	84.61 (15)	C16—C15—C14	119.90 (6)
Ce1—O8—Ce1 ⁱ	112.76 (10)	C17—C16—C15	119.70 (7)
C1—O1—Ce1	93.10 (2)	C16—C17—C18	121.40 (6)
C1—O2—Ce1	95.90 (2)	C17—C18—C19	119.10 (7)
C5—O3—C10	119.8 (4)	C14—C19—C18	121.40 (7)
C11—O4—Ce1	92.9 (3)	C23—C22—C21	121.60 (4)
C11—O5—Ce1	94.50 (3)	C22—C23—C24	127.80 (4)
C15—O6—C20	119.50 (5)	C28—C29—C24	121.60 (5)
C21—O7—Ce1	99.20 (2)	C25—C24—C23	119.10 (4)
C21—O8—Ce1	91.50 (2)	C29—C24—C23	122.90 (4)
C21—O8—Ce1 ⁱ	155.40 (2)	C29—C24—C25	117.90 (4)
C25—O9—C30	118.0 (5)	C26—C25—C24	120.10 (5)
S1A—O10—Ce1	140.0 (3)	C27—C26—C25	120.40 (5)
S1B—O10—Ce1	157.0 (3)	C26—C27—C28	120.90 (5)
O2—C1—O1	120.20 (4)	C29—C28—C27	119.0 (6)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$

Table S5 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Ce^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (1)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W—H1WA...O5 _{#1}	0.86	1.85	2.692 (5)	166
O1W—H1WB...O1 _{#2}	0.86	1.87	2.720 (4)	172
C20—H20A...O2	0.96	2.68	3.422 (2)	137
C10—H10A...O2	0.96	2.69	3.499 (3)	146
C31B—H31D...O9 _{#3}	0.96	2.43	3.350 (2)	140
C31B—H31F...O7 _{#3}	0.96	2.50	3.410 (3)	172
C32—H32B...O4 _{#3}	0.96	2.32	3.325 (2)	168
C32—H32C...O6 _{#3}	0.96	2.46	3.424 (3)	164

Symmetry Codes (#1) $1-x, -y, 2-z$; (#2) $1-x, -y, 1-z$; (#3) $x, 1/2 -y, 1/2 +z$.

**Table S6 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $[\text{Nd}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2 (2)$**

Crystal Data	
Formula	C32 H35 Nd O11 S
Formula Weight	765.85
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	17.4737(3), 22.5304(4), 8.4222(16)
beta [deg]	90.000, 98.658(7), 90.000
V [Ang**3]	3277.95 (10)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.552
μ [/mm]	1.706
F(000)	1540
Data Collection	
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	4.0, 26.4
Dataset	-20/21 ; ± 28 ; ± 10
Tot., Uniq. Data, R(int)	37711, 9596, 0.063
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	6392
Refinement	
Nref, Npar	9596, 429
R, wR2, S	0.048; 0.091, 1.03
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	-1.566 ; 1.270

**Table S7 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
 $[\text{Nd}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2 (2)$**

Atoms	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Nd1	0.55738 (2)	0.55950 (2)	0.67354 (3)	0.03311 (10)	
S1A	0.5915 (3)	0.6562 (2)	1.0132 (5)	0.0809 (11)	0.5
S1B	0.5491 (3)	0.69807 (19)	0.9156 (5)	0.0941 (13)	0.5
O1	0.60017 (19)	0.51069 (18)	0.9467 (4)	0.0448 (9)	
O2	0.6913 (2)	0.53625 (18)	0.8088 (4)	0.0479 (10)	
O3	0.8064 (2)	0.4699 (2)	1.3865 (5)	0.0571 (11)	
O4	0.6453 (2)	0.63567 (18)	0.5699 (6)	0.0617 (12)	
O5	0.6355 (2)	0.5504 (2)	0.4505 (5)	0.0593 (12)	
O6	0.7948 (3)	0.7794 (2)	0.3492 (7)	0.0777 (14)	
O7	0.4650 (2)	0.63171 (16)	0.5245 (5)	0.0544 (11)	
O8	0.5489 (2)	0.45681 (14)	0.5823 (4)	0.0375 (8)	
O9	0.3240 (3)	0.79190 (17)	0.2841 (6)	0.0674 (13)	
O10	0.5522 (3)	0.6367 (2)	0.8650 (6)	0.0816 (16)	

O1W	0.43764 (19)	0.52590 (17)	0.7665 (4)	0.0416 (8)	
C1	0.6715 (3)	0.5158 (2)	0.9349 (6)	0.0345 (11)	
C2	0.7302 (3)	0.4956 (2)	1.0694 (6)	0.0357 (11)	
C3	0.8042 (3)	0.4906 (2)	1.0523 (6)	0.0393 (12)	
C4	0.8709 (3)	0.4678 (2)	1.1619 (6)	0.0373 (12)	
C5	0.8719 (3)	0.4566 (2)	1.3269 (7)	0.0427 (13)	
C6	0.9380 (4)	0.4328 (3)	1.4161 (8)	0.0620 (17)	
C7	1.0022 (4)	0.4214 (3)	1.3474 (10)	0.071 (2)	
C8	1.0030 (4)	0.4325 (3)	1.1895 (9)	0.069 (2)	
C9	0.9379 (3)	0.4557 (3)	1.0979 (8)	0.0532 (15)	
C10	0.8057 (4)	0.4662 (4)	1.5553 (8)	0.075 (2)	
C11	0.6674 (4)	0.5993 (3)	0.4746 (7)	0.0509 (15)	
C12	0.7343 (4)	0.6130 (3)	0.3883 (7)	0.0553 (15)	
C13	0.7683 (3)	0.6639 (3)	0.4005 (7)	0.0535 (15)	
C14	0.8354 (3)	0.6815 (3)	0.3262 (7)	0.0506 (15)	
C15	0.8484 (4)	0.7425 (3)	0.3062 (7)	0.0584 (17)	
C16	0.9136 (4)	0.7599 (4)	0.2427 (9)	0.074 (2)	
C17	0.9637 (4)	0.7187 (5)	0.2012 (9)	0.083 (3)	
C18	0.9517 (4)	0.6596 (4)	0.2175 (8)	0.077 (2)	
C19	0.8866 (4)	0.6415 (3)	0.2788 (7)	0.0615 (17)	
C20	0.8070 (5)	0.8420 (3)	0.3486 (10)	0.088 (3)	
C21	0.4294 (3)	0.5972 (2)	0.4214 (6)	0.0353 (11)	
C22	0.3618 (3)	0.6173 (2)	0.3091 (6)	0.0388 (12)	
C23	0.3366 (3)	0.6728 (2)	0.3096 (6)	0.0408 (12)	
C24	0.2712 (3)	0.6993 (2)	0.2051 (6)	0.0379 (12)	
C25	0.2655 (3)	0.7617 (2)	0.1942 (7)	0.0448 (13)	
C26	0.2035 (4)	0.7875 (3)	0.0977 (8)	0.0586 (17)	
C27	0.1479 (4)	0.7538 (3)	0.0108 (8)	0.0632 (18)	
C28	0.1521 (4)	0.6927 (3)	0.0171 (8)	0.0626 (18)	
C29	0.2133 (3)	0.6665 (3)	0.1143 (7)	0.0500 (14)	
C30	0.3211 (5)	0.8549 (3)	0.2807 (10)	0.077 (2)	
C31A	0.5252 (10)	0.6478 (8)	1.1371 (18)	0.0809 (11)	0.5
C31B	0.4908 (12)	0.7128 (7)	1.0661 (18)	0.0941 (13)	0.5
C32	0.6257 (6)	0.7219 (4)	1.0254 (9)	0.0941 (13)	

**Table S8 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[\text{Nd}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot (2)$**

Atoms	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nd1	0.03286 (15)	0.03025 (15)	0.03494 (16)	-0.00046 (13)	0.00091 (10)	0.00215 (12)
S1A	0.097 (3)	0.088 (3)	0.057 (2)	-0.023 (2)	0.011 (2)	-0.011 (2)
S1B	0.159 (4)	0.064 (2)	0.055 (2)	0.005 (2)	0.004 (2)	-0.0080 (16)
O1	0.0309 (19)	0.068 (3)	0.035 (2)	0.0037 (18)	0.0031 (15)	0.0098 (18)
O2	0.036 (2)	0.070 (3)	0.036 (2)	-0.0038 (19)	0.0037 (16)	0.0145 (19)
O3	0.050 (2)	0.083 (3)	0.037 (2)	0.008 (2)	0.0040 (18)	0.005 (2)
O4	0.056 (3)	0.042 (2)	0.087 (3)	-0.016 (2)	0.013 (2)	0.010 (2)
O5	0.062 (3)	0.075 (3)	0.042 (2)	-0.034 (2)	0.0131 (19)	-0.003 (2)
O6	0.065 (3)	0.062 (3)	0.105 (4)	-0.003 (3)	0.012 (3)	0.018 (3)
O7	0.062 (3)	0.034 (2)	0.058 (3)	0.0094 (19)	-0.018 (2)	-0.0028 (18)
O8	0.0411 (19)	0.0279 (18)	0.044 (2)	0.0078 (15)	0.0075 (16)	0.0030 (15)
O9	0.071 (3)	0.031 (2)	0.093 (4)	0.003 (2)	-0.008 (3)	0.007 (2)
O10	0.107 (4)	0.061 (3)	0.069 (3)	0.009 (3)	-0.013 (3)	-0.032 (2)
O1W	0.039 (2)	0.055 (2)	0.0310 (18)	-0.0025 (17)	0.0058 (15)	0.0003 (17)
C1	0.036 (3)	0.035 (3)	0.032 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	-0.002 (2)
C2	0.037 (3)	0.039 (3)	0.029 (3)	0.001 (2)	-0.001 (2)	0.004 (2)
C3	0.037 (3)	0.044 (3)	0.037 (3)	-0.001 (2)	0.008 (2)	0.001 (2)
C4	0.032 (3)	0.039 (3)	0.040 (3)	0.000 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)
C5	0.040 (3)	0.044 (3)	0.042 (3)	-0.002 (2)	0.000 (2)	-0.004 (2)
C6	0.058 (4)	0.069 (5)	0.052 (4)	0.009 (3)	-0.013 (3)	0.008 (3)
C7	0.050 (4)	0.074 (5)	0.082 (5)	0.022 (3)	-0.016 (4)	0.003 (4)
C8	0.043 (3)	0.092 (6)	0.072 (5)	0.022 (4)	0.008 (3)	0.000 (4)
C9	0.039 (3)	0.070 (4)	0.051 (4)	0.008 (3)	0.007 (3)	-0.003 (3)
C10	0.084 (5)	0.102 (6)	0.039 (4)	0.002 (4)	0.010 (3)	0.009 (4)
C11	0.056 (4)	0.053 (4)	0.042 (3)	-0.008 (3)	0.002 (3)	0.007 (3)

C12	0.058 (4)	0.062 (4)	0.047 (4)	-0.013 (3)	0.011 (3)	-0.004 (3)
C13	0.052 (3)	0.062 (4)	0.047 (3)	-0.005 (3)	0.011 (3)	0.012 (3)
C14	0.043 (3)	0.069 (4)	0.039 (3)	-0.005 (3)	0.003 (2)	0.016 (3)
C15	0.049 (4)	0.076 (5)	0.047 (4)	-0.013 (3)	-0.004 (3)	0.018 (3)
C16	0.063 (5)	0.098 (6)	0.059 (4)	-0.031 (4)	0.001 (4)	0.022 (4)
C17	0.048 (4)	0.144 (9)	0.056 (5)	-0.030 (5)	0.009 (3)	0.019 (5)
C18	0.056 (4)	0.128 (8)	0.049 (4)	0.000 (5)	0.009 (3)	0.003 (4)
C19	0.057 (4)	0.084 (5)	0.042 (4)	-0.001 (4)	0.006 (3)	0.003 (3)
C20	0.106 (6)	0.061 (5)	0.088 (6)	-0.010 (5)	-0.019 (5)	0.016 (4)
C21	0.038 (3)	0.033 (3)	0.036 (3)	0.004 (2)	0.005 (2)	0.009 (2)
C22	0.039 (3)	0.039 (3)	0.037 (3)	0.003 (2)	-0.001 (2)	-0.002 (2)
C23	0.045 (3)	0.034 (3)	0.041 (3)	0.006 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)
C24	0.040 (3)	0.041 (3)	0.034 (3)	0.013 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)
C25	0.049 (3)	0.038 (3)	0.050 (3)	0.010 (3)	0.013 (3)	0.011 (3)
C26	0.066 (4)	0.046 (4)	0.065 (4)	0.021 (3)	0.014 (3)	0.021 (3)
C27	0.051 (4)	0.074 (5)	0.063 (4)	0.022 (4)	0.004 (3)	0.017 (4)
C28	0.047 (4)	0.073 (5)	0.064 (4)	0.009 (3)	-0.001 (3)	0.002 (3)
C29	0.048 (3)	0.048 (3)	0.053 (4)	0.007 (3)	0.004 (3)	-0.001 (3)
C30	0.093 (5)	0.032 (3)	0.104 (6)	-0.004 (4)	0.013 (5)	0.007 (3)
C31A	0.097 (3)	0.088 (3)	0.057 (2)	-0.023 (2)	0.011 (2)	-0.011 (2)
C31B	0.159 (4)	0.064 (2)	0.055 (2)	0.005 (2)	0.004 (2)	-0.0080 (16)
C32	0.159 (4)	0.064 (2)	0.055 (2)	0.005 (2)	0.004 (2)	-0.0080 (16)

Table S9 Geometric parameters (Å, °) for: $[Nd^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (2)

Nd1-O1	2.558 (3)	C1-C2	1.479 (7)
Nd1-O2	2.500 (4)	C2-C3	1.327 (7)
Nd1-O4	2.544 (4)	C3-C4	1.466 (7)
Nd1-O5	2.491 (4)	C4-C9	1.387 (8)
Nd1-O7	2.494 (4)	C4-C5	1.410 (7)
Nd1-O8	2.435 (3)	C5-C6	1.388 (8)
Nd1-O8 ⁱ	2.649 (4)	C6-C7	1.362 (10)
Nd1-O10	2.382 (4)	C7-C8	1.356 (10)

Nd1-O1W	2.461 (3)	C8-C9	1.377 (8)
O8-Nd1 ⁱ	2.649 (4)	C11-C12	1.499 (9)
O1-C1	1.271 (6)	C12-C13	1.288 (8)
O2-C1	1.253 (6)	C13-C14	1.466 (8)
O3-C5	1.350 (7)	C14-C15	1.406 (9)
O3-C10	1.426 (7)	C14-C19	1.372 (9)
O4-C11	1.248 (7)	C15-C16	1.385 (9)
O5-C11	1.237 (7)	C16-C17	1.356 (12)
O6-C15	1.344 (8)	C17-C18	1.359 (12)
O6-C20	1.425 (8)	C18-C19	1.379 (9)
O7-C21	1.257 (6)	C21-C22	1.470 (7)
O8-C21	1.277 (6)	C22-C23	1.326 (7)
O9-C25	1.360 (7)	C23-C24	1.461 (7)
O9-C30	1.421 (7)	C24-C25	1.411 (7)
S1A-O10	1.402 (6)	C24-C29	1.387 (8)
S1B-O10	1.451 (6)	C25-C26	1.380 (8)
S1A-C31A	1.683 (16)	C26-C27	1.359 (9)
S1A-C32	1.594 (9)	C27-C28	1.378 (9)
S1B-C31B	1.773 (18)	C28-C29	1.378 (8)
S1B-C32	1.602 (10)		
O2-Nd1-O1	51.18 (11)	O5-C11-O4	121.0 (6)
O4-Nd1-O1	119.25 (13)	O7-C21-O8	119.3 (4)
O5-Nd1-O1	121.57 (13)	O1-C1-C2	119.1 (4)
O7-Nd1-O1	144.35 (13)	O2-C1-C2	120.9 (4)
O8-Nd1-O1	82.59 (12)	O3-C5-C4	116.2 (5)
O8 ⁱ -Nd1-O1	138.24 (11)	O3-C5-C6	124.6 (5)
O10-Nd1-O1	74.98 (16)	O4-C11-C12	121.0 (6)
O1W-Nd1-O1	74.27 (11)	O5-C11-C12	118.0 (6)
O2-Nd1-O4	74.04 (13)	O6-C15-C14	116.1 (6)
O5-Nd1-O2	75.20 (13)	O6-C15-C16	125.2 (7)
O7-Nd1-O2	148.99 (13)	O7-C21-C22	121.3 (4)
O8-Nd1-O2	87.32 (13)	O8-C21-C22	119.4 (5)
O2-Nd1-O8 ⁱ	146.61 (12)	O9-C25-C24	115.0 (5)

O10-Nd1-O2	88.46 (16)	O9-C25-C26	125.0 (5)
O1W-Nd1-O2	124.96 (12)	O10-S1A-C31A	103.0 (6)
O5-Nd1-O4	50.87 (15)	O10-S1B-C31B	116.1 (7)
O7-Nd1-O4	76.48 (14)	O10-S1A-C32	118.5 (5)
O8-Nd1-O4	122.95 (14)	O10-S1B-C32	115.1 (5)
O4-Nd1-O8 ⁱ	101.54 (13)	C32-S1A-C31A	110.6 (7)
O10-Nd1-O4	80.01 (19)	C32-S1B-C31B	92.6 (7)
O1W-Nd1-O4	154.56 (14)	C3-C2-C1	121.1 (5)
O5-Nd1-O7	93.49 (15)	C2-C3-C4	131.1 (5)
O8-Nd1-O5	72.44 (13)	C5-C4-C3	125.0 (5)
O5-Nd1-O8 ⁱ	76.81 (12)	C9-C4-C3	117.5 (5)
O10-Nd1-O5	130.66 (17)	C9-C4-C5	117.5 (5)
O1W-Nd1-O5	143.44 (13)	C6-C5-C4	119.3 (5)
O8-Nd1-O7	117.17 (12)	C7-C6-C5	121.0 (6)
O7-Nd1-O8 ⁱ	50.20 (11)	C8-C7-C6	120.8 (6)
O10-Nd1-O7	77.10 (15)	C8-C9-C4	122.1 (6)
O1W-Nd1-O7	81.02 (13)	C7-C8-C9	119.4 (6)
O8-Nd1-O8 ⁱ	67.02 (12)	C13-C12-C11	121.9 (6)
O10-Nd1-O8	154.18 (16)	C12-C13-C14	126.6 (7)
O8-Nd1-O1W	78.10 (12)	C15-C14-C13	118.1 (6)
O10-Nd1-O8 ⁱ	123.93 (14)	C19-C14-C13	123.0 (6)
O1W-Nd1-O8 ⁱ	72.00 (11)	C19-C14-C15	118.9 (6)
O10-Nd1-O1W	83.58 (17)	C16-C15-C14	118.6 (7)
Nd1-O8-Nd1 ⁱ	112.98 (12)	C17-C16-C15	120.4 (8)
C1-O1-Nd1	92.8 (3)	C16-C17-C18	121.9 (7)
C1-O2-Nd1	96.0 (3)	C17-C18-C19	118.5 (8)
C5-O3-C10	119.5 (5)	C14-C19-C18	121.6 (7)
C11-O4-Nd1	92.2 (4)	C23-C22-C21	121.6 (5)
C11-O5-Nd1	95.0 (4)	C22-C23-C24	127.9 (5)
C15-O6-C20	120.0 (6)	C28-C29-C24	122.3 (6)
C21-O7-Nd1	99.2 (3)	C25-C24-C23	119.2 (5)
C21-O8-Nd1	91.30 (3)	C29-C24-C23	123.6 (5)
C21-O8-Nd1 ⁱ	155.4 (3)	C29-C24-C25	117.2 (5)
C25-O9-C30	117.8 (5)	C26-C25-C24	120.0 (6)

S1A-O10-Nd1	140.2 (4)	C27-C26-C25	121.0 (6)
S1B-O10-Nd1	154.4 (4)	C26-C27-C28	120.6 (6)
O2-C1-O1	119.9 (4)	C29-C28-C27	118.9 (6)

Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z+1

**Table S10 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Nd^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (2)**

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1W-H1WA...O5# ₁	0.86	1.85	2.692 (5)	166
O1W-H1WB...O1# ₂	0.86	1.86	2.728 (4)	173
C20-H20A...O2	0.96	2.68	3.422 (2)	137
C10-H10A...O2	0.96	2.70	3.499 (3)	148
C31B-H31D...O9# ₃	0.96	2.43	3.350 (2)	140
C31B-H31F...O7# ₃	0.96	2.50	3.420 (3)	179
C32-H32B...O4# ₃	0.96	2.35	3.335 (2)	170
C32-H32C...O6# ₃	0.96	2.48	3.444 (3)	166

Symmetry Codes (#1) 1-x, -y, 2-z ; (#2) 1-x, -y, 1-z ; (#3) x, 1/2 -y, 1/2 +z.

**Table S11 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Eu^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (3)**

Crystal Data

Formula	C32 H35 Eu O11 S
Formula Weight	773.57
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	17.5012 (16), 22.5028 (15), 8.3786 (7)
beta [deg]	90.000, 98.824 (4), 90.000
V [Ang**3]	3260.66 (5)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.576
μ [/mm]	2.046
F(000)	1552

Data Collection

Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	3.3, 26.5
Dataset	-18/21 ; ±28 ; ±10
Tot., Uniq. Data, R(int)	25995, 6654, 0.128
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4525

Refinement

Nref, Npar	6654, 410
R, wR2, S	0.069; 0.154, 1.06
Min. and Max.Resd.Dens. [e/Ang^3]	-1.44 ; 0.98

**Table S12 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Eu^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (3)**

Atoms	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Eu1	0.55595 (3)	0.55923 (2)	0.67243 (5)	0.03153 (17)	
S1A	0.5906 (5)	0.6547 (3)	1.0099 (9)	0.088 (2)	0.5
S1B	0.5492 (6)	0.6963 (3)	0.9090 (7)	0.088 (2)	0.5
O1	0.5975 (4)	0.5103 (3)	0.9450 (6)	0.0387 (14)	
O2	0.6876 (4)	0.5371 (3)	0.8044 (7)	0.0446 (15)	
O3	0.8046 (4)	0.4717 (3)	1.3849 (8)	0.0557 (18)	
O4	0.6429 (4)	0.6365 (3)	0.5762 (10)	0.060 (2)	
O5	0.6312 (5)	0.5521 (3)	0.4500 (8)	0.0551 (19)	
O6	0.7947 (5)	0.7805 (3)	0.3488 (11)	0.077 (2)	
O7	0.4659 (4)	0.6306 (2)	0.5240 (8)	0.0504 (18)	
O8	0.5489 (4)	0.4579 (2)	0.5844 (7)	0.0357 (14)	
O9	0.3249 (5)	0.7919 (3)	0.2884 (10)	0.065 (2)	
O10	0.5482 (5)	0.6340 (3)	0.8639 (9)	0.075 (2)	
O1W	0.4393 (3)	0.5264 (3)	0.7643 (7)	0.0375 (14)	
C1	0.6677 (5)	0.5160 (3)	0.9344 (9)	0.0329 (19)	
C2	0.7270 (5)	0.4965 (3)	1.0649 (10)	0.0346 (19)	
C3	0.8001 (6)	0.4916 (3)	1.0491 (10)	0.036 (2)	
C4	0.8684 (6)	0.4691 (3)	1.1558 (11)	0.039 (2)	
C5	0.8707 (6)	0.4581 (4)	1.3244 (11)	0.042 (2)	
C6	0.9352 (7)	0.4339 (4)	1.4143 (13)	0.056 (3)	
C7	0.9997 (7)	0.4220 (5)	1.3456 (15)	0.067 (3)	
C8	1.0002 (8)	0.4330 (5)	1.1875 (16)	0.071 (3)	
C9	0.9339 (7)	0.4564 (5)	1.0958 (13)	0.056 (3)	
C10	0.8014 (9)	0.4682 (6)	1.5565 (11)	0.071 (3)	
C11	0.6639 (7)	0.6009 (4)	0.4760 (12)	0.048 (2)	
C12	0.7298 (7)	0.6154 (4)	0.3911 (11)	0.052 (3)	
C13	0.7658 (7)	0.6658 (4)	0.4058 (12)	0.051 (3)	
C14	0.8329 (6)	0.6824 (4)	0.3291 (11)	0.048 (2)	
C15	0.8487 (7)	0.7429 (5)	0.3080 (13)	0.058 (3)	
C16	0.9155 (9)	0.7588 (7)	0.2473 (15)	0.080 (4)	
C17	0.9636 (9)	0.7187 (9)	0.2039 (17)	0.089 (4)	

C18	0.9513 (8)	0.6581 (7)	0.2203 (14)	0.080 (4)	
C19	0.8848 (7)	0.6411 (5)	0.2826 (12)	0.057 (3)	
C20	0.8111 (10)	0.8434 (5)	0.3475 (17)	0.092 (5)	
C21	0.4307 (5)	0.5961 (3)	0.4197 (9)	0.0317 (18)	
C22	0.3628 (6)	0.6168 (3)	0.3092 (10)	0.038 (2)	
C23	0.3372 (5)	0.6722 (3)	0.3109 (10)	0.038 (2)	
C24	0.2718 (5)	0.6993 (3)	0.2041 (10)	0.035 (2)	
C25	0.2664 (6)	0.7619 (4)	0.1981 (11)	0.041 (2)	
C26	0.2032 (7)	0.7872 (4)	0.0994 (13)	0.058 (3)	
C27	0.1478 (6)	0.7542 (5)	0.0156 (13)	0.056 (3)	
C28	0.1536 (7)	0.6939 (5)	0.0222 (13)	0.059 (3)	
C29	0.2138 (7)	0.6664 (4)	0.1150 (12)	0.051 (3)	
C30	0.3239 (8)	0.8545 (4)	0.2849 (16)	0.076 (4)	
C31A	0.518 (3)	0.6521 (13)	1.139 (3)	0.224 (15)	0.5
C31B	0.4887 (10)	0.7142 (5)	1.0580 (14)	0.088 (2)	0.5
C32	0.6235 (10)	0.7189 (6)	1.0134 (16)	0.088 (2)	

Table S13 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[\text{Eu}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2(3)$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Eu1	0.0317 (3)	0.0282 (2)	0.0336 (2)	-0.00017 (18)	0.00146 (17)	0.00258 (17)
S1A	0.103 (6)	0.095 (4)	0.068 (3)	-0.025 (4)	0.022 (4)	-0.019 (3)
S1B	0.156 (7)	0.053 (3)	0.051 (3)	0.008 (3)	0.002 (4)	-0.002 (2)
O1	0.026 (4)	0.060 (4)	0.030 (3)	0.001 (3)	0.004 (3)	0.008 (3)
O2	0.039 (4)	0.059 (3)	0.034 (3)	-0.002 (3)	0.002 (3)	0.015 (3)
O3	0.050 (5)	0.083 (5)	0.036 (3)	0.005 (4)	0.011 (3)	0.010 (3)
O4	0.055 (5)	0.042 (3)	0.084 (5)	-0.014 (3)	0.015 (4)	0.013 (4)
O5	0.067 (5)	0.061 (4)	0.038 (3)	-0.030 (4)	0.011 (4)	-0.009 (3)
O6	0.070 (6)	0.057 (4)	0.103 (7)	0.001 (4)	0.010 (5)	0.026 (4)
O7	0.057 (5)	0.034 (3)	0.054 (4)	0.008 (3)	-0.014 (3)	-0.006 (3)
O8	0.041 (4)	0.025 (2)	0.043 (3)	0.007 (2)	0.010 (3)	0.005 (2)
O9	0.067 (6)	0.035 (3)	0.088 (5)	0.010 (3)	-0.008 (4)	0.012 (3)
O10	0.097 (7)	0.058 (4)	0.061 (5)	0.007 (4)	-0.014 (5)	-0.030 (4)

O1W	0.031 (4)	0.053 (3)	0.029 (3)	-0.003 (3)	0.006 (3)	-0.004 (3)
C1	0.035 (6)	0.033 (4)	0.028 (4)	-0.002 (3)	-0.004 (4)	0.000 (3)
C2	0.039 (6)	0.036 (4)	0.028 (4)	0.005 (4)	0.001 (4)	0.002 (3)
C3	0.039 (6)	0.040 (4)	0.031 (4)	-0.001 (4)	0.004 (4)	0.003 (3)
C4	0.036 (6)	0.036 (4)	0.044 (5)	0.002 (4)	0.006 (4)	-0.002 (4)
C5	0.039 (6)	0.044 (4)	0.038 (5)	0.004 (4)	-0.005 (4)	0.002 (4)
C6	0.043 (7)	0.072 (7)	0.050 (6)	0.008 (5)	-0.006 (5)	0.009 (5)
C7	0.049 (8)	0.074 (7)	0.072 (8)	0.019 (6)	-0.009 (6)	0.011 (6)
C8	0.045 (8)	0.089 (8)	0.079 (8)	0.013 (6)	0.010 (7)	-0.004 (7)
C9	0.042 (7)	0.071 (6)	0.056 (6)	0.011 (5)	0.011 (5)	-0.003 (5)
C10	0.083 (10)	0.104 (9)	0.028 (5)	0.001 (7)	0.013 (6)	0.008 (5)
C11	0.052 (7)	0.053 (5)	0.039 (5)	-0.005 (5)	0.004 (5)	0.006 (4)
C12	0.069 (8)	0.055 (5)	0.034 (5)	-0.006 (5)	0.015 (5)	0.002 (4)
C13	0.056 (7)	0.054 (6)	0.044 (5)	-0.002 (5)	0.012 (5)	0.015 (4)
C14	0.040 (6)	0.066 (6)	0.038 (5)	-0.009 (5)	0.008 (4)	0.015 (5)
C15	0.045 (7)	0.068 (6)	0.056 (6)	-0.020 (5)	-0.013 (5)	0.022 (5)
C16	0.071 (10)	0.106 (10)	0.061 (8)	-0.046 (8)	0.001 (7)	0.022 (7)
C17	0.059 (10)	0.142 (14)	0.067 (9)	-0.022 (9)	0.012 (7)	0.023 (9)
C18	0.052 (9)	0.134 (12)	0.051 (7)	0.013 (8)	0.003 (6)	0.004 (7)
C19	0.058 (8)	0.070 (6)	0.043 (6)	-0.002 (6)	0.005 (5)	0.004 (5)
C20	0.121 (14)	0.051 (6)	0.095 (10)	-0.016 (7)	-0.007 (9)	0.015 (6)
C21	0.035 (5)	0.031 (4)	0.031 (4)	0.005 (3)	0.010 (4)	0.007 (3)
C22	0.043 (6)	0.034 (4)	0.034 (4)	0.002 (4)	-0.001 (4)	0.004 (3)
C23	0.038 (6)	0.030 (4)	0.045 (5)	0.004 (3)	0.004 (4)	-0.001 (4)
C24	0.041 (6)	0.035 (4)	0.032 (4)	0.013 (4)	0.015 (4)	0.009 (3)
C25	0.047 (6)	0.035 (4)	0.044 (5)	0.008 (4)	0.016 (5)	0.011 (4)
C26	0.068 (8)	0.040 (5)	0.066 (7)	0.023 (5)	0.016 (6)	0.020 (5)
C27	0.043 (7)	0.067 (6)	0.053 (6)	0.018 (5)	-0.006 (5)	0.011 (5)
C28	0.049 (7)	0.067 (6)	0.057 (6)	0.004 (5)	-0.008 (5)	0.008 (5)
C29	0.053 (7)	0.041 (5)	0.056 (6)	0.014 (4)	0.001 (5)	-0.005 (4)
C30	0.098 (11)	0.031 (5)	0.100 (9)	-0.008 (5)	0.021 (8)	0.005 (5)

C31A	0.35 (5)	0.22 (3)	0.107 (16)	-0.05 (3)	0.07 (2)	0.023 (17)
C31B	0.156 (7)	0.053 (3)	0.051 (3)	0.008 (3)	0.002 (4)	-0.002 (2)
C32	0.103 (6)	0.095 (4)	0.068 (3)	-0.025 (4)	0.022 (4)	-0.019 (3)

Table S14 Geometric parameters (Å, °) for: $[\text{Eu}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2 (3)$

Eu1-O1	2.539 (5)	C1-C2	1.454 (11)
Eu1-O2	2.448 (7)	C2-C3	1.311 (12)
Eu1-O4	2.523 (6)	C3-C4	1.469 (12)
Eu1-O5	2.446 (7)	C4-C5	1.428 (12)
Eu1-O7	2.452 (6)	C4-C9	1.351 (13)
Eu1-O8	2.394 (5)	C5-C6	1.369 (14)
Eu1-O8 ⁱ	2.633 (6)	C6-C7	1.371 (16)
Eu1-O10	2.343 (6)	C7-C8	1.349 (17)
Eu1-O1W	2.407 (6)	C8-C9	1.394 (17)
O8-Eu1 ⁱ	2.633 (6)	C11-C12	1.482 (15)
O1-C1	1.253 (10)	C12-C13	1.293 (14)
O2-C1	1.284 (10)	C13-C14	1.472 (14)
O3-C5	1.369 (12)	C14-C15	1.405 (13)
O3-C10	1.449 (11)	C14-C19	1.395 (15)
O4-C11	1.255 (12)	C15-C16	1.391 (17)
O5-C11	1.242 (12)	C16-C17	1.320 (2)
O6-C15	1.351 (14)	C17-C18	1.390 (2)
O6-C20	1.446 (12)	C18-C19	1.400 (17)
O7-C21	1.258 (10)	C21-C22	1.466 (12)
O8-C21	1.268 (9)	C22-C23	1.326 (11)
O9-C25	1.355 (12)	C23-C24	1.473 (12)
O9-C30	1.410 (10)	C24-C25	1.412 (11)
S1A-O10	1.409 (10)	C24-C29	1.380 (14)
S1B-O10	1.452 (9)	C25-C26	1.397 (14)
S1A-C31A	1.800 (3)	C26-C27	1.332 (15)
S1A-C32	1.555 (14)	C27-C28	1.363 (14)
S1B-C31B	1.802 (16)	C28-C29	1.358 (14)

S1B-C32	1.537 (17)		
O2-Eu1-O1	52.10 (2)	O4-C11-O5	121.0 (9)
O4-Eu1-O1	118.90 (2)	O7-C21-O8	120.0 (8)
O5-Eu1-O1	122.90 (2)	O1-C1-C2	120.60 (7)
O7-Eu1-O1	144.40 (2)	O2-C1-C2	119.70 (8)
O8-Eu1-O1	81.86 (19)	O3-C5-C4	115.50 (8)
O1-Eu1-O8 ⁱ	137.65 (18)	O3-C5-C6	123.80 (9)
O10-Eu1-O1	74.60 (2)	O4-C11-C12	120.5 (10)
O1W-Eu1-O1	73.70 (2)	O5-C11-C12	117.80 (10)
O2-Eu1-O4	73.3 (2)	O6-C15-C14	114.60 (10)
O5-Eu1-O2	75.60 (2)	O6-C15-C16	126.30 (11)
O2-Eu1-O7	148.20 (2)	O7-C21-C22	120.30 (7)
O8-Eu1-O2	86.9 (2)	O8-C21-C22	119.50 (7)
O2-Eu1-O8 ⁱ	145.95 (19)	O9-C25-C24	115.90 (8)
O10-Eu1-O2	89.2 (3)	O9-C25-C26	126.10 (8)
O1W-Eu1-O2	125.38 (19)	O10-S1A-C31A	100.70 (13)
O5-Eu1-O4	51.70 (2)	O10-S1B-C31B	114.3 (7)
O7-Eu1-O4	76.0 (2)	O10-S1A-C32	117.90 (8)
O8-Eu1-O4	124.30 (2)	O10-S1B-C32	116.3 (9)
O4-Eu1-O8 ⁱ	102.60 (2)	C32-S1A-C31A	108.20 (11)
O10-Eu1-O4	79.90 (3)	C3-C2-C1	122.90 (8)
O1W-Eu1-O4	153.70 (2)	C2-C3-C4	133.20 (8)
O5-Eu1-O7	92.10 (2)	C5-C4-C3	123.90 (9)
O8-Eu1-O5	73.20 (2)	C9-C4-C3	120.30 (9)
O5-Eu1-O8 ⁱ	75.90 (2)	C9-C4-C5	115.80 (9)
O10-Eu1-O5	131.50 (3)	C6-C5-C4	120.60 (10)
O1W-Eu1-O5	143.70 (2)	C5-C6-C7	120.60 (10)
O8-Eu1-O7	118.0 (2)	C8-C7-C6	120.40 (11)
O7-Eu1-O8 ⁱ	50.82 (17)	C7-C8-C9	118.70 (12)
O10-Eu1-O7	77.10 (2)	C4-C9-C8	123.80 (11)
O1W-Eu1-O7	81.50 (2)	C13-C12-C11	121.20 (9)
O8-Eu1-O8 ⁱ	67.20 (2)	C12-C13-C14	126.10 (10)
O10-Eu1-O8	152.80 (2)	C15-C14-C13	119.10 (10)

O8-Eu1-O1W	78.40 (2)	C19-C14-C13	123.40 (9)
O10-Eu1-O8 ⁱ	123.90 (2)	C19-C14-C15	117.40 (10)
O1W-Eu1-O8 ⁱ	72.38 (19)	C16-C15-C14	119.20 (12)
O10-Eu1-O1W	82.0 (3)	C17-C16-C15	122.20 (13)
Eu1-O8-Eu1 ⁱ	112.80 (2)	C16-C17-C18	121.70 (14)
C1-O1-Eu1	92.30 (4)	C17-C18-C19	117.10 (13)
C1-O2-Eu1	95.80 (5)	C14-C19-C18	122.40 (11)
C5-O3-C10	121.30 (9)	C23-C22-C21	122.30 (8)
C11-O4-Eu1	91.50 (5)	C22-C23-C24	128.0 (8)
C11-O5-Eu1	95.50 (6)	C25-C24-C23	118.40 (8)
C15-O6-C20	117.60 (10)	C29-C24-C23	123.10 (7)
C21-O7-Eu1	98.90 (5)	C29-C24-C25	118.50 (8)
C21-O8-Eu1	90.10 (5)	C26-C25-C24	118.0 (9)
C21-O8-Eu1 ⁱ	156.80 (6)	C27-C26-C25	122.10 (9)
C25-O9-C30	118.80 (8)	C26-C27-C28	119.40 (10)
S1A-O10-Eu1	138.90 (6)	C29-C28-C27	119.0 (10)
S1B-O10-Eu1	150.70 (6)	C28-C29-C24	121.60 (10)
O1-C1-O2	119.60 (8)		

Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z+1

Table S15 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Eu^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (3)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W-H1WA...O5 _{#1}	0.85	1.86	2.690 (5)	165
O1W-H1WB...O1 _{#2}	0.86	1.87	2.720 (4)	172
C20-H20A...O2	0.96	2.68	3.422 (2)	137
C10-H10A...O2	0.96	2.68	3.500 (3)	147
C31B-H31D...O9 _{#3}	0.96	2.45	3.352 (2)	141
C31B-H31F...O7 _{#3}	0.96	2.50	3.410 (3)	172
C32-H32B...O4 _{#3}	0.96	2.32	3.327 (2)	169
C32-H32C...O6 _{#3}	0.96	2.46	3.424 (3)	164

Symmetry Codes (#1) 1-x, -y, 2-z ; (#2) 1-x, -y, 1-z ; (#3) x, 1/2 -y, 1/2 +z.

**Table S16 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $[Gd^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (4)**

Crystal Data

Formula	C32 H35 Gd O11 S
Formula Weight	778.86
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	17.5136(12), 22.5139(13), 8.3615(5)
beta [deg]	90.000, 98.739 (4), 90.000
V [Ang**3]	3241.40 (2)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.588
μ [/mm]	2.158
F(000)	1556

Data Collection

Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractionmètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	1.5, 24.7
Dataset	-9/21 ; 0/28 ; -9/10
Tot., Uniq. Data, R(int)	6823, 5506, 0.068
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4395

Refinement

Nref, Npar	5506, 428
R, wR2, S	0.075; 0.147, 1.22
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	-0.92 ; 1.10

**Table S17 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
 $[Gd^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (4)**

Atoms	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Gd1	0.55570 (3)	0.55909 (2)	0.67227 (6)	0.03176 (16)	
S1A	0.5902 (6)	0.6546 (5)	1.0081 (12)	0.097 (3)	0.5
S1B	0.5472 (6)	0.6961 (3)	0.9081 (8)	0.074 (2)	0.5
O1	0.5963 (4)	0.5101 (3)	0.9425 (8)	0.0409 (18)	
O2	0.6870 (4)	0.5377 (4)	0.8026 (9)	0.047 (2)	
O3	0.8035 (5)	0.4714 (4)	1.3835 (9)	0.053 (2)	
O4	0.6424 (5)	0.6368 (4)	0.5775 (11)	0.056 (2)	
O5	0.6304 (5)	0.5526 (4)	0.4502 (9)	0.053 (2)	
O6	0.7949 (7)	0.7811 (5)	0.3490 (14)	0.080 (3)	
O7	0.4669 (5)	0.6304 (3)	0.5228 (10)	0.049 (2)	

O8	0.4515 (4)	0.5419 (3)	0.4167 (8)	0.0375 (17)
O9	0.3255 (5)	0.7920 (4)	0.2849 (12)	0.062 (2)
O10	0.5475 (6)	0.6332 (4)	0.8644 (11)	0.073 (3)
O1W	0.4389 (4)	0.5269 (3)	0.7633 (9)	0.0363 (17)
C1	0.6679 (6)	0.5160 (4)	0.9317 (12)	0.031 (2)
C2	0.7265 (6)	0.4966 (4)	1.0654 (11)	0.032 (2)
C3	0.8001 (6)	0.4920 (5)	1.0466 (14)	0.040 (3)
C4	0.8679 (6)	0.4689 (5)	1.1577 (13)	0.039 (3)
C5	0.8679 (6)	0.4577 (5)	1.3239 (14)	0.040 (3)
C6	0.9335 (7)	0.4340 (6)	1.4149 (16)	0.061 (4)
C7	0.9975 (8)	0.4218 (6)	1.3446 (19)	0.068 (4)
C8	0.9992 (8)	0.4328 (7)	1.1840 (19)	0.073 (4)
C9	0.9339 (7)	0.4563 (6)	1.0913 (17)	0.058 (3)
C10	0.8038 (9)	0.4683 (7)	1.5552 (16)	0.076 (4)
C11	0.6637 (7)	0.6015 (6)	0.4789 (14)	0.047 (3)
C12	0.7301 (8)	0.6165 (6)	0.3916 (13)	0.053 (3)
C13	0.7659 (7)	0.6659 (6)	0.4059 (15)	0.049 (3)
C14	0.8332 (7)	0.6823 (7)	0.3306 (14)	0.054 (3)
C15	0.8496 (8)	0.7418 (6)	0.3099 (14)	0.055 (3)
C16	0.9146 (11)	0.7595 (8)	0.248 (2)	0.085 (5)
C17	0.9620 (9)	0.7175 (10)	0.2055 (17)	0.081 (5)
C18	0.9493 (8)	0.6585 (9)	0.2216 (16)	0.074 (5)
C19	0.8838 (8)	0.6412 (7)	0.2846 (16)	0.062 (4)
C20	0.8095 (10)	0.8435 (6)	0.348 (2)	0.089 (5)
C21	0.4301 (6)	0.5961 (4)	0.4203 (10)	0.027 (2)
C22	0.3630 (6)	0.6173 (5)	0.3074 (12)	0.037 (2)
C23	0.3390 (6)	0.6721 (5)	0.3112 (13)	0.039 (3)
C24	0.2732 (7)	0.6995 (5)	0.2076 (13)	0.039 (3)
C25	0.2672 (7)	0.7610 (5)	0.1978 (14)	0.041 (3)
C26	0.2050 (8)	0.7881 (6)	0.1009 (16)	0.057 (4)
C27	0.1489 (8)	0.7536 (6)	0.0158 (17)	0.062 (4)
C28	0.1532 (7)	0.6929 (6)	0.0201 (16)	0.058 (3)
C29	0.2154 (7)	0.6660 (6)	0.1172 (15)	0.053 (3)
C30	0.3231 (9)	0.8549 (5)	0.2832 (19)	0.072 (4)

C31A	0.515 (2)	0.6503 (17)	1.122 (4)	0.097 (3)	0.5
C31B	0.490 (2)	0.7167 (12)	1.047 (3)	0.074 (2)	0.5
C32	0.6280 (11)	0.7184 (9)	1.012 (2)	0.097 (3)	

**Table S18 - Atomic Displacement Parameters for:
[Gd^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (4)**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Gd1	0.0311 (3)	0.0295 (2)	0.0337 (3)	-0.0004 (3)	0.00176 (18)	0.0024 (2)
S1A	0.096 (6)	0.105 (6)	0.091 (6)	-0.038 (5)	0.018 (5)	-0.026 (5)
S1B	0.139 (8)	0.046 (4)	0.030 (3)	0.011 (4)	-0.003 (4)	-0.002 (3)
O1	0.035 (4)	0.060 (5)	0.029 (4)	0.004 (4)	0.008 (3)	0.007 (3)
O2	0.034 (4)	0.069 (5)	0.036 (4)	-0.002 (4)	0.005 (3)	0.022 (4)
O3	0.044 (5)	0.083 (6)	0.031 (4)	0.004 (4)	0.005 (4)	0.003 (4)
O4	0.056 (6)	0.040 (5)	0.074 (6)	-0.014 (4)	0.014 (5)	0.011 (4)
O5	0.059 (5)	0.065 (6)	0.034 (4)	-0.027 (5)	0.009 (4)	-0.002 (4)
O6	0.082 (8)	0.062 (7)	0.096 (8)	-0.009 (6)	0.011 (7)	0.022 (7)
O7	0.049 (5)	0.035 (4)	0.055 (5)	0.003 (4)	-0.014 (4)	0.002 (4)
O8	0.051 (5)	0.022 (4)	0.041 (4)	0.008 (3)	0.010 (4)	0.007 (3)
O9	0.065 (6)	0.032 (4)	0.086 (7)	0.003 (4)	-0.002 (5)	0.011 (4)
O10	0.094 (8)	0.050 (5)	0.068 (6)	0.007 (5)	-0.016 (6)	-0.027 (5)
O1W	0.031 (4)	0.050 (4)	0.030 (4)	-0.001 (3)	0.010 (3)	0.004 (4)
C1	0.026 (5)	0.035 (5)	0.032 (5)	0.000 (4)	0.002 (4)	-0.001 (4)
C2	0.025 (5)	0.042 (6)	0.024 (5)	0.007 (4)	-0.008 (4)	0.002 (4)
C3	0.036 (6)	0.038 (6)	0.046 (6)	0.002 (5)	0.005 (5)	0.006 (5)
C4	0.038 (6)	0.037 (6)	0.043 (6)	0.006 (5)	0.006 (5)	0.002 (5)
C5	0.027 (6)	0.045 (7)	0.046 (6)	-0.002 (5)	-0.003 (5)	-0.002 (5)
C6	0.052 (8)	0.066 (9)	0.057 (8)	0.011 (7)	-0.013 (6)	-0.002 (7)
C7	0.051 (9)	0.072 (10)	0.076 (10)	0.014 (7)	-0.010 (8)	0.006 (8)
C8	0.058 (9)	0.083 (11)	0.079 (10)	0.025 (8)	0.014 (8)	0.010 (9)
C9	0.042 (7)	0.063 (9)	0.069 (9)	0.015 (6)	0.006 (6)	0.003 (7)
C10	0.075	0.102	0.052 (8)	0.007 (9)	0.012 (8)	0.002 (8)

	(11)	(12)				
C11	0.050 (8)	0.050 (7)	0.039 (6)	0.000 (6)	-0.001 (6)	0.003 (6)
C12	0.065 (9)	0.064 (8)	0.032 (6)	-0.007 (7)	0.012 (6)	0.001 (6)
C13	0.044 (7)	0.054 (8)	0.051 (7)	-0.006 (6)	0.012 (6)	0.009 (6)
C14	0.031 (6)	0.088 (10)	0.043 (7)	-0.004 (7)	0.006 (5)	0.026 (7)
C15	0.056 (8)	0.066 (9)	0.039 (7)	-0.020 (7)	-0.009 (6)	0.017 (6)
C16	0.088 (13)	0.082 (12)	0.083 (12)	-0.038 (10)	0.009 (10)	0.028 (10)
C17	0.056 (10)	0.140 (18)	0.048 (9)	-0.031 (11)	0.011 (7)	0.016 (10)
C18	0.047 (9)	0.129 (15)	0.048 (8)	0.006 (9)	0.008 (7)	-0.001 (9)
C19	0.050 (8)	0.079 (10)	0.060 (9)	-0.005 (7)	0.017 (7)	0.012 (7)
C20	0.111 (14)	0.054 (9)	0.093 (12)	-0.019 (9)	-0.010 (11)	0.019 (8)
C21	0.038 (6)	0.029 (5)	0.015 (4)	0.002 (4)	0.010 (4)	0.005 (4)
C22	0.038 (6)	0.036 (6)	0.034 (6)	0.005 (5)	0.000 (5)	0.004 (4)
C23	0.042 (7)	0.031 (6)	0.044 (6)	0.004 (5)	0.006 (5)	0.005 (5)
C24	0.047 (7)	0.032 (6)	0.039 (6)	0.010 (5)	0.012 (5)	0.003 (5)
C25	0.041 (7)	0.038 (6)	0.046 (6)	0.002 (5)	0.014 (5)	0.008 (5)
C26	0.051 (8)	0.049 (7)	0.073 (9)	0.028 (7)	0.013 (7)	0.018 (7)
C27	0.043 (8)	0.071 (9)	0.070 (9)	0.028 (7)	0.004 (7)	0.021 (8)
C28	0.035 (7)	0.074 (10)	0.064 (8)	0.004 (6)	0.003 (6)	-0.004 (7)
C29	0.047 (8)	0.052 (8)	0.062 (8)	0.009 (6)	0.013 (6)	0.006 (6)
C30	0.088 (11)	0.035 (7)	0.097 (12)	-0.003 (7)	0.027 (9)	0.003 (7)
C31A	0.096 (6)	0.105 (6)	0.091 (6)	-0.038 (5)	0.018 (5)	-0.026 (5)
C31B	0.139 (8)	0.046 (4)	0.030 (3)	0.011 (4)	-0.003 (4)	-0.002 (3)
C32	0.096 (6)	0.105 (6)	0.091 (6)	-0.038 (5)	0.018 (5)	-0.026 (5)

Table S19 Geometric parameters (Å, °) for: $[Gd^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (4)

Gd1-O1	2.518 (7)	C1-C2	1.465 (13)
Gd1-O2	2.439 (7)	C2-C3	1.327 (14)
Gd1-O4	2.523 (8)	C3-C4	1.485 (14)
Gd1-O5	2.433 (8)	C4-C5	1.413 (15)
Gd1-O7	2.443 (7)	C4-C9	1.386 (16)
Gd1-O8	2.619 (7)	C5-C6	1.386 (15)
Gd1-O8 ⁱ	2.389 (7)	C6-C7	1.369 (19)
Gd1-O10	2.336 (8)	C7-C8	1.370 (19)
Gd1-O1W	2.401 (7)	C8-C9	1.386 (18)
O8-Gd1 ⁱ	2.389 (7)	C11-C12	1.503 (17)
O1-C1	1.277 (12)	C12-C13	1.273 (16)
O2-C1	1.275 (12)	C13-C14	1.466 (16)
O3-C5	1.336 (13)	C14C15	1.388 (18)
O3-C10	1.437 (14)	C14-C19	1.376 (19)
O4-C11	1.243 (14)	C15-C16	1.38 (2)
O5-C11	1.252 (14)	C16-C17	1.34 (2)
O6-C15	1.379 (18)	C17-C18	1.36 (2)
O6-C20	1.428 (17)	C18-C19	1.389 (19)
O7-C21	1.255 (11)	C21-C22	1.470 (13)
O8-C21	1.280 (11)	C22-C23	1.307 (14)
O9-C25	1.354 (14)	C23-C24	1.468 (15)
O9-C30	1.418 (14)	C24-C25	1.390 (14)
O10-S1A	1.400 (12)	C24-C29	1.391 (16)
O10-S1B	1.462 (11)	C25-C26	1.395 (16)
C31A-S1A	1.74 (3)	C26-C27	1.364 (19)
S1A-C32	1.582 (19)	C27-C28	1.369 (18)
C31B-S1B	1.71 (3)	C28-C29	1.394 (17)
S1B-C32	1.622 (18)		
O2-Gd1-O1	52.7 (2)	O2-C1-O1	119.1 (9)
O1-Gd1-O4	119.0 (3)	O4-C11-O5	120.8 (12)
O5-Gd1-O1	123.2 (3)	O7-C21-O8	118.8 (9)

O7-Gd1-O1	144.9 (3)	O1-C1-C2	119.8 (9)
O1-Gd1-O8	137.2 (2)	O2-C1-C2	121.1 (9)
O8 ⁱ -Gd1-O1	81.8 (2)	O3-C5-C4	116.9 (9)
O10-Gd1-O1	74.6 (3)	O3-C5-C6	124.1 (11)
O1W-Gd1-O1	73.8 (2)	O4-C11-C12	120.7 (11)
O2-Gd1-O4	72.9 (3)	O5-C11-C12	118.5 (11)
O5-Gd1-O2	75.5 (3)	O6-C15-C14	115.2 (12)
O2-Gd1-O7	147.4 (3)	O6-C15-C16	123.2 (14)
O2-Gd1-O8	145.9 (2)	O7-C21-C22	121.1 (9)
O8 ⁱ -Gd1-O2	87.3 (3)	O8-C21-C22	120.2 (9)
O10-Gd1-O2	89.2 (3)	O9-C25-C24	115.9 (10)
O1W-Gd1-O2	126.2 (2)	O9-C25-C26	123.1 (11)
O5-Gd1-O4	51.9 (3)	O10-S1A-C31A	95.7 (13)
O7-Gd1-O4	75.6 (3)	O10-S1B-C31B	117.2 (12)
O4-Gd1-O8	103.0 (3)	O10-S1A-C32	119.7 (11)
O8 ⁱ -Gd1-O4	124.6 (3)	O10-S1B-C32	113.4 (10)
O10-Gd1-O4	79.8 (3)	C32-S1A-C31A	113.0 (15)
O1W-Gd1-O4	153.1 (3)	C32-S1B-C31B	96.1 (13)
O5-Gd1-O7	91.4 (3)	C3-C2-C1	120.9 (10)
O5-Gd1-O8	76.0 (2)	C2-C3-C4	130.7 (10)
O8 ⁱ -Gd1-O5	73.4 (3)	C5-C4-C3	123.9 (10)
O10-Gd1-O5	131.6 (3)	C9-C4-C3	117.2 (10)
O1W-Gd1-O5	143.8 (3)	C6-C5-C4	119.0 (11)
O7-Gd1-O8	50.9 (2)	C9-C4-C5	118.8 (11)
O8 ⁱ -Gd1-O7	117.8 (2)	C7-C6-C5	120.4 (13)
O10-Gd1-O7	77.4 (3)	C6-C7-C8	121.7 (13)
O1W-Gd1-O7	81.6 (3)	C7-C8-C9	118.5 (14)
O8 ⁱ -Gd1-O8	66.9 (3)	C8-C9-C4	121.5 (13)
O10-Gd1-O8	124.0 (3)	C13-C12-C11	123.8 (12)
O1W-Gd1-O8	72.1 (2)	C12-C13-C14	126.5 (13)
O10-Gd1-O8 ⁱ	152.6 (3)	C15-C14-C13	119.5 (13)
O8 ⁱ -Gd1-O1W	78.7 (3)	C19-C14-C13	123.1 (13)
O10-Gd1-O1W	81.6 (3)	C16-C15-C14	121.6 (15)
Gd1 ⁱ -O8-Gd1	113.1 (3)	C19-C14-C15	117.4 (12)

C1-O1-Gd1	92.1 (6)	C17-C16-C15	118.4 (15)
C1-O2-Gd1	95.9 (6)	C14-C19-C18	121.5 (15)
C5-O3-C10	119.1 (10)	C16-C17-C18	123.2 (15)
C11-O4-Gd1	91.1 (7)	C17-C18-C19	118.0 (16)
C11-O5-Gd1	95.1 (7)	C23-C22-C21	121.3 (10)
C15-O6-C20	119.9 (13)	C22-C23-C24	127.6 (11)
C21-O7-Gd1	99.6 (6)	C23-C24-C25	119.90 (10)
C21-O8-Gd1	90.60 (6)	C29-C24-C23	122.3 (10)
C21-O8-Gd1 ⁱ	156.0 (7)	C24-C25-C26	121.0 (12)
C25-O9-C30	119.4 (10)	C24-C29-C28	121.4 (12)
S1A-O10-Gd1	139.0 (8)	C27-C26-C25	119.5 (12)
S1B-O10-Gd1	150.1 (7)	C26-C27-C28	121.4 (12)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$

**Table S20 Hydrogen bond ($\text{\AA}, ^\circ$) for :
 $[\text{Gd}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (4)**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (\AA)	<i>H...A</i> (\AA)	<i>D...A</i> (\AA)	<i>D-H...A</i> ($^\circ$)
O1W-H1WA...O5 _{#1}	0.86	1.84	2.684 (11)	166
O1W-H1WB...O1 _{#2}	0.86	1.90	2.754 (10)	173
C20-H20A...O2	0.96	2.65	3.412 (2)	137
C10-H10A...O2	0.96	2.67	3.497 (3)	144
C31B-H31D...O9 _{#3}	0.96	2.56	3.350 (3)	140
C31B-H31F...O7 _{#3}	0.96	2.52	3.470 (3)	170
C32-H32B...O4 _{#3}	0.96	2.37	3.310 (2)	167
C32-H32C...O6 _{#3}	0.96	2.48	3.400 (2)	163

Codes de symétrie : (#1) : $1-x, -y, 2-z$; (#2) : $1-x, -y, 1-z$; (#3) : $x, 1/2 -y, 1/2 +z$.

**Table S21 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Tb^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (5)**

Crystal Data	
Formula	C32 H35 Tb O11 S
Formula Weight	778.51
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	17.5094(9), 22.4665(12), 8.3450(5)
beta [deg]	90.000, 98.686(3), 90.000
V [Ang**3]	3245.10 (3)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.594
μ [/mm]	2.302
F(000)	1552
Data Collection	
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractionmètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	4.0, 30.1
Dataset	-24/20 ; ±31/30 ; -11/11
Tot., Uniq. Data, R(int)	37944, 9433, 0.065
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	6504
Refinement	
Nref, Npar	9433, 428
R, wR2, S	0.048; 0.090, 1.05
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	-0.84 ; 0.97

**Table S22 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Tb^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (5)**

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}	Occ. (<1)
Tb1	0.44478 (2)	0.44094 (2)	0.32805 (3)	0.03227 (8)	
S1A	0.4516 (2)	0.30471 (13)	0.0951 (3)	0.0739 (11)	0.5
S1B	0.4102 (2)	0.34615 (18)	-0.0056 (4)	0.0781 (10)	0.5
O1	0.40450 (18)	0.48978 (15)	0.0560 (4)	0.0420 (8)	
O2	0.31448 (18)	0.46223 (16)	0.1963 (4)	0.0452 (8)	
O3	0.1975 (2)	0.52768 (18)	-0.3848 (4)	0.0547 (10)	
O4	0.3588 (2)	0.36255 (16)	0.4204 (5)	0.0575 (10)	
O5	0.3707 (2)	0.44687 (17)	0.5493 (4)	0.0548 (9)	

O6	0.2047 (3)	0.21863 (19)	0.6495 (6)	0.0765 (13)
O7	0.5336 (2)	0.37048 (14)	0.4759 (4)	0.0494 (9)
O8	0.45072 (18)	0.54099 (13)	0.4154 (4)	0.0368 (7)
O9	0.6739 (2)	0.20812 (16)	0.7130 (5)	0.0641 (11)
O10	0.4532 (3)	0.36753 (17)	0.1367 (5)	0.0717 (12)
O1W	0.56091 (17)	0.47318 (15)	0.2382 (4)	0.0391 (7)
C1	0.3336 (3)	0.4837 (2)	0.0702 (5)	0.0341 (10)
C2	0.2743 (3)	0.5033 (2)	-0.0663 (5)	0.0363 (11)
C3	0.2006 (3)	0.5081 (2)	-0.0471 (6)	0.0385 (11)
C4	0.1343 (3)	0.5308 (2)	-0.1561 (6)	0.0383 (11)
C5	0.1328 (3)	0.5418 (2)	-0.3238 (6)	0.0426 (12)
C6	0.0670 (3)	0.5662 (3)	-0.4150 (7)	0.0598 (15)
C7	0.0025 (4)	0.5782 (3)	-0.3441 (8)	0.0679 (18)
C8	0.0019 (3)	0.5673 (3)	-0.1834 (8)	0.0690 (18)
C9	0.0669 (3)	0.5433 (3)	-0.0926 (7)	0.0544 (14)
C10	0.1970 (4)	0.5314 (3)	-0.5555 (7)	0.0723 (18)
C11	0.3380 (3)	0.3978 (3)	0.5212 (7)	0.0498 (13)
C12	0.2716 (3)	0.3841 (3)	0.6097 (7)	0.0555 (14)
C13	0.2346 (3)	0.3341 (2)	0.5932 (7)	0.0515 (13)
C14	0.1666 (3)	0.3177 (3)	0.6680 (6)	0.0480 (13)
C15	0.1514 (3)	0.2569 (3)	0.6892 (7)	0.0575 (15)
C16	0.0856 (4)	0.2408 (4)	0.7524 (8)	0.074 (2)
C17	0.0363 (4)	0.2826 (5)	0.7943 (8)	0.081 (2)
C18	0.0500 (4)	0.3419 (4)	0.7769 (8)	0.078 (2)
C19	0.1169 (3)	0.3600 (3)	0.7134 (7)	0.0610 (16)
C20	0.1897 (5)	0.1565 (3)	0.6511 (10)	0.092 (2)
C21	0.5696 (3)	0.4047 (2)	0.5786 (5)	0.0347 (10)

C22	0.6371 (3)	0.3835 (2)	0.6927 (6)	0.0390 (11)	
C23	0.6615 (3)	0.3282 (2)	0.6895 (6)	0.0380 (11)	
C24	0.7273 (3)	0.3012 (2)	0.7934 (6)	0.0369 (11)	
C25	0.7327 (3)	0.2389 (2)	0.8021 (6)	0.0444 (12)	
C26	0.7956 (3)	0.2115 (3)	0.8986 (7)	0.0583 (15)	
C27	0.8511 (3)	0.2456 (3)	0.9838 (7)	0.0632 (16)	
C28	0.8473 (3)	0.3073 (3)	0.9784 (7)	0.0610 (16)	
C29	0.7857 (3)	0.3340 (3)	0.8834 (7)	0.0491 (13)	
C30	0.6766 (4)	0.1449 (2)	0.7167 (9)	0.0708 (18)	
C31A	0.4769 (11)	0.3509 (8)	-0.1390 (19)	0.105 (5)	0.5
C31B	0.5094 (8)	0.2855 (8)	-0.051 (3)	0.121 (8)	0.5
C32	0.3723 (8)	0.2818 (6)	-0.0122 (16)	0.186 (6)	

**Table S23 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Tb^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (5)**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Tb1	0.03129 (12)	0.03051 (12)	0.03371 (12)	-0.00026 (10)	0.00070 (8)	0.00271 (10)
S1A	0.141 (3)	0.0432 (16)	0.0343 (15)	0.0125 (18)	0.0016 (17)	0.0029 (12)
S1B	0.087 (3)	0.089 (3)	0.058 (2)	-0.018 (2)	0.0112 (18)	-0.0164 (19)
O1	0.0302 (18)	0.062 (2)	0.0332 (17)	0.0021 (16)	0.0024 (14)	0.0086 (16)
O2	0.0361 (18)	0.065 (2)	0.0337 (18)	-0.0017 (16)	0.0038 (14)	0.0143 (16)
O3	0.044 (2)	0.085 (3)	0.0350 (19)	0.0088 (19)	0.0059 (16)	0.0064 (18)
O4	0.055 (2)	0.043 (2)	0.074 (3)	-0.0148 (18)	0.008 (2)	0.007 (2)
O5	0.059 (2)	0.066 (2)	0.0395 (19)	-0.028 (2)	0.0090 (16)	0.0006 (18)

O6	0.070 (3)	0.058 (3)	0.100 (4)	-0.003 (2)	0.008 (3)	0.020 (2)
O7	0.056 (2)	0.0356 (18)	0.050 (2)	0.0071 (16)	-0.0130 (17)	0.0002 (16)
O8	0.0428 (19)	0.0276 (16)	0.0405 (18)	0.0093 (13)	0.0072 (14)	0.0037 (13)
O9	0.065 (3)	0.035 (2)	0.087 (3)	0.0015 (18)	-0.004 (2)	0.0086 (19)
O10	0.088 (3)	0.056 (2)	0.065 (3)	0.001 (2)	-0.010 (2)	-0.026 (2)
O1W	0.0358 (18)	0.054 (2)	0.0285 (17)	-0.0026 (16)	0.0072 (14)	-0.0008 (16)
C1	0.034 (3)	0.033 (2)	0.033 (2)	0.001 (2)	-0.0007 (19)	-0.002 (2)
C2	0.037 (3)	0.040 (3)	0.030 (2)	0.004 (2)	-0.0012 (19)	0.002 (2)
C3	0.036 (3)	0.045 (3)	0.034 (3)	-0.001 (2)	0.005 (2)	0.004 (2)
C4	0.031 (3)	0.038 (3)	0.046 (3)	0.000 (2)	0.004 (2)	-0.002 (2)
C5	0.040 (3)	0.041 (3)	0.043 (3)	-0.002 (2)	-0.006 (2)	0.001 (2)
C6	0.055 (4)	0.069 (4)	0.050 (3)	0.007 (3)	-0.009 (3)	0.009 (3)
C7	0.046 (3)	0.077 (4)	0.074 (5)	0.017 (3)	-0.013 (3)	0.003 (3)
C8	0.039 (3)	0.090 (5)	0.077 (4)	0.018 (3)	0.004 (3)	0.002 (4)
C9	0.043 (3)	0.071 (4)	0.048 (3)	0.011 (3)	0.005 (2)	0.002 (3)
C10	0.076 (4)	0.108 (5)	0.035 (3)	0.001 (4)	0.014 (3)	0.006 (3)
C11	0.053 (3)	0.053 (3)	0.041 (3)	-0.009 (3)	-0.001 (2)	0.013 (3)
C12	0.061 (4)	0.058 (3)	0.048 (3)	-0.015 (3)	0.011 (3)	0.002 (3)
C13	0.051 (3)	0.053 (3)	0.049 (3)	-0.004 (3)	0.002 (2)	0.011 (3)
C14	0.039 (3)	0.067 (4)	0.037 (3)	-0.007 (3)	0.002 (2)	0.017 (3)
C15	0.052 (3)	0.070 (4)	0.048 (3)	-0.017 (3)	-0.001 (3)	0.016 (3)
C16	0.062 (4)	0.100 (5)	0.057 (4)	-0.034 (4)	0.003 (3)	0.018 (4)
C17	0.050 (4)	0.138 (8)	0.054 (4)	-0.033 (5)	0.004 (3)	0.018 (4)
C18	0.050 (4)	0.132 (7)	0.052 (4)	0.008 (4)	0.008 (3)	0.002 (4)
C19	0.058 (4)	0.076 (4)	0.048 (3)	-0.001 (3)	0.007 (3)	0.009 (3)
C20	0.115 (6)	0.058 (4)	0.095 (6)	-0.014 (4)	-0.015 (5)	0.022 (4)
C21	0.038 (3)	0.035 (3)	0.032 (2)	0.004 (2)	0.008 (2)	0.005 (2)
C22	0.039 (3)	0.036 (3)	0.039 (3)	0.004 (2)	-0.005 (2)	0.001 (2)
C23	0.042 (3)	0.033 (2)	0.037 (3)	0.004 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C24	0.041 (3)	0.035 (2)	0.036 (3)	0.006 (2)	0.009 (2)	0.004 (2)
C25	0.048 (3)	0.041 (3)	0.046 (3)	0.011 (2)	0.013 (2)	0.010 (2)

C26	0.059 (4)	0.047 (3)	0.068 (4)	0.018 (3)	0.008 (3)	0.018 (3)
C27	0.048 (3)	0.077 (4)	0.062 (4)	0.022 (3)	0.001 (3)	0.020 (3)
C28	0.044 (3)	0.074 (4)	0.061 (4)	0.000 (3)	-0.004 (3)	0.002 (3)
C29	0.047 (3)	0.047 (3)	0.052 (3)	0.005 (3)	0.003 (2)	0.001 (3)
C30	0.084 (5)	0.034 (3)	0.095 (5)	-0.002 (3)	0.014 (4)	0.004 (3)
C31A	0.134 (15)	0.114 (13)	0.073 (10)	-0.003 (11)	0.036 (10)	0.006 (9)
C31B	0.063 (9)	0.101 (12)	0.186 (19)	0.023 (9)	-0.019 (10)	-0.088 (13)
C32	0.206 (12)	0.195 (12)	0.170 (11)	-0.147 (11)	0.072 (10)	-0.077 (9)

Table S24 Geometric parameters (Å, °) for: [Tb^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (5)

Tb1-O1	2.525 (3)	C1-C2	1.488 (6)
Tb1-O2	2.426 (3)	C2-C3	1.328 (6)
Tb1-O4	2.512 (3)	C3-C4	1.455 (6)
Tb1-O5	2.415 (4)	C4-C5	1.417 (7)
Tb1-O7	2.423 (3)	C4-C9	1.393 (7)
Tb1-O8	2.361 (3)	C5-C6	1.394 (7)
Tb1-O8 ⁱ	2.629 (3)	C6-C7	1.379 (9)
Tb1-O10	2.315 (4)	C7-C8	1.366 (9)
Tb1-O1W	2.384 (3)	C8-C9	1.379 (7)
O8-Tb1 ⁱ	2.629 (3)	C11-C12	1.500 (8)
O1-C1	1.271 (5)	C12-C13	1.293 (7)
O2-C1	1.249 (5)	C13-C14	1.473 (7)
O3-C5	1.348 (6)	C14-C15	1.408 (8)
O3-C10	1.426 (6)	C14-C19	1.379 (8)
O4-C11	1.250 (7)	C15-C16	1.387 (9)
O5-C11	1.248 (6)	C16-C17	1.357 (10)
C15-O6	1.347 (7)	C17-C18	1.364 (10)
O6-C20	1.420 (7)	C18-C19	1.415 (9)
O7-C21	1.249 (5)	C21-C22	1.480 (6)
O8-C21 ⁱ	1.274 (5)	C22-C23	1.316 (6)
O9-C25	1.365 (6)	C24-C23	1.464 (6)
O9-C30	1.422 (6)	C24-C25	1.405 (6)

O10-S1A	1.453 (5)	C24-C29	1.385 (7)
O10-S1B	1.392 (5)	C26-C25	1.404 (7)
S1A-C31B	1.752 (19)	C27-C26	1.352 (8)
S1B-C31A	1.735 (16)	C28-C27	1.389 (8)
S1A-C32	1.618 (11)	C28-C29	1.376 (8)
S1B-C32	1.587 (11)		
O2-Tb1-O1	52.47 (10)	O5-C11-O4	120.9 (5)
O4-Tb1-O1	118.79 (12)	O7-C21-O8	120.1 (4)
O5-Tb1-O1	123.67 (12)	O1-C1-C2	118.4 (4)
O7-Tb1-O1	144.37 (12)	O2-C1-C2	120.9 (4)
O8-Tb1-O1	81.79 (11)	O3-C5-C4	116.2 (4)
O1-Tb1-O8 ⁱ	136.94 (10)	O3-C5-C6	124.0 (5)
O10-Tb1-O1	74.19 (13)	O4-C11-C12	121.8 (5)
O1W-Tb1-O1	73.79 (10)	O5-C11-C12	117.2 (5)
O2-Tb1-O4	73.22 (12)	O6-C15-C14	116.0 (5)
O5-Tb1-O2	76.05 (12)	O6-C15-C16	125.0 (6)
O7-Tb1-O2	147.92 (12)	O7-C21-C22	120.9 (4)
O8-Tb1-O2	86.95 (11)	O8-C21-C22	118.9 (4)
O2-Tb1-O8 ⁱ	146.08 (11)	O9-C25-C24	115.9 (4)
O10-Tb1-O2	88.92 (13)	O9-C25-C26	123.6 (5)
O1W-Tb1-O2	125.88 (11)	O10-S1A-C31A	101.4 (7)
O5-Tb1-O4	52.30 (13)	O10-S1B-C31B	114.5 (7)
O7-Tb1-O4	75.77 (12)	O10-S1A-C32	120.9 (6)
O8-Tb1-O4	124.98 (13)	O10-S1B-C32	115.1 (6)
O4-Tb1-O8 ⁱ	103.54 (11)	C32-S1A-C31A	110.6 (8)
O10-Tb1-O4	79.36 (15)	C32-S1B-C31B	94.2 (7)
O1W-Tb1-O4	152.69 (12)	C3-C2-C1	120.7 (4)
O5-Tb1-O7	91.38 (13)	C2-C3-C4	130.6 (4)
O8-Tb1-O5	73.44 (12)	C5-C4-C3	124.9 (4)
O5-Tb1-O8 ⁱ	75.93 (11)	C9-C4-C3	118.3 (4)
O10-Tb1-O5	131.59 (14)	C6-C5-C4	119.9 (5)
O1W-Tb1-O5	143.68 (12)	C9-C4-C5	116.8 (4)
O8-Tb1-O7	118.03 (11)	C7-C6-C5	120.4 (6)
O7-Tb1-O8 ⁱ	51.08 (10)	C8-C7-C6	121.0 (5)

O10-Tb1-O7	77.48 (13)	C7-C8-C9	118.8 (6)
O1W-Tb1-O7	81.14 (12)	C8-C9-C4	123.1 (5)
O8-Tb1-O8 ⁱ	66.96 (11)	C13-C12-C11	122.7 (6)
O10-Tb1-O8	152.48 (14)	C12-C13-C14	126.7 (6)
O8-Tb1-O1W	78.92 (11)	C15-C14-C13	118.4 (5)
O10-Tb1-O8 ⁱ	124.24 (12)	C19-C14-C13	121.8 (5)
O1W-Tb1-O8 ⁱ	71.77 (10)	C16-C15-C14	119.0 (7)
O10-Tb1-O1W	81.59 (14)	C19-C14-C15	119.7 (5)
Tb1-O8-Tb1 ⁱ	113.04 (11)	C14-C19-C18	119.8 (6)
C1-O1-Tb1	90.8 (3)	C17-C16-C15	121.0 (7)
C1-O2-Tb1	96.0 (3)	C16-C17-C18	121.3 (7)
C5-O3-C10	119.0 (4)	C17-C18-C19	119.3 (7)
C11-O4-Tb1	90.6 (3)	C23-C22-C21	121.4 (4)
C11-O5-Tb1	95.3 (3)	C22-C23-C24	127.4 (4)
C15-O6-C20	119.2 (6)	C25-C24-C23	118.9 (4)
C21-O7-Tb1	99.5 (3)	C29-C24-C23	123.5 (4)
C21-O8-Tb1	89.10 (3)	C26-C25-C24	120.5 (5)
C21-O8-Tb1 ⁱ	157.6 (3)	C29-C24-C25	117.6 (5)
C25-O9-C30	118.3 (4)	C28-C29-C24	122.0 (5)
S1A-O10-Tb1	148.9 (3)	C27-C26-C25	119.5 (5)
S1B-O10-Tb1	138.8 (3)	C26-C27-C28	121.4 (5)
O2-C1-O1	120.7 (4)	C29-C28-C27	118.9 (6)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$

**Table S25 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Gd^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (4)**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W-H1WA...O5 _{#1}	0.86	1.85	2.692 (5)	164
O1W-H1WB...O1 _{#2}	0.86	1.87	2.720 (4)	172
C20-H20A...O2	0.95	2.69	3.435 (2)	139
C10-H10A...O2	0.96	2.69	3.499 (3)	146
C31B-H31D...O9 _{#3}	0.96	2.45	3.350 (2)	143
C31B-H31F...O7 _{#3}	0.96	2.50	3.414 (3)	172
C32-H32B...O4 _{#3}	0.96	2.34	3.325 (2)	167
C32-H32C...O6 _{#3}	0.96	2.46	3.434 (3)	165

Symmetry Codes (#1) $1-x, -y, 2-z$; (#2) $1-x, -y, 1-z$; (#3) $x, 1/2 -y, 1/2 +z$.

**Table S26 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $[\text{Dy}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (6)**

Crystal Data	
Formula	C32 H35 Dy O11 S
Formula Weight	784.11
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	17.5183(6), 22.4699(9), 8.3297(3)
beta [deg]	90.000, 98.672(2), 90.000
V [Ang**3]	3241.40 (3)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.607
μ [/mm]	2.430
F(000)	1564
Data Collection	
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	1.5, 25.0
Dataset	± 20 ; ± 26 ; ± 9
Tot., Uniq. Data, R(int)	44390, 5659, 0.065
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4705
Refinement	
Nref, Npar	5659, 428
R, wR2, S	0.048; 0.094, 1.26
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	-0.81 ; 0.92

**Table S27 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
 $[\text{Dy}^{\text{III}}(2\text{-MeO-cinna})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (6)**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Dy1	0.55475 (2)	0.55918 (2)	0.67169 (4)	0.03236 (11)	
S1A	0.5479 (3)	0.69520 (18)	0.9038 (5)	0.0671 (14)	0.5
S1B	0.5893 (3)	0.6535 (3)	1.0038 (6)	0.0773 (15)	0.5
O1	0.5945 (2)	0.5101 (2)	0.9427 (5)	0.0407 (11)	
O2	0.6843 (3)	0.5385 (2)	0.8021 (5)	0.0452 (12)	
O3	0.8017 (3)	0.4727 (3)	1.3834 (6)	0.0533 (14)	
O4	0.6407 (3)	0.6380 (2)	0.5828 (7)	0.0563 (14)	
O5	0.6276 (3)	0.5537 (2)	0.4519 (6)	0.0531 (13)	
O6	0.7959 (4)	0.7819 (3)	0.3520 (8)	0.0769 (18)	
O7	0.4662 (3)	0.6290 (2)	0.5242 (6)	0.0483 (13)	

O8	0.4503 (2)	0.54071 (19)	0.4149 (5)	0.0358 (10)
O9	0.3264 (3)	0.7921 (2)	0.2876 (7)	0.0626 (15)
O10	0.5454 (4)	0.6320 (3)	0.8627 (7)	0.0701 (17)
O1W	0.4394 (2)	0.5272 (2)	0.7601 (5)	0.0377 (11)
C1	0.6654 (4)	0.5169 (3)	0.9307 (8)	0.0343 (15)
C2	0.7246 (4)	0.4967 (3)	1.0650 (8)	0.0349 (15)
C3	0.7985 (4)	0.4925 (3)	1.0465 (8)	0.0361 (15)
C4	0.8652 (4)	0.4698 (3)	1.1553 (8)	0.0375 (16)
C5	0.8673 (4)	0.4584 (3)	1.3220 (8)	0.0411 (17)
C6	0.9327 (5)	0.4348 (4)	1.4126 (10)	0.061 (2)
C7	0.9956 (5)	0.4220 (4)	1.3440 (12)	0.068 (3)
C8	0.9962 (5)	0.4335 (4)	1.1826 (12)	0.069 (2)
C9	0.9312 (4)	0.4568 (4)	1.0894 (10)	0.053 (2)
C10	0.8019 (5)	0.4691 (5)	1.5554 (9)	0.071 (3)
C11	0.6611 (4)	0.6028 (4)	0.4806 (9)	0.0501 (19)
C12	0.7276 (4)	0.6169 (4)	0.3906 (9)	0.053 (2)
C13	0.7655 (4)	0.6661 (4)	0.4080 (9)	0.0508 (19)
C14	0.8334 (4)	0.6821 (4)	0.3338 (9)	0.0477 (19)
C15	0.8494 (5)	0.7427 (4)	0.3105 (10)	0.058 (2)
C16	0.9152 (5)	0.7582 (5)	0.2479 (11)	0.074 (3)
C17	0.9640 (6)	0.7164 (6)	0.2079 (12)	0.081 (3)
C18	0.9490 (5)	0.6575 (6)	0.2257 (11)	0.078 (3)
C19	0.8834 (5)	0.6402 (4)	0.2879 (10)	0.061 (2)
C20	0.8109 (7)	0.8441 (4)	0.3483 (13)	0.087 (3)
C21	0.4303 (4)	0.5952 (3)	0.4204 (8)	0.0334 (15)
C22	0.3629 (4)	0.6164 (3)	0.3078 (8)	0.0372 (15)
C23	0.3386 (4)	0.6716 (3)	0.3102 (8)	0.0369 (15)
C24	0.2733 (4)	0.6993 (3)	0.2076 (8)	0.0350 (15)
C25	0.2677 (4)	0.7614 (3)	0.1987 (9)	0.0421 (17)
C26	0.2062 (5)	0.7888 (4)	0.1025 (10)	0.055 (2)
C27	0.1498 (5)	0.7544 (4)	0.0165 (11)	0.063 (2)
C28	0.1531 (5)	0.6927 (4)	0.0195 (10)	0.061 (2)
C29	0.2148 (4)	0.6661 (4)	0.1166 (10)	0.0512 (19)
C30	0.3230 (6)	0.8552 (4)	0.2836 (12)	0.070 (3)

C31A	0.4907 (11)	0.7174 (12)	1.043 (4)	0.118 (11)	0.5
C31B	0.5174 (15)	0.6529 (15)	1.134 (3)	0.128 (11)	0.5
C32	0.6279 (11)	0.7156 (9)	1.010 (2)	0.187 (9)	

**Table S28 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Dy^{III}(2-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ (6)**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1	0.03037 (16)	0.03010 (17)	0.03545 (17)	0.00002 (15)	0.00123 (11)	0.00262 (16)
S1A	0.130 (4)	0.039 (2)	0.029 (2)	0.008 (2)	0.003 (2)	0.0026 (17)
S1B	0.087 (4)	0.088 (4)	0.058 (3)	-0.018 (3)	0.016 (3)	-0.020 (3)
O1	0.029 (2)	0.061 (3)	0.031 (2)	0.004 (2)	0.0031 (19)	0.008 (2)
O2	0.036 (3)	0.067 (3)	0.032 (3)	-0.002 (2)	0.004 (2)	0.017 (2)
O3	0.046 (3)	0.082 (4)	0.031 (3)	0.006 (3)	0.004 (2)	0.004 (3)
O4	0.055 (3)	0.046 (3)	0.068 (4)	-0.016 (3)	0.010 (3)	0.009 (3)
O5	0.054 (3)	0.064 (4)	0.042 (3)	-0.028 (3)	0.009 (2)	0.001 (3)
O6	0.074 (4)	0.058 (4)	0.097 (5)	-0.008 (3)	0.008 (4)	0.020 (4)
O7	0.052 (3)	0.033 (3)	0.054 (3)	0.007 (2)	-0.011 (2)	-0.001 (2)
O8	0.038 (2)	0.028 (2)	0.042 (3)	0.0057 (19)	0.008 (2)	0.0042 (19)
O9	0.066 (4)	0.035 (3)	0.083 (4)	0.002 (3)	-0.002 (3)	0.007 (3)
O10	0.082 (4)	0.057 (4)	0.065 (4)	0.002 (3)	-0.010 (3)	-0.029 (3)
O1W	0.035 (2)	0.046 (3)	0.031 (2)	-0.003 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)
C1	0.031 (4)	0.037 (4)	0.033 (4)	0.002 (3)	-0.002 (3)	-0.001 (3)
C2	0.036 (4)	0.040 (4)	0.026 (3)	0.003 (3)	-0.004 (3)	0.004 (3)
C3	0.038 (4)	0.047 (4)	0.024 (3)	-0.001 (3)	0.005 (3)	-0.001 (3)
C4	0.029 (3)	0.041 (4)	0.041 (4)	0.004 (3)	0.001 (3)	-0.002 (3)
C5	0.039 (4)	0.041 (4)	0.041 (4)	-0.001 (3)	-0.003 (3)	-0.002 (3)
C6	0.053 (5)	0.075 (6)	0.049 (5)	0.013 (5)	-0.007 (4)	0.009 (4)
C7	0.049 (5)	0.073 (6)	0.075 (6)	0.020 (4)	-0.014 (4)	0.000 (5)
C8	0.042 (4)	0.083 (7)	0.080 (6)	0.020 (5)	0.005 (4)	0.003 (6)
C9	0.037 (4)	0.062 (5)	0.058 (5)	0.010 (4)	0.005 (3)	-0.003 (4)
C10	0.074 (6)	0.109 (8)	0.033 (4)	0.006 (5)	0.015 (4)	0.006 (5)
C11	0.048 (4)	0.059 (5)	0.041 (4)	-0.008 (4)	-0.001 (4)	0.010 (4)
C12	0.056 (5)	0.062 (5)	0.043 (4)	-0.017 (4)	0.014 (4)	0.002 (4)
C13	0.050 (4)	0.057 (5)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.014 (4)	0.011 (4)

C14	0.036 (4)	0.065 (5)	0.039 (4)	-0.010 (4)	-0.002 (3)	0.019 (4)
C15	0.048 (5)	0.080 (6)	0.043 (5)	-0.018 (5)	-0.007 (4)	0.013 (4)
C16	0.058 (6)	0.099 (8)	0.063 (6)	-0.030 (6)	-0.002 (5)	0.022 (6)
C17	0.049 (6)	0.132 (11)	0.061 (6)	-0.025 (7)	0.009 (5)	0.013 (7)
C18	0.048 (5)	0.132 (10)	0.052 (6)	0.005 (6)	0.007 (4)	0.003 (6)
C19	0.051 (5)	0.070 (6)	0.060 (5)	-0.003 (4)	0.006 (4)	0.005 (5)
C20	0.115 (9)	0.056 (6)	0.080 (7)	-0.015 (6)	-0.012 (6)	0.016 (5)
C21	0.040 (4)	0.031 (4)	0.030 (4)	0.005 (3)	0.009 (3)	0.007 (3)
C22	0.041 (4)	0.035 (4)	0.034 (4)	0.001 (3)	-0.002 (3)	0.000 (3)
C23	0.038 (4)	0.035 (4)	0.036 (4)	0.005 (3)	0.004 (3)	0.004 (3)
C24	0.036 (4)	0.037 (4)	0.033 (4)	0.009 (3)	0.009 (3)	0.006 (3)
C25	0.041 (4)	0.044 (4)	0.044 (4)	0.009 (3)	0.012 (3)	0.011 (3)
C26	0.057 (5)	0.044 (5)	0.064 (5)	0.015 (4)	0.010 (4)	0.018 (4)
C27	0.049 (5)	0.075 (6)	0.065 (6)	0.030 (5)	0.005 (4)	0.022 (5)
C28	0.043 (4)	0.077 (6)	0.059 (5)	0.005 (4)	-0.001 (4)	0.001 (5)
C29	0.049 (4)	0.044 (4)	0.060 (5)	0.006 (4)	0.005 (4)	0.002 (4)
C30	0.087 (7)	0.036 (5)	0.087 (7)	-0.004 (4)	0.018 (5)	0.006 (4)
C31A	0.050 (12)	0.106 (19)	0.19 (3)	0.036 (12)	-0.016 (14)	-0.076 (19)
C31B	0.12 (2)	0.22 (3)	0.056 (13)	-0.06 (2)	0.058 (14)	-0.027 (17)
C32	0.212 (17)	0.210 (18)	0.153 (14)	-0.170 (16)	0.074 (13)	-0.069 (13)

Table S29 Geometric parameters (Å, °) for: [Dy^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (6)

Dy1-O1	2.515 (4)	C1-C2	1.477 (8)
Dy1-O2	2.409 (4)	C2-C3	1.330 (9)
Dy1-O4	2.509 (5)	C3-C4	1.459 (9)
Dy1-O5	2.387 (5)	C4-C5	1.407 (9)
Dy1-O7	2.409 (4)	C4-C9	1.384 (9)
Dy1-O8	2.630 (4)	C6-C5	1.379 (10)
Dy1-O8 ⁱ	2.355 (4)	C7-C6	1.347 (12)
Dy1-O10	2.305 (5)	C8-C7	1.371 (12)

Dy1-O1W	2.365 (4)	C9-C8	1.380 (10)
O8-Dy1 ⁱ	2.355 (4)	C11-C12	1.511 (10)
O1-C1	1.270 (7)	C12-C13	1.287 (10)
O2-C1	1.265 (8)	C13-C14	1.465 (10)
O3-C5	1.365 (8)	C14-C15	1.410 (11)
O3-C10	1.435 (8)	C14-C19	1.379 (11)
O4-C11	1.254 (9)	C16-C15	1.378 (12)
O5-C11	1.255 (9)	C17-C16	1.346 (15)
O6-C15	1.369 (11)	C18-C17	1.362 (15)
O6-C20	1.426 (10)	C19-C18	1.386 (12)
O7-C21	1.247 (8)	C21-C22	1.472 (9)
O8-C21	1.276 (7)	C22-C23	1.313 (9)
O9-C25	1.361 (9)	C23-C24	1.458 (9)
O9-C30	1.419 (9)	C24-C25	1.400 (9)
O10-S1A	1.460 (7)	C24-C29	1.394 (10)
O10-S1B	1.391 (7)	C25-C26	1.385 (10)
S1A-C31A	1.71 (3)	C26-C27	1.369 (12)
S1A-C32	1.608 (17)	C27-C28	1.388 (12)
S1B-C31B	1.78 (2)	C28-C29	1.384 (10)
S1B-C32	1.549 (15)		
O2-Dy1-O1	52.85 (14)	O5-C11-O4	120.8 (7)
O4-Dy1-O1	118.53 (16)	O7-C21-O8	119.8 (6)
O5-Dy1-O1	123.94 (17)	O1-C1-C2	119.10 (6)
O7-Dy1-O1	144.42 (16)	O2-C1-C2	121.1 (6)
O1-Dy1-O8	136.52 (14)	O3-C5-C4	115.3 (6)
O8 ⁱ -Dy1-O1	81.35 (15)	O3-C5-C6	124.2 (7)
O10-Dy1-O1	74.37 (19)	O4-C11-C12	121.6 (7)
O1W-Dy1-O1	73.81 (14)	O5-C11-C12	117.6 (8)
O2-Dy1-O4	72.70 (17)	O6-C15-C14	115.3 (7)
O5-Dy1-O2	76.11 (16)	O6-C15-C16	125.2 (9)
O7-Dy1-O2	147.79 (17)	O7-C21-C22	121.1 (6)
O2-Dy1-O8	146.01 (15)	O8-C21-C22	119.1 (6)
O8 ⁱ -Dy1-O2	86.78 (16)	O9-C25-C24	115.8 (6)
O10-Dy1-O2	89.18 (19)	O9-C25-C26	123.1 (7)

O1W-Dy1-02	126.32 (15)	O10-S1A-C31A	116.2 (11)
O5-Dy1-04	52.83 (19)	O10-S1A-C32	113.6 (9)
O7-Dy1-04	76.03 (18)	O10-S1B-C31B	99.2 (9)
O4-Dy1-08	104.26 (16)	O10-S1B-C32	121.7 (9)
O8 ⁱ -Dy1-04	125.40 (18)	C32-S1A-C31A	109.3 (12)
O10-Dy1-04	79.1 (2)	C32-S1B-C31B	95.4 (110)
O1W-Dy1-04	152.35 (18)	C3-C2-C1	121.2 (6)
O5-Dy1-07	91.14 (18)	C2-C3-C4	131.0 (6)
O5-Dy1-08	75.81 (15)	C5-C4-C3	125.2 (6)
O8 ⁱ -Dy1-05	73.49 (17)	C9-C4-C3	117.8 (6)
O10-Dy1-05	131.9 (2)	C6-C5-C4	120.4 (7)
O1W-Dy1-05	143.51 (16)	C8-C9-C4	121.6 (8)
O7-Dy1-08	51.12 (15)	C7-C6-C5	121.0 (8)
O8 ⁱ -Dy1-07	118.22 (16)	C9-C4-C5	117.0 (6)
O10-Dy1-07	77.43 (19)	C6-C7-C8	120.2 (8)
O1W-Dy1-07	80.88 (17)	C7-C8-C9	119.8 (8)
O8 ⁱ -Dy1-08	67.11 (16)	C13-C12-C11	123.2 (8)
O10-Dy1-08	124.07 (17)	C12-C13-C14	126.9 (8)
O1W-Dy1-08	71.51 (14)	C15-C14-C13	119.1 (8)
O10-Dy1-08 ⁱ	152.2 (2)	C19-C14-C13	122.6 (8)
O8 ⁱ -Dy1-O1W	79.14 (15)	C16-C15-C14	119.5 (10)
O10-Dy1-O1W	81.2 (2)	C19-C14-C15	118.2 (8)
Dy1 ⁱ -08-Dy1	112.89 (16)	C17-C16-C15	121.1 (10)
C1-O1-Dy1	91.0 (4)	C16-C17-C18	120.7 (9)
C1-O2-Dy1	96.1 (4)	C17-C18-C19	119.8 (10)
C5-O3-C10	119.0 (6)	C23-C22-C21	121.8 (6)
C11-O4-Dy1	89.9 (4)	C22-C23-C24	128.4 (7)
C11-O5-Dy1	95.6 (5)	C25-C24-C23	119.9 (6)
C15-O6-C20	119.3 (8)	C29-C24-C23	122.5 (6)
C21-O7-Dy1	100.1 (4)	C26-C25-C24	121.1 (7)
C21-O8-Dy1	88.9 (4)	C28-C29-C24	122.2 (7)
C21-O8-Dy1 ⁱ	158.0 (4)	C29-C24-C25	117.6 (6)
C25-O9-C30	117.9 (6)	C27-C26-C25	119.2 (7)
S1A-O10-Dy1	137.9 (4)	C26-C27-C28	122.0 (7)

**Table S32 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
 $[Ce^{III} (3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n$ (1)**

Atoms	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
Ce1	0.25408 (2)	0.44999 (2)	0.47580 (2)	0.02213 (6)
S1	0.42019 (15)	0.21624 (8)	0.56893 (6)	0.0598 (3)
O1	0.4407 (3)	0.44071 (17)	0.33233 (12)	0.0367 (5)
O2	0.4307 (3)	0.47561 (16)	0.58639 (11)	0.0326 (5)
O3	0.7383 (3)	0.5430 (2)	-0.11078 (13)	0.0568 (7)
O4	0.1266 (3)	0.32151 (17)	0.39914 (14)	0.0407 (5)
O5	0.0641 (3)	0.56114 (15)	0.56475 (13)	0.0338 (5)
O6	-0.2261 (4)	-0.0810 (2)	0.2225 (2)	0.0661 (8)
O7	0.0827 (3)	0.33909 (16)	0.59045 (13)	0.0368 (5)
O8	0.1912 (3)	0.60336 (18)	0.38686 (14)	0.0465 (6)
O9	0.2139 (4)	1.0109 (2)	0.01895 (19)	0.0742 (9)
O10	0.4419 (3)	0.29773 (17)	0.49528 (14)	0.0445 (6)
C1	0.5566 (4)	0.4989 (2)	0.34084 (16)	0.0271 (6)
C2	0.6797 (4)	0.5417 (2)	0.26700 (17)	0.0318 (7)
C3	0.6670 (4)	0.5197 (2)	0.18994 (18)	0.0321 (7)
C4	0.7665 (4)	0.5601 (2)	0.10918 (17)	0.0301 (6)
C5	0.7173 (4)	0.5341 (2)	0.03553 (18)	0.0348 (7)
C6	0.8010 (4)	0.5738 (3)	-0.04303 (18)	0.0364 (7)
C7	0.9353 (4)	0.6396 (3)	-0.04852 (19)	0.0392 (8)
C8	0.9857 (5)	0.6651 (3)	0.0251 (2)	0.0426 (8)
C9	0.9042 (4)	0.6259 (2)	0.10289 (19)	0.0371 (7)
C10	0.8210 (6)	0.5811 (4)	-0.1931 (2)	0.0682 (13)
C11	-0.0243 (4)	0.3565 (2)	0.40407 (17)	0.0282 (6)
C12	-0.1622 (4)	0.3028 (2)	0.37365 (19)	0.0345 (7)

C13	-0.1279 (4)	0.2210 (2)	0.3357 (2)	0.0383 (7)
C14	-0.2511 (4)	0.1595 (2)	0.3039 (2)	0.0387 (7)
C15	-0.1929 (5)	0.0691 (3)	0.2762 (2)	0.0432 (8)
C16	-0.3019 (5)	0.0059 (2)	0.2465 (2)	0.0422 (8)
C17	-0.4730 (5)	0.0335 (3)	0.2444 (2)	0.0478 (9)
C18	-0.5320 (5)	0.1246 (3)	0.2719 (3)	0.0575 (10)
C19	-0.4239 (5)	0.1882 (3)	0.3010 (3)	0.0540 (10)
C20	-0.3251 (7)	-0.1452 (3)	0.1836 (3)	0.0704 (13)
C21	0.0676 (4)	0.6590 (2)	0.36764 (18)	0.0297 (6)
C22	0.1003 (4)	0.7279 (2)	0.28781 (19)	0.0345 (7)
C23	0.2345 (4)	0.7145 (2)	0.22917 (19)	0.0345 (7)
C24	0.2809 (4)	0.7709 (2)	0.14624 (19)	0.0351 (7)
C25	0.2145 (4)	0.8669 (2)	0.1254 (2)	0.0392 (8)
C26	0.2680 (5)	0.9165 (3)	0.0453 (2)	0.0484 (9)
C27	0.3826 (5)	0.8702 (3)	-0.0131 (2)	0.0605 (11)
C28	0.4459 (5)	0.7765 (3)	0.0069 (2)	0.0612 (11)
C29	0.3978 (5)	0.7267 (3)	0.0869 (2)	0.0470 (9)
C30	0.1089 (8)	1.0656 (3)	0.0782 (4)	0.0842 (15)
C31	0.6234 (7)	0.1515 (4)	0.5592 (4)	0.0959 (18)
C32	0.2903 (8)	0.1268 (4)	0.5361 (4)	0.0937 (17)

**Table S33 Geometric parameters (Å, °) for:
[Ce^{III}(3-MeO-cinna)₃(DMSO)]_n (1)**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ce1	0.01940 (10)	0.02883 (10)	0.01841 (9)	-0.00245 (6)	-0.00333 (6)	-0.00234 (6)
S1	0.0725 (7)	0.0531 (6)	0.0491 (6)	0.0110 (5)	-0.0053 (5)	0.0062 (4)
O1	0.0326 (12)	0.0536 (14)	0.0245 (10)	-0.0114 (10)	-0.0002 (9)	-0.0091 (9)
O2	0.0288 (11)	0.0524 (13)	0.0179 (9)	-0.0062 (10)	-0.0053 (8)	-0.0052 (9)
O3	0.0534 (16)	0.096 (2)	0.0218 (11)	-0.0223 (14)	-0.0080 (10)	-0.0027 (12)
O4	0.0280 (13)	0.0458 (13)	0.0526 (14)	0.0002 (10)	-0.0066 (10)	-0.0239 (11)
O5	0.0363	0.0359	0.0327	0.0007 (9)	-0.0109	-0.0119

	(12)	(12)	(11)		(9)	(9)
O6	0.0670 (19)	0.0434 (15)	0.100 (2)	0.0037 (13)	-0.0330 (16)	-0.0340 (15)
O7	0.0316 (13)	0.0397 (12)	0.0354 (12)	-0.0020 (9)	0.0008 (9)	0.0034 (9)
O8	0.0328 (13)	0.0555 (15)	0.0432 (13)	0.0028 (11)	0.0001 (10)	0.0207 (11)
O9	0.092 (2)	0.0553 (17)	0.0646 (19)	0.0003 (16)	-0.0051 (17)	0.0286 (15)
O10	0.0453 (14)	0.0428 (13)	0.0426 (13)	0.0097 (11)	-0.0037 (11)	0.0009 (10)
C1	0.0240 (16)	0.0375 (16)	0.0202 (14)	0.0038 (13)	-0.0064 (11)	-0.0021 (12)
C2	0.0275 (16)	0.0437 (18)	0.0236 (15)	-0.0057 (13)	-0.0012 (12)	-0.0032 (13)
C3	0.0271 (16)	0.0424 (18)	0.0265 (15)	-0.0027 (13)	-0.0025 (12)	-0.0039 (13)
C4	0.0276 (16)	0.0380 (17)	0.0240 (14)	0.0039 (13)	-0.0019 (12)	-0.0042 (12)
C5	0.0280 (17)	0.0491 (19)	0.0270 (15)	-0.0024 (14)	-0.0026 (12)	-0.0040 (14)
C6	0.0346 (18)	0.052 (2)	0.0230 (15)	0.0015 (15)	-0.0067 (13)	-0.0031 (13)
C7	0.0385 (19)	0.051 (2)	0.0258 (16)	-0.0033 (15)	0.0011 (13)	0.0011 (14)
C8	0.042 (2)	0.047 (2)	0.0385 (18)	-0.0141 (16)	-0.0026 (15)	-0.0032 (15)
C9	0.0377 (19)	0.0486 (19)	0.0261 (15)	-0.0021 (15)	-0.0049 (13)	-0.0087 (14)
C10	0.066 (3)	0.118 (4)	0.0196 (17)	-0.018 (3)	-0.0056 (17)	0.003 (2)
C11	0.0294 (17)	0.0330 (16)	0.0228 (14)	-0.0049 (13)	-0.0025 (12)	-0.0063 (12)
C12	0.0270 (17)	0.0389 (17)	0.0396 (17)	-0.0042 (13)	-0.0065 (13)	-0.0105 (14)
C13	0.0309 (18)	0.0421 (18)	0.0439 (18)	-0.0048 (14)	-0.0037 (14)	-0.0145 (15)
C14	0.0371 (19)	0.0390 (18)	0.0421 (18)	-0.0057 (14)	-0.0056 (14)	-0.0125 (14)
C15	0.038 (2)	0.045 (2)	0.050 (2)	-0.0035 (15)	-0.0083 (15)	-0.0152 (16)
C16	0.050 (2)	0.0367 (18)	0.0429 (19)	-0.0067 (16)	-0.0107 (16)	-0.0110 (15)
C17	0.050 (2)	0.049 (2)	0.050 (2)	-0.0174	-0.0144	-0.0125

				(17)	(17)	(16)
C18	0.039 (2)	0.068 (3)	0.073 (3)	-0.0011 (19)	-0.0188 (19)	-0.025 (2)
C19	0.048 (2)	0.051 (2)	0.071 (3)	0.0013 (18)	-0.0186 (19)	-0.0289 (19)
C20	0.088 (3)	0.044 (2)	0.091 (3)	-0.006 (2)	-0.032 (3)	-0.030 (2)
C21	0.0267 (17)	0.0312 (16)	0.0296 (15)	-0.0027 (13)	-0.0031 (13)	0.0034 (12)
C22	0.0303 (17)	0.0360 (17)	0.0352 (17)	-0.0012 (13)	-0.0058 (13)	0.0060 (13)
C23	0.0315 (18)	0.0348 (17)	0.0352 (17)	-0.0018 (13)	-0.0061 (13)	0.0059 (13)
C24	0.0294 (17)	0.0425 (18)	0.0318 (16)	-0.0069 (14)	-0.0054 (13)	0.0063 (13)
C25	0.0390 (19)	0.0401 (18)	0.0362 (17)	-0.0053 (15)	-0.0033 (14)	0.0037 (14)
C26	0.050 (2)	0.047 (2)	0.045 (2)	-0.0078 (17)	-0.0087 (17)	0.0137 (16)
C27	0.060 (3)	0.073 (3)	0.039 (2)	-0.006 (2)	0.0067 (18)	0.0158 (19)
C28	0.052 (2)	0.079 (3)	0.045 (2)	0.001 (2)	0.0112 (18)	-0.001 (2)
C29	0.040 (2)	0.055 (2)	0.0422 (19)	0.0024 (17)	0.0003 (16)	0.0013 (16)
C30	0.108 (4)	0.046 (3)	0.094 (4)	0.013 (3)	-0.019 (3)	0.013 (2)
C31	0.095 (4)	0.084 (4)	0.099 (4)	0.031 (3)	-0.015 (3)	0.027 (3)
C32	0.113 (5)	0.057 (3)	0.108 (4)	-0.025 (3)	-0.011 (3)	0.006 (3)

**Table S34 Geometric parameters (Å, °) for:
[Ce^{III}(3-MeO-cinna)₃(DMSO)]_n. (1)**

Ce1-O1	2.550 (2)	C2-C3	1.329 (4)
Ce1-O2	2.4735 (18)	C3-C4	1.466 (4)
Ce1-O2 ⁱ	2.681 (2)	C4-C5	1.387 (4)
Ce1-O4	2.540 (2)	C4-C9	1.394 (4)
Ce1-O5	2.482 (2)	C6-C5	1.389 (4)
Ce1-O5 ⁱⁱ	2.669 (2)	C7-C6	1.375 (5)
Ce1-O7	2.482 (2)	C8-C7	1.389 (5)
Ce1-O8	2.455 (2)	C9-C8	1.371 (4)
Ce1-O10	2.495 (2)	C11-C12	1.485 (4)
O1-C1	1.244 (3)	C12-C13	1.317 (4)

O2-C1	1.279 (3)	C13-C14	1.469 (4)
O3-C6	1.372 (4)	C14-C15	1.379 (5)
O3-C10	1.430 (4)	C14-C19	1.394 (5)
O4-C11	1.246 (4)	C15-C16	1.391 (5)
O5-C11	1.275 (3)	C16-C17	1.375 (5)
O6-C16	1.358 (4)	C17-C18	1.388 (5)
O6-C20	1.429 (4)	C18-C19	1.384 (5)
O8-C21	1.254 (4)	C21-C22	1.492 (4)
O7-C21	1.259 (4)	C22-C23	1.319 (4)
O9-C26	1.366 (4)	C24-C23	1.461 (4)
O9-C30	1.414 (6)	C24-C25	1.397 (5)
S1-O10	1.515 (2)	C24-C29	1.387 (5)
S1-C31	1.775 (5)	C26-C25	1.395 (5)
S1-C32	1.768 (5)	C27-C26	1.381 (6)
C1-C2	1.482 (4)	C28-C27	1.359 (6)
		C29-C28	1.388 (5)
O2-Ce1-O1	112.12 (7)	S1-O10-Ce1	126.96 (13)
O1-Ce1-O2 ⁱ	49.39 (6)	C32-S1-C31	99.8 (3)
O4-Ce1-O1	71.01 (7)	O1-C1-O2	120.40 (3)
O5-Ce1-O1	144.34 (7)	O4-C11-O5	121.0 (3)
O1-Ce1-O5 ⁱⁱ	100.78 (6)	O8-C21-O7	125.6 (3)
O7-Ce1-O1	139.96 (7)	O1-C1-C2	120.9 (2)
O8-Ce1-O1	73.39 (8)	O2-C1-C2	118.7 (3)
O10-Ce1-O1	75.19 (7)	O3-C6-C5	115.2 (3)
O2-Ce1-O2 ⁱ	66.76 (7)	O3-C6-C7	124.9 (3)
O2-Ce1-O4	145.50 (7)	O4-C11-C12	120.4 (3)
O2-Ce1-O5	77.36 (7)	O5-C11-C12	118.5 (3)
O2-Ce1-O5 ⁱⁱ	146.91 (6)	O6-C16-C15	115.0 (3)
O2-Ce1-O7	83.66 (7)	O6-C16-C17	125.5 (3)
O8-Ce1-O2	114.57 (8)	O7-C21-C22	117.0 (3)
O2-Ce1-O10	72.39 (8)	O8-C21-C22	117.4 (3)
O4-Ce1-O2 ⁱ	119.32 (7)	O9-C26-C25	124.1 (4)
O5-Ce1-O2 ⁱ	114.36 (7)	O9-C26-C27	115.8 (3)
O5 ⁱ -Ce1-O2 ⁱ	141.16 (6)	O10-S1-C31	103.9 (2)

O7—Ce1—O2 ⁱ	145.53 (7)	O10—S1—C32	103.6 (2)
O8—Ce1—O2 ⁱ	76.14 (7)	C3—C2—C1	120.5 (3)
O10—Ce1—O2 ⁱ	79.00 (7)	C2—C3—C4	128.6 (3)
O5—Ce1—O4	121.26 (7)	C5—C4—C3	118.3 (3)
O4—Ce1—O5 ⁱⁱ	49.75 (7)	C9—C4—C3	123.1 (3)
O7—Ce1—O4	75.89 (7)	C4—C5—C6	121.0 (3)
O8—Ce1—O4	99.42 (8)	C8—C9—C4	120.1 (3)
O10—Ce1—O4	75.69 (8)	C7—C6—C5	120.0 (3)
O5—Ce1—O5 ⁱⁱ	73.72 (7)	C5—C4—C9	118.6 (3)
O7—Ce1—O5	73.34 (7)	C6—C7—C8	119.2 (3)
O8—Ce1—O5	71.57 (8)	C9—C8—C7	121.2 (3)
O5—Ce1—O10	138.27 (7)	C13—C12—C11	121.8 (3)
O7—Ce1—O5 ⁱ	72.98 (7)	C12—C13—C14	127.6 (3)
O8—Ce1—O5 ⁱ	70.78 (7)	C15—C14—C13	118.4 (3)
O10—Ce1—O5 ⁱ	121.61 (7)	C19—C14—C13	123.0 (3)
O8—Ce1—O7	134.97 (7)	C14—C15—C16	121.9 (3)
O7—Ce1—O10	75.34 (7)	C18—C19—C14	119.1 (3)
O8—Ce1—O10	148.00 (8)	C17—C16—C15	119.5 (3)
Ce1—O2—Ce1 ⁱ	113.24 (7)	C15—C14—C19	118.7 (3)
Ce1—O5—Ce1 ⁱⁱ	106.28 (7)	C16—C17—C18	118.8 (3)
C1—O1—Ce1	97.78 (16)	C19—C18—C17	122.0 (4)
C1—O2—Ce1	90.69 (16)	C23—C22—C21	121.6 (3)
C1—O2—Ce1 ⁱ	150.65 (19)	C22—C23—C24	128.8 (3)
C6—O3—C10	117.4 (3)	C25—C24—C23	122.8 (3)
C11—O4—Ce1	97.93 (17)	C29—C24—C23	117.7 (3)
C11—O5—Ce1	91.06 (17)	C26—C25—C24	119.3 (3)
C11—O5—Ce1 ⁱⁱ	153.90 (19)	C29—C24—C25	119.5 (3)
C16—O6—C20	118.1 (3)	C27—C26—C25	120.1 (3)
C21 ⁱ —O7—Ce1	135.92 (19)	C28—C27—C26	120.7 (3)
C21—O8—Ce1	141.89 (19)	C27—C28—C29	120.2 (4)
C26—O9—C30	118.4 (3)		

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Table S35 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Ce^{III} (3-MeO-cinna)₃ (DMSO)]_n (1)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C19-H19...O1	0.93	2.672	3.584 (4)	167
O12-H12...O1	0.93	2.693	3.635 (1)	161
C12-H12...O10	0.93	2.645	3.386 (1)	137
C10-H10A...O1 _{#1}	0.96	2.42	3.299 (5)	153

Code de symétrie (#1) 1-x, 1-y, -z.

Table S36 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Nd^{III} (3-MeO-cinna)₃ (DMSO)]_n (2)

Crystal Data

Formula	C32 H33 Nd O10 S
Formula Weight	753.90
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	7.7045 (1), 13.4545 (3), 16.0890 (3)
alpha, beta, gamma [deg]	83.456 (1), 81.041 (1), 88.216 (1)
V [Ang**3]	1636.56 (3)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.530
μ [/mm]	1.704
F(000)	762

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractions	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	2.8, 30.6
Dataset	±11; ±19; ±23
Tot., Uniq. Data, R(int)	38243, 9995, 0.042
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	8480

Refinement

Nref, Npar	9995, 404
R, wR2, S	0.032; 0.067, 1.01
Min. and Max.Resd.Dens. [e/Ang^3]	-1.55, 1.70

Table S37 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Nd^{III} (3-MeO-cinna)₃ (DMSO)]_n (2)

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
Nd1	0.75415 (2)	0.95031 (2)	0.47591 (2)	0.02004 (4)
S1	0.91619 (12)	0.71811 (6)	0.56880 (5)	0.0485 (2)
O1	0.9409 (2)	0.94006 (15)	0.33377 (11)	0.0333 (4)
O2	1.0685 (2)	1.02483 (14)	0.41498 (10)	0.0287 (4)
O3	1.2388 (3)	1.04202 (19)	-0.11108 (12)	0.0500 (6)
O4	0.6283 (2)	0.82324 (14)	0.40043 (12)	0.0357 (4)

O5	0.4356 (2)	0.94037 (13)	0.43625 (11)	0.0290 (4)
O6	0.2742 (3)	0.41947 (16)	0.22539 (17)	0.0591 (7)
O7	0.5826 (2)	0.84123 (13)	0.58911 (11)	0.0319 (4)
O8	0.6947 (2)	1.10129 (15)	0.38669 (12)	0.0407 (5)
O9	0.2862 (4)	0.48900 (19)	0.98065 (16)	0.0662 (7)
O10	0.9393 (3)	0.79992 (14)	0.49558 (12)	0.0376 (4)
C1	1.0642 (3)	1.00024 (19)	0.33893 (14)	0.0263 (5)
C2	1.1803 (3)	1.0421 (2)	0.26756 (15)	0.0298 (5)
C3	1.1683 (3)	1.0189 (2)	0.19033 (15)	0.0298 (5)
C4	1.2678 (3)	1.0598 (2)	0.10936 (15)	0.0274 (5)
C5	1.2188 (3)	1.0326 (2)	0.03533 (15)	0.0314 (6)
C6	1.3011 (3)	1.0736 (2)	-0.04356 (16)	0.0325 (6)
C7	1.4353 (4)	1.1405 (2)	-0.04938 (17)	0.0364 (6)
C8	1.4865 (4)	1.1665 (2)	0.02403 (18)	0.0383 (6)
C9	1.4051 (4)	1.1269 (2)	0.10276 (17)	0.0338 (6)
C10	1.3220 (5)	1.0801 (3)	-0.19419 (18)	0.0602 (10)
C11	0.4734 (3)	0.85748 (18)	0.40494 (15)	0.0257 (5)
C12	0.3363 (3)	0.80416 (19)	0.37510 (17)	0.0303 (5)
C13	0.3726 (4)	0.7228 (2)	0.33658 (19)	0.0343 (6)
C14	0.2486 (3)	0.6613 (2)	0.30487 (18)	0.0349 (6)
C15	0.3077 (4)	0.5700 (2)	0.27818 (19)	0.0373 (6)
C16	0.1982 (4)	0.5066 (2)	0.24811 (18)	0.0373 (6)
C17	0.0249 (4)	0.5345 (2)	0.24558 (19)	0.0426 (7)
C18	-0.0347 (4)	0.6252 (3)	0.2726 (2)	0.0516 (8)
C19	0.0725 (4)	0.6886 (2)	0.3020 (2)	0.0475 (8)
C20	0.1752 (5)	0.3552 (3)	0.1859 (3)	0.0631 (10)
C21	0.4304 (3)	0.84265 (19)	0.63132 (15)	0.0271 (5)
C22	0.3988 (3)	0.77301 (19)	0.71118 (16)	0.0295 (5)
C23	0.2631 (3)	0.7861 (2)	0.77054 (16)	0.0307 (5)
C24	0.2167 (3)	0.7288 (2)	0.85421 (16)	0.0310 (5)
C25	0.2847 (4)	0.6334 (2)	0.87431 (17)	0.0344 (6)
C26	0.2327 (4)	0.5834 (2)	0.95446 (19)	0.0435 (7)
C27	0.1176 (5)	0.6292 (3)	1.0140 (2)	0.0553 (9)
C28	0.0523 (4)	0.7227 (3)	0.9943 (2)	0.0550 (9)

C29	0.1001 (4)	0.7729 (2)	0.91415 (19)	0.0421 (7)
C30	0.3917 (6)	0.4343 (3)	0.9211 (3)	0.0772 (13)
C31	1.1213 (6)	0.6522 (3)	0.5590 (3)	0.0806 (14)
C32	0.7851 (7)	0.6289 (3)	0.5354 (3)	0.0840 (14)

**Table S38 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Nd^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)]_n \cdot (2)$**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nd1	0.01752 (6)	0.02572 (7)	0.01714 (6)	-0.00159 (4)	-0.00323 (4)	-0.00233 (4)
S1	0.0576 (5)	0.0449 (4)	0.0388 (4)	0.0100 (4)	-0.0036 (4)	0.0056 (3)
O1	0.0297 (9)	0.0477 (11)	0.0223 (9)	-0.0101 (8)	0.0008 (7)	-0.0076 (8)
O2	0.0245 (8)	0.0476 (11)	0.0148 (8)	-0.0035 (8)	-0.0035 (6)	-0.0050 (7)
O3	0.0460 (12)	0.0857 (17)	0.0198 (9)	-0.0208 (12)	-0.0070 (9)	-0.0039 (10)
O4	0.0257 (9)	0.0404 (11)	0.0443 (11)	-0.0021 (8)	-0.0057 (8)	-0.0185 (9)
O5	0.0308 (9)	0.0308 (9)	0.0289 (9)	0.0001 (7)	-0.0089 (7)	-0.0125 (7)
O6	0.0612 (15)	0.0367 (12)	0.0897 (19)	0.0025 (11)	-0.0276 (14)	-0.0307 (12)
O7	0.0263 (9)	0.0340 (10)	0.0317 (10)	-0.0002 (7)	0.0014 (7)	0.0038 (8)
O8	0.0286 (9)	0.0473 (12)	0.0382 (11)	0.0043 (8)	0.0017 (8)	0.0186 (9)
O9	0.0814 (18)	0.0483 (14)	0.0596 (16)	0.0023 (13)	-0.0052 (14)	0.0260 (12)
O10	0.0384 (10)	0.0334 (10)	0.0383 (11)	0.0090 (8)	-0.0032 (9)	0.0008 (8)
C1	0.0240 (11)	0.0364 (13)	0.0192 (11)	0.0043 (10)	-0.0061 (9)	-0.0034 (9)
C2	0.0242 (11)	0.0417 (15)	0.0229 (12)	-0.0059 (10)	-0.0017 (9)	-0.0026 (10)
C3	0.0254 (12)	0.0404 (14)	0.0236 (12)	-0.0012 (10)	-0.0032 (10)	-0.0040 (10)
C4	0.0262 (11)	0.0371 (14)	0.0182 (11)	0.0022 (10)	-0.0020 (9)	-0.0034 (9)
C5	0.0268 (12)	0.0448 (16)	0.0220 (12)	-0.0040 (11)	-0.0028 (10)	-0.0021 (10)
C6	0.0298 (13)	0.0475 (16)	0.0205 (12)	0.0007 (11)	-0.0053 (10)	-0.0030 (11)

C7	0.0361 (14)	0.0459 (16)	0.0237 (13)	-0.0013 (12)	0.0013 (11)	0.0038 (11)
C8	0.0387 (15)	0.0419 (16)	0.0340 (15)	-0.0114 (12)	-0.0026 (12)	-0.0035 (12)
C9	0.0352 (14)	0.0421 (15)	0.0248 (12)	-0.0033 (12)	-0.0034 (11)	-0.0085 (11)
C10	0.056 (2)	0.105 (3)	0.0183 (14)	-0.014 (2)	-0.0052 (14)	0.0001 (16)
C11	0.0282 (12)	0.0290 (12)	0.0199 (11)	-0.0053 (10)	-0.0013 (9)	-0.0050 (9)
C12	0.0264 (12)	0.0311 (13)	0.0359 (14)	-0.0028 (10)	-0.0076 (10)	-0.0103 (11)
C13	0.0262 (13)	0.0359 (14)	0.0434 (16)	-0.0062 (11)	-0.0046 (11)	-0.0146 (12)
C14	0.0311 (13)	0.0375 (15)	0.0390 (15)	-0.0071 (11)	-0.0047 (11)	-0.0149 (12)
C15	0.0320 (14)	0.0369 (15)	0.0467 (16)	-0.0033 (11)	-0.0103 (12)	-0.0140 (12)
C16	0.0436 (16)	0.0329 (14)	0.0384 (15)	-0.0069 (12)	-0.0102 (13)	-0.0094 (11)
C17	0.0414 (16)	0.0477 (17)	0.0434 (17)	-0.0139 (13)	-0.0125 (13)	-0.0124 (13)
C18	0.0362 (16)	0.056 (2)	0.070 (2)	0.0023 (14)	-0.0177 (16)	-0.0280 (17)
C19	0.0368 (15)	0.0495 (18)	0.063 (2)	0.0019 (13)	-0.0128 (15)	-0.0278 (16)
C20	0.083 (3)	0.0394 (18)	0.078 (3)	-0.0054 (18)	-0.031 (2)	-0.0279 (17)
C21	0.0244 (11)	0.0294 (12)	0.0254 (12)	-0.0027 (9)	-0.0023 (9)	0.0048 (9)
C22	0.0258 (12)	0.0315 (13)	0.0286 (12)	0.0000 (10)	-0.0044 (10)	0.0072 (10)
C23	0.0286 (12)	0.0315 (13)	0.0298 (13)	-0.0015 (10)	-0.0033 (10)	0.0052 (10)
C24	0.0267 (12)	0.0364 (14)	0.0282 (13)	-0.0044 (10)	-0.0031 (10)	0.0037 (10)
C25	0.0326 (13)	0.0366 (14)	0.0317 (14)	-0.0023 (11)	-0.0019 (11)	0.0029 (11)
C26	0.0449 (16)	0.0436 (17)	0.0384 (16)	-0.0050 (13)	-0.0069 (13)	0.0132 (13)
C27	0.054 (2)	0.071 (2)	0.0321 (16)	-0.0057 (18)	0.0047 (14)	0.0180 (15)
C28	0.0465 (18)	0.075 (2)	0.0352 (17)	0.0010 (17)	0.0121 (14)	0.0025 (16)

C29	0.0361 (15)	0.0496 (18)	0.0370 (16)	0.0054 (13)	0.0001 (12)	0.0013 (13)
C30	0.099 (3)	0.043 (2)	0.086 (3)	0.010 (2)	-0.021 (3)	0.012 (2)
C31	0.079 (3)	0.072 (3)	0.081 (3)	0.029 (2)	-0.010 (2)	0.022 (2)
C32	0.100 (4)	0.052 (2)	0.097 (3)	-0.020 (2)	-0.014 (3)	0.009 (2)

Table S39 Geometric parameters (Å, °) for:



Nd1-O1	2.5207 (17)	C2-C3	1.333 (3)
Nd1-O2	2.6497 (17)	C3-C4	1.463 (3)
Nd1-O2 ⁱ	2.4432 (16)	C5-C4	1.394 (3)
Nd1-O4	2.5061 (18)	C4-C9	1.396 (4)
Nd1-O5	2.6414 (17)	C5-C6	1.389 (3)
Nd1-O5 ⁱⁱ	2.4481 (17)	C7-C6	1.378 (4)
Nd1-O7	2.4454 (17)	C7-C8	1.386 (4)
Nd1-O8	2.4247 (18)	C9-C8	1.379 (4)
Nd1-O10	2.4586 (18)	C11-C12	1.464 (3)
O1-C1	1.285 (3)	C13-C12	1.320 (4)
O2-C1	1.309 (3)	C13-C14	1.468 (4)
O3-C6	1.368 (3)	C15-C14	1.387 (4)
O3-C10	1.435 (4)	C14-C19	1.401 (4)
O4-C11	1.260 (3)	C15-C16	1.393 (4)
O5-C11	1.283 (3)	C16-C17	1.381 (4)
O6-C16	1.356 (4)	C17-C18	1.384 (4)
O6-C20	1.431 (4)	C18-C19	1.375 (4)
O7-C21	1.261 (3)	C22-C21	1.494 (3)
O8-C21	1.254 (3)	C22-C23	1.323 (4)
O9-C26	1.364 (4)	C24-C23	1.471 (3)
O9-C30	1.414 (5)	C24-C25	1.395 (4)
O10-S1	1.511 (2)	C24-C29	1.384 (4)
S1-C31	1.782 (4)	C25-C26	1.390 (4)
S1-C32	1.772 (4)	C26-C27	1.386 (5)
C2-C1	1.414 (3)	C28-C27	1.362 (5)
		C29-C28	1.387 (4)

O1-Nd1-O2	49.98 (5)	S1-O10-Nd1	127.28 (11)
O2 ⁱ -Nd1-O1	111.87 (6)	C32-S1-C31	99.3 (2)
O4-Nd1-O1	70.75 (6)	O1-C1-O2	114.9 (2)
O5-Nd1-O1	101.03 (5)	O4-C1-O5	50.38 (5)
O5 ⁱⁱ -Nd1-O1	144.66 (6)	O8-C21-O7	125.9 (2)
O7-Nd1-O1	139.57 (6)	O1-C1-C2	123.0 (2)
O8-Nd1-O1	73.16 (7)	O2-C1-C2	121.9 (2)
O10-Nd1-O1	75.07 (6)	O3-C6-C5	115.10 (2)
O2 ⁱ -Nd1-O2	66.24 (6)	O3-C6-C7	124.90 (2)
O4-Nd1-O2	119.69 (6)	O4-C11-C12	121.10 (2)
O5-Nd1-O2	141.33 (5)	O5-C11-C12	119.60 (2)
O5 ⁱⁱ -Nd1-O2	113.94 (6)	O6-C16-C15	115.2 (3)
O7-Nd1-O2	145.65 (5)	O6-C16-C17	125.6 (3)
O8-Nd1-O2	75.49 (6)	O7-C21-C22	116.6 (2)
O10-Nd1-O2	79.63 (6)	O8-C21-C22	117.4 (2)
O2 ⁱ -Nd1-O4	145.12 (6)	O9-C26-C25	124.60 (3)
O2 ⁱ -Nd1-O5	146.91 (5)	O9-C26-C27	115.30 (3)
O2 ⁱ -Nd1-O7	83.98 (6)	O10-S1-C31	104.06 (16)
O8-Nd1-O2 ⁱ	114.57 (7)	O10-S1-C32	103.96 (17)
O2 ⁱ -Nd1-O10	72.35 (6)	C3-C2-C1	120.7 (2)
O4-Nd1-O5	50.38 (5)	C2-C3-C4	128.3 (2)
O5 ⁱⁱ -Nd1-O4	121.40 (6)	C5-C4-C3	118.1 (2)
O7-Nd1-O4	75.67 (6)	C9-C4-C3	123.2 (2)
O8-Nd1-O4	99.67 (7)	C6-C5-C4	120.9 (2)
O10-Nd1-O4	75.16 (6)	C8-C9-C4	119.9 (2)
O5 ⁱⁱ -Nd1-O5	73.29 (6)	C5-C6-C7	120.0 (2)
O7-Nd1-O5	72.80 (6)	C5-C4-C9	118.7 (2)
O8-Nd1-O5	71.01 (6)	C6-C7-C8	119.4 (2)
O10-Nd1-O5	121.62 (6)	C9-C8-C7	121.2 (3)
O2 ⁱ -Nd1-O5 ⁱⁱ	77.72 (6)	C11-C12-C13	121.5 (2)
O7-Nd1-O5 ⁱⁱ	73.33 (6)	C12-C13-C14	127.2 (3)
O8-Nd1-O5 ⁱⁱ	72.06 (6)	C15-C14-C13	118.3 (2)
O5 ⁱⁱ -Nd1-O10	138.21 (6)	C19-C14-C13	123.6 (3)
O8-Nd1-O7	135.45 (6)	C14-C15-C16	122.0 (3)

O7–Nd1–O10	75.11 (6)	C18–C19–C14	119.4 (3)
O8–Nd1–O10	147.66 (7)	C17–C16–C15	119.3 (3)
Nd1 ⁱ –O2–Nd1	113.76 (6)	C15–C14–C19	118.1 (2)
Nd1 ⁱⁱ –O5–Nd1	106.71 (6)	C16–C17–C18	118.9 (3)
C1–O1–Nd1	100.05 (14)	C19–C18–C17	122.3 (3)
C1–O2–Nd1	93.32 (14)	C23–C22–C21	121.2 (2)
C1–O2–Nd1 ⁱ	147.63 (15)	C22–C23–C24	128.7 (2)
C6–O3–C10	117.4 (2)	C25–C24–C23	122.6 (2)
C11–O4–Nd1	98.51 (15)	C29–C24–C23	117.5 (2)
C11–O5–Nd1	91.54 (14)	C24–C25–C26	119.2 (3)
C11–O5–Nd1 ⁱⁱ	153.09 (16)	C24–C29–C28	120.1 (3)
C16–O6–C20	118.2 (3)	C25–C26–C27	120.1 (3)
C21–O7–Nd1	136.30 (16)	C29–C24–C25	119.8 (2)
C21–O8–Nd1	141.01 (16)	C28–C27–C26	120.4 (3)
C26–O9–C30	118.5 (3)	C27–C28–C29	120.3 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

**Table S40 Hydrogen bond (Å, °) for :
[Nd^{III}(2-MeO-cinna)₃(DMSO)(H₂O)]₂ (6)**

<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i> (Å)	<i>H</i> ... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i> (°)
C19–H19...O1	0.93	2.662	3.571 (3)	166
O12–H12...O1	1.00	2.668	3.616 (1)	158
C12–H12...O10	1.00	2.611	3.355 (1)	131
C10–H10A...O1 _{#1}	0.96	2.41	3.288 (4)	152

Code de symétrie (#1): $1-x, 1-y, -z$.

**Table S41 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: [Eu^{III}₂(3-MeO-cinna)₆(DMSO)(H₂O)]_n.DMF (3)**

Crystal Data

Formula	C62 H62 Eu2 O20 S
Formula Weight	1463.20
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Angstrom]	15.0890 (4), 15.5721 (5), 16.0626 (5)
alpha, beta, gamma [deg]	92.204 (2), 117.276 (1), 99.398 (2)
<i>V</i> [Ang ³]	3281.77 (27)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> (calc) [g/cm ³]	1.480
μ [/mm]	1.995
<i>F</i> (000)	1472

Data Collection

Temperature (K)	293
-----------------	-----

Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	2.2, 26.4
Dataset	±18; ±19; ±20
Tot., Uniq. Data, R(int)	58137, 13193, 0.071
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	8736
Refinement	
Nref, Npar	13193, 782
R, wR2, S	0.049; 0.119, 1.03
Min. and Max.Resd.Dens. [e/Ang ³]	-1.51 ; 3.36

Table S42 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
[Eu^{III}₂(3-MeO-cinna)₆(DMSO)₆(H₂O)]_n.DMF (3)

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}	Occ. (<1)
Eu1	0.54407 (2)	0.12290 (2)	0.48309 (2)	0.02827 (11)	
Eu2	0.47815 (2)	0.36980 (2)	0.49280 (2)	0.02785 (11)	
S1A	0.3478 (4)	0.3047 (3)	0.6294 (3)	0.0638 (12)	0.5
S1B	0.3591 (3)	0.2281 (2)	0.6052 (3)	0.0417 (9)	0.5
O1	0.6943 (3)	0.1969 (3)	0.6378 (3)	0.0378 (11)	
O2	0.5614 (3)	0.2583 (3)	0.5866 (3)	0.0310 (10)	
O3	1.0612 (5)	0.3504 (4)	1.1226 (4)	0.078 (2)	
O4	0.5035 (4)	-0.0617 (3)	0.6784 (3)	0.0392 (11)	
O5	0.5403 (4)	0.0402 (3)	0.6024 (3)	0.0353 (11)	
O6	0.5378 (6)	0.1443 (5)	1.1114 (5)	0.090 (2)	
O7	0.6690 (4)	0.0401 (3)	0.5096 (3)	0.0388 (11)	
O8	0.6305 (4)	-0.0888 (3)	0.5515 (4)	0.0423 (12)	
O9	1.1719 (5)	-0.0170 (6)	0.6478 (6)	0.098 (3)	
O10	0.3235 (4)	0.2909 (3)	0.3495 (3)	0.0400 (11)	
O11	0.4594 (3)	0.2344 (3)	0.3924 (3)	0.0321 (10)	
O12	-0.0653 (5)	0.1240 (5)	-0.1278 (4)	0.090 (3)	
O13	0.3392 (4)	0.6069 (3)	0.4754 (3)	0.0406 (12)	
O14	0.3883 (3)	0.4848 (3)	0.4666 (3)	0.0347 (11)	
O15	-0.2077 (5)	0.5094 (5)	0.3361 (5)	0.076 (2)	
O16	0.5243 (4)	0.5804 (3)	0.6477 (3)	0.0373 (11)	
O17	0.5327 (4)	0.4378 (3)	0.6482 (3)	0.0369 (11)	
O18	0.7085 (7)	0.7697 (6)	1.1485 (5)	0.108 (3)	
O19	0.3571 (4)	0.3004 (4)	0.5411 (4)	0.0483 (13)	

O1W	0.6651 (4)	0.2229 (3)	0.4475 (4)	0.0435 (12)
C1	0.6522 (5)	0.2553 (4)	0.6484 (5)	0.0314 (15)
C2	0.7042 (5)	0.3207 (4)	0.7340 (5)	0.0364 (16)
C3	0.7880 (5)	0.3100 (5)	0.8092 (5)	0.0375 (16)
C4	0.8429 (5)	0.3634 (5)	0.9011 (5)	0.0403 (17)
C5	0.9258 (6)	0.3365 (5)	0.9720 (5)	0.050 (2)
C6	0.9791 (7)	0.3816 (6)	1.0618 (6)	0.057 (2)
C7	0.9507 (6)	0.4570 (5)	1.0829 (6)	0.056 (2)
C8	0.8692 (7)	0.4835 (6)	1.0133 (6)	0.061 (2)
C9	0.8158 (6)	0.4388 (5)	0.9237 (5)	0.050 (2)
C10	1.1192 (8)	0.3934 (7)	1.2171 (6)	0.082 (3)
C11	0.5378 (5)	0.0166 (4)	0.6756 (5)	0.0347 (16)
C12	0.5767 (6)	0.0834 (5)	0.7595 (5)	0.0412 (17)
C13	0.5632 (6)	0.0676 (5)	0.8339 (5)	0.0430 (18)
C14	0.5973 (6)	0.1302 (5)	0.9184 (5)	0.0436 (18)
C15	0.5554 (7)	0.1127 (5)	0.9775 (5)	0.054 (2)
C16	0.5834 (7)	0.1707 (6)	1.0582 (6)	0.057 (2)
C17	0.6541 (8)	0.2463 (6)	1.0802 (6)	0.064 (3)
C18	0.6971 (9)	0.2630 (6)	1.0207 (7)	0.081 (3)
C19	0.6689 (8)	0.2068 (7)	0.9406 (6)	0.072 (3)
C20	0.5608 (9)	0.2027 (7)	1.1936 (7)	0.084 (3)
C21	0.6898 (5)	-0.0309 (5)	0.5414 (5)	0.0365 (16)
C22	0.7964 (6)	-0.0408 (5)	0.5725 (5)	0.0439 (18)
C23	0.8345 (6)	-0.1051 (5)	0.6185 (5)	0.0466 (19)
C24	0.9427 (6)	-0.1120 (5)	0.6594 (6)	0.0459 (19)
C25	1.0103 (6)	-0.0641 (6)	0.6324 (6)	0.056 (2)
C26	1.1123 (7)	-0.0690 (7)	0.6769 (7)	0.068 (3)
C27	1.1472 (7)	-0.1213 (7)	0.7473 (7)	0.069 (3)
C28	1.0822 (8)	-0.1694 (7)	0.7734 (7)	0.073 (3)
C29	0.9787 (7)	-0.1673 (6)	0.7284 (6)	0.061 (2)
C30	1.2722 (8)	-0.0298 (11)	0.6748 (9)	0.116 (5)
C31	0.3674 (5)	0.2365 (4)	0.3326 (4)	0.0313 (15)
C32	0.3173 (5)	0.1765 (4)	0.2444 (5)	0.0404 (17)
C33	0.2325 (6)	0.1857 (5)	0.1725 (5)	0.0453 (19)

C34	0.1739 (6)	0.1300 (5)	0.0809 (5)	0.052 (2)
C35	0.0842 (7)	0.1497 (6)	0.0153 (6)	0.065 (3)
C36	0.0221 (7)	0.0973 (6)	-0.0707 (6)	0.066 (3)
C37	0.0518 (8)	0.0236 (6)	-0.0918 (6)	0.069 (3)
C38	0.1424 (8)	0.0055 (6)	-0.0280 (6)	0.075 (3)
C39	0.2030 (7)	0.0555 (6)	0.0579 (6)	0.066 (3)
C40	-0.1329 (9)	0.0698 (8)	-0.2144 (7)	0.101 (4)
C41	0.3204 (5)	0.5248 (4)	0.4624 (4)	0.0324 (15)
C42	0.2206 (5)	0.4723 (4)	0.4416 (5)	0.0347 (15)
C43	0.1421 (5)	0.5064 (5)	0.4265 (5)	0.0405 (17)
C44	0.0408 (6)	0.4586 (5)	0.4064 (5)	0.0451 (18)
C45	-0.0397 (6)	0.5026 (6)	0.3793 (5)	0.050 (2)
C46	-0.1369 (6)	0.4597 (7)	0.3607 (6)	0.059 (2)
C47	-0.1526 (7)	0.3715 (7)	0.3721 (7)	0.070 (3)
C48	-0.0727 (8)	0.3253 (7)	0.4002 (8)	0.077 (3)
C49	0.0223 (7)	0.3704 (6)	0.4168 (7)	0.065 (3)
C50	-0.3101 (7)	0.4650 (9)	0.3147 (7)	0.085 (4)
C51	0.5393 (5)	0.5123 (4)	0.6879 (5)	0.0356 (16)
C52	0.5686 (5)	0.5181 (5)	0.7901 (5)	0.0380 (16)
C53	0.5941 (6)	0.5906 (5)	0.8461 (5)	0.0441 (18)
C54	0.6249 (7)	0.5993 (6)	0.9479 (5)	0.054 (2)
C55	0.6518 (7)	0.6816 (6)	0.9980 (6)	0.059 (2)
C56	0.6812 (9)	0.6901 (7)	1.0935 (7)	0.077 (3)
C57	0.6839 (11)	0.6170 (9)	1.1388 (7)	0.108 (5)
C58	0.6574 (11)	0.5353 (8)	1.0897 (7)	0.100 (4)
C59	0.6260 (9)	0.5256 (7)	0.9943 (6)	0.077 (3)
C60	0.7173 (11)	0.8467 (8)	1.1082 (8)	0.105 (4)
C61	0.4364 (10)	0.2613 (12)	0.7147 (11)	0.116 (6)
C62	0.2370 (8)	0.2257 (9)	0.6052 (8)	0.089 (4)

Table S43 - Atomic Displacement Parameters for:
[Eu^{III} (3-MeO-cinna)₆ (DMSO) (H₂O)]_n.DMF (3)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Eu1	0.0358 (2)	0.01724 (18)	0.02971 (19)	0.00760 (14)	0.01303 (16)	0.00273 (13)
Eu2	0.0343 (2)	0.01777 (18)	0.02841 (18)	0.00781 (14)	0.01144 (15)	0.00213 (13)
S1A	0.066 (3)	0.065 (3)	0.062 (3)	0.010 (2)	0.032 (2)	0.008 (2)
S1B	0.056 (2)	0.0251 (19)	0.051 (2)	0.0041 (16)	0.032 (2)	0.0038 (16)
O1	0.037 (3)	0.035 (3)	0.034 (3)	0.010 (2)	0.009 (2)	0.000 (2)
O2	0.034 (3)	0.024 (2)	0.025 (2)	0.0092 (19)	0.005 (2)	0.0027 (18)
O3	0.083 (5)	0.065 (4)	0.038 (3)	0.032 (4)	-0.016 (3)	-0.015 (3)
O4	0.062 (3)	0.024 (3)	0.032 (2)	0.006 (2)	0.024 (2)	0.002 (2)
O5	0.047 (3)	0.026 (3)	0.032 (2)	0.008 (2)	0.018 (2)	0.005 (2)
O6	0.151 (7)	0.063 (5)	0.071 (4)	-0.026 (4)	0.081 (5)	-0.020 (3)
O7	0.045 (3)	0.023 (3)	0.052 (3)	0.012 (2)	0.024 (2)	0.007 (2)
O8	0.038 (3)	0.025 (3)	0.061 (3)	0.005 (2)	0.021 (3)	0.006 (2)
O9	0.059 (4)	0.127 (7)	0.133 (7)	0.039 (5)	0.055 (5)	0.052 (6)
O10	0.039 (3)	0.033 (3)	0.038 (3)	0.009 (2)	0.010 (2)	-0.003 (2)
O11	0.035 (3)	0.020 (2)	0.028 (2)	0.0046 (19)	0.004 (2)	0.0019 (18)
O12	0.084 (5)	0.064 (5)	0.055 (4)	0.028 (4)	-0.027 (4)	-0.016 (3)
O13	0.047 (3)	0.030 (3)	0.046 (3)	0.013 (2)	0.021 (2)	0.009 (2)
O14	0.035 (3)	0.027 (3)	0.037 (3)	0.014 (2)	0.010 (2)	-0.001 (2)
O15	0.043 (4)	0.104 (6)	0.088 (5)	0.020 (4)	0.035 (3)	0.037 (4)
O16	0.053 (3)	0.022 (2)	0.034 (3)	0.012 (3)	0.016 (2)	0.006 (2)
O17	0.053 (3)	0.023 (3)	0.033 (2)	0.012 (3)	0.018 (2)	0.000 (2)
O18	0.175 (9)	0.083 (6)	0.057 (4)	0.003 (6)	0.057 (5)	-0.025 (4)
O19	0.049 (3)	0.046 (3)	0.044 (3)	0.004 (3)	0.019 (3)	0.008 (2)
O1W	0.047 (3)	0.029 (3)	0.058 (3)	0.007 (2)	0.028 (3)	0.011 (2)
C1	0.039 (4)	0.021 (3)	0.032 (3)	0.006 (3)	0.014 (3)	0.006 (3)
C2	0.038 (4)	0.025 (4)	0.034 (4)	0.003 (3)	0.008 (3)	-0.002 (3)
C3	0.043 (4)	0.029 (4)	0.035 (4)	0.007 (3)	0.013 (3)	-0.001 (3)
C4	0.038 (4)	0.031 (4)	0.036 (4)	0.001 (3)	0.007 (3)	-0.006 (3)
C5	0.048 (5)	0.043 (5)	0.040 (4)	0.013 (4)	0.005 (4)	-0.008 (3)

C6	0.061 (5)	0.047 (5)	0.040 (4)	0.017 (4)	0.003 (4)	-0.001 (4)
C7	0.058 (5)	0.042 (5)	0.044 (5)	0.005 (4)	0.008 (4)	-0.015 (4)
C8	0.058 (5)	0.047 (5)	0.064 (6)	0.017 (4)	0.016 (5)	-0.018 (4)
C9	0.044 (4)	0.047 (5)	0.041 (4)	0.019 (4)	0.003 (4)	-0.006 (4)
C10	0.095 (8)	0.063 (7)	0.036 (5)	0.022 (6)	-0.012 (5)	-0.012 (4)
C11	0.042 (4)	0.024 (4)	0.031 (4)	0.009 (3)	0.011 (3)	0.002 (3)
C12	0.059 (5)	0.025 (4)	0.035 (4)	0.004 (3)	0.020 (4)	0.001 (3)
C13	0.052 (5)	0.033 (4)	0.039 (4)	0.007 (3)	0.019 (4)	0.002 (3)
C14	0.061 (5)	0.033 (4)	0.029 (4)	0.007 (4)	0.015 (4)	0.002 (3)
C15	0.073 (6)	0.031 (4)	0.046 (5)	-0.010 (4)	0.026 (4)	-0.002 (4)
C16	0.078 (6)	0.044 (5)	0.047 (5)	-0.001 (4)	0.034 (5)	0.003 (4)
C17	0.095 (7)	0.045 (5)	0.046 (5)	-0.002 (5)	0.035 (5)	-0.012 (4)
C18	0.112 (9)	0.050 (6)	0.072 (7)	-0.033 (6)	0.055 (6)	-0.022 (5)
C19	0.089 (7)	0.069 (7)	0.054 (5)	-0.026 (5)	0.045 (5)	-0.014 (5)
C20	0.128 (10)	0.070 (7)	0.066 (6)	0.000 (7)	0.062 (7)	0.000 (5)
C21	0.036 (4)	0.024 (4)	0.044 (4)	0.009 (3)	0.014 (3)	0.001 (3)
C22	0.042 (4)	0.036 (4)	0.055 (5)	0.011 (3)	0.022 (4)	0.005 (4)
C23	0.046 (4)	0.034 (4)	0.058 (5)	0.008 (3)	0.023 (4)	0.004 (4)
C24	0.038 (4)	0.037 (4)	0.054 (5)	0.015 (3)	0.012 (4)	0.003 (4)
C25	0.040 (5)	0.060 (6)	0.061 (5)	0.019 (4)	0.015 (4)	0.009 (4)
C26	0.048 (5)	0.075 (7)	0.080 (7)	0.024 (5)	0.025 (5)	0.015 (6)
C27	0.043 (5)	0.075 (7)	0.076 (7)	0.024 (5)	0.014 (5)	-0.004 (5)
C28	0.073 (7)	0.075 (7)	0.065 (6)	0.046 (6)	0.018 (5)	0.014 (5)
C29	0.068 (6)	0.049 (6)	0.072 (6)	0.026 (5)	0.033 (5)	0.014 (5)
C30	0.065 (7)	0.186 (16)	0.116 (10)	0.044 (9)	0.053 (8)	0.036 (10)
C31	0.036 (4)	0.022 (3)	0.027 (3)	0.004 (3)	0.007 (3)	0.006 (3)
C32	0.045 (4)	0.022 (4)	0.037 (4)	0.005 (3)	0.006 (3)	-0.004 (3)
C33	0.049 (5)	0.037 (4)	0.031 (4)	0.012 (4)	0.002 (3)	-0.007 (3)
C34	0.057 (5)	0.044 (5)	0.039 (4)	0.014 (4)	0.007 (4)	-0.005 (4)
C35	0.070 (6)	0.042 (5)	0.043 (5)	0.022 (4)	-0.008 (4)	-0.008 (4)
C36	0.064 (6)	0.056 (6)	0.037 (4)	0.015 (5)	-0.010 (4)	-0.006 (4)
C37	0.084 (7)	0.046 (6)	0.040 (5)	0.013 (5)	0.000 (5)	-0.015 (4)
C38	0.089 (7)	0.050 (6)	0.056 (6)	0.026 (5)	0.006 (5)	-0.016 (4)
C39	0.071 (6)	0.056 (6)	0.045 (5)	0.023 (5)	0.002 (4)	-0.009 (4)

C40	0.095 (8)	0.072 (8)	0.059 (6)	0.019 (6)	-0.027 (6)	-0.011 (5)
C41	0.045 (4)	0.024 (4)	0.025 (3)	0.012 (3)	0.013 (3)	0.003 (3)
C42	0.038 (4)	0.022 (4)	0.041 (4)	0.004 (3)	0.017 (3)	0.002 (3)
C43	0.045 (4)	0.031 (4)	0.044 (4)	0.005 (3)	0.021 (4)	0.000 (3)
C44	0.038 (4)	0.046 (5)	0.047 (4)	-0.002 (3)	0.020 (4)	-0.006 (3)
C45	0.042 (4)	0.057 (5)	0.049 (5)	0.006 (4)	0.020 (4)	0.007 (4)
C46	0.034 (4)	0.088 (7)	0.044 (5)	0.000 (4)	0.015 (4)	0.002 (5)
C47	0.057 (6)	0.073 (7)	0.072 (6)	-0.017 (5)	0.036 (5)	-0.024 (5)
C48	0.075 (7)	0.044 (6)	0.111 (8)	-0.017 (5)	0.054 (7)	-0.016 (5)
C49	0.050 (5)	0.048 (6)	0.095 (7)	0.001 (4)	0.036 (5)	-0.005 (5)
C50	0.041 (5)	0.139 (11)	0.069 (7)	0.009 (6)	0.025 (5)	0.002 (7)
C51	0.038 (4)	0.026 (4)	0.033 (4)	0.003 (3)	0.010 (3)	0.004 (3)
C52	0.046 (4)	0.035 (4)	0.033 (4)	0.017 (3)	0.014 (3)	0.011 (3)
C53	0.062 (5)	0.033 (4)	0.040 (4)	0.015 (4)	0.024 (4)	0.004 (3)
C54	0.073 (6)	0.053 (5)	0.038 (4)	0.019 (4)	0.025 (4)	0.006 (4)
C55	0.075 (6)	0.055 (6)	0.043 (5)	0.015 (5)	0.025 (5)	-0.001 (4)
C56	0.103 (8)	0.069 (7)	0.053 (6)	0.002 (6)	0.038 (6)	-0.015 (5)
C57	0.173 (14)	0.100 (11)	0.041 (6)	0.016 (9)	0.048 (7)	0.000 (6)
C58	0.168 (13)	0.076 (8)	0.053 (6)	0.023 (8)	0.052 (7)	0.009 (6)
C59	0.120 (9)	0.063 (7)	0.038 (5)	0.011 (6)	0.033 (5)	-0.001 (4)
C60	0.147 (12)	0.072 (9)	0.075 (8)	0.010 (8)	0.040 (8)	-0.028 (6)
C61	0.096 (10)	0.159 (14)	0.114 (11)	0.048 (10)	0.056 (10)	0.094 (11)
C62	0.074 (7)	0.121 (11)	0.074 (7)	-0.009 (7)	0.046 (6)	0.007 (7)

Table S44 Geometric parameters (Å, °) for: $[\text{Eu}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF} (3)$

Eu1-O1	2.531 (5)	C4-C5	1.393 (10)
Eu1-O2	2.536 (4)	C4-C9	1.392 (10)
Eu1-O4	2.456 (4)	C5-C6	1.376 (11)
Eu1-O5	2.367 (4)	C6-C7	1.394 (11)
Eu1-O5 ⁱ	2.651 (5)	C7-C8	1.369 (11)
Eu1-O7	2.344 (4)	C8-C9	1.371 (11)

Eu1-O8	2.390 (5)	C11-C12	1.488 (9)
Eu1-O11	2.447 (4)	C12-C13	1.326 (10)
Eu1-O1W	2.487 (5)	C13-C14	1.467 (10)
Eu2-O2	2.458 (4)	C14-C15	1.374 (11)
Eu2-O10	2.485 (5)	C14-C19	1.381 (11)
Eu2-O11	2.500 (4)	C15-C16	1.400 (11)
Eu2-O13	2.522 (5)	C16-C17	1.363 (12)
Eu2-O14	2.355 (4)	C17-C18	1.391 (13)
Eu2-O14 ⁱⁱ	2.609 (5)	C18-C19	1.376 (12)
Eu2-O16 ⁱ	2.401 (4)	C21-C22	1.487 (10)
Eu2-O17	2.379 (4)	C22-C23	1.317 (10)
Eu2-O19	2.414 (5)	C23-C24	1.480 (10)
S1A-O19	1.487 (7)	C24-C25	1.402 (12)
S1B-O19	1.549 (6)	C24-C29	1.392 (11)
O1-C1	1.239 (8)	C25-C26	1.386 (11)
O2-C1	1.281 (8)	C26-C27	1.372 (13)
O3-C6	1.360 (9)	C27-C28	1.366 (14)
O3-C10	1.424 (9)	C28-C29	1.394 (12)
O4-C11	1.256 (8)	C31-C32	1.462 (9)
O5-C11	1.259 (8)	C32-C33	1.308 (9)
O6-C16	1.359 (10)	C33-C34	1.468 (10)
O6-C20	1.441 (11)	C34-C35	1.375 (11)
O7-C21	1.262 (8)	C34-C39	1.400 (12)
O8-C21	1.233 (8)	C35-C36	1.390 (11)
O9-C26	1.364 (12)	C36-C37	1.382 (12)
O9-C30	1.422 (12)	C37-C38	1.365 (12)
O10-C31	1.251 (8)	C38-C39	1.369 (12)
O11-C31	1.283 (7)	C41-C42	1.471 (10)
O12-C36	1.362 (10)	C42-C43	1.303 (10)
O12-C40	1.420 (11)	C43-C44	1.467 (10)
O13-C41	1.251 (8)	C44-C45	1.393 (11)
O14-C41	1.261 (8)	C44-C49	1.389 (12)
O15-C46	1.343 (11)	C45-C46	1.397 (11)
O15-C50	1.460 (11)	C46-C47	1.388 (14)

O16-C51	1.260 (8)	C47-C48	1.409 (14)
O17-C51	1.268 (8)	C48-C49	1.388 (12)
O18-C56	1.379 (12)	C51-C52	1.487 (9)
O18-C60	1.401 (14)	C52-C53	1.301 (10)
S1A-C61	1.676 (13)	C53-C54	1.475 (10)
S1A-C62	1.776 (12)	C54-C55	1.380 (12)
S1B-C61	1.604 (17)	C54-C59	1.389 (12)
S1B-C62	1.836 (11)	C55-C56	1.382 (12)
C1-C2	1.479 (9)	C56-C57	1.371 (15)
C2-C3	1.330 (9)	C57-C58	1.366 (16)
C3-C4	1.456 (9)	C58-C59	1.375 (13)
O1-Eu1-O2	51.16 (14)	C61-S1B-C62	100.2 (7)
O4-Eu1-O1	143.01 (16)	O1-C1-O2	120.5 (6)
O5-Eu1-O1	73.03 (16)	O4-C11-O5	121.2 (6)
O1-Eu1-O5 ⁱ	136.49 (14)	O8-C21-O7	125.1 (6)
O7-Eu1-O1	75.53 (16)	O10-C31-O11	119.7 (6)
O8-Eu1-O1	126.76 (17)	O13-C41-O14	119.7 (7)
O11-Eu1-O1	109.34 (15)	O16-C51-O17	125.1 (6)
O1W-Eu1-O1	71.62 (16)	C6-O3-C10	118.6 (7)
O4-Eu1-O2	144.84 (14)	C16-O6-C20	117.8 (8)
O5-Eu1-O2	87.42 (15)	C26-O9-C30	119.5 (9)
O2-Eu1-O5 ⁱ	153.49 (15)	C36-O12-C40	117.1 (8)
O7-Eu1-O2	126.67 (15)	C46-O15-C50	116.6 (8)
O8-Eu1-O2	86.70 (16)	C56-O18-C60	118.4 (8)
O11-Eu1-O2	66.99 (14)	O1-C1-C2	120.7 (6)
O1W-Eu1-O2	83.26 (16)	O2-C1-C2	118.8 (6)
O5-Eu1-O4	125.31 (15)	O3-C6-C5	115.6 (7)
O4-Eu1-O5 ⁱ	50.62 (14)	O3-C6-C7	124.7 (7)
O7-Eu1-O4	78.17 (17)	O4-C11-C12	120.1 (6)
O8-Eu1-O4	90.22 (17)	O5-C11-C12	118.7 (6)
O11-Eu1-O4	78.76 (15)	O6-C16-C15	115.2 (8)
O4-Eu1-O1W	77.96 (17)	O6-C16-C17	124.5 (8)
O5-Eu1-O5 ⁱ	75.03 (16)	O7-C21-C22	115.4 (6)
O7-Eu1-O5	77.25 (16)	O8-C21-C22	119.4 (6)

O5-Eu1-O8	74.40 (16)	O9-C26-C25	115.3 (9)
O5-Eu1-O11	138.35 (16)	C27-C26-O9	124.7 (9)
O5-Eu1-O1W	140.93 (17)	C32-C31-O10	121.4 (6)
O7-Eu1-O5 ⁱ	69.16 (15)	C32-C31-O11	118.9 (6)
O8-Eu1-O5 ⁱ	69.69 (16)	C37-C36-O12	125.3 (7)
O11-Eu1-O5 ⁱ	114.17 (14)	C35-C36-O12	115.6 (8)
O1W-Eu1-O5 ⁱ	122.79 (16)	O13-C41-C42	122.1 (6)
O7-Eu1-O8	134.60 (16)	O14-C41-C42	118.2 (6)
O7-Eu1-O11	144.38 (16)	O15-C46-C45	116.0 (9)
O7-Eu1-O1W	78.32 (17)	O15-C46-C47	125.1 (8)
O8-Eu1-O11	71.95 (16)	O16-C51-C52	118.7 (6)
O8-Eu1-O1W	142.21 (17)	O17-C51-C52	116.2 (6)
O11-Eu1-O1W	70.57 (16)	C57-C56-O18	116.1 (9)
O2-Eu2-O10	107.38 (15)	O18-C56-C55	123.7 (10)
O2-Eu2-O11	67.38 (14)	C3-C2-C1	121.3 (6)
O2-Eu2-O13	69.95 (15)	C2-C3-C4	128.2 (7)
O14-Eu2-O2	152.82 (15)	C5-C4-C3	118.4 (7)
O2-Eu2-O14 ⁱⁱ	109.73 (14)	C9-C4-C3	123.9 (7)
O16-Eu2-O2	130.53 (15)	C6-C5-C4	121.9 (7)
O17-Eu2-O2	79.45 (14)	C5-C6-C7	119.6 (7)
O19-Eu2-O2	76.53 (16)	C5-C4-C9	117.6 (7)
O10-Eu2-O11	52.12 (15)	C8-C7-C6	118.6 (7)
O10-Eu2-O13	127.94 (16)	C8-C9-C4	120.3 (7)
O14-Eu2-O10	84.08 (15)	C7-C8-C9	122.1 (8)
O10-Eu2-O14 ⁱⁱ	136.00 (15)	C13-C12-C11	122.6 (7)
O16-Eu2-O10	69.13 (16)	C12-C13-C14	126.0 (7)
O17-Eu2-O10	141.84 (17)	C15-C14-C13	118.7 (7)
O19-Eu2-O10	71.83 (17)	C19-C14-C13	122.8 (7)
O11-Eu2-O13	83.03 (15)	C14-C15-C16	121.4 (7)
O14-Eu2-O11	133.79 (14)	C18-C19-C14	119.9 (8)
O11-Eu2-O14 ⁱⁱ	125.95 (15)	C17-C16-C15	120.2 (8)
O16-Eu2-O11	74.70 (15)	C15-C14-C19	118.5 (7)
O17-Eu2-O11	146.52 (14)	C16-C17-C18	118.1 (8)
O19-Eu2-O11	93.72 (17)	C19-C18-C17	122.0 (9)

O14-Eu2-O13	122.69 (16)	C23-C22-C21	123.2 (7)
O13-Eu2-O14 ⁱⁱ	50.07 (14)	C22-C23-C24	124.7 (8)
O16-Eu2-O13	75.10 (16)	C25-C24-C23	122.5 (7)
O17-Eu2-O13	90.00 (16)	C29-C24-C23	118.4 (8)
O19-Eu2-O13	144.90 (16)	C26-C25-C24	120.2 (8)
O14-Eu2-O14 ⁱⁱ	73.50 (17)	C28-C29-C24	119.4 (9)
O14-Eu2-O16	76.40 (16)	C29-C24-C25	119.0 (7)
O14-Eu2-O17	76.79 (15)	C27-C26-C25	119.9 (10)
O14-Eu2-O19	84.24 (18)	C26-C27-C28	120.6 (9)
O16-Eu2-O14 ⁱⁱ	69.03 (15)	C27-C28-C29	120.7 (9)
O17-Eu2-O14 ⁱⁱ	68.87 (15)	C33-C32-C31	122.5 (7)
O19-Eu2-O14 ⁱⁱ	139.69 (16)	C32-C33-C34	128.1 (7)
O17-Eu2-O16	134.85 (16)	C35-C34-C33	118.9 (7)
O16-Eu2-O19	137.76 (17)	C39-C34-C33	123.2 (7)
O17-Eu2-O19	73.62 (17)	C36-C35-C34	122.1 (8)
Eu2-O2-Eu1	111.99 (15)	C38-C39-C34	119.5 (8)
Eu1-O5-Eu1 ⁱ	104.97 (16)	C37-C36-C35	119.1 (8)
Eu1-O11-Eu2	113.63 (16)	C39-C34-C35	117.9 (7)
Eu2-O14-Eu2 ⁱⁱ	106.50 (17)	C36-C37-C38	118.8 (8)
C1-O1-Eu1	94.8 (4)	C39-C38-C37	122.5 (9)
C1-O2-Eu1	93.5 (4)	C43-C42-C41	123.4 (7)
C11-O4-Eu1	98.7 (4)	C42-C43-C44	126.5 (7)
C11-O5-Eu1	164.0 (4)	C45-C44-C43	119.9 (7)
C11-O5-Eu1 ⁱ	89.4 (4)	C49-C44-C43	122.0 (7)
C31-O11-Eu1	134.6 (4)	C46-C45-C44	121.7 (9)
C1-O2-Eu2	135.5 (4)	C48-C49-C44	122.3 (9)
C31-O10-Eu2	94.6 (4)	C47-C46-C45	118.8 (9)
C31-O11-Eu2	93.1 (4)	C49-C44-C45	118.0 (7)
C41-O13-Eu2	97.3 (4)	C46-C47-C48	120.9 (9)
C41-O14-Eu2	157.6 (5)	C49-C48-C47	118.2 (10)
C41-O14-Eu2 ⁱⁱ	92.9 (4)	C53-C52-C51	125.2 (7)
C51-O16-Eu2	136.4 (4)	C52-C53-C54	126.9 (7)
C51-O17-Eu2	137.9 (4)	C55-C54-C53	119.7 (8)
S1A-O19-Eu2	135.8 (4)	C59-C54-C53	121.0 (8)

S1B-O19-Eu2	133.1 (3)	C54-C55-C56	120.0 (9)
O19-S1A-C61	112.0 (7)	C58-C59-C54	119.9 (10)
O19-S1A-C62	105.8 (5)	C57-C56-C55	120.2 (10)
C61-S1A-C62	99.8 (7)	C55-C54-C59	119.3 (8)
O19-S1B-C61	112.7 (6)	C58-C57-C56	120.1 (10)
O19-S1B-C62	100.5 (5)	C57-C58-C59	120.4 (11)

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

Table S45 Hydrogen bond ($\text{\AA}, ^\circ$) for :
 $[\text{Eu}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF} (3)$

<i>D-HA...A</i>	<i>D-H</i> (\AA)	<i>H...A</i> (\AA)	<i>D...A</i> (\AA)	<i>D-H...A</i> ($^\circ$)
O1W-H1WA...O13	0.86	2.22	2.910 (6)	138
C32-H32...O4	0.93	2.42	3.216 (7)	143
C20-H20B...O4	0.96	2.62	3.448 (7)	144
C5-H5...O12	0.93	2.70	3.599 (4)	163
C10-H10A...O10	0.96	2.61	3.572 (5)	176
C35-H35...O3	0.93	2.70	3.603 (5)	163
C5-H5...O12	0.96	2.71	3.611 (5)	156

Table S46 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF} (4)$

Crystal Data

Formula	C62 H62 Gd2 O20 S
Formula Weight	1473.70
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	15.0564 (18), 15.5571 (19), 16.0602 (19)
alpha, beta, gamma [deg]	92.604 (5), 117.450 (5), 99.387 (5)
V [Ang**3]	3262.20 (112)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.500
μ [/mm]	2.117
F(000)	1476

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractionmètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	1.5, 24.7
Dataset	$\pm 18; \pm 19; -20/17$
Tot., Uniq. Data, R(int)	42968, 13014, 0.027
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	10630

Refinement

Nref, Npar	13014, 800
R, wR2, S	0.033; 0.085, 1.07
Min. and Max.Resd.Dens. [e/Ang^3]	-0.80 ; 1.71

Table S47 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[Gd^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n \cdot DMF$ (4)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Gd1	0.54552 (2)	0.12307 (2)	0.48439 (2)	0.02257 (6)	
Gd2	0.47882 (2)	0.36994 (2)	0.49316 (2)	0.02230 (6)	
S1A	0.36015 (18)	0.22985 (14)	0.60618 (16)	0.0337 (5)	0.5
S1B	0.3511 (3)	0.3074 (2)	0.6304 (2)	0.0596 (7)	0.5
O1	0.6945 (2)	0.19661 (19)	0.6392 (2)	0.0345 (7)	
O2	0.5618 (2)	0.25904 (17)	0.58725 (19)	0.0266 (6)	
O3	1.0645 (3)	0.3520 (3)	1.1242 (3)	0.0746 (14)	
O4	0.5017 (3)	-0.06185 (18)	0.6764 (2)	0.0350 (7)	
O5	0.5393 (2)	0.0401 (2)	0.6015 (2)	0.0332 (7)	
O6	0.5364 (4)	0.1443 (3)	1.1111 (3)	0.0871 (17)	
O7	0.3294 (2)	-0.04017 (19)	0.4884 (2)	0.0345 (7)	
O8	0.3712 (2)	0.0909 (2)	0.4486 (2)	0.0372 (7)	
O9	-0.1721 (4)	0.0205 (4)	0.3547 (4)	0.0981 (19)	
O10	0.3241 (2)	0.2892 (2)	0.3511 (2)	0.0339 (7)	
O11	0.4620 (2)	0.23435 (17)	0.39390 (19)	0.0278 (6)	
O12	-0.0664 (4)	0.1228 (3)	-0.1280 (3)	0.0828 (16)	
O13	0.3401 (2)	0.60703 (18)	0.4758 (2)	0.0327 (7)	
O14	0.3886 (2)	0.48325 (18)	0.4672 (2)	0.0300 (6)	
O15	-0.2093 (3)	0.5117 (4)	0.3373 (3)	0.0750 (14)	
O16	0.5251 (2)	0.58105 (18)	0.6479 (2)	0.0321 (7)	
O17	0.5352 (2)	0.43908 (19)	0.6484 (2)	0.0336 (7)	
O18	0.7175 (5)	0.7696 (4)	1.1531 (3)	0.108 (2)	
O19	0.3582 (3)	0.3014 (2)	0.5419 (2)	0.0441 (8)	
O1W	0.6670 (2)	0.2233 (2)	0.4514 (2)	0.0379 (7)	
C1	0.6534 (3)	0.2561 (3)	0.6497 (3)	0.0268 (9)	
C2	0.7054 (3)	0.3223 (3)	0.7355 (3)	0.0321 (9)	
C3	0.7884 (3)	0.3105 (3)	0.8102 (3)	0.0341 (10)	
C4	0.8438 (3)	0.3636 (3)	0.9036 (3)	0.0350 (10)	
C5	0.9271 (4)	0.3365 (3)	0.9733 (3)	0.0447 (12)	
C6	0.9829 (4)	0.3836 (3)	1.0636 (3)	0.0473 (13)	

C7	0.9544 (4)	0.4559 (4)	1.0858 (4)	0.0525 (14)
C8	0.8724 (4)	0.4846 (4)	1.0165 (4)	0.0580 (15)
C9	0.8161 (4)	0.4394 (3)	0.9264 (4)	0.0474 (13)
C10	1.1232 (6)	0.3964 (5)	1.2178 (4)	0.077 (2)
C11	0.5367 (3)	0.0164 (3)	0.6749 (3)	0.0297 (9)
C12	0.5763 (4)	0.0834 (3)	0.7592 (3)	0.0358 (10)
C13	0.5617 (4)	0.0674 (3)	0.8327 (3)	0.0368 (10)
C14	0.5962 (4)	0.1304 (3)	0.9180 (3)	0.0397 (11)
C15	0.5541 (5)	0.1124 (3)	0.9771 (4)	0.0491 (13)
C16	0.5821 (5)	0.1706 (3)	1.0583 (4)	0.0500 (13)
C17	0.6543 (5)	0.2463 (4)	1.0800 (4)	0.0554 (15)
C18	0.6968 (6)	0.2632 (4)	1.0217 (4)	0.071 (2)
C19	0.6683 (5)	0.2073 (4)	0.9420 (4)	0.0644 (18)
C20	0.5599 (6)	0.2017 (5)	1.1929 (5)	0.077 (2)
C21	0.3103 (3)	0.0312 (3)	0.4579 (3)	0.0313 (9)
C22	0.2049 (3)	0.0436 (3)	0.4293 (3)	0.0379 (10)
C23	0.1657 (4)	0.1068 (3)	0.3835 (4)	0.0395 (11)
C24	0.0581 (4)	0.1145 (3)	0.3424 (4)	0.0403 (11)
C25	-0.0087 (4)	0.0673 (4)	0.3678 (4)	0.0510 (13)
C26	-0.1134 (4)	0.0707 (4)	0.3224 (5)	0.0603 (16)
C27	-0.1498 (4)	0.1219 (4)	0.2515 (4)	0.0616 (16)
C28	-0.0829 (5)	0.1705 (4)	0.2267 (5)	0.0658 (17)
C29	0.0206 (4)	0.1686 (4)	0.2717 (4)	0.0552 (14)
C30	-0.2735 (5)	0.0329 (7)	0.3255 (7)	0.112 (3)
C31	0.3693 (3)	0.2359 (3)	0.3346 (3)	0.0278 (9)
C32	0.3189 (3)	0.1747 (3)	0.2450 (3)	0.0358 (10)
C33	0.2329 (4)	0.1845 (3)	0.1724 (3)	0.0416 (11)
C34	0.1747 (4)	0.1287 (3)	0.0802 (3)	0.0471 (13)
C35	0.0836 (4)	0.1492 (4)	0.0164 (4)	0.0565 (16)
C36	0.0207 (5)	0.0958 (4)	-0.0707 (4)	0.0599 (16)
C37	0.0506 (5)	0.0235 (4)	-0.0933 (4)	0.0658 (18)
C38	0.1432 (5)	0.0043 (4)	-0.0285 (4)	0.073 (2)
C39	0.2042 (5)	0.0552 (4)	0.0573 (4)	0.0598 (16)
C40	-0.1369 (6)	0.0665 (5)	-0.2135 (5)	0.087 (3)

C41	0.3204 (3)	0.5240 (3)	0.4625 (3)	0.0263 (8)
C42	0.2203 (3)	0.4724 (3)	0.4423 (3)	0.0339 (10)
C43	0.1410 (3)	0.5074 (3)	0.4260 (3)	0.0363 (10)
C44	0.0383 (4)	0.4589 (3)	0.4053 (3)	0.0399 (11)
C45	-0.0402 (4)	0.5040 (4)	0.3791 (4)	0.0480 (13)
C46	-0.1384 (4)	0.4605 (4)	0.3602 (4)	0.0532 (14)
C47	-0.1557 (5)	0.3735 (5)	0.3700 (4)	0.0644 (17)
C48	-0.0744 (5)	0.3276 (4)	0.3996 (6)	0.078 (2)
C49	0.0196 (5)	0.3710 (4)	0.4144 (5)	0.0600 (16)
C50	-0.3109 (4)	0.4686 (6)	0.3146 (5)	0.083 (2)
C51	0.5415 (3)	0.5136 (3)	0.6871 (3)	0.0286 (9)
C52	0.5704 (4)	0.5189 (3)	0.7893 (3)	0.0348 (10)
C53	0.5971 (4)	0.5924 (3)	0.8474 (3)	0.0406 (11)
C54	0.6276 (4)	0.5991 (4)	0.9481 (3)	0.0459 (12)
C55	0.6572 (5)	0.6819 (4)	1.0007 (4)	0.0565 (14)
C56	0.6872 (6)	0.6902 (5)	1.0963 (4)	0.074 (2)
C57	0.6896 (8)	0.6150 (5)	1.1403 (5)	0.095 (3)
C58	0.6595 (8)	0.5361 (5)	1.0894 (5)	0.098 (3)
C59	0.6291 (6)	0.5270 (4)	0.9943 (4)	0.0710 (19)
C60	0.7222 (8)	0.8466 (5)	1.1129 (6)	0.103 (3)
C61	0.4399 (6)	0.2685 (7)	0.7215 (6)	0.100 (3)
C62	0.2370 (5)	0.2319 (6)	0.6067 (5)	0.092 (3)

Table S48 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Gd^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n \cdot DMF$ (4)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Gd1	0.02594 (11)	0.01943 (10)	0.02261 (11)	0.00624 (8)	0.01130 (8)	0.00259 (7)
Gd2	0.02476 (11)	0.01977 (10)	0.02128 (10)	0.00693 (7)	0.00936 (8)	0.00204 (7)
S1A	0.0452 (13)	0.0275 (10)	0.0378 (12)	0.0031 (9)	0.0291 (10)	0.0023 (9)
S1B	0.0639 (18)	0.0677 (19)	0.0531 (17)	0.0094 (15)	0.0343 (15)	0.0069 (14)
O1	0.0312 (16)	0.0322 (16)	0.0328 (16)	0.0111 (13)	0.0083 (13)	-0.0006 (13)
O2	0.0272	0.0228	0.0220	0.0077	0.0045	0.0022

	(14)	(13)	(14)	(11)	(11)	(11)
O3	0.080 (3)	0.075 (3)	0.030 (2)	0.038 (2)	-0.0114 (19)	-0.0102 (19)
O4	0.0540 (19)	0.0246 (15)	0.0287 (16)	0.0061 (14)	0.0221 (14)	0.0040 (12)
O5	0.0395 (17)	0.0369 (16)	0.0249 (15)	0.0075 (13)	0.0167 (13)	0.0065 (13)
O6	0.142 (5)	0.070 (3)	0.066 (3)	-0.027 (3)	0.082 (3)	-0.018 (2)
O7	0.0333 (16)	0.0274 (15)	0.0469 (19)	0.0100 (13)	0.0211 (14)	0.0066 (13)
O8	0.0286 (16)	0.0331 (16)	0.053 (2)	0.0091 (13)	0.0202 (15)	0.0115 (15)
O9	0.049 (3)	0.137 (5)	0.135 (5)	0.037 (3)	0.057 (3)	0.058 (4)
O10	0.0282 (15)	0.0374 (17)	0.0289 (16)	0.0071 (13)	0.0081 (12)	-0.0026 (13)
O11	0.0275 (15)	0.0245 (14)	0.0215 (14)	0.0048 (11)	0.0037 (11)	0.0021 (11)
O12	0.074 (3)	0.069 (3)	0.044 (2)	0.027 (2)	-0.025 (2)	-0.014 (2)
O13	0.0282 (15)	0.0253 (15)	0.0459 (18)	0.0082 (12)	0.0179 (14)	0.0049 (13)
O14	0.0298 (15)	0.0308 (15)	0.0308 (16)	0.0147 (12)	0.0129 (12)	0.0036 (12)
O15	0.032 (2)	0.120 (4)	0.077 (3)	0.020 (2)	0.027 (2)	0.033 (3)
O16	0.0455 (18)	0.0283 (15)	0.0248 (15)	0.0102 (13)	0.0177 (13)	0.0054 (12)
O17	0.0476 (18)	0.0271 (15)	0.0263 (15)	0.0129 (13)	0.0162 (14)	0.0030 (12)
O18	0.175 (6)	0.085 (4)	0.051 (3)	0.004 (4)	0.054 (3)	-0.024 (3)
O19	0.0441 (19)	0.051 (2)	0.0412 (19)	0.0049 (16)	0.0248 (16)	0.0106 (16)
O1W	0.0415 (18)	0.0331 (17)	0.048 (2)	0.0103 (14)	0.0271 (16)	0.0090 (15)
C1	0.028 (2)	0.0240 (19)	0.024 (2)	0.0037 (16)	0.0089 (17)	0.0056 (16)
C2	0.034 (2)	0.027 (2)	0.026 (2)	0.0041 (18)	0.0079 (18)	-0.0020 (17)
C3	0.032 (2)	0.030 (2)	0.032 (2)	0.0041 (18)	0.0090 (19)	-0.0017 (18)
C4	0.029 (2)	0.035 (2)	0.030 (2)	0.0020 (18)	0.0072 (18)	0.0001 (18)
C5	0.045 (3)	0.042 (3)	0.032 (3)	0.013 (2)	0.005 (2)	-0.002 (2)

C6	0.052 (3)	0.046 (3)	0.027 (2)	0.013 (2)	0.004 (2)	-0.003 (2)
C7	0.050 (3)	0.056 (3)	0.030 (3)	0.006 (3)	0.005 (2)	-0.012 (2)
C8	0.055 (3)	0.049 (3)	0.053 (3)	0.014 (3)	0.013 (3)	-0.016 (3)
C9	0.038 (3)	0.045 (3)	0.044 (3)	0.012 (2)	0.007 (2)	-0.007 (2)
C10	0.081 (5)	0.075 (4)	0.030 (3)	0.028 (4)	-0.012 (3)	-0.009 (3)
C11	0.034 (2)	0.028 (2)	0.025 (2)	0.0088 (18)	0.0110 (17)	0.0030 (17)
C12	0.048 (3)	0.026 (2)	0.032 (2)	0.0028 (19)	0.020 (2)	-0.0005 (18)
C13	0.047 (3)	0.032 (2)	0.031 (2)	0.007 (2)	0.020 (2)	0.0010 (19)
C14	0.049 (3)	0.040 (3)	0.029 (2)	0.003 (2)	0.021 (2)	-0.001 (2)
C15	0.075 (4)	0.035 (3)	0.039 (3)	-0.003 (2)	0.033 (3)	0.002 (2)
C16	0.076 (4)	0.044 (3)	0.037 (3)	0.005 (3)	0.035 (3)	0.002 (2)
C17	0.080 (4)	0.044 (3)	0.040 (3)	-0.001 (3)	0.032 (3)	-0.010 (2)
C18	0.095 (5)	0.062 (4)	0.053 (4)	-0.029 (3)	0.049 (4)	-0.018 (3)
C19	0.084 (4)	0.060 (4)	0.049 (3)	-0.022 (3)	0.045 (3)	-0.015 (3)
C20	0.122 (6)	0.071 (4)	0.057 (4)	0.001 (4)	0.066 (4)	-0.003 (3)
C21	0.030 (2)	0.029 (2)	0.033 (2)	0.0085 (18)	0.0128 (18)	0.0001 (18)
C22	0.031 (2)	0.037 (2)	0.048 (3)	0.0081 (19)	0.020 (2)	0.005 (2)
C23	0.035 (2)	0.036 (2)	0.050 (3)	0.010 (2)	0.021 (2)	0.004 (2)
C24	0.035 (2)	0.038 (2)	0.046 (3)	0.013 (2)	0.018 (2)	0.002 (2)
C25	0.035 (3)	0.064 (3)	0.055 (3)	0.020 (2)	0.018 (2)	0.014 (3)
C26	0.039 (3)	0.072 (4)	0.073 (4)	0.020 (3)	0.026 (3)	0.006 (3)
C27	0.038 (3)	0.077 (4)	0.063 (4)	0.025 (3)	0.015 (3)	0.002 (3)
C28	0.063 (4)	0.073 (4)	0.059 (4)	0.041 (3)	0.018 (3)	0.015 (3)
C29	0.055 (3)	0.051 (3)	0.066 (4)	0.024 (3)	0.029 (3)	0.013 (3)
C30	0.047 (4)	0.191 (10)	0.117 (7)	0.039 (5)	0.048 (5)	0.037 (7)
C31	0.030 (2)	0.0235 (19)	0.022 (2)	0.0013 (17)	0.0071 (17)	0.0039 (16)
C32	0.038 (2)	0.029 (2)	0.027 (2)	0.0079 (19)	0.0049 (19)	-0.0024 (18)
C33	0.044 (3)	0.040 (3)	0.028 (2)	0.012 (2)	0.006 (2)	-0.006 (2)

C34	0.052	(3)	0.041	(3)	0.030	(2)	0.013	(2)	0.004	(2)	-0.005	(2)
C35	0.057	(3)	0.049	(3)	0.033	(3)	0.019	(3)	-0.005	(2)	-0.011	(2)
C36	0.062	(4)	0.054	(3)	0.035	(3)	0.016	(3)	-0.001	(3)	-0.003	(2)
C37	0.077	(4)	0.053	(3)	0.037	(3)	0.013	(3)	0.004	(3)	-0.014	(3)
C38	0.083	(5)	0.057	(4)	0.054	(4)	0.025	(3)	0.011	(3)	-0.018	(3)
C39	0.063	(4)	0.060	(3)	0.038	(3)	0.028	(3)	0.005	(3)	-0.007	(3)
C40	0.080	(5)	0.069	(4)	0.045	(4)	0.006	(4)	-0.021	(3)	-0.009	(3)
C41	0.029	(2)	0.029	(2)	0.021	(2)	0.0101 (17)		0.0107 (16)		0.0064 (16)	
C42	0.034	(2)	0.028	(2)	0.036	(2)	0.0008 (18)		0.0169 (19)		-0.0009 (18)	
C43	0.033	(2)	0.038	(2)	0.039	(3)	0.0049 (19)		0.019	(2)	0.002	(2)
C44	0.035	(2)	0.046	(3)	0.039	(3)	0.002	(2)	0.020	(2)	-0.005	(2)
C45	0.033	(3)	0.068	(4)	0.046	(3)	0.006	(2)	0.023	(2)	0.013	(3)
C46	0.029	(3)	0.089	(4)	0.038	(3)	0.002	(3)	0.017	(2)	0.006	(3)
C47	0.042	(3)	0.079	(4)	0.061	(4)	-0.017 (3)		0.028	(3)	-0.021	(3)
C48	0.074	(5)	0.054	(4)	0.109	(6)	-0.024 (3)		0.060	(4)	-0.025	(4)
C49	0.050	(3)	0.048	(3)	0.085	(4)	-0.001 (3)		0.039	(3)	-0.010	(3)
C50	0.034	(3)	0.146	(7)	0.066	(4)	0.008	(4)	0.026	(3)	0.007	(4)
C51	0.032	(2)	0.031	(2)	0.023	(2)	0.0059 (17)		0.0127 (17)		0.0025 (17)	
C52	0.045	(3)	0.036	(2)	0.027	(2)	0.013	(2)	0.018	(2)	0.0061 (18)	
C53	0.054	(3)	0.041	(3)	0.030	(2)	0.011	(2)	0.023	(2)	0.005	(2)
C54	0.057	(3)	0.053	(3)	0.032	(3)	0.012	(2)	0.024	(2)	0.002	(2)
C55	0.073	(4)	0.060	(3)	0.034	(3)	0.012	(3)	0.025	(3)	-0.003	(2)
C56	0.102	(5)	0.078	(5)	0.037	(3)	0.012	(4)	0.032	(3)	-0.012	(3)
C57	0.162	(8)	0.090	(6)	0.037	(4)	0.021	(5)	0.053	(5)	0.004	(4)
C58	0.176	(9)	0.079	(5)	0.050	(4)	0.019	(5)	0.064	(5)	0.014	(4)
C59	0.117	(6)	0.057	(4)	0.039	(3)	0.010	(4)	0.040	(4)	0.003	(3)
C60	0.152	(9)	0.071	(5)	0.070	(5)	0.014	(5)	0.046	(5)	-0.018	(4)
C61	0.087	(6)	0.144	(8)	0.091	(6)	0.042	(5)	0.051	(5)	0.068	(6)
C62	0.066	(4)	0.142	(7)	0.064	(4)	-0.022 (5)		0.043	(4)	0.005	(5)

Table S59 Geometric parameters (Å, °) for: $[Gd^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n \cdot DMF$ (4)

Gd1-O1	2.506 (3)	C4-C5	1.387 (6)
Gd1-O2	2.530 (3)	C4-C9	1.400 (7)
Gd1-O4	2.438 (3)	C5-C6	1.388 (7)
Gd1-O5	2.357 (3)	C6-C7	1.356 (7)
Gd1-O5 ⁱⁱ	2.641 (3)	C7-C8	1.386 (8)
Gd1-O7	2.342 (3)	C9-C8	1.374 (7)
Gd1-O8	2.371 (3)	C12-C11	1.483 (6)
Gd1-O11	2.438 (3)	C13-C12	1.323 (6)
Gd1-O1W	2.469 (3)	C14-C13	1.471 (6)
Gd2-O2	2.454 (3)	C14-C15	1.379 (7)
Gd2-O10	2.469 (3)	C14-C19	1.381 (7)
Gd2-O11	2.491 (3)	C15-C16	1.399 (7)
Gd2-O13	2.495 (3)	C16-C17	1.374 (8)
Gd2-O14	2.335 (3)	C17-C18	1.370 (8)
Gd2-O14 ⁱ	2.611 (3)	C21-C22	1.485 (6)
Gd2-O16 ⁱ	2.401 (3)	C23-C22	1.307 (6)
Gd2-O17	2.366 (3)	C23-C24	1.470 (6)
Gd2-O19	2.409 (3)	C25-C24	1.372 (7)
S1A-O19	1.547 (4)	C24-C29	1.402 (7)
S1B-O19	1.474 (4)	C25-C26	1.411 (7)
O1-C1	1.240 (5)	C27-C26	1.372 (9)
O2-C1	1.288 (5)	C27-C28	1.376 (9)
O3-C6	1.355 (6)	C29-C28	1.390 (8)
O3-C10	1.413 (6)	C32-C31	1.479 (6)
O4-C11	1.252 (5)	C33-C32	1.322 (6)
O5-C11	1.266 (5)	C33-C34	1.466 (6)
O6-C16	1.356 (7)	C34-C35	1.381 (7)
O6-C20	1.418 (7)	C34-C39	1.386 (7)
O7-C21	1.256 (5)	C36-C35	1.400 (7)
O8-C21	1.259 (5)	C36-C37	1.370 (8)
O9-C26	1.377 (8)	C38-C37	1.395 (9)
O9-C30	1.425 (8)	C38-C39	1.366 (8)

O11-C31	1.282 (5)	C42-C41	1.466 (6)
O12-C36	1.359 (7)	C43-C42	1.315 (6)
O12-C40	1.422 (7)	C44-C43	1.481 (6)
O13-C41	1.263 (5)	C44-C45	1.381 (7)
O14-C41	1.267 (5)	C44-C49	1.378 (7)
O15-C46	1.362 (7)	C45-C46	1.405 (7)
O15-C50	1.433 (7)	C46-C47	1.366 (9)
O16-C51	1.250 (5)	C48-C47	1.420 (10)
O17-C51	1.258 (5)	C49-C48	1.371 (8)
O18-C56	1.378 (8)	C51-C52	1.486 (6)
O18-C60	1.393 (9)	C53-C52	1.321 (6)
S1A-C61	1.687 (10)	C54-C53	1.457 (7)
S1A-C62	1.864 (8)	C55-C54	1.392 (7)
S1B-C61	1.685 (8)	C54-C59	1.370 (8)
S1B-C62	1.782 (8)	C55-C56	1.379 (8)
C3-C2	1.322 (6)	C56-C57	1.390 (10)
C3-C4	1.462 (6)	C57-C58	1.330 (10)
		C59-C58	1.370 (9)
O1-Gd1-O2	51.56 (9)	C61-S1B-C62	99.2 (3)
O4-Gd1-O1	143.24 (11)	O1-C1-O2	120.2 (4)
O5-Gd1-O1	73.40 (10)	O4-C11-O5	120.4 (4)
O1-Gd1-O5 ⁱ	136.24 (9)	O7-C21-O8	126.2 (4)
O7-Gd1-O1	75.53 (10)	O10-C31-O11	120.8 (4)
O8-Gd1-O1	126.41 (11)	O13-C41-O14	119.7 (4)
O11-Gd1-O1	109.37 (9)	O16-C51-O17	126.4 (4)
O1W-Gd1-O1	71.51 (11)	C6-O3-C10	118.5 (4)
O4-Gd1-O2	144.44 (9)	C16-O6-C20	117.9 (5)
O5-Gd1-O2	87.98 (10)	C26-O9-C30	118.7 (6)
O2-Gd1-O5 ⁱ	153.21 (9)	C36-O12-C40	117.2 (5)
O7-Gd1-O2	127.06 (10)	C46-O15-C50	116.7 (6)
O8-Gd1-O2	85.90 (10)	C56-O18-C60	118.3 (6)
O11-Gd1-O2	66.61 (9)	O1-C1-C2	121.3 (4)
O1W-Gd1-O2	82.82 (10)	O2-C1-C2	118.5 (4)
O5-Gd1-O4	124.91 (10)	O3-C6-C5	115.4 (5)

O4-Gd1-O5 ⁱ	50.87 (9)	O3-C6-C7	124.6 (4)
O7-Gd1-O4	78.30 (11)	O4-C11-C12	119.7 (5)
O8-Gd1-O4	90.34 (11)	O5-C11-C12	118.2 (5)
O11-Gd1-O4	78.64 (10)	O6-C16-C17	125.5 (5)
O4-Gd1-O1W	78.41 (11)	O6-C16-C15	115.4 (5)
O5-Gd1-O5 ⁱ	74.34 (11)	O7-C21-C22	115.4 (4)
O7-Gd1-O5	77.34 (11)	O8-C21-C22	118.4 (4)
O5-Gd1-O8	74.33 (11)	C27-C26-O9	124.7 (5)
O5-Gd1-O11	138.37 (10)	C25-C26-O9	115.4 (6)
O5-Gd1-O1W	141.33 (11)	O10-C31-C32	121.0 (4)
O7-Gd1-O5 ⁱ	69.16 (10)	O11-C31-C32	118.2 (4)
O8-Gd1-O5 ⁱ	70.19 (10)	O12-C36-C37	125.0 (5)
O11-Gd1-O5 ⁱ	114.38 (9)	O12-C36-C35	115.4 (5)
O1W-Gd1-O5 ⁱ	123.47 (10)	O13-C41-C42	121.9 (4)
O7-Gd1-O8	135.20 (10)	O14-C41-C42	118.4 (4)
O7-Gd1-O11	144.28 (10)	O15-C46-C47	124.5 (5)
O7-Gd1-O1W	78.67 (10)	O15-C46-C45	115.4 (6)
O8-Gd1-O11	71.58 (10)	O16-C51-C52	118.6 (4)
O8-Gd1-O1W	141.59 (10)	O17-C51-C52	115.0 (4)
O11-Gd1-O1W	70.22 (10)	O18-C56-C57	116.6 (6)
O2-Gd2-O10	106.76 (9)	O18-C56-C55	123.9 (7)
O2-Gd2-O11	67.01 (9)	C3-C2-C1	120.3 (4)
O2-Gd2-O13	70.29 (10)	C2-C3-C4	128.0 (4)
O14-Gd2-O2	152.39 (10)	C5-C4-C3	118.1 (4)
O2-Gd2-O14 ⁱⁱ	110.58 (9)	C9-C4-C3	123.4 (4)
O16-Gd2-O2	131.05 (10)	C5-C4-C9	118.6 (4)
O17-Gd2-O2	79.22 (9)	C4-C5-C6	121.1 (5)
O19-Gd2-O2	76.23 (11)	C7-C6-C5	120.0 (5)
O10-Gd2-O11	52.61 (9)	C6-C7-C8	119.5 (5)
O10-Gd2-O13	127.83 (10)	C8-C9-C4	119.2 (5)
O14-Gd2-O10	84.26 (10)	C9-C8-C7	121.6 (5)
O10-Gd2-O14 ⁱⁱ	136.03 (10)	C13-C12-C11	122.1 (4)
O16-Gd2-O10	69.46 (10)	C12-C13-C14	125.6 (4)
O17-Gd2-O10	142.08 (11)	C15-C14-C13	118.8 (5)

O19-Gd2-O10	71.63 (11)	C19-C14-C13	121.6 (5)
O11-Gd2-O13	82.16 (9)	C14-C15-C16	121.5 (5)
O14-Gd2-O11	134.33 (9)	C15-C14-C19	117.2 (5)
O11-Gd2-O14 ⁱⁱ	125.62 (9)	C19-C18-C17	121.5 (6)
O16-Gd2-O11	74.88 (9)	C18-C19-C14	120.8 (5)
O17-Gd2-O11	146.07 (9)	C17-C16-C15	119.0 (5)
O19-Gd2-O11	94.33 (11)	C18-C17-C16	119.3 (5)
O14-Gd2-O13	123.12 (10)	C23-C22-C21	124.6 (4)
O13-Gd2-O14 ⁱⁱ	50.68 (9)	C22-C23-C24	126.2 (5)
O16-Gd2-O13	75.23 (10)	C25-C24-C29	118.5 (5)
O17-Gd2-O13	89.79 (11)	C25-C24-C23	122.1 (5)
O19-Gd2-O13	144.94 (11)	C29-C24-C23	119.3 (5)
O14-Gd2-O14 ⁱⁱ	73.29 (11)	C24-C25-C26	121.2 (5)
O14-Gd2-O16	76.39 (10)	C27-C26-C25	119.9 (6)
O14-Gd2-O17	76.99 (10)	C26-C27-C28	119.3 (5)
O14-Gd2-O19	83.80 (11)	C27-C28-C29	121.4 (6)
O16-Gd2-O14 ⁱⁱ	68.76 (10)	C28-C29-C24	119.8 (6)
O17-Gd2-O14 ⁱⁱ	68.77 (10)	C33-C32-C31	121.7 (4)
O19-Gd2-O14 ⁱⁱ	139.44 (11)	C32-C33-C34	127.4 (5)
O17-Gd2-O16	134.66 (10)	C35-C34-C39	119.6 (5)
O16-Gd2-O19	137.65 (11)	C35-C34-C33	117.2 (5)
O17-Gd2-O19	73.78 (11)	C39-C34-C33	123.1 (5)
Gd2-O2-Gd1	112.21 (10)	C34-C35-C36	120.5 (5)
Gd1-O5-Gd1 ⁱ	105.66 (11)	C39-C38-C37	121.5 (6)
Gd1-O11-Gd2	114.16 (10)	C37-C36-C35	119.6 (5)
Gd2-O14-Gd2 ⁱⁱ	106.72 (11)	C36-C37-C38	119.2 (5)
C1-O1-Gd1	95.3 (2)	C38-C39-C34	119.6 (5)
C1-O2-Gd1	93.0 (2)	C43-C42-C41	123.5 (4)
C11-O4-Gd1	99.2 (3)	C49-C44-C45	119.1 (5)
C11-O5-Gd1	163.8 (3)	C42-C43-C44	126.0 (4)
C11-O5-Gd1 ⁱ	89.2 (2)	C49-C44-C43	122.1 (5)
C21-O7-Gd1	137.1 (3)	C45-C44-C43	118.8 (5)
C21-O8-Gd1	138.3 (3)	C44-C45-C46	120.4 (5)
C31-O11-Gd1	134.0 (2)	C47-C46-C45	119.9 (6)

C1–O2–Gd2	135.6 (2)	C46–C47–C48	119.8 (5)
C31–O10–Gd2	94.0 (2)	C49–C48–C47	119.0 (6)
C31–O11–Gd2	92.0 (2)	C48–C49–C44	121.8 (6)
C41–O13–Gd2	97.6 (2)	C53–C52–C51	125.3 (4)
C41–O14–Gd2	158.4 (3)	C52–C53–C54	126.2 (5)
C41–O14–Gd2 ⁱⁱ	92.0 (2)	C55–C54–C53	119.3 (5)
C51–O16–Gd2	135.5 (3)	C54–C55–C56	120.1 (7)
C51–O17–Gd2	137.2 (3)	C55–C56–C57	119.4 (6)
S1A–O19–Gd2	135.2 (3)	C58–C57–C56	119.8 (6)
S1B–O19–Gd2	132.9 (3)	C59–C54–C53	122.8 (5)
O19–S1A–C61	115.7 (4)	C59–C54–C55	117.9 (5)
O19–S1A–C62	106.0 (3)	C57–C58–C59	121.2 (7)
C61–S1A–C62	98.1 (4)	C58–C59–C54	121.1 (6)
O19–S1B–C61	111.6 (3)		
O19–S1B–C62	101.4 (5)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

**Table S50 Hydrogen bond ($\text{\AA}, ^\circ$) for :
 $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF}$ (4)**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (\AA)	<i>H...A</i> (\AA)	<i>D...A</i> (\AA)	<i>D-H...A</i> ($^\circ$)
O1W–H1WA...O13	0.86	2.22	2.910 (6)	138
C32–H32...O4	0.93	2.42	3.216 (7)	143
C20–H20B...O4	0.96	2.62	3.448 (7)	144
C5–H5...O12	0.93	2.70	3.599 (4)	163
C10–H10A...O10	0.96	2.61	3.572 (5)	176
C35–H35...O3	0.93	2.70	3.603 (5)	163
C5–H5...O12	0.96	2.71	3.611 (5)	156

Table S51 - Crystal Data and Details of the Structure

Determination for: $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$ (5)

Crystal Data

Formula	C65 H62 Dy2 O21 S
Formula Weight	1550.30
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	15.0687(17), 15.4141(17), 16.0754(19)
alpha, beta, gamma [deg]	92.555 (6), 116.958 (5), 98.755 (5)
V [Ang**3]	3261.89(109)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.578
μ [/mm]	2.380
F(000)	1550

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffractometre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	1.4, 28.3
Dataset	-20/17; \pm 20; 0/21
Tot., Uniq. Data, R(int)	15654, 15654, 0.063
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	10468

Refinement

Nref, Npar	15654, 829
R, wR2, S	0.045, 0.108, 0.98
Min. and Max.Resd.Dens. [e/Ang^3]	-2.32 ; 2.60

Table S52 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n.DMF$ (5)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Dy1	0.04250 (2)	0.12271 (2)	0.48255 (2)	0.02333 (7)
Dy2	-0.02056 (2)	0.37035 (2)	0.49256 (2)	0.02359 (7)
S1A	-0.1501 (4)	0.3059 (3)	0.6279 (3)	0.0499 (12)
S1B	-0.1399 (2)	0.23037 (18)	0.6029 (2)	0.0558 (7)
O1	0.1917 (3)	0.1945 (2)	0.6351 (2)	0.0319 (8)
O2	0.0591 (2)	0.2578 (2)	0.5848 (2)	0.0281 (8)
O3	0.5561 (4)	0.3501 (3)	1.1206 (3)	0.0693 (16)
O4	-0.0057 (3)	0.0617 (2)	0.3237 (2)	0.0331 (8)
O5	0.0389 (3)	0.0419 (2)	0.5996 (2)	0.0309 (8)
O6	-0.0406 (5)	-0.1439 (3)	-0.1125 (4)	0.0867 (19)
O7	0.1654 (3)	0.0401 (2)	0.5081 (3)	0.0325 (8)
O8	-0.1293 (3)	0.0911 (2)	0.4486 (3)	0.0359 (9)
O9	-0.6705 (4)	0.0138 (5)	0.3505 (5)	0.098 (2)
O10	-0.1750 (3)	0.2956 (2)	0.3506 (2)	0.0348 (9)

O11	-0.0395 (2)	0.2357 (2)	0.3946 (2)	0.0285 (8)
O12	-0.5588 (4)	0.1268 (3)	-0.1264 (3)	0.0786 (18)
O13	0.1600 (2)	0.3921 (2)	0.5248 (2)	0.0310 (8)
O14	-0.1091 (2)	0.4842 (2)	0.4665 (2)	0.0302 (8)
O15	0.7068 (3)	0.4892 (4)	0.6641 (4)	0.0765 (16)
O16	-0.0203 (3)	0.4201 (2)	0.3552 (2)	0.0322 (8)
O17	0.0316 (3)	0.4370 (2)	0.6452 (2)	0.0340 (8)
O18	-0.2026 (5)	0.2292 (5)	-0.1445 (4)	0.097 (2)
O19	-0.1405 (3)	0.3023 (3)	0.5391 (3)	0.0418 (10)
O20	0.3613 (4)	0.2142 (5)	0.5514 (5)	0.094 (2)
O1W	0.1604 (3)	0.2185 (2)	0.4462 (3)	0.0365 (9)
N1	0.4926 (6)	0.2551 (7)	0.6965 (7)	0.107 (3)
C1	0.1508 (4)	0.2549 (3)	0.6464 (3)	0.0263 (11)
C2	0.2013 (4)	0.3219 (3)	0.7312 (3)	0.0311 (12)
C3	0.2858 (4)	0.3092 (3)	0.8058 (3)	0.0320 (12)
C4	0.3405 (4)	0.3643 (3)	0.8987 (4)	0.0339 (12)
C5	0.4231 (4)	0.3353 (4)	0.9688 (4)	0.0416 (14)
C6	0.4764 (5)	0.3834 (4)	1.0588 (4)	0.0457 (15)
C7	0.4452 (5)	0.4582 (4)	1.0792 (4)	0.0508 (17)
C8	0.3632 (5)	0.4869 (4)	1.0086 (4)	0.0524 (17)
C9	0.3112 (4)	0.4415 (4)	0.9199 (4)	0.0452 (15)
C10	0.6123 (6)	0.3939 (5)	1.2150 (4)	0.076 (3)
C11	-0.0385 (4)	-0.0173 (3)	0.3262 (3)	0.0281 (11)
C12	-0.0770 (4)	-0.0842 (4)	0.2423 (4)	0.0370 (13)
C13	-0.0640 (4)	-0.0679 (4)	0.1678 (4)	0.0366 (13)
C14	-0.0961 (4)	-0.1304 (4)	0.0840 (4)	0.0371 (13)
C15	-0.0564 (5)	-0.1124 (4)	0.0231 (4)	0.0506 (17)
C16	-0.0851 (5)	-0.1703 (4)	-0.0584 (4)	0.0499 (16)
C17	-0.1539 (5)	-0.2478 (4)	-0.0787 (5)	0.0575 (19)
C18	-0.1927 (6)	-0.2666 (5)	-0.0179 (5)	0.075 (3)
C19	-0.1654 (6)	-0.2094 (5)	0.0625 (5)	0.066 (2)
C20	-0.0628 (7)	-0.2040 (5)	-0.1941 (5)	0.075 (2)
C21	-0.1878 (4)	0.0297 (3)	0.4581 (3)	0.0304 (11)
C22	-0.2941 (4)	0.0414 (4)	0.4266 (4)	0.0382 (13)

C23	-0.3333 (4)	0.1051 (4)	0.3814 (4)	0.0423 (14)
C24	-0.4419 (4)	0.1117 (4)	0.3390 (4)	0.0441 (15)
C25	-0.5085 (5)	0.0638 (5)	0.3649 (5)	0.0522 (17)
C26	-0.6104 (5)	0.0671 (5)	0.3204 (5)	0.063 (2)
C27	-0.6454 (5)	0.1199 (6)	0.2501 (5)	0.070 (2)
C28	-0.5793 (6)	0.1697 (5)	0.2265 (5)	0.065 (2)
C29	-0.4777 (5)	0.1655 (5)	0.2707 (5)	0.0563 (18)
C30	-0.7692 (6)	0.0258 (9)	0.3243 (8)	0.130 (5)
C31	-0.1311 (4)	0.2392 (3)	0.3349 (3)	0.0266 (11)
C32	-0.1817 (4)	0.1765 (4)	0.2473 (3)	0.0365 (13)
C33	-0.2663 (4)	0.1865 (4)	0.1749 (4)	0.0413 (14)
C34	-0.3241 (5)	0.1296 (4)	0.0856 (4)	0.0484 (16)
C35	-0.4130 (5)	0.1512 (4)	0.0186 (4)	0.0544 (18)
C36	-0.4740 (5)	0.0977 (5)	-0.0678 (4)	0.062 (2)
C37	-0.4460 (6)	0.0232 (5)	-0.0879 (5)	0.067 (2)
C38	-0.3569 (6)	0.0020 (5)	-0.0213 (5)	0.073 (2)
C39	-0.2964 (5)	0.0535 (4)	0.0640 (4)	0.060 (2)
C40	-0.6238 (6)	0.0717 (5)	-0.2154 (5)	0.086 (3)
C41	0.1789 (4)	0.4754 (3)	0.5382 (3)	0.0268 (11)
C42	0.2768 (4)	0.5288 (3)	0.5585 (4)	0.0340 (12)
C43	0.3570 (4)	0.4936 (4)	0.5734 (4)	0.0342 (12)
C44	0.4576 (4)	0.5416 (4)	0.5930 (4)	0.0411 (14)
C45	0.5384 (4)	0.4973 (5)	0.6209 (4)	0.0471 (15)
C46	0.6339 (4)	0.5394 (5)	0.6392 (4)	0.0537 (18)
C47	0.6485 (5)	0.6286 (5)	0.6280 (5)	0.065 (2)
C48	0.5698 (6)	0.6738 (5)	0.6002 (6)	0.069 (2)
C49	0.4742 (5)	0.6302 (4)	0.5835 (5)	0.0584 (19)
C50	0.8076 (5)	0.5277 (7)	0.6851 (6)	0.089 (3)
C51	-0.0367 (4)	0.4873 (3)	0.3158 (3)	0.0287 (11)
C52	-0.0645 (4)	0.4836 (4)	0.2134 (4)	0.0358 (12)
C53	-0.0914 (4)	0.4089 (4)	0.1579 (4)	0.0389 (13)
C54	-0.1223 (5)	0.4005 (4)	0.0559 (4)	0.0454 (15)
C55	-0.1484 (5)	0.3170 (5)	0.0061 (4)	0.0543 (18)
C56	-0.1751 (6)	0.3075 (6)	-0.0890 (5)	0.070 (2)

C57	-0.1789 (7)	0.3813 (7)	-0.1343 (5)	0.088 (3)
C58	-0.1524 (8)	0.4630 (7)	-0.0853 (5)	0.093 (3)
C59	-0.1228 (6)	0.4734 (5)	0.0093 (4)	0.067 (2)
C60	-0.2119 (8)	0.1529 (7)	-0.1055 (7)	0.109 (4)
C61	-0.0632 (7)	0.2728 (7)	0.7200 (6)	0.098 (3)
C62	-0.2605 (7)	0.2317 (6)	0.6016 (6)	0.089 (3)
C63	0.3997 (7)	0.2541 (7)	0.6330 (8)	0.088 (3)
C64	0.5552 (8)	0.2082 (12)	0.6739 (11)	0.202 (9)
C65	0.5329 (9)	0.3070 (9)	0.7876 (9)	0.140 (5)

Table S53 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n \cdot DMF (5)$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1	0.02336 (12)	0.01990 (12)	0.02196 (12)	0.00243 (9)	0.00726 (10)	-0.00001 (9)
Dy2	0.02215 (13)	0.02077 (12)	0.02211 (12)	0.00309 (9)	0.00603 (10)	-0.00050 (9)
S1A	0.055 (3)	0.049 (3)	0.045 (3)	0.005 (2)	0.025 (2)	-0.002 (2)
S1B	0.0603 (16)	0.0512 (15)	0.0586 (16)	0.0043 (13)	0.0326 (14)	-0.0004 (13)
O1	0.0255 (18)	0.0309 (19)	0.0293 (18)	0.0046 (15)	0.0053 (15)	-0.0037 (15)
O2	0.0235 (17)	0.0254 (17)	0.0234 (17)	0.0018 (14)	0.0017 (14)	-0.0004 (14)
O3	0.071 (3)	0.069 (3)	0.027 (2)	0.028 (3)	-0.015 (2)	-0.013 (2)
O4	0.044 (2)	0.0239 (18)	0.0258 (18)	-0.0011 (16)	0.0147 (16)	-0.0021 (14)
O5	0.0336 (19)	0.035 (2)	0.0224 (17)	0.0055 (16)	0.0120 (15)	0.0048 (15)
O6	0.137 (5)	0.071 (3)	0.065 (3)	-0.032 (3)	0.076 (4)	-0.021 (3)
O7	0.0278 (18)	0.0263 (18)	0.041 (2)	0.0043 (15)	0.0139 (16)	0.0035 (16)
O8	0.0244 (18)	0.0284 (19)	0.049 (2)	0.0027 (15)	0.0123 (17)	0.0082 (17)
O9	0.039 (3)	0.145 (6)	0.117 (5)	0.026 (3)	0.039 (3)	0.029 (4)
O10	0.0271 (18)	0.032 (2)	0.0333 (19)	0.0060 (16)	0.0041 (16)	-0.0027 (16)
O11	0.0256	0.0247	0.0207	0.0000	0.0001	-0.0002

	(18)	(17)	(16)	(14)	(14)	(14)
O12	0.070 (3)	0.065 (3)	0.041 (3)	0.022 (3)	-0.026 (2)	-0.020 (2)
O13	0.0215 (17)	0.0229 (17)	0.041 (2)	0.0026 (14)	0.0091 (16)	0.0031 (15)
O14	0.0252 (18)	0.0289 (19)	0.0310 (19)	0.0085 (15)	0.0076 (15)	0.0008 (15)
O15	0.032 (2)	0.119 (5)	0.083 (4)	0.019 (3)	0.028 (3)	0.034 (3)
O16	0.042 (2)	0.0264 (18)	0.0232 (17)	0.0094 (16)	0.0101 (16)	0.0024 (15)
O17	0.045 (2)	0.0261 (18)	0.0283 (18)	0.0119 (17)	0.0140 (17)	0.0009 (15)
O18	0.113 (5)	0.099 (5)	0.056 (3)	0.000 (4)	0.029 (3)	-0.034 (3)
O19	0.034 (2)	0.051 (2)	0.039 (2)	0.0012 (18)	0.0168 (18)	0.0100 (19)
O20	0.056 (4)	0.127 (6)	0.103 (5)	0.023 (4)	0.039 (4)	0.032 (4)
O1W	0.033 (2)	0.033 (2)	0.041 (2)	0.0012 (17)	0.0175 (18)	0.0037 (17)
N1	0.048 (4)	0.147 (8)	0.112 (7)	0.000 (5)	0.030 (5)	0.019 (6)
C1	0.025 (2)	0.022 (2)	0.024 (2)	-0.002 (2)	0.006 (2)	-0.0002 (19)
C2	0.027 (3)	0.029 (3)	0.021 (2)	-0.001 (2)	0.000 (2)	-0.002 (2)
C3	0.024 (3)	0.034 (3)	0.029 (3)	0.003 (2)	0.005 (2)	-0.004 (2)
C4	0.030 (3)	0.034 (3)	0.028 (3)	0.001 (2)	0.007 (2)	-0.002 (2)
C5	0.038 (3)	0.040 (3)	0.028 (3)	0.008 (3)	0.000 (2)	-0.007 (2)
C6	0.041 (3)	0.046 (4)	0.031 (3)	0.003 (3)	0.002 (3)	-0.003 (3)
C7	0.044 (4)	0.052 (4)	0.035 (3)	0.001 (3)	0.005 (3)	-0.018 (3)
C8	0.048 (4)	0.047 (4)	0.044 (3)	0.013 (3)	0.006 (3)	-0.017 (3)
C9	0.032 (3)	0.045 (3)	0.036 (3)	0.007 (3)	-0.002 (3)	-0.008 (3)
C10	0.082 (5)	0.067 (5)	0.030 (3)	0.015 (4)	-0.015 (3)	-0.012 (3)
C11	0.027 (3)	0.032 (3)	0.021 (2)	0.000 (2)	0.009 (2)	-0.003 (2)
C12	0.046 (3)	0.027 (3)	0.030 (3)	-0.002 (2)	0.016 (3)	-0.005 (2)
C13	0.047 (3)	0.029 (3)	0.030 (3)	0.001 (2)	0.017 (3)	-0.002 (2)
C14	0.044 (3)	0.036 (3)	0.029 (3)	0.000 (3)	0.018 (3)	-0.001 (2)
C15	0.073 (5)	0.036 (3)	0.043 (3)	-0.011 (3)	0.034 (3)	-0.006 (3)
C16	0.072 (5)	0.045 (4)	0.038 (3)	-0.001 (3)	0.036 (3)	-0.004 (3)
C17	0.076 (5)	0.048 (4)	0.043 (4)	-0.009 (3)	0.030 (4)	-0.016 (3)
C18	0.094 (6)	0.065 (5)	0.057 (4)	-0.044 (4)	0.048 (4)	-0.027 (4)

C19	0.084	(5)	0.066	(4)	0.048	(4)	-0.033	(4)	0.047	(4)	-0.021	(3)
C20	0.113	(7)	0.073	(5)	0.052	(4)	-0.008	(5)	0.059	(5)	-0.013	(4)
C21	0.022	(2)	0.030	(3)	0.026	(3)	0.000	(2)	0.002	(2)	-0.005	(2)
C22	0.024	(3)	0.040	(3)	0.044	(3)	0.004	(2)	0.012	(2)	-0.001	(3)
C23	0.036	(3)	0.034	(3)	0.051	(4)	0.010	(3)	0.015	(3)	0.004	(3)
C24	0.033	(3)	0.047	(3)	0.046	(3)	0.015	(3)	0.012	(3)	-0.001	(3)
C25	0.038	(3)	0.066	(4)	0.055	(4)	0.023	(3)	0.020	(3)	0.007	(3)
C26	0.036	(4)	0.082	(5)	0.066	(5)	0.022	(4)	0.018	(3)	-0.004	(4)
C27	0.042	(4)	0.090	(6)	0.059	(5)	0.032	(4)	0.004	(4)	-0.010	(4)
C28	0.055	(4)	0.066	(5)	0.058	(4)	0.029	(4)	0.009	(4)	0.002	(4)
C29	0.049	(4)	0.051	(4)	0.065	(4)	0.023	(3)	0.018	(3)	0.008	(3)
C30	0.045	(5)	0.247	(15)	0.110	(8)	0.034	(7)	0.045	(5)	0.035	(9)
C31	0.029	(3)	0.020	(2)	0.020	(2)	-0.002	(2)	0.004	(2)	0.0019 (19)	
C32	0.038	(3)	0.031	(3)	0.026	(3)	0.007	(2)	0.003	(2)	-0.004	(2)
C33	0.042	(3)	0.037	(3)	0.028	(3)	0.012	(3)	0.002	(2)	-0.007	(2)
C34	0.048	(4)	0.040	(3)	0.034	(3)	0.011	(3)	0.001	(3)	-0.007	(3)
C35	0.049	(4)	0.045	(4)	0.039	(3)	0.017	(3)	-0.007	(3)	-0.014	(3)
C36	0.056	(4)	0.056	(4)	0.035	(3)	0.021	(3)	-0.014	(3)	-0.012	(3)
C37	0.068	(5)	0.050	(4)	0.040	(4)	0.015	(4)	-0.009	(3)	-0.020	(3)
C38	0.080	(5)	0.062	(5)	0.048	(4)	0.029	(4)	0.003	(4)	-0.022	(4)
C39	0.061	(4)	0.056	(4)	0.038	(3)	0.025	(4)	0.000	(3)	-0.009	(3)
C40	0.076	(5)	0.076	(5)	0.041	(4)	0.018	(4)	-0.027	(4)	-0.018	(4)
C41	0.027	(3)	0.028	(3)	0.019	(2)	0.005	(2)	0.006	(2)	0.0000 (19)	
C42	0.032	(3)	0.025	(3)	0.036	(3)	-0.002	(2)	0.012	(2)	-0.003	(2)
C43	0.028	(3)	0.036	(3)	0.036	(3)	0.002	(2)	0.014	(2)	-0.003	(2)
C44	0.028	(3)	0.048	(3)	0.045	(3)	-0.002	(3)	0.019	(3)	-0.006	(3)
C45	0.033	(3)	0.061	(4)	0.044	(3)	-0.001	(3)	0.020	(3)	0.003	(3)
C46	0.028	(3)	0.086	(5)	0.043	(4)	0.001	(3)	0.016	(3)	0.005	(3)
C47	0.033	(3)	0.085	(6)	0.062	(4)	-0.020	(4)	0.022	(3)	-0.023	(4)
C48	0.064	(5)	0.047	(4)	0.101	(6)	-0.010	(4)	0.049	(5)	-0.010	(4)
C49	0.042	(4)	0.047	(4)	0.085	(5)	-0.005	(3)	0.033	(4)	-0.008	(4)
C50	0.025	(3)	0.156	(9)	0.076	(5)	-0.004	(4)	0.022	(4)	0.016	(6)
C51	0.020	(2)	0.033	(3)	0.021	(2)	0.001	(2)	0.001	(2)	-0.002	(2)

C52	0.039 (3)	0.040 (3)	0.028 (3)	0.011 (3)	0.015 (2)	0.004 (2)
C53	0.044 (3)	0.042 (3)	0.027 (3)	0.009 (3)	0.014 (3)	-0.001 (2)
C54	0.044 (3)	0.058 (4)	0.032 (3)	0.009 (3)	0.017 (3)	-0.003 (3)
C55	0.051 (4)	0.066 (4)	0.030 (3)	0.004 (3)	0.010 (3)	-0.013 (3)
C56	0.061 (5)	0.091 (6)	0.038 (4)	0.001 (4)	0.015 (3)	-0.024 (4)
C57	0.103 (7)	0.122 (8)	0.032 (4)	0.009 (6)	0.029 (4)	0.001 (5)
C58	0.143 (9)	0.095 (7)	0.040 (4)	0.022 (6)	0.041 (5)	0.014 (4)
C59	0.093 (6)	0.066 (5)	0.035 (3)	0.004 (4)	0.026 (4)	-0.002 (3)
C60	0.121 (9)	0.100 (8)	0.074 (6)	0.008 (7)	0.026 (6)	-0.047 (6)
C61	0.084 (6)	0.137 (9)	0.072 (6)	0.018 (6)	0.033 (5)	0.042 (6)
C62	0.097 (7)	0.105 (7)	0.067 (5)	-0.027 (6)	0.055 (5)	-0.007 (5)
C63	0.060 (6)	0.111 (8)	0.111 (8)	0.011 (5)	0.055 (6)	0.036 (7)
C64	0.076 (8)	0.32 (2)	0.199 (15)	0.103 (11)	0.037 (9)	-0.027 (15)
C65	0.107 (9)	0.200 (14)	0.114 (9)	0.012 (9)	0.060 (8)	-0.002 (10)

Table S54 Geometric parameters (Å, °) for: $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(3\text{-MeO-cinna})_6(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{DMF}$ (5)

Dy1-O1	2.509 (3)	C2-C1	1.482 (6)
Dy1-O2	2.502 (3)	C2-C3	1.345 (7)
Dy1-O4	2.414 (3)	C3-C4	1.480 (7)
Dy1-O5	2.318 (3)	C4-C5	1.400 (7)
Dy1-O5 ⁱ	2.641 (3)	C4-C9	1.409 (8)
Dy1-O7	2.301 (4)	C5-C6	1.399 (7)
Dy1-O8	2.356 (3)	C6-C7	1.389 (9)
Dy1-O11	2.419 (3)	C7-C8	1.398 (9)
Dy1-O1W	2.429 (4)	C8-C9	1.367 (7)
Dy2-O2	2.429 (3)	C11-C12	1.485 (7)
Dy2-O10	2.467 (3)	C12-C13	1.327 (8)
Dy2-O11	2.447 (3)	C13-C14	1.459 (7)
Dy2-O13	2.492 (3)	C14-C15	1.378 (8)
Dy2-O14	2.303 (3)	C14-C19	1.392 (8)
Dy2-O14 ⁱⁱ	2.579 (3)	C15-C16	1.401 (8)
Dy2-O16	2.371 (4)	C16-C17	1.376 (9)

Dy2-O17	2.340 (3)	C17-C18	1.368 (9)
Dy2-O19	2.377 (4)	C21-C22	1.487 (7)
S1A-O19	1.498 (6)	C22-C23	1.301 (8)
S1B-O19	1.541 (5)	C23-C24	1.482 (8)
O1-C1	1.242 (6)	C24-C25	1.381 (9)
O2-C1	1.293 (6)	C24-C29	1.365 (9)
O3-C6	1.358 (7)	C25-C26	1.380 (9)
O3-C10	1.430 (7)	C27-C28	1.365 (11)
O4-C11	1.251 (6)	C28-C29	1.379 (9)
O5-C11	1.270 (6)	C31-C32	1.477 (6)
O6-C16	1.360 (7)	C32-C33	1.317 (7)
O6-C20	1.446 (7)	C33-C34	1.453 (7)
O7-C21	1.251 (6)	C34-C39	1.383 (9)
O8-C21	1.255 (6)	C34-C35	1.387 (8)
O9-C26	1.391 (10)	C35-C36	1.401 (8)
O9-C30	1.395 (9)	C36-C37	1.356 (9)
O10-C31	1.250 (6)	C37-C38	1.385 (9)
O11-C31	1.287 (6)	C38-C39	1.375 (8)
O12-C36	1.356 (8)	C41-C42	1.460 (7)
O12-C40	1.447 (7)	C42-C43	1.327 (7)
O13-C41	1.259 (6)	C43-C44	1.466 (7)
C41-O14	1.277 (6)	C44-C49	1.378 (9)
O15-C46	1.362 (9)	C44-C45	1.391 (8)
O15-C50	1.420 (8)	C45-C46	1.376 (8)
O16-C51	1.237 (6)	C46-C47	1.392 (10)
C51-O17	1.275 (6)	C47-C48	1.375 (11)
O18-C56	1.358 (9)	C48-C49	1.392 (9)
O18-C60	1.376 (11)	C51-C52	1.501 (7)
O20-C63	1.252 (11)	C52-C53	1.313 (7)
S1A-C61	1.637 (10)	C53-C54	1.481 (8)
S1A-C62	1.731 (10)	C54-C55	1.386 (8)
S1B-C61	1.731 (10)	C54-C59	1.377 (9)
S1B-C62	1.811 (10)	C55-C56	1.388 (9)
N1-C63	1.303 (11)	C56-C57	1.372 (12)

N1-C64	1.428 (14)	C57-C58	1.356 (12)
N1-C65	1.447 (13)	C58-C59	1.371 (9)
O2-Dy1-O1	51.81 (11)	C61-S1B-C62	97.1 (4)
O4-Dy1-O1	143.25 (12)	O20-C63-N1	123.3 (10)
O5-Dy1-O1	72.64 (12)	C63-N1-C64	119.5 (11)
O7-Dy1-O1	74.66 (12)	C63-N1-C65	119.8 (10)
O8-Dy1-O1	127.29 (13)	C64-N1-C65	120.6 (9)
O11-Dy1-O1	109.34 (11)	O1-C1-O2	119.5 (4)
O1W-Dy1-O1	72.05 (12)	O4-C11-O5	120.9 (4)
O4-Dy1-O2	144.77 (11)	O7-C21-O8	126.4 (5)
O5-Dy1-O2	87.10 (12)	O10-C31-O11	120.3 (4)
O2-Dy1-O5 ⁱ	153.30 (11)	O13-C41-O14	118.8 (4)
O7-Dy1-O2	126.45 (11)	O16-C51-O17	125.8 (5)
O8-Dy1-O2	86.55 (12)	C6-O3-C10	118.2 (5)
O11-Dy1-O2	66.59 (11)	C16-O6-C20	117.5 (5)
O1W-Dy1-O2	84.08 (12)	C26-O9-C30	119.8 (8)
O5-Dy1-O4	125.42 (12)	C36-O12-C40	116.2 (5)
O4-Dy1-O5 ⁱ	51.19 (11)	C46-O15-C50	120.5 (7)
O7-Dy1-O4	78.80 (13)	C56-O18-C60	117.6 (7)
O8-Dy1-O4	89.46 (13)	O1-C1-C2	122.2 (4)
O4-Dy1-O11	78.89 (11)	O2-C1-C2	118.3 (4)
O4-Dy1-O1W	77.81 (12)	O3-C6-C5	114.9 (5)
O5-Dy1-O5 ⁱ	74.45 (12)	O3-C6-C7	125.2 (5)
O7-Dy1-O5	77.44 (13)	O4-C11-C12	120.4 (5)
O5-Dy1-O8	74.82 (13)	O5 ⁱ -C11-C12	118.7 (5)
O5-Dy1-O11	138.31 (13)	O6-C16-C17	124.6 (6)
O5-Dy1-O1W	140.93 (13)	O6-C16-C15	115.6 (5)
O7-Dy1-O5 ⁱ	68.76 (11)	O7 ⁱ -C21-C22	116.8 (5)
O8-Dy1-O5 ⁱ	70.27 (12)	O8-C21-C22	116.9 (5)
O11-Dy1-O5 ⁱ	115.73 (10)	O10-C31-C32	121.3 (4)
O1W-Dy1-O5 ⁱ	122.36 (11)	O11-C31-C32	118.4 (5)
O7-Dy1-O8	135.17 (12)	O12-C36-C37	124.8 (5)
O7-Dy1-O11	144.18 (13)	O12-C36-C35	115.3 (6)
O7-Dy1-O1W	77.60 (13)	O15-C46-C45	116.9 (7)

O8-Dy1-O11	71.98 (12)	O15-C46-C47	124.7 (6)
O8-Dy1-O1W	142.04 (13)	O16-C51-C52	119.8 (5)
O11-Dy1-O1W	70.53 (13)	O17 ⁱⁱ -C51-C52	114.4 (5)
O2-Dy2-O10	108.25 (11)	O18-C56-C57	115.1 (7)
O2-Dy2-O11	67.32 (11)	O18-C56-C55	125.2 (9)
O2-Dy2-O13	70.51 (11)	C3-C2-C1	119.5 (5)
O14-Dy2-O2	152.54 (12)	C2-C3-C4	126.8 (5)
O2-Dy2-O14 ⁱⁱ	110.87 (10)	C5-C4-C3	117.1 (5)
O16-Dy2-O2	130.75 (12)	C9-C4-C3	123.2 (5)
O17-Dy2-O2	79.06 (11)	C6-C5-C4	119.9 (5)
O19-Dy2-O2	75.89 (13)	C7-C6-C5	119.9 (6)
O11-Dy2-O10	53.21 (11)	C5-C4-C9	119.6 (5)
O10-Dy2-O13	129.16 (12)	C6-C7-C8	119.7 (5)
O14-Dy2-O10	82.29 (11)	C8-C9-C4	119.8 (5)
O10-Dy2-O14 ⁱⁱ	135.26 (12)	C9-C8-C7	121.2 (5)
O16-Dy2-O10	69.40 (12)	C13-C12-C11	122.5 (5)
O17-Dy2-O10	140.91 (13)	C12-C13-C14	126.2 (5)
O19-Dy2-O10	71.41 (13)	C15-C14-C13	119.7 (5)
O11-Dy2-O13	83.73 (11)	C19-C14-C13	122.8 (5)
O14-Dy2-O11	133.33 (11)	C14-C15-C16	121.8 (5)
O11-Dy2-O14 ⁱⁱ	127.43 (12)	C15-C14-C19	117.5 (5)
O16-Dy2-O11	75.16 (11)	C17-C18-C19	121.9 (6)
O17-Dy2-O11	146.03 (12)	C18-C19-C14	120.3 (6)
O19-Dy2-O11	92.96 (13)	C17-C16-C15	119.8 (6)
O14-Dy2-O13	122.96 (11)	C18-C17-C16	118.7 (6)
O13-Dy2-O14 ⁱⁱ	50.96 (11)	C23-C22-C21	125.1 (6)
O16-Dy2-O13	74.86 (12)	C22-C23-C24	125.8 (6)
O17-Dy2-O13	89.80 (12)	C29-C24-C25	118.9 (6)
O19-Dy2-O13	144.80 (12)	C29-C24-C23	119.0 (6)
O14-Dy2-O14 ⁱⁱ	72.92 (13)	C25-C24-C23	122.1 (6)
O14-Dy2-O16	76.55 (13)	C26-C25-C24	120.9 (7)
O14-Dy2-O17	77.32 (12)	C27-C26-C25	119.2 (8)
O14-Dy2-O19	84.13 (14)	C27-C26-O9	125.0 (7)
O16-Dy2-O14 ⁱⁱ	68.94 (11)	C25-C26-O9	115.7 (7)

O17-Dy2-O14 ⁱⁱ	68.64 (12)	C28-C27-C26	120.0 (7)
O19-Dy2-O14 ⁱⁱ	139.08 (12)	C27-C28-C29	120.5 (8)
O17-Dy2-O16	134.97 (12)	C24-C29-C28	120.4 (8)
O16-Dy2-O19	138.08 (12)	C33-C32-C31	122.1 (5)
O17-Dy2-O19	73.59 (13)	C39-C34-C35	117.8 (5)
Dy2-O2-Dy1	111.86 (12)	C39-C34-C33	123.5 (5)
Dy1-O5-Dy1 ⁱ	105.55 (12)	C35-C34-C33	118.7 (5)
Dy1-O11-Dy2	114.19 (12)	C34-C35-C36	121.6 (6)
Dy2-O14-Dy2 ⁱⁱ	107.08 (13)	C39-C38-C37	122.4 (6)
C1-O1-Dy1	94.9 (3)	C37-C36-C35	119.9 (6)
C1-O2-Dy1	93.9 (3)	C36-C37-C38	118.4 (6)
C11-O4-Dy1	99.6 (3)	C43-C42-C41	122.7 (5)
C11-O5-Dy1	165.1 (3)	C49-C44-C45	118.8 (6)
C11-O5-Dy1 ⁱ	88.4 (3)	C42-C43-C44	126.5 (5)
C21-O7-Dy1	137.4 (3)	C49-C44-C43	121.4 (5)
C21-O8-Dy1	137.0 (3)	C45-C44-C43	119.8 (6)
C31-O11-Dy1	134.7 (3)	C46-C45-C44	121.8 (6)
C1-O2-Dy2	134.2 (3)	C45-C46-C47	118.3 (7)
C31-O10-Dy2	93.0 (3)	C48-C47-C46	120.9 (6)
C31-O11-Dy2	93.0 (3)	C47-C48-C49	119.8 (7)
C41-O13-Dy2	97.4 (3)	C44-C49-C48	120.4 (7)
C41-O14-Dy2	157.0 (3)	C53-C52-C51	122.8 (5)
C41-O14-Dy2 ⁱⁱ	92.8 (3)	C52-C53-C54	125.6 (6)
C51-O16-Dy2	135.6 (3)	C55-C54-C53	119.2 (6)
C51-O17-Dy2	136.9 (3)	C54-C55-C56	120.3 (7)
S1A-O19-Dy2	135.7 (3)	C57-C56-C55	119.6 (7)
S1B-O19-Dy2	133.7 (2)	C58-C57-C56	120.0 (7)
O19-S1A-C61	118.0 (5)	C59-C54-C53	122.0 (6)
O19-S1A-C62	105.3 (4)	C59-C54-C55	118.8 (6)
C61-S1A-C62	104.0 (6)	C58-C59-C54	120.3 (7)
O19-S1B-C61	110.3 (4)	C57-C58-C59	121.0 (9)
O19-S1B-C62	99.8 (4)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

Table S55 Hydrogen bond (Å, °) for :
 $[Dy^{III}_2(3-MeO-cinna)_6(DMSO)(H_2O)]_n \cdot DMF$ (5)

<i>D-HA...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W-H1WA....O13	0.86	2.22	2.910 (6)	138
O1W-H1WB....O20 _{#1}	0.87	1.90	2.731 (9)	159
C32-H32....O4	0.93	2.42	3.216 (7)	143
C20-H20B....O4	0.96	2.62	3.448 (7)	144
C5-H5....O12	0.93	2.70	3.599 (4)	163
C10-H10A....O10	0.96	2.61	3.572 (5)	176
C35-H35....O3	0.93	2.70	3.603 (5)	163
C5-H5....O12	0.96	2.71	3.611 (5)	156

Codes de symétrie : (#1) :-x, -y, 1-z .

Table S56 - Crystal Data and Details of the Structure
Determination for: $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$. (6)

Crystal Data	
Formula	C32 H35 Dy O11 S
Formula Weight	790.20
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	8.2231(11), 12.8331(20), 17.1750(23)
alpha, beta, gamma [deg]	80.864 (7), 77.901(7), 88.862(8)
V [Ang**3]	1749.53(34)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.500
μ [/mm]	2.250
F(000)	794
Data Collection	
Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71070
Diffraetomètre	Bruker APEX II CCD
Theta Min-Max [Deg]	3.1, 26.4
Dataset	±10; ±16; -21/20
Tot., Uniq. Data, R(int)	26806, 7078, 0.046
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	5878
Refinement	
Nref, Npar	7078, 413
R, wR2, S	0.035 ; 0.076, 1.048
Min. and Max.Resd.Dens.[e/Ang^3]	-0.54 ; 1.27

Table S57 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:
 $[Dy^{III}(3-MeO-cinna)_3(DMSO)(H_2O)]_2$. (6)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Dy1	0.34851 (3)	0.40230 (2)	0.96061 (2)	0.03242 (10)
S1	0.0287 (3)	0.2291 (2)	1.06728 (15)	0.0905 (7)
O1	0.4453 (5)	0.2351 (3)	0.9158 (3)	0.0513 (10)

O2	0.6303 (5)	0.3603 (3)	0.9020 (3)	0.0450 (10)
O3	1.0496 (7)	-0.0828 (4)	0.7074 (4)	0.0840 (18)
O4	0.3359 (5)	0.4247 (3)	0.8200 (2)	0.0456 (10)
O5	0.1494 (4)	0.5102 (3)	0.8959 (2)	0.0432 (9)
O6	0.3426 (6)	0.5625 (5)	0.3964 (3)	0.0748 (16)
O7	0.3746 (5)	0.2870 (3)	1.0831 (2)	0.0459 (10)
O8	0.4840 (4)	0.5665 (3)	0.9312 (2)	0.0372 (8)
O9	0.2424 (9)	-0.0082 (5)	1.4935 (4)	0.094 (2)
O10	0.1034 (5)	0.3043 (3)	0.9907 (3)	0.0531 (11)
O1W	0.1846 (5)	0.4871 (3)	1.0627 (2)	0.0432 (9)
C1	0.5928 (7)	0.2684 (5)	0.8928 (3)	0.0426 (13)
C2	0.7185 (8)	0.1995 (5)	0.8543 (4)	0.0482 (15)
C3	0.8790 (8)	0.2253 (5)	0.8290 (4)	0.0513 (16)
C4	1.0109 (8)	0.1587 (5)	0.7916 (4)	0.0495 (15)
C5	0.9750 (8)	0.0697 (5)	0.7628 (4)	0.0528 (16)
C6	1.0989 (9)	0.0032 (5)	0.7323 (4)	0.0549 (16)
C7	1.2630 (9)	0.0281 (7)	0.7298 (5)	0.076 (2)
C8	1.2984 (10)	0.1163 (8)	0.7590 (7)	0.103 (4)
C9	1.1764 (9)	0.1819 (7)	0.7886 (6)	0.082 (3)
C10	1.1706 (13)	-0.1553 (7)	0.6783 (6)	0.093 (3)
C11	0.2119 (6)	0.4832 (5)	0.8277 (3)	0.0385 (12)
C12	0.1400 (7)	0.5250 (5)	0.7577 (3)	0.0421 (13)
C13	0.2077 (7)	0.5094 (5)	0.6838 (4)	0.0447 (14)
C14	0.1600 (7)	0.5524 (5)	0.6084 (3)	0.0415 (13)
C15	0.2620 (7)	0.5371 (5)	0.5367 (4)	0.0468 (14)
C16	0.2281 (8)	0.5812 (6)	0.4624 (4)	0.0494 (15)
C17	0.0867 (8)	0.6388 (5)	0.4603 (4)	0.0500 (15)
C18	-0.0187 (8)	0.6519 (5)	0.5322 (4)	0.0544 (16)
C19	0.0140 (8)	0.6102 (5)	0.6056 (4)	0.0490 (15)
C20	0.3128 (11)	0.6082 (9)	0.3204 (4)	0.093 (3)
C21	0.4476 (7)	0.3499 (5)	1.1125 (3)	0.0386 (12)
C22	0.4560 (7)	0.3314 (5)	1.1992 (3)	0.0433 (13)
C23	0.3807 (7)	0.2486 (5)	1.2479 (4)	0.0475 (14)
C24	0.3806 (7)	0.2177 (5)	1.3346 (3)	0.0436 (14)

C25	0.3085 (8)	0.1204 (5)	1.3720 (4)	0.0514 (15)
C26	0.3107 (9)	0.0855 (6)	1.4524 (4)	0.0607 (18)
C27	0.3809 (9)	0.1465 (6)	1.4952 (4)	0.0632 (19)
C28	0.4508 (9)	0.2432 (6)	1.4594 (4)	0.0606 (18)
C29	0.4532 (9)	0.2787 (6)	1.3780 (4)	0.0551 (16)
C30	0.1807 (18)	-0.0775 (8)	1.4511 (7)	0.124 (4)
C31	0.093 (2)	0.1066 (9)	1.0476 (10)	0.178 (8)
C32	-0.1789 (12)	0.2251 (10)	1.0677 (8)	0.119 (4)

Table S58 - Atomic Displacement Parameters for:
 $[Dy^{III} (3-MeO-cinna)_3 (DMSO) (H_2O)]_2 \cdot (6)$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
DY1	0.02566 (14)	0.04228 (17)	0.02925 (15)	-0.00070 (10)	-0.00317 (9)	-0.00869 (10)
S1	0.0724 (14)	0.1091 (19)	0.0813 (16)	-0.0227 (13)	-0.0129 (12)	0.0096 (13)
O1	0.044 (2)	0.049 (2)	0.061 (3)	-0.0005 (19)	-0.005 (2)	-0.018 (2)
O2	0.031 (2)	0.048 (2)	0.060 (3)	0.0038 (17)	-0.0075 (18)	-0.025 (2)
O3	0.075 (4)	0.070 (3)	0.116 (5)	0.011 (3)	-0.011 (3)	-0.055 (3)
O4	0.039 (2)	0.066 (3)	0.034 (2)	0.012 (2)	-0.0094 (17)	-0.0146 (19)
O5	0.031 (2)	0.066 (3)	0.033 (2)	0.0028 (18)	-0.0028 (16)	-0.0132 (19)
O6	0.065 (3)	0.120 (5)	0.033 (2)	0.025 (3)	-0.003 (2)	-0.002 (3)
O7	0.055 (2)	0.044 (2)	0.042 (2)	-0.0091 (19)	-0.0176 (19)	-0.0042 (18)
O8	0.0274 (18)	0.046 (2)	0.034 (2)	-0.0014 (16)	-0.0022 (15)	-0.0011 (17)
O9	0.131 (5)	0.071 (4)	0.072 (4)	-0.029 (4)	-0.028 (4)	0.030 (3)
O10	0.038 (2)	0.058 (3)	0.058 (3)	-0.0170 (19)	-0.0018 (19)	-0.003 (2)
O1W	0.026 (2)	0.062 (3)	0.045 (2)	0.0010 (17)	-0.0037 (17)	-0.024 (2)
C1	0.041 (3)	0.050 (4)	0.039 (3)	0.007 (3)	-0.010 (3)	-0.012 (3)
C2	0.051 (4)	0.043 (3)	0.052 (4)	0.007 (3)	-0.007 (3)	-0.019 (3)
C3	0.056 (4)	0.048 (4)	0.056 (4)	0.011 (3)	-0.017 (3)	-0.023 (3)
C4	0.047 (3)	0.051 (4)	0.053 (4)	0.008 (3)	-0.007 (3)	-0.020 (3)

C5	0.043 (3)	0.057 (4)	0.061 (4)	0.008 (3)	-0.007 (3)	-0.023 (3)
C6	0.056 (4)	0.054 (4)	0.056 (4)	0.008 (3)	-0.009 (3)	-0.018 (3)
C7	0.051 (4)	0.085 (6)	0.096 (6)	0.020 (4)	-0.003 (4)	-0.043 (5)
C8	0.041 (4)	0.112 (8)	0.170 (10)	0.007 (4)	-0.011 (5)	-0.082 (8)
C9	0.047 (4)	0.085 (6)	0.122 (7)	0.004 (4)	-0.006 (4)	-0.060 (5)
C10	0.108 (7)	0.061 (5)	0.110 (7)	0.023 (5)	-0.006 (6)	-0.041 (5)
C11	0.028 (3)	0.052 (3)	0.034 (3)	-0.006 (2)	-0.006 (2)	-0.001 (2)
C12	0.032 (3)	0.057 (4)	0.041 (3)	0.003 (3)	-0.013 (2)	-0.009 (3)
C13	0.038 (3)	0.057 (4)	0.042 (3)	0.000 (3)	-0.013 (3)	-0.009 (3)
C14	0.039 (3)	0.050 (3)	0.036 (3)	-0.007 (3)	-0.007 (2)	-0.009 (3)
C15	0.040 (3)	0.064 (4)	0.036 (3)	0.006 (3)	-0.008 (3)	-0.006 (3)
C16	0.044 (3)	0.065 (4)	0.037 (3)	0.001 (3)	-0.006 (3)	-0.007 (3)
C17	0.060 (4)	0.056 (4)	0.035 (3)	-0.002 (3)	-0.018 (3)	-0.001 (3)
C18	0.051 (4)	0.059 (4)	0.057 (4)	0.014 (3)	-0.020 (3)	-0.009 (3)
C19	0.047 (3)	0.061 (4)	0.039 (3)	0.004 (3)	-0.006 (3)	-0.012 (3)
C20	0.082 (6)	0.147 (9)	0.035 (4)	0.019 (6)	-0.001 (4)	0.013 (5)
C21	0.033 (3)	0.044 (3)	0.037 (3)	0.001 (2)	-0.010 (2)	-0.001 (3)
C22	0.042 (3)	0.052 (4)	0.035 (3)	-0.006 (3)	-0.009 (2)	-0.001 (3)
C23	0.041 (3)	0.055 (4)	0.045 (3)	-0.003 (3)	-0.006 (3)	-0.004 (3)
C24	0.040 (3)	0.053 (4)	0.033 (3)	0.002 (3)	-0.003 (2)	0.002 (3)
C25	0.058 (4)	0.049 (4)	0.045 (4)	-0.003 (3)	-0.012 (3)	0.002 (3)
C26	0.062 (4)	0.055 (4)	0.056 (4)	-0.003 (3)	-0.010 (3)	0.017 (3)
C27	0.066 (5)	0.080 (5)	0.040 (4)	-0.002 (4)	-0.014 (3)	0.005 (3)
C28	0.064 (4)	0.077 (5)	0.045 (4)	-0.001 (4)	-0.016 (3)	-0.011 (3)
C29	0.058 (4)	0.058 (4)	0.047 (4)	-0.007 (3)	-0.012 (3)	0.001 (3)
C30	0.167 (12)	0.074 (7)	0.124 (9)	-0.055 (7)	-0.043 (8)	0.027 (6)
C31	0.192 (15)	0.062 (7)	0.24 (2)	0.019 (8)	0.020 (13)	0.021 (9)
C32	0.074 (6)	0.132 (9)	0.129 (10)	-0.035 (6)	-0.005 (6)	0.023 (7)

Table S59 Geometric parameters (Å, °) for: $[Dy^{III} (3-MeO-cinna)_3 (DMSO) (H_2O)]_2$. (6)

Dy1-O1	2.455 (4)	C2-C3	1.332 (9)
Dy1-O2	2.412 (4)	C3-C4	1.471 (8)
Dy1-O4	2.410 (4)	C4-C5	1.375 (9)
Dy1-O5	2.453 (4)	C4-C9	1.387 (10)

Dy1-07	2.418 (4)	C5-C6	1.387 (9)
Dy1-08	2.336 (4)	C6-C7	1.383 (10)
Dy1-08 ⁱ	2.616 (4)	C7-C8	1.368 (11)
Dy1-010	2.317 (4)	C8-C9	1.366 (11)
Dy1-01W	2.374 (4)	C11-C12	1.470 (8)
O1-C1	1.255 (7)	C12-C13	1.320 (8)
O2-C1	1.267 (7)	C13-C14	1.453 (8)
O3-C6	1.344 (8)	C14-C15	1.377 (8)
O3-C10	1.417 (9)	C14-C19	1.404 (9)
O4-C11	1.252 (7)	C15-C16	1.394 (9)
O5-C11	1.275 (7)	C16-C17	1.369 (9)
O6-C16	1.363 (8)	C17-C18	1.384 (9)
O6-C20	1.412 (9)	C18-C19	1.368 (9)
O7-C21	1.242 (7)	C21-C22	1.487 (8)
O8-C21	1.272 (7)	C22-C23	1.318 (8)
O9-C26	1.361 (8)	C23-C24	1.478 (8)
O9-C30	1.398 (12)	C24-C29	1.384 (9)
S1-O10	1.524 (5)	C24-C25	1.393 (9)
S1-C31	1.710 (12)	C25-C26	1.387 (9)
S1-C32	1.707 (10)	C26-C27	1.366 (10)
C1-C2	1.466 (8)	C27-C28	1.373 (11)
		C28-C29	1.396 (9)
O2-Dy1-01	53.34 (13)	C21 ⁱ -O8-Dy1	157.2 (4)
O4-Dy1-01	74.63 (15)	C21 ⁱ -O8-Dy1 ⁱ	88.0 (3)
O5-Dy1-01	120.30 (14)	C26-O9-C30	118.7 (7)
O7-Dy1-01	75.62 (15)	S1-O10-Dy1	129.0 (3)
O8-Dy1-01	128.99 (13)	O1-C1-O2	120.2 (5)
O1-Dy1-08 ⁱ	106.63 (13)	O1-C1-C2	118.6 (5)
O10-Dy1-01	78.35 (15)	O2-C1-C2	121.2 (5)
O1W-Dy1-01	147.27 (15)	O3-C6-C5	116.8 (6)
O4-Dy1-02	79.47 (14)	O3-C6-C7	124.2 (6)
O2-Dy1-05	128.20 (14)	O4-C11-O5	120.4 (5)
O2-Dy1-07	88.65 (15)	O4-C11-C12	120.6 (5)
O8-Dy1-02	77.02 (13)	O5-C11-C12	119.0 (5)

O2-Dy1-O8 ⁱ	76.29 (12)	O6-C16-C15	115.6 (6)
O10-Dy1-O2	131.69 (15)	O6-C16-C17	125.1 (6)
O1W-Dy1-O2	143.45 (13)	O7-C21-O8 ⁱ	120.5 (5)
O4-Dy1-O5	53.57 (13)	O7-C21-C22	121.5 (5)
O4-Dy1-O7	149.35 (14)	O8 ⁱ -C21-C22	118.0 (5)
O8-Dy1-O4	86.65 (14)	O9-C26-C27	116.3 (7)
O4-Dy1-O8 ⁱ	147.46 (13)	O9-C26-C25	123.2 (7)
O10-Dy1-O4	88.93 (15)	C2-C3-C4	126.4 (6)
O1W-Dy1-O4	127.56 (14)	C5-C4-C3	121.8 (6)
O7-Dy1-O5	142.92 (14)	C4-C5-C6	121.7 (6)
O8-Dy1-O5	79.46 (13)	C9-C4-C3	119.9 (6)
O5-Dy1-O8 ⁱ	132.84 (12)	C5-C4-C9	118.2 (6)
O10-Dy1-O5	73.66 (15)	C7-C6-C5	119.0 (6)
O1W-Dy1-O5	74.09 (13)	C8-C7-C6	119.1 (7)
O8-Dy1-O7	118.26 (13)	C8-C9-C4	120.1 (7)
O7-Dy1-O8 ⁱ	51.22 (12)	C9-C8-C7	121.7 (8)
O10-Dy1-O7	78.03 (15)	C13-C12-C11	122.6 (6)
O1W-Dy1-O7	77.20 (14)	C12-C13-C14	128.9 (6)
O8-Dy1-O8 ⁱ	67.05 (14)	C15-C14-C13	119.1 (6)
O10-Dy1-O8	149.44 (15)	C14-C15-C16	121.9 (6)
O8-Dy1-O1W	80.41 (13)	C19-C14-C13	122.6 (5)
O10-Dy1-O8 ⁱ	123.48 (14)	C15-C14-C19	118.3 (6)
O1W-Dy1-O8 ⁱ	68.53 (12)	C17-C16-C15	119.2 (6)
O10-Dy1-O1W	78.48 (15)	C16-C17-C18	119.1 (6)
O10-S1-C31	105.0 (6)	C19-C18-C17	122.3 (6)
O10-S1-C32	104.7 (4)	C18-C19-C14	119.0 (6)
C32-S1-C31	102.7 (8)	C23-C22-C21	120.5 (6)
Dy1-O8-Dy1 ⁱ	112.95 (14)	C29-C24-C25	119.8 (6)
C1-O1-Dy1	92.4 (3)	C29-C24-C23	123.1 (6)
C1-O2-Dy1	94.1 (3)	C25-C24-C23	117.0 (6)
C6-O3-C10	119.1 (7)	C26-C25-C24	119.5 (6)
C11-O4-Dy1	94.3 (3)	C27-C26-C25	120.5 (6)
C11-O5-Dy1	91.7 (3)	C26-C27-C28	120.6 (6)

C16-O6-C20 116.7 (6) C27-C28-C29 119.8 (7)
 C21-O7-Dy1 98.1 (3) C24-C29-C28 119.8 (6)
 Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z+2.

Table S60 Hydrogen bond (Å, °) for :
 $[Dy^{III} (3-MeO-cinna)_3 (DMSO) (H_2O)]_2$. (6)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W-H1WA...O2#1	0.85	1.90	2.721 (5)	161
O1W-H1WB...O5#2	0.85	1.85	2.692 (5)	171
C10-H10A...O9#3	0.96	2.58	3.368 (12)	139
C20-H20A...O4#4	0.96	2.51	3.419 (10)	158
C9-H9...O4	0.93	2.66	3.365 (10)	164

Codes de symétrie : (#1) : 1-x, 1-y, -z ; (#2) : 2-x, 1-y, -z ; (#3) : x-1, y, 1+z; (#4) : 1-x, 1-y, 1-z.

Liste des références :

- ❖ P. Pascal. *Ann. Chim. Et. Phy.* 19, 5.(1910).
- ❖ P. Pascal. *Ann. Chim. Et. Phy.* 25, 289.(1912).
- ❖ P. Pascal. *Ann. Chim. Et. Phy.* 29, 218.(1913).
- ❖ W. Z. Heisenberg. *Phys.* 49, 619.(1928).
- ❖ J. H. Van Vleck. *Oxford Univ. Press. London and New York.*(1932).
- ❖ S. I. Weissman. *J. Chem. Phys.* 10, 214.(1942).
- ❖ A. Pacault. *Rev. Sci.* 86, 38.(1948).
- ❖ G. Foex, C. J. Gorter, *et al. Union. Internationale de. Chimie. Paris.*7.(1957).
- ❖ P. L. Scott, C. D. Jeffries. *Phys.Rev.* 127, 32.(1962).
- ❖ R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* 4, 294.(1963).
- ❖ P. Anderson. *Academic Press, New York and London.* 25.(1963).
- ❖ G. Blasse, A. Brill. *Philips. Res. Rep.* 21, 369.(1966).
- ❖ A. Herpin. *Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires.* Vol. 18.(1968)
- ❖ R. W. Kreilick, J. Becher, *et al. J. Am. Chem. Soc.*91, 5121.(1969).
- ❖ A. Abragam, B. Bleaney. *Oxford University Press.*(1970).
- ❖ R. E. Sievers. *Academic Press, New York.*(1973)
- ❖ B. Barbara, *J. Phys.* 34, 1039.(1973).
- ❖ W. E. *Theory and application of MolécularParamagnetism. Eds. E. A.* 1835.(1976).
- ❖ R. D. Shannon. *Acta Cryst. A.* 32, 751.(1976).
- ❖ L. R. Morss. *Chem. Rev.* 76, 827.(1976).
- ❖ R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics. CRC. Press.* 128.(1977).
- ❖ P. Valon, J.C. Gacon, *et al. J. Solid. State. Chem.* 21, 354.(1977).
- ❖ T. Lis. *Acta. Cryst. Sect B.* 36, 2042.(1980).
- ❖ K-H. Hellwege. *Springer-Verlag.*(1981).
- ❖ J. O'Connor. *Prog. Inorg. Chem.* 30, 203.(1982).
- ❖ J. C. Bünzli, B. Klein, *et al. Inorg. Chem.* 21, 808.(1982)
- ❖ F. S. Richardson. *Chem. Rev.* 82, 541.(1982).
- ❖ K. N. Shrivastava. *Phys. Status Solidi B.* 117, 437.(1983).
- ❖ P. A.M. Berdowski, G. Blasse. *Chem. Phys. Lett.* 107(3), 351.(1984).
- ❖ C. Cascales, M. Lemaître, *et al. J. Solid. State. Chem.*89, 118.(1990).
- ❖ A. Caneschi, D. Gatteschi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 113, 5873.(1991).
- ❖ O. Kahn, Y. Pei, *et al. Inorg. Mater.*(1992).

- ❖ C. Benilli, A. Canechi, *et al. Adv. Mater.* 4, 504.(1992).
- ❖ D. Vander Voort, G. J. Dirksen, *et al. J. Phys. Chem. Solids.* 53(2), 219.(1992).
- ❖ O. Kahn. *Molecular Magnetism, VCH, New York.*(1993).
- ❖ J. C. G. Bunzli, C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.* 34, 1048.(1993).
- ❖ R. C. Holz, L. C. Thompson. *Inorg. Chem.* 32, 5251.(1993).
- ❖ N. Sabbatini, M. Guardigli, *et al. Coord. Chem. Rev.* 123, 201.(1993).
- ❖ J. Villain, F. Hartman-Boutron, *et al. Euro. phys. Lett.* 27, 159.(1994).
- ❖ L. Smart, E. Moore. *Masson.* 275.(1995).
- ❖ S. T. Frey, W. D. W. Horrocks. *Inorg. Chim. Acta.* 229, 383.(1995).
- ❖ B. Barbara, W. Wernsdorfer, *et al. J. Magn. Mater.* 140, 1825.(1995).
- ❖ L. Thomas, L. D. Gatteschi. *Nature.* 383, 145.(1996).
- ❖ J. F. Hernandez, X. X. Zhang, *et al. Phys. Rev. B.* 55, 5858.(1997).
- ❖ K. Binnemans, R. Van Deun, *et al. J. Non-Crystal. Solids.* 238, 11.(1998).
- ❖ N. V Prokof'ev, P. C. E. Stamp. *Phys. Rev. Lett.* 80, 5794.(1998).
- ❖ W. Wernsdorfer, T. Ohm, *et al. Phys. Rev. Lett.* 82, 3903.(1999).
- ❖ E. Dowty. *ATOMS. S. Software. Kingsport. Tennessee, USA.*(1999).
- ❖ P. Caravan, J. J. Ellison, *et al, Chem. Rev.* 99, 2293.(1999).
- ❖ E. Antic-Finanev, J. C. Krupp, *et al. Mater. Sci. Forum.* 315, 373.(1999).
- ❖ S. M. J. Aubin, Z. Sun, *et al. Inorg. Chem.* 38, 5329.(1999).
- ❖ P. W. Atkins. *Chimie Physique. DeBoeckUniversité.* 670.(2000).
- ❖ M. N. Leuenberger, D. Loss. *Phys. Rev. B.* 61, 1286.(2000).
- ❖ I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, *et al. Phys. Rev. Lett.* 84, 3454.(2000).
- ❖ G. Vicentini, L. B. Zinner, *et al. Coord.Chem. Rev.* 196, 353.(2000).
- ❖ J. J. Lessmann, W. D. Horrocks. *Inorg. Chem.* 39, 3114.(2000).
- ❖ X. Martinez-Hidalgo, E. M. Chudnovsky, *et al. Euro. phys. Lett.* 55, 273.(2001).
- ❖ M. N. Leuenberger, D. Loss. *Nature.* 410,789.(2001).
- ❖ K. Brandenburg, M. Berndt. *DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact. Bonn Germany.*(2001).
- ❖ V. Jubera. *Thèse de doctorat, université de Bordeaux I.*(2001).
- ❖ A. Caneschi, D. Gatteschi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 1760.(2001).
- ❖ W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, *et al. Phys. Rev. Lett.* 89, 197201.(2002).
- ❖ Parker, R. S. Dickins, *et al. Chem. Rev.* 102, 1977.(2002).
- ❖ R. Clérac, H. Miyasaka, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 124, 12837.(2002)
- ❖ N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694.(2003).

- ❖ D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 268.(2003).
- ❖ R. Lescouëzec, J. Vaissermann, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1483.(2003).
- ❖ S. T. Hatsche, W. Urland. *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 2862.(2003).
- ❖ M. Watanabe, T. Nankawa, *et al. Inorg.Chem.* 42, 6977.(2003).
- ❖ Y. G. Wan, L. P. Zhang, *et al. Inorg. Chem.*42, 4985.(2003).
- ❖ H. Miyasaka, R. Clérac, *et al. Inorg. Chem.* 42, 8203.(2003).
- ❖ L. M. Toma, R. Lescouëzec, *et al. Chem. Commun.* 1850.(2003).
- ❖ T.-F. Liu, D. Fu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125, 13976.(2003).
- ❖ C. G. Bünzli. *Inc., New York.* 42, 39.(2004)
- ❖ J. Tasiopoulos, A. Vinslava, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2117.(2004).
- ❖ De. Bettencourt Dias, S. Viswanathan, *Chem. Commun.*1024.(2004).
- ❖ S. Osa, T. Kido, *et al. J.Am. Chem. Soc.* 126, 420.(2004).
- ❖ S. Kitagawa, R. Kitaura.*et al.Angew. Chem. Int.Ed.* 116, 2388.(2004).
- ❖ X. J. Zheng, Z. M. Wang, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 2968.(2004).
- ❖ H. Miyasaka, T. Nezu, *et al. Inorg. Chem.* 43, 5486.(2004).
- ❖ C. Coulon, R. Clérac, *et al. Phys. Rev. B.* 69, 132408.(2004).
- ❖ L. M. Toma, F. S. Delgado, *et al. Dalton Trans.* 2836.(2004).
- ❖ S. Wang, J. -L. Zuo, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 126, 8900.(2004).
- ❖ E. Pardo, R. Ruiz-García, *et al. Adv. Mater.* 16, 1597.(2004).
- ❖ N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 2931.(2005).
- ❖ C. G. Bunzli, C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.*(2005).
- ❖ R. Rocha, V. M. García-Suárez, *et al. Nat. Mater.* 4, 335.(2005).
- ❖ Lecren, W. Wernsdorfer, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 127, 11311.(2005).
- ❖ H. Oshio, M. Nakano. *J. Chem. Eur.* 11, 5178.(2005).
- ❖ R. J. Hill, D.-L. Long, *et al.J. Solid State Chem.* 178, 2414.(2005).
- ❖ Z. He, E. Q. Gao, *et al. Inorg.Chem.* 44, 862.(2005).
- ❖ T. Devic, C. Serre, *et al. J. Am.Chem. Soc.* 127, 12788.(2005).
- ❖ H. Miyasaka, T. Nezu, *et al. Chem. Eur. J.* 11, 1592.(2005).
- ❖ H. Miyasaka, R. Clérac. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78, 1725.(2005).
- ❖ W. Wernsdorfer, R. Clérac, *et al. Phys. Rev. Lett.* 95, 237203.(2005).
- ❖ Z. -M. Sun, A. V. Prosvirin, *et al. J. Appl. Phys.* 97, 10305.(2005).
- ❖ L. Bogani, C. Sangregorio, *et al, Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 5817.(2005).
- ❖ M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 127, 3090.(2005).
- ❖ S. Alvarez, P. Alemany, *et al. Coord. Chem. Rev* 249, 1693.(2005).
- ❖ S. Alvarez, *Dalton Trans.* 2209.(2005).
- ❖ D. Casanova, M. L. lunell, *et al. J. Chem. Eur.* 11, 1479.(2005).

- ❖ M. Ako, I. J. Hewitt, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 4926.(2006).
- ❖ J. Tang, I. Hewitt, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 1729.(2006).
- ❖ A. Morello, P. C. E. Stamp, *et al. Phys. Rev. Lett.* 97, 207206.(2006).
- ❖ D. Gatteschi, R. Sessoli, *et al. Oxford University Press, Oxford.*(2006).
- ❖ L. E. Roy, T. Hughbanks.*J. Am. Chem. Soc.* 128, 568.(2006).
- ❖ M. Bottrill, L. Kwok, *et al. Chem. Soc. Rev.* 35, 557.(2006).
- ❖ H. Miyasaka, T. Madanbashi, *et al. Chem. Eur. J.* 12, 7028.(2006).
- ❖ K. Bernot, L. Bogani, *et al, J. Am. Chem. Soc.* 128, 7947.(2006).
- ❖ C. Coulon, H. Miyasaka, *et al. Struct. Bond.* 122, 163.(2006).
- ❖ Y.-Z. Zheng, M.-L. Tong, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6310.(2006).
- ❖ Y. Robin, K. M. Fromm.*Coord. Chem. Rev.* 250, 2127.(2006).
- ❖ A. de Bettencourt-Dias, S.Viswanathan.*Dalton Trans.* 4093.(2006).
- ❖ X. D. Guo, G. S. Zhu, *et al. Inorg. Chem.* 45, 2581.(2006).
- ❖ H. L. Gao, L. Yi, *et al. Inorg. Chem.* 45, 5980.(2006).
- ❖ Y. -L. Bai, J. Tao, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 128, 16428.(2006).
- ❖ X.-J. Li, X.-Y. Wang, *et al. Inorg. Chem.* 45, 1508.(2006).
- ❖ V. Palii, S. M. Ostrovsky, *et al. J. Phys. Chem. A.* 110, 14003.(2006).
- ❖ F. Macrae, P. R. Edgington, *et al. J. Appl. Crystallogr.*, 39, 453.(2006).
- ❖ P. Muller, R. Herbst-Irmer, *et al., Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL. Oxford University Press. P* 6.(2006).
- ❖ X.-T. Liu, X.-Y. Wang, *et al. Adv. Mater.* 18, 2852.(2006).
- ❖ H. Bußkamp, G. B. Deacon, *et al. Cryst. Eng. Comm.* 9, 394.(2007).
- ❖ P. R.Griffiths, J.A.Haseth. *Fourier Transformed Infrared Spectrometry, Second edition. John Wiley & Sons, Inc.* 321.(2007).
- ❖ J. Lehmann, A. Gaita-Arino, *et al, Nat. Nanotechnol.* 2, 312.(2007).
- ❖ D'Aleo, *et al., Chem. Phys. Chem.* 8, 2125.(2007).
- ❖ A. Waldmann. *Inorg. Chem.* 46, 10035, (2007).
- ❖ S. Petit. *Thèse de doctorat, université de Lyon1.*(2007).
- ❖ A Garanin.*Phys. Rev. B,* 75, 094409.(2007).
- ❖ M. Bal, J. R.Friedman, *et al. Cond-mat.* 0706, 3471.(2007).
- ❖ J. W. Ye, J. Wang, *et al. CrystEng-Comm.*9, 515.(2007).
- ❖ X. J. Zhang, Y. H. Xing, *et al. Cryst. Growth Des.* 7, 2041.(2007).
- ❖ X. Hu, F. Luo, *et al. Cryst. Growth Des.*7, 1733.(2007).
- ❖ H. S. Wang, B. Zhao, *et al. Cryst. Growth Des.* 7, 1851.(2007).
- ❖ H. Miyasaka, A. Saitoh, *et al. Coord. Chem. Rev.* 251, 2622.(2007).

- ❖ C. Coulon, R. Clérac, *et al. Phys. Rev. B.* 76, 214422.(2007).
- ❖ L. M. Toma, R. Lescouëzec, *et al. Dalton Trans.* 1850.(2007).
- ❖ H.-B. Xu, B.-W. Wang, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7388.(2007).
- ❖ E. Pardo, R. Ruiz-García, *et al. Chem. Eur. J.* 13, 2054.(2007).
- ❖ Bruker, APEX 2 and SAINT, B. A. Inc., Madison, Wisconsin, USA.(2007).
- ❖ X. Gu, R. Clérac, *et al. Inorg. Chim. Acta.* 361, 3873.(2008).
- ❖ M. T. Gamer, Y. Lan, *et al. Inorg. Chem.* 47, 6581.(2008).
- ❖ A Garanin. *Cond-mat.* 0805, 0391v1.(2008).
- ❖ M. Bal, J. R. Friedman, *et al. Euro. phys. Lett.* 82, 17005.(2008).
- ❖ A. Garanin. *Phys. Rev. B.* 77, 024429.(2008).
- ❖ G. de Loubens, D. A. Garanin, *et al. Cond-mat.* 0804, 3444.(2008).
- ❖ A. D'Aleo, A. Picot, *et al. Inorg. Chem.* 47, 10269.(2008).
- ❖ L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nat. Mater.* 7, 179.(2008).
- ❖ G. Férey. *Chem. Soc. Rev.* 37, 191.(2008).
- ❖ C. Marchal. *Thèse de doctorat, de l'Université de Grenoble I.*(2008).
- ❖ E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 130, 14987.(2008).
- ❖ C. R. Soares-Santos, L. Cunha-Silva, *et al. Cryst. Growth Des.* 8, 2505.(2008).
- ❖ Y. L. Yao, Y. X. Che, *et al. Cryst. Growth Des.* 8, 2299.(2008).
- ❖ M. S. Liu, Q. Y. Yu, *et al. Cryst. Growth Des.* 8, 4083.(2008).
- ❖ H. Miyasaka, A. Saitoh, *et al. Dalton Trans.* 2422.(2008).
- ❖ W. Choi, H. Y. Kwak, *et al. Inorg. Chem.* 47, 10214.(2008).
- ❖ A. Visinescu, L. M. Toma, *et al. Dalton Trans.* 4103.(2008).
- ❖ V. Costa, R. Lescouëzec, *et al. Inorg. Chim. Acta.* 361, 3912.(2008)
- ❖ Y.-Z. Zheng, W. Xue, *et al. Inorg. Chem.* 47, 11202.(2008).
- ❖ V. Palić, O. S. Reu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 130, 14729.(2008).
- ❖ K. Bernot, J. Luzon, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 130, 1619.(2008).
- ❖ H. Miyasaka, M. Julve, *et al. Inorg. Chem.* 48, 3420.(2009).
- ❖ C. Stamatatos, K. A. Abboud, *et al. Inorg. Chem.* 48, 807.(2009)..
- ❖ H.-L. Sun, Z.-M. Wang, *et al. Chem. Eur. J.* 15, 1757.(2009).
- ❖ S. Hu, L. Yun, *et al. Dalton Trans.* 1897.(2009).
- ❖ K. Bernot, J. Luzon, *et al. Phys. Rev. B.* 79, 134419.(2009).
- ❖ M. Mannini, F. Pineider, *et al. Nat. Mater.* 8, 194.(2009).
- ❖ M. Affronte. *J. Mater. Chem.* 19, 1731.(2009).
- ❖ S. M. Bruno, R. A. S. Ferreira, *et al. Inorg. Chem.* 48, 4882.(2009)
- ❖ H. Ke, G.-F. Xu, *et al. J. Chem. Eur.* 15, 10335.(2009).
- ❖ J. Hewitt, Y. Lan, *et al. Chem. Commun.* 6765.(2009).
- ❖ P.-H. Lin, T. J. Burchell, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 9489.(2009).

- ❖ A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 65, 148.(2009).
- ❖ L. Sedláková, J. Hanko, *et al. J. Alloys Compd.* 487, 425.(2009).
- ❖ K. Binnemans. *Coord. Chem. Rev.* 109, 4283.(2009).
- ❖ Y. Ma, G. F. Xu, *et al. Chem. Commun.* 46, 8264.(2010).
- ❖ S. Demir, J. M. Zadrozny, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 134, 18546.(2010).
- ❖ Y.-N. Guo, G.-F. Xu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 132, 8538.(2010).
- ❖ M. Orendáč, L. Sedláková, *et al. Phys. Rev. B Condens. Matter.* 81, 214410.(2010).
- ❖ Y. F. Han, X. Y. Li, *et al. Inorg. Chem.* 49, 10781.(2010).
- ❖ J.-F. Guo, X.-T. Wang, *et al. Chem. Eur. J.* 16, 3524.(2010)..
- ❖ D. Harris, M. V. Bennett, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 132, 3980.(2010).
- ❖ H.-L. Sun, Z.-M. Wang, *et al. Coord. Chem. Rev.* 254, 1081.(2010).
- ❖ Y. Wang, X.-L. Li, *et al. Inorg. Chem.* 49, 969.(2010).
- ❖ J. Long, F. Habib, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 133, 5319.(2011).
- ❖ Y.-N. Guo, G.-F. Xu, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 133, 11948.(2011).
- ❖ F.-S. Guo, J.-L. Liu, *et al. Chem. Eur. J.* 17, 2458.(2011).
- ❖ C.-S. Liu, M. Du, *et al. Dalton. Trans.* 40, 9366.(2011).
- ❖ U. Anwar, S. S. Tandon, *et al. Inorg. Chem.* 51, 1028.(2011).
- ❖ J. D. Rinehart, M. Fang, *et al. Nat. Chem.* 3, 538.(2011).
- ❖ R. J. Blagg, C. A. Muryn, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 6530.(2011).
- ❖ H. Ke, L. Zhao, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4153.(2011).
- ❖ H. Tian, Y.-N. Guo, *et al. Inorg. Chem.* 50, 8688.(2011).
- ❖ I. Alexandropoulos, S. Mukherjee, *et al. Inorg. Chem.* 50, 11276.(2011).
- ❖ J. W. Sharples, Y.-Z. Zheng, *et al. Chem. Commun.* 47, 7650.(2011).
- ❖ F.-S. Guo, P.-H. Guo, *et al. Polyhedron.* 30, 3079.(2011).
- ❖ Y.-L. Miao, J.-L. L, *et al. Dalton. Trans.* 40, 10229.(2011).
- ❖ Y.-L. Miao, J.-L. Liu, *et al. Cryst. Eng. Comm.* 13, 3345.(2011).
- ❖ R. J. Blagg, C. A. Muryn, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 6530.(2011).
- ❖ F. Neese, D. A Pantazis. *Farad. Disc.* 148, 229.(2011).
- ❖ J. D. Rinehart, W.J. Evans, *et al. Nat. Chem.* 3, 538.(2011).
- ❖ P. Hanninen, H. Harma. *Springer.*(2011).
- ❖ L. Sorace, C. Benelli, *et al. Chem. Soc. Rev.* 40, 3092.(2011).
- ❖ S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New. J. Chem.* 35, 1165.(2011).
- ❖ J. Rinehart, R. J. Long. *Chem. Sci.* 2, 2078.(2011).
- ❖ F. Troiani, M. Affronte. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3119.(2011).

- ❖ S. D. Jiang, B. W. Wang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 133, 4730.(2011).
- ❖ J. D. Rinehart, J. R. Long. *Chem. Sci.* 2, 2078.(2011).
- ❖ Y.-N. Guo, G.-F. Xu, *et al. Dalton Trans.* 40, 9953.(2011).
- ❖ D. Gatteschi, R. Sessoli, *et al. Oxford Univeristy Press.*(2011).
- ❖ R. G. ABABEI. *Thèse de doctorat, université de Bordeaux I.*(2011).
- ❖ R. GUTIUM ABABEI. *Thèse de doctorat, de l'Université de Bordeaux I.*(2011).
- ❖ J. D. Rinehart, J. R. Long. *Chem. Sci.* 2, 2078.(2011).
- ❖ R. Carr.L. D.Bari,*et al. Dalton Trans.* 41, 13154.(2012).
- ❖ H. Tian, L. Zhao. *et al. Chem. Commun*, 48, 708.(2012).
- ❖ Y.-N. Guo, X.-H. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 51, 4035.(2012).
- ❖ S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 51, 12767.(2012).
- ❖ H. Tian, M. Wang, *et al. J. Chem. Eur.* 18, 442.(2012).
- ❖ J.-B. Peng, X.-J. Kong, *et al. Inorg. Chem.* 51, 2186.(2012).
- ❖ K. Katoh, K. Umetsu, *et al. Sci. China Chem.* 55, 918.(2012).
- ❖ F. Tuna, C. A. Smith, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 51, 6976.(2012).
- ❖ M. U. Anwar, L. K. Thompson, *et al. Chem. Commun.* 48, 4576.(2012).
- ❖ S.-Y. Lin, Guo, Y.-N. Guo, *et al. Chem. Commun.* 48, 6924.(2012).
- ❖ Y.-X. Wang, W. Shi, *et al. Chem. Sci.* 3, 3366.(2012).
- ❖ S. Xue, X.-H. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 51, 13264.(2012).
- ❖ P.-H. Guo, J.-L. Liu, *et al. Inorg. Chem.* 51, 1233.(2012).
- ❖ N. Woodruff, F. Tuna, *et al. Organometallics.* 32, 1224.(2012).
- ❖ Y. Liu, Z. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 51, 7433.(2012).
- ❖ Z. Y. Li, J. S. Yang, *et al. Dalton Trans.* 41, 13264.(2012).
- ❖ Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, *et al. J. Am. Chem.Soc.* 134, 1057.(2012).
- ❖ A. D'Aleo, F. Pointillart, *et al. Coord. Chem. Rev.* 256, 1604.(2012).
- ❖ R. Carr, N. H. Evans, *et al. Chem. Soc. Rev.* 41, 7673.(2012).
- ❖ G. Cucinotta, *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 1606.(2012).
- ❖ P. Zhang, L. Zhang. *et al. Chin. Sci. Bull.* 57, 2517.(2012).
- ❖ A. Rossin, G. Giambastiani, *et al. Inorg. Chem.* 51, 6962.(2012).
- ❖ J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* 41, 13556.(2012).
- ❖ B. Liu, B. Wang, *et al. Sci. China. Chem.* 55, 926.(2012).
- ❖ N. Maindron. *Thèse de doctorat, université de Rouen.*(2012).
- ❖ G. Aromi, D. Aguila, *et al. Chem. Soc.Rev.*41,537.(2012)
- ❖ J. Duan, M. Higuchi, *et al. Inorg. Chem.* 52, 8244.(2013).

- ❖ A. Venugopal, F. Tuna, *et al. Chem. Commun.* 49, 901.(2013).
- ❖ V. Chandrasekhar, S. Das, *et al. Inorg. Chem.* 52, 11956, (2013).
- ❖ V. Chandrasekhar, S. Hossain, *et al. Inorg. Chem.* 52, 6346.(2013).
- ❖ J. Blagg, L. Ungur, *et al. Nat. Chem.* 5, 673.(2013).
- ❖ N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, *et al. Chem. Rev.* 113, 5110.(2013).
- ❖ J. Liu, J. P. Zhao, *et al. Inorg. Chem.* 52, 9163.(2013).
- ❖ T. Xu, Y. F. Zhou, *et al. Cryst. Growth Des.* 13, 5420.(2013).
- ❖ S. Guo, Y. C. Chen, *et al. Chem. Eur. J.* 19, 14876.(2013).
- ❖ M. F. Wu, F. Jiang, *et al. Chem. Sci.* 4, 3104.(2013).
- ❖ L. Hou, G. Xiong, *et al. Chem. Commun.* 49, 6066.(2013).
- ❖ X. Chang, G. Xiong, *et al. Chem. Commun.* 49, 1055.(2013).
- ❖ J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva. *Chem. Sci.* 4, 1939.(2013).
- ❖ P. A. Tanner. *Chem. Soc. Rev.* 45, 5090.(2013).
- ❖ V. Haquin, M. Etienne *et al., Eur. J. Inorg. Chem.* 3464.(2013).
- ❖ L. P. Reddy, V. Divya, *et al. Dalton Trans.* 42, 15249.(2013).
- ❖ S. Abada. *Thèse de doctorat, université de Strasbourg.*(2013).
- ❖ J. Butler, B. K. McMahon, *et al. Chem. Eur. J.* 19, 9511.(2013).
- ❖ S. Biju, *et al. Inorg. Chem.* 52, 8750.(2013).
- ❖ W. B. Sun, B.-L. Han, *et al. Dalton Trans.* 42, 13397.(2013).
- ❖ F. Habib, M. Murugesu. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3278.(2013).
- ❖ M. Ganzhorn, S. Klyatskaya. *et al, Nat. Nanotechnol.* 8, 165.(2013).
- ❖ L. Zhang, P. Zhang, *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 1351.(2013).
- ❖ R. J. Blagg, L. Ungur, *et al. Nat. Chem.* 5, 673.(2013).
- ❖ J. Tian, B. Li, X. *et al. Dalton Trans.* 42, 8504.(2013).
- ❖ E. Bartolome, J. Bartolome, *et al. Dalton Trans.* 42, 10153.(2013).
- ❖ J. M. Zadrozny, M. Atanasov, *et al. Chem. Sci.* 4, 125.(2013).
- ❖ F. Chilton, D. Collison, *et al. Nat. Commun.* 4, 2551.(2013).
- ❖ S. Das, S. Hossain, *et al. Inorg. Chem.* 53, 5020.(2014).
- ❖ A. Lannes. *Thèse de doctorat, Université de Lyon 1.*(2014).
- ❖ K. S. Pedersen, G. Lorusso, *et al, Angew. Chem., Int. Ed.* 53, 2394.(2014).
- ❖ M. Zhu, X. L. Mei, *et al. Chem. Commun.* 50, 1906.(2014).
- ❖ Y. Meng, Y. C. Chen, *et al. Inorg. Chem.* 53, 9052.(2014).
- ❖ Y. Z. Zheng, G. J. Zhou, *et al. Chem. Soc. Rev.* 43, 1462.(2014).
- ❖ S. Shuvaev, V. Utochnikova, *et al. Dalton Trans.* 43, 3121.(2014).

- ❖ X. Zhang, S. Y. Lin, *et al. Dalton Trans.* 43, 6262.(2014).
- ❖ F. Yang, Q. Zhou, *et al. Dalton Trans.* 43, 1238.(2014).
- ❖ I. Girginova, L. C. J. Pereira, *et al. Dalton Trans.* 43, 1897.(2014).
- ❖ J. L. Liu, Y. C. Chen, *et al. Coord. Chem. Rev.* 281, 26.(2014).
- ❖ M. C. Heffern, L. M. Matosziuk. *et al, Chem. Rev.* 114, 4496.(2014).
- ❖ S. W. Zhang, W. Shi, *et al. Inorg. Chem.* 53, 10340.(2014).
- ❖ Y. Cui, B. Chen, *et al. Coord. Chem. Rev.* 76, 273.(2014).
- ❖ J. Jung, F. Le Natur, *et al. Chem. Commun.* 50, 13346.(2014).
- ❖ Q. Chen, Y.-S. Meng, *et al. Chem. Commun.* 50, 10434.(2014).
- ❖ K. R. Meihaus, S.G. Minasian, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 136, 6056.(2014).
- ❖ J. Zhao, G. H. Zhu, *et al. Dalton Trans.* 44, 14424.(2015).
- ❖ Y. Li, J. W. Yu, *et al. Inorg. Chem.* 54, 153.(2015).
- ❖ X. J. Zhang, V. Vieru, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 9861.(2015).
- ❖ N. Zhang, S. T. Lu, *et al. Cryst. Eng. Comm.* 17, 846.(2015).
- ❖ S. J. Liu, X. R. Xie, *et al. CrystEngComm.* 17, 7270.(2015).
- ❖ Y. Shen, W. M. Wang, *et al. Dalton Trans.* 44, 18893.(2015).
- ❖ N. Li, H. Y. Li, *et al. Cryst. Growth Des.* 15, 4331.(2015).
- ❖ J. Julie. *Thèse de doctorat, université de Rennes1.*(2015).
- ❖ F. Yang, *et al., Chem. Soc. Rev.* 44, 1416.(2015).
- ❖ P. Bag, C. K. Rastogi, *et al. Dalton Trans.* 44, 4328.(2015).
- ❖ H. S. Ke, S. Zhang, *et al. Dalton Trans.* 44, 21025.(2015).
- ❖ X. Y. Zou, P. F. Yan, *et al. RSC Adv.* 5, 96573.(2015).
- ❖ G. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 71, 3.(2015).
- ❖ J. Holmberg, L. T. A. Ho, *et al. Dalton Trans.* 44, 20321.(2015).
- ❖ X.-C. Huang, M. Zhang, *et al. Dalton Trans.* 44, 20834.(2015).
- ❖ T. Han, J.-D. Leng, *et al. Dalton Trans.* 44, 13480.(2015).
- ❖ Pointillart, K. Bernot, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 1504.(2015).
- ❖ S.T. Liddle, J. van Slageren. *Chem. Soc. Rev.* 44, 6655.(2015).
- ❖ S. Biswas, A. K. Mondal, *et al. Inorg. Chem.* 55, 2085.(2016).
- ❖ Y. Li, B. Zhai, *et al. Cryst. Growth Des.* 16, 4574.(2016).
- ❖ L. Gao, L. Jiang, *et al. Dalton Trans.* 45, 253.(2016).
- ❖ S. Y Wang, W. M. Wang, *et al. Dalton Trans.* 45, 3362.(2016).
- ❖ S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, *et al. Chem. Sci.* 7, 5181.(2016).
- ❖ J. Liu, Y. C. Chen, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 138, 5441.(2016).

- ❖ Y. S. Ding, N. F. Chilton, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 16071.(2016).
- ❖ Y. C. Chen, J. L. Liu, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2829.(2016).
- ❖ W. B. Sun, B. Yan, *et al.* *Dalton Trans.* 45, 8790.(2016).
- ❖ Y. Jiang, G. Brunet, *et al.* *Dalton Trans.* 45, 16709.(2016).
- ❖ Y. L. Wang, C. B. Han, *et al.* *Inorg. Chem.* 55, 5578.(2016).
- ❖ Y. Peng, V. Mereacre, *et al.* *Inorg. Chem.* 55, 68.(2016).
- ❖ W. Huang, F. X. Shen, *et al.* *Inorg. Chem.* 55, 5476.(2016).
- ❖ R. J. Holmberg, I. Korobkov *et al.* *RSC Adv.* 6, 72510.(2016).
- ❖ Ungur, L. F. Chibotaru. *Inorg. Chem.* 55, 10043.(2016).
- ❖ Amjad, A. Figuerola, *et al.* *Magnetochemistry.* 2, 27.(2016).
- ❖ Z. Y. Li, Y. Chen, *et al.* *Cryst. Growth Des.* 17, 3877.(2017).
- ❖ N. Akhtar, Y. C. Chen, *et al.* *Dalton. Trans.* 46, 116.(2017).
- ❖ R. Tu, W. B. Sun, *et al.* *Inorg. Chem. Front.* 4, 499.(2017).
- ❖ Echenique-Errandonea, I. Oyarzabal, *et al.* *New J. Chem.* 41, 5467.(2017).
- ❖ A. Conrad, P. Goodwin *et al.* *Nature.* 548,439.(2017).
- ❖ C. Mazarakioti, J. Regier, *et al.* *Inorg. Chem.* 56,3568.(2017).
- ❖ R. Boča, M. Stolarová, *et al.* *Dalton Trans.* 46, 5344.(2017).
- ❖ R. Tu, W. B. Sun, *et al.* *Inorg. Chem. Front.* 4, 499.(2017).
- ❖ S. Sun, S. Wei, *et al.* *J. Mater. Chem.C*, 5, 9488.(2017).
- ❖ Z-Y. Li, Y.-L. Xu, *et al.* *Dalton Trans.* 46, 16485.(2017).
- ❖ W-H. Zhu, X. Xiong, *et al.* *Dalton Trans.* 46, 14114.(2017).
- ❖ Ungur, L. F. Chibotaru. *Chem. Eur. J.*, 23, 3708.(2017).